UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

MAGNETOSTRICÇÃO E ANISOTROPIA INDUZIDA EM FERROMAGNETOS AMORFOS

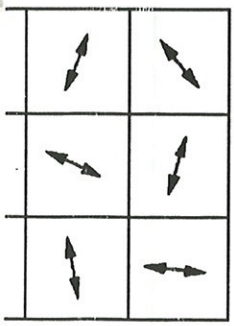
AGUINALDO MEDICI SEVERINO

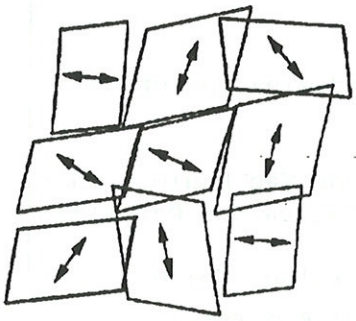
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2077
2.2
INSTITUTO DE FÍSICA

TESE apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências, na área de Física do Estado Sólido.

ORIENTADOR: PROF. DR. FRANK P. MISSELL

Comissão Examinadora para o exame da tese:
Prof.Dr. Hercílio Rodolfo RECHENBERG - Instituto de Física / USP (PRESIDENTE)
Prof.Dr. Armando PADUAN Filho - Instituto de Física / USP
Prof.Dr. Mário Norberto BAIBICH - Instituto de Física / UFRGS
Prof.Dr. Sérgio GAMA - Instituto de Física "Gleb Wataghin" / UNICAMP
Prof.Dr. Severino Jackson GUEDES DE LIMA - Departamento de Física / UFPB





Frank P. Missell

Eberê Feiz Caldas

Trabalho parcialmente financiado por:
FAPESP, CNPq-RHAE, FINEP
São Paulo - SP

1993

Magnetostricção e anisotropia induzida em ferromagnetos amorfos

Aguinaldo Medici Severino
Bacharelado em Física - IFUSP / 1984
Mestrado em Física do Estado Sólido - IFUSP / 1987

Orientador: Prof. Dr. Frank P. Missell
Universidade de São Paulo - USP
Instituto de Física - IF
Departamento dos Materiais e Mecânica - DFMT
Laboratório de Materiais Magnéticos - LMM

538.44
S498m
D
ex. 2

Arte da capa: Guina & Toninho
(Sobre figura retirada de um artigo de Manfred Fähnle et al. [66])
Composição da capa: Toninho
Digitação & Layout: Guina
Figuras: Guina, Renato e Iaci
Leitura dos manuscritos e revisão: Antonio (Toninho) Santos, Hercílio Rechenberg e Frank Missell

Comissão Examinadora para o exame da tese [Realizado no dia 17 de setembro de 1993]:
Hercílio Rodolfo RECHENBERG - Instituto de Física / USP (PRESIDENTE)
Armando PADUAN Filho - Instituto de Física / USP
Mário Norberto BAIBICH - Instituto de Física / UFRGS
Sérgio GAMA - Instituto de Física "Gleb Wataghin" / UNICAMP
Severino Jackson GUEDES DE LIMA - Departamento de Física / UFPB

IFUSP/DFMT/LMM
Caixa Postal 20.516
01498-970 - São Paulo / SP

LETRA IMPRESSA
1ª versão: julho de 1993.
1ª reimpressão (revisada): setembro de 1993

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Severino, Aguinaldo Medici
Magnetostricção e anisotropia induzida em ferromagnetos amorfos. São Paulo, 1993.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.
Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Profº Dr. Frank Patrick Missell

Unitermos: 1. Magnetostricção; 2. Relaxação estrutural; 3. Materiais amorfos; 4. Anisotropia magnética; 5. Módulo de Young.

USP/IF/SBI - 72/93

Et in Arcadia ego

A teoria está muito bem,
mas isto não impede que os fatos existam.

- Jean-Martin Charcot

Muito do que passa por inteligência
é apenas computação.

- Luís Paulo Baravelli

Numquam se plus agere quam nihil cum ageret,
numquam minus solum esse quam cum solus esset.

(Nunca ele está mais ativo do que quando nada faz,
nunca está menos só que quando a sós consigo mesmo.)

- Catão

Aguinaldo e Victória,
Ildefonso e Altamiro,
Cássia e Lenita, Ângela e Júlia Maria
Elaine H.

Ternamente penso em vós, ...

A THANKSGIVING

When pre-pubscent I felt
that moorlands and woodlands were sacred:
people seemed rather profane.

Thus, when I started to verse,
I presently sat at the feet of
Hardy *and* Thomas *and* Frost.

Falling in love altered that,
now Someone, at least, was important:
Yeats *was a help, so was* Graves.

Then, without warning, the whole
Economy suddenly crumbled:
there, to instruct me, was Brecht.

Finally, hair-raising things
that Hitler, (Churchill, Roosevelt) and Stalin were doing
forced me to think about God.

Why was I sure they were wrong?
Wild Kierkegaard, Williams *and* Lewis
guided me back to belief.

Now, as I mellow in years
and home in a bountiful landscape,
Nature allures me again.

Who are the tutors I need?
Well, Horace, *addroist of makers,*
beeing in Tivoli, and
Goethe, *devoted to stones,*
who guessed that - he never could prove it -
Newton led Science astray.

Fondly I ponder You all:
without You I couldn't have managed
even my weakest of lines.

W.H. Auden

AÇÃO DE GRAÇAS

Percebi, pré adolescente,
que bosques e urzais eram sacros:
profanas eram as gentes.

E, mal me pus a poetar,
fui logo sentar-me aos pés de
Hardy e *Thomas* e *Frost*.

Veio o amor e mudou tudo,
Alguém era, enfim, importante:
Yeats me ajudou, e também *Graves*.

Mas, de súbito e sem aviso,
despencou toda a Economia:
para instuir-me havia *Brecht*.

Por fim, coisas pavorosas
que Hitler, (Churchill, Roosevelt) e Stalin faziam
trouxeram-me Deus à mente.

Como estava certo do erro?
Por *Kierkegaard, Williams* e *Lewis*
fui à fé reconduzido.

Agora, amadurecido
e vivendo em farta paisagem,
volta a atrair-me a natureza.

De que tutores preciso?
Bem, *Horácio*, o melhor artífice,
que se aquece em tívoli, e
Goethe, devoto das pedras,
o qual nunca pôde provar
que Newton extraviou a Ciência.

Ternamente penso em Vós:
sem os quais jamais teria escrito
sequer o pior de meus versos.

W.H. Auden (Tradução: João Moura Jr.)

AGRADECIMENTOS

O Prof. Dr. Frank P. Missell sempre orientou este trabalho, desde sua concepção até seu conturbado final. Entre estes dois momentos agiu sempre com profissionalismo e também foi um amigo.

O Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg fez uma leitura crítica indispensável e viabilizou a finalização deste trabalho. Apesar do que diz, fez mais que o dever de ofício obrigaria.

O Prof. Dr. Antonio D. Santos sempre foi o interlocutor certo nas horas e lugares certos, principalmente nas breves e intensas semanas em que o texto alcançou esta sua forma final.

Sou muito grato aos três.

Eu deveria respeitar o ponto final da última frase, você viraria uma página e encararia finalmente o índice. Ou deveria substituir tudo por um lacônico: *Quem ajudou-me sabe o que fez !* Mas não. Antes, se você não estiver com pressa, deixe-me contar um par de histórias ...

Segundo Laurence Olivier, um ator deve ser totalmente egocêntrico e estar disposto a escalar, trepar, acotovelar, empurrar e ceifar no seu caminho até o topo. Se, no final, ainda tiver amigos, ele será um ator notável. No conteúdo e na forma, sempre concordei com ele, mas há um certo tempo descobri uma coisa: Não sou ator, sou físico! - apesar das vezes em que a academia aprisionou minha *vita activa* em um proscênio.

No entanto, não foi exatamente sob estas luzes tão tentadoras porém enganosas, mas sim apenas iluminado pela chama bruxuleante e difusa de meu estoicismo que este trabalho esteve em preparação. Em preparação por um longo período de tempo. Como lembra Peter Gay, normalmente há uma disparidade entre o tempo de escrever e os anos de concepção de um trabalho. Já para Whistler o tempo envolvido na pintura de uma de suas cenas noturnas mais indistintas tomou-lhe "a vida inteira", no sentido de que cada um de seus quadros era o produto de tudo o que ele havia aprendido e vivido até então. Para mim todavia este trabalho não tem

no tempo seu calibre adequado. Trata-se afinal de um texto e portanto, como o latim e a etimologia lembram mais apropriadamente, é algo que foi tecido (com toques de Penélope desta vez, mas certamente tecido). Talvez o fato dele ter sido feito e pacientemente refeito tão lentamente e tantas vezes, fez com que sua materialidade se transformasse em algo mítico, impalpável (ou ilegível, escolha), porém indestrutível no espírito (no **meu** espírito). Tornou-se minha túnica inconsútil particular. Obviamente tal *indestrutibilidade* é uma quimera, somente alcançada pelos habitantes de Fazzea, a igualmente mítica cidade africana descrita por Frobenius, ou, como Proust diz, quando nos insulamos em uma Citera espiritual, a ilha do mar Egeu dedicada as artes e aos prazeres estéticos. Porém, mesmo quando tentamos viver, trabalhar e escrever nestas cidades interiores, nestas torres de marfim, sabemos de que material são feitas as ondas que ameaçam miná-las.

Mas deixe-me mudar de tom ...

Agradeço imensamente a meu orientador, Prof. Dr. Frank P. Missell, *addroist of makers,* nunca econômico no zelo para com nosso convívio profissional e pessoal, toda a solidariedade, as críticas e muitas sugestões, além do apoio nos momentos mais francamente *quiméricos* deste trabalho. O Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg, sempre muito correto, não regateou sua solidariedade nem a mim, nem a este trabalho. Sou especialmente grato e devedor por muitos e variados motivos a Profa. Dra. Reiko S. Turtelli do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP; aos Drs. Waldemar A. Monteiro e Arnaldo Paes de Andrade do IPEN/CNEN de São Paulo; ao Prof. Dr. Henryk K. Lachowicz, da Academia de Ciências da Polônia e - *por supuesto* - ao Dr. Manuel Vázquez e a Dra. Cristina Gómez-Polo do CSIC de Madrid, Espanha. Por fim, este texto não teria encontrado um porto seguro sem a generosidade e a atenção de um *miglior fabbro* amigo meu: Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos.

Sem o irrestrito apoio de minha família e de Elaine H. eu não teria tolerado certas frustações e este trabalho continuaria na sua já citada imaterialidade. Espero poder demonstrar gratidão, apesar de indistintamente, aos colegas do laboratório de materiais magnéticos - LMM - do Instituto de Física da USP e também a todos aqueles que de uma maneira ou outra mitigaram (ou prazeirosa e solidariamente compartilharam) as dores decorrentes de meu sempre crescente mau humor, do efeito de todas as minhas conhecidas idiossincrasias, dos sonhos e dos projetos por vezes baldados e das crises de intratabilidade. Mesmo correndo o risco de estender-me em demasia, após ter tido lembranças tão ilustres, gostaria ainda de fazer um registro pelas muitas pessoas, as quais não posso citar nominalmente pelo prejuízo da omissão, que ajudaram-me nas tecnicidades de um doutoramento, ou ainda com sugestões, leituras críticas, cálculos, empréstimos, treinamento e franqueamento de equipamentos, além é claro, de quase sempre, amizade. Segundo Virgínia Wolf tais débitos só perdem precedência aqueles devidos as pessoas já mortas. Finalmente, sabendo que a memória é uma louca caprichosa, somente preocupada em ajeitar nossos destroços, dependurando-os em um frágil fio de varal a nossas costas, não posso me furtar de recordar o abstrato débito que assumi com Sartoris, Stephen, Swann e Adrian, Egon, Riobaldo, Cubas e Miramar, dentre muitos outros. Se é que este método afeiçoa e explica minha loucura, foi com eles e *contra mundum* que consegui suportar muitas noites difíceis.

A ajuda institucional da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP -, da FINEP e do programa RHAE do CNPq também foram imprescindíveis durante o tempo de elaboração deste trabalho.

Enfim (se é que você acompanhou-me até aqui), apesar do mar piscoso em adjetivos onde mergulhei esta *gratitudine*, não pense em mim como um cínico ou, pior ainda, um hipócrita (mesmo sendo verdadeiro que a hipocrisia é uma homenagem que o vício presta a virtude). Afinal, toda a tinta que deitei aqui o foi adrede, pois todas as palavras usadas apenas justificam uma, a mais cara, a mais subjetiva e também a mais piegas, a última, pois reduntantemente é certo: Obrigado !

ÍNDICE

	RESUMO	ix
	ABSTRACT	x
Cap.I	- INTRODUÇÃO	1
I.1	- Relaxação estrutural	2
I.1.1	- Modelos para o decaimento da permeabilidade $\Delta\mu/\mu$	4
I.1.2	- Modelo de volume livre	4
I.1.3	- Sistemas de dois níveis	5
I.2	- Anisotropia magnética	5
I.3	- Magnetostricção de saturação	7
I.3.1	- Magnetostricção de saturação (em materiais cristalinos)	8
I.4	- Descrição dos capítulos da Tese	9
Cap.II	- MAGNETOSTRICÇÃO E ANISOTROPIA EM FERROMAGNETOS AMORFOS: UMA REVISÃO	11
II.1	- Modelos envolvendo anisotropia de um-íon	11
II.2	- Modelos envolvendo anisotropias de dois-íons	12
II.3	- Magnetostricção de saturação	13
II.4	- Modelo policristalino	15
II.5	- Modelo policristalino em materiais cristalinos	18
II.6	- Modelo policristalino em materiais amorfos	20
II.7	- Revisão de resultados para anisotropia induzida	26
II.7.1	- Anisotropias induzidas por tratamentos isotérmicos	26
II.7.2	- Anisotropias induzidas por campo magnético	28
II.7.3	Anisotropias induzidas por tensão mecânica	29
II.7.4	- Anisotropias induzidas por campo magnético e tensão mecânica aplicados simultâneamente	30
II.7.5	- Anisotropias induzidas por "current annealing"	32
II.7.6	- Dependência da anisotropia induzida com o tempo de tratamento	33
II.8	- Revisão de resultados para magnetostricção de saturação	34
II.8.1	- Mudanças na magnetostricção com tratamentos térmicos	36
II.8.2	- Resultados experimentais para anisotropia induzida e mudanças na magnetostricção obtidos simultânamente	36
II.8.2.1	- Resultados onde não há correlação entre $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$	37
II.8.2.2	- Resultados onde há correlação entre $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$	37
II.9	- Conclusões do capítulo	38
Cap.III	- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	39
III.1	- "Melt-spinning"	39
III.2	- Difração de raios-X	41
III.3	- Magnetômetro de amostra vibrante - MAV	41
III.4	- Traçador de curvas de histerese - TCH	41
III.5	- Magnetostricção de saturação - SAMR	42
III.6	- Deformações e módulo de Young	45
III.6.1	- Deformações	46
III.6.2	- Módulo de Young	46
III.6.3	- Medidas do módulo de Young	47
III.7	- Forno para pré-tratamento térmico de amostras	48

III.8 - Forno para tratamento térmico com campo magnético transversal 49
III.9 - Sistema para tratamentos térmicos por corrente na amostra e determinação simultânea de λ_s e $K_{eff.}$ 50
III.9.1 - Traçador de curvas de histerese - TCH 51
III.9.2 - Tratamento térmico com corrente na amostra 52
III.9.3 - Medida da magnetostricção λ_s 55

Cap.IV - MAGNETOSTRICÇÃO E MÓDULO DE YOUNG 57

IV.1 - Dependência de λ_s com tensões mecânicas aplicadas 57
IV.2 - Resultados obtidos para λ_s e $d\lambda_s/d\sigma$ 61
IV.3 - Resultados obtidos para o módulo de Young Y 62
IV.4 - Conclusões do capítulo 66

Cap.V - ANISOTROPIA INDUZIDA E MUDANÇAS NA MAGNETOSTRICÇÃO 68

V.1 - Medida da anisotropia induzida $K_{ind.}$ 69
V.2 - Medida da variação na magnetostricção de saturação $\Delta\lambda_s$ 71
V.3 - Modelo de Kronmüller - Sistemas de dois níveis 72
V.3.1 - Modelo de Kronmüller para anisotropia induzida $K_{ind.}$ 75
V.3.1.1 - Processos reversíveis 75
V.3.1.2 - Processos irreversíveis 76
V.4 - Ajuste de dados experimentais de $K_{ind.}$ 77
V.4.1 - Amostras brutas de fusão 77
V.4.2 - Amostras pré-tratadas 78
V.5 - Ajuste de dados experimentais de $\Delta\lambda_s$ 78
V.6 - Tratamentos térmicos 79
V.7 - Caracterização de amostras de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ 80
V.8 - Tratamento térmico com campo transversal à fita 81
V.8.1 - Tratamento isotérmico por um intervalo de tempo constante 81
V.8.2 - Tratamento isotérmico (amostras brutas de fusão) 83
V.8.3 - Tratamento isotérmico (amostras pré-tratadas) 85
V.8.4 - Ajuste de dados ao modelo de Kronmüller 88
V.8.4.1 - Ajuste de dados para amostras brutas de fusão e pré-tratadas 88
V.8.4.2 - Separação entre mecanismos reversíveis e irreversíveis 94
V.9 - Tratamento térmico com corrente na amostra 97
V.9.1 - $K_{ind.}(t,T)$ e $\Delta\lambda_s(t,T)$ no tratamento com corrente 98
V.9.2 - $K_{ind.}(t,T)$ e $\Delta\lambda_s(t,T)$ no tratamento com corrente e tensão mecânica simultâneamente aplicadas 100
V.9.3 - Espectros de energia de ativação para $K_{ind.}$ 104
V.10 - Discussão sobre os resultados obtidos em diferentes tipos de tratamento térmico 107
V.10.1 - Resultados para anisotropia (amostras brutas de fusão) 108
V.10.1.1 - Tratamento isotérmico 108
V.10.1.2 - Tratamento isotérmico com campo magnético transversal 109
V.10.1.3 - Tratamento isotérmico com corrente na amostra 109
V.10.1.4 - Tratamento com corrente na amostra e tensão mecânica 110
V.10.2 - Resultados para anisotropia (amostras pré-tratadas) 112
V.10.2.1 - Tratamento isotérmico 112
V.10.2.2 - Tratamento isotérmico com campo magnético transversal 113
V.10.2.3 - Tratamento isotérmico com corrente na amostra 113
V.10.2.4 - Tratamento com corrente na amostra e tensão mecânica 113

V.10.3 - Resultados para as variações na magnetostricção (amostras brutas de fusão e pré-tratadas) 114
V.10.4 - Espectros de energia de ativação 114
V.10.5 - Conclusões do capítulo 116

Cap. VI - FIOS AMORFOS DE ALTA MAGNETOSTRICÇÃO 117

VI.1 - Resultados experimentais 120
VI.1.1 - Dependência de H^* com o comprimento do fio 120
VI.1.2 - Dependência de H^* com tensões mecânicas. 121
VI.2 - Teoria 123
VI.2.1 - Fator desmagnetizante 125
VI.2.2 - Energia de parede de domínios 126
VI.3 - Ajuste de dados experimentais à teoria 127
VI.4 - Conclusões do capítulo. 128

Cap. VII - CONCLUSÕES 130

- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 133

Apêndice - I - ARTIGOS PUBLICADOS

RESUMO

Neste trabalho apresentamos resultados para anisotropia induzida $K_{ind.}$ e para mudanças na magnetostricção de saturação λ_s em ligas amorfas ricas em cobalto na forma de fita. Estas ligas têm baixa magnetostricção ($-0.5 \times 10^{-6} < \lambda_s$, $\lambda_s < +0.5 \times 10^{-6}$). Também estudamos algumas propriedades magnéticas de fios amorfos de alta magnetostricção ($+35.0 \times 10^{-6}$). As ligas amorfas que têm $\lambda_s \simeq 0$ foram produzidas usando a técnica de *Melt-Spinning*. Para a caracterização magnética várias técnicas experimentais foram utilizadas. Determinamos M_s, T_c, λ_s e a curva de histereses das ligas estudadas. Usando uma máquina Instron determinamos o módulo de Young de algumas ligas. O trabalho é dividido em duas partes:

Na primeira verificamos as correlações entre a derivada de λ_s e a tensão aplicada, $d\lambda_s/d\sigma$ e o módulo de Young Y. Observamos que os valores obtidos para $d\lambda_s/d\sigma$, ($-0.7 \times 10^{-10} < d\lambda_s/d\sigma < -2.3 \times 10^{-10}$), concordam com resultados da literatura e independem da amplitude de λ_s. O procedimento de medida do módulo de Young em fitas delgadas é discutido em detalhes e os resultados obtidos par: esta grandeza ($\simeq$ 90 - 130 kN/mm^2), comparados com $d\lambda_s/d\sigma$ para amostras de mesma composição. Nas ligas que estudamos não se observa correlação entre $d\lambda_s/d\sigma$ e Y.

Na segunda parte do trabalho apresentamos uma série extensa de resultados para anisotropia induzida $K_{ind.}$ e mudanças na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ em amostras brutas de fusão e pré-tratadas da liga $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$, provocadas por tratamentos térmicos. Analisamos teoricamente estes resultados usando a teoria micromagnética de Kronmüller, baseada na distribuição de sistemas de dois níveis. O ajuste de dados experimentais de $K_{ind.}$ a esta teoria demonstrou que a parte irreversível dos processos de relaxação é eliminada rapidamente. Assim os resultados são descritos por espectros de energia de ativação dos processos reversíveis, caracterizados por um tempo de relaxação reversível τ_R. Segundo o modelo de Fähnle e colaboradores deve-se esperar que macroscopicamente exista proporcionalidade entre $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$. Usando estes argumentos foi possível ajustar os dados experimentais para $\Delta\lambda_s$ pela mesma expressão analítica desenvolvida por Kronmüller para $K_{ind.}$. Da mesma forma que para as anisotropias induzidas, o ajuste do modelo aos dados de $\Delta\lambda_s$ é muito bom. Obtivemos espetros de energias de ativação dos processos de relaxação similares em todos os ajustes realizados.

Observamos que diferentes tipos de tratamentos térmicos provocaram diferentes cinéticas e amplitudes para $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$. Usando argumentos simples foi possível interpretar qualitativamente muito bem as diferenças observadas.

A biestabilidade em fios amorfos produzidos por *In-Rotating-Water-Spinning* foi estudada. Verificamos que o campo crítico de nucleação H^* destes fios depende fortemente do comprimento destes fios e que o cálculo correto do fator desmagnetizante dos fios é muito importante na interpretação de resultados para a dependência de H^* com tensões mecânicas aplicadas.

ABSTRACT

In this work we show results on induced anisotropy K_{ind} and changes in the saturation magnetostriction λ_S for amorphous cobalt-rich ribbons. These alloys present low λ_S values ($-0.5 \times 10^{-6} < \lambda_s < +0.5 \times 10^{-6}$). We studied also magnetic properties of high magnetostriction amorphous wires ($\lambda_s \simeq +35.0 \times 10^{-6}$). The low magnetostriction samples were produced by the Melt-Spinning technique. We have measured M_s, T_c, λ_s and the hysteresis loops of the studied samples. We also used a Instron apparatus to measure the Young modulus of some of them. This work has two parts:

In the first one we studied the correlation between the stress dependence of λ_s, $d\lambda_s/d\sigma$ and the Young Modulus Y. Our experimental values obtained for $d\lambda_s/d\sigma$ ($-0.7 \times 10^{-10} < d\lambda_s/d\sigma < -2.3 \times 10^{-10}$) agree with the results in the literature and show no dependence with respect to the λ_s amplitudes. We discuss in detail the experimental procedure used to measure the Young modulus values in thin ribbons. The results ($Y \simeq 90 - 130$ kN/mm^2) were compared to $d\lambda_s/d\sigma$, and no correlation between them was found.

In the second part we show a extensive work about $K_{ind.}$ and $\Delta\lambda_s$ in as-cast and pre-annealed amorphous ribbons of $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$, during heat treatment annealings. A micromagnetic theory based on two-level systems developed by Kronmüller was used to analyze the experimental data of $K_{ind.}$ and $\Delta\lambda_s$. We observed that the irreversible part of the relaxation processes was short lived. So, only the activation energy spectra associated to the reversible relaxation time τ_R was responsible for the description of the results.

According to the model developed by Fähnle et al. a proportionality between bulk $K_{ind.}$ and $\Delta\lambda_s$ may be expected. Using these argument it was possible to adjust the experimental data for $\Delta\lambda_s$ to the same analytical expression developed by Kronmüller for $K_{ind.}$. In the same way as for the induced anisotropy the fit of the $\Delta\lambda_s$ data to the Kronmüller model is very good. Similar activation energy spectra of the relaxation processes were obtained in all the fits.

We observed that different types of heat treatment induce different types of kinetics and amplitudes for $K_{ind.}$ and $\Delta\lambda_s$. With simple arguments it was possible to elucidate very well (in a quantitative mode) the observed differences.

The bi-stability in amorphous wires produced by In-Rotating-Water-Spinning was studied. We observed that the nucleation switching field H^* of these wires were largely dependent on the length of the wires and that the correct calculation of the demagnetization factor is very important for the understanding of the results showing the dependence between H^* and the applied mechanical stresses.

***

I - Introdução

O termo material ou liga amorfa é o mais comumente usado para definir o produto do resfriamento rápido de ligas métalicas a partir do estado líquido. Nos materiais assim produzidos não se observa ordem estrutural de longo alcance.

Até meados deste século muito pouco do potencial tecnológico ou das interessantes propriedades fundamentais dos materiais que hoje sabemos serem amorfos haviam sido investigadas. Todavia, a partir desta época progressivos avanços nas proposições teóricas para suas propriedades e consequentes maiores facilidades na fabricação das ligas foram alcançadas. A falta de periodicidade em sua estrutura atômica não foi impedimento para que modelos convincentes fossem aplicados para investigar suas propriedades químicas, elétricas, estruturais e magnéticas. Tsuei e Duwez obtiveram pela primeira vez ligas amorfas onde ferromagnetismo estável é observado em meados da década de 60 [1]. Desde então não só amorfos ferromagnéticos são produzidos em escala industrial para uso em vários dispositivos, como tiveram grande parte de suas propriedades exaustivamente estudadas [2-5]

Várias são as propriedades de ligas amorfas ferromagnéticas - principalmente aquelas baseadas em metais de transição - interessantes do ponto de vista tecnológico. Entre os dispositivos fabricados com estas ligas pode-se destacar cabeças de gravação magnética, transformadores de potência e de distribuição, transdutores, meios para gravação magnética e transformadores de alta frequência. A facilidade de magnetização destas ligas é devida em grande parte à ausência de anisotropia magnetocristalina e também ao número relativamente pequeno de defeitos, onde as paredes de domínios podem ser ancoradas. A ausência de ordem estrutural de longo alcance implica também em um alto limite de elasticidade e dureza às ligas. Assim, por terem um caráter predominantemente mais elástico do que plástico e portanto, reversível elasticamente, suas propriedades magnéticas não se deterioram facilmente quando sujeitos à tensão mecânica [6]. Os altos valores para a resistividade elétrica também encontrados nestas ligas permitem que, devido a redução das correntes de Foucault induzidas, sejam utilizadas em dispositivos que devem se manter operacionais com eficiência mesmo em altas frequências [7]. Por esta mesma razão as perdas magnéticas são significantemente menores nestes materiais. A ausência de contornos de grão entre outros fatores é responsável pelo aumento significativo da sua resistência à corrosão e à oxidação [8]. Uma revisão bastante detalhada, onde fundamentos físicos básicos são relacionados às várias propriedades apresentadas por esta classe de materiais pode ser encontrada em um trabalho de O'Handley [9].

No IFUSP, ligas ferromagnéticas amorfas são produzidas na forma de fitas delgadas desde 1983, usando uma técnica de resfriamento rápido conhecida como *melt-spinning* [10]. Usando este equipamento podemos fabricar amostras de boa qualidade para várias composições, com bom acabamento superficial e homogeneidade dimensional. As dimensões podem ser controladas, possibilitando-se obter fitas com larguras entre 0.5 mm e 12 mm e até vários metros de comprimento. Na caracterização magnética das amostras produzidas faz-se uso de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) para a determinação da magnetização de saturação M_s e da Temperatura de Curie T_c. O campo aplicado pelo eletroímã acoplado ao magnetômetro alcança um valor máximo de 18 KOe, mais que suficiente para saturar as amostras estudadas. O forno utilizado na medida de T_c pode ser aquecido até aproximadamente 700 °C. Usando um traçador de curvas de histerese magnética (TCH) [11], obtemos entre outras quantidades, os valores do campo coercivo H_c, da susceptibilidade magnética inicial χ_i e da anisotropia magnética efetiva K_{eff} das ligas. Neste equipamento podemos aplicar campos de até 5 kA/m (≅ 62 Oe) com frequências entre 10 Hz e 1 kHz. No caso de ligas ferromagneticamente moles, ou seja, de alta permeabilidade magnética, campos desta ordem já são suficientes para atingir a saturação do material. Para a determinação da magnetostricção de saturação λ_s das ligas existe em funcionamento um sistema que usa o método de rotação da magnetização por pequenos ângulos (SAMR) [12]. Este método independe do sinal de λ_s e é bastante sensível, pois podemos detetar valores tão pequenos quanto 2×10^{-8} [13].

A idéia central deste trabalho é descrever as mudanças na magnetostricção de saturação λ_s e as anisotropias magnéticas induzidas K_{ind} em ligas amorfas obtidas por diferentes tratamentos térmicos. Nesta introdução descrevemos rapidamente três dos conceitos que serão discutidos ao longo do trabalho. São eles:

1. A relaxação estrutural em sistemas amorfos e os modelos mais frequentemente utilizados na sua descrição. Discutimos como este conhecimento é importante no estudo de anisotropias induzidas.
2. Anisotropias magnéticas.
3. A magnetostricção λ em materiais ferromagnéticos cristalinos e amorfos.

I.1 - Relaxação estrutural

Por relaxação estrutural entende-se aqui os deslocamentos atômicos para posições de equilíbrio mais estáveis provocadas por um agente externo ao material, como o calor, campo magnético ou tensão mecânica, além de uma combinação de um ou

mais deles. Tratamentos térmicos provocam variações em praticamente todas as propriedades físicas destes materiais, portanto sua utilidade prática depende fortemente da cinética da relaxação estrutural a cada temperatura. Evidentemente tanto do ponto de vista teórico quanto experimental há que se fazer uma distinção entre os processos de relaxação e a cristalização do material. Englobados no primeiro termo estão todos os processos envolvendo rearranjos em posições de equilíbrio da energia, todas elas metaestáveis. Cristalização por sua vez é uma transição de fase entre o estado amorfo e o cristalino e tem uma cinética própria.

Várias são as propriedades utilizadas para acompanhar os processos de relaxação. Além de propriedades magnéticas como anisotropia, magnetostricção, temperatura de Curie e permeabilidade, encontram-se na literatura, entre outros, resultados para mudanças durante tratamentos térmicos de quantidades como módulo de Young [14,15], resistividade elétrica [16], viscosidade [17], difusão [18] e entalpia [19]. Para a descrição fenomenológica da cinética de relaxação existem alguns modelos teóricos. Cada um enfatiza abordagens relacionadas ao tipo de resultados experimentais que foram utilizados para sua argumentação. Veremos que há várias semelhanças entre eles, reflexo em parte das dificuldades inerentes ao problema de cinética de relaxação estrutural. Tais dificuldades a princípio nos obrigariam fazer uma discussão mais detalhada, entretanto pretendemos aqui apenas ressaltar quais são as formas mais usuais de interpretar resultados experimentais para relaxação.

Antes de falarmos nestes modelos é importante apresentar a separação que mais usualmente se faz entre os processos envolvidos na relaxação [20,21]. Os processos onde se considera apenas mudanças no posicionamento topológico dos átomos chamamos de ordem topológica de curto alcance (TSRO). Quando se considera as mudanças no tipo de átomo que ocupa cada posição, ou seja, que espécie química ocupa cada sítio, trata-se de processos de ordem química de curto alcance (CSRO). Ao primeiro associam-se as mudanças na densidade volumétrica do material quando volume livre do material é eliminado durante o tratamento térmico, enquanto que ao segundo são associadas mudanças na vizinhança de cada átomo. Os processos envolvendo ordem topológica (TSRO) também são chamados por Egami [20,21] de irreversíveis com respeito às variações de temperatura, já que envolvem uma redistribuição de volumes livres que dificilmente pode ser recuperada. Os processos envolvendo ordem química (CSRO) também são chamados de reversíveis, pois eventuais mudanças na posição de átomos nas vizinhanças de um outro podem ser equivalentes, ou seja, depois de vários rearranjos o sistema pode voltar a uma configuração equivalente àquela inicial.

I.1.1 - Modelos para o decaimento da permeabilidade $\Delta\mu/\mu$

No modelo de Egami e colaboradores [22], um sólido amorfo tem seus átomos arranjados de tal forma que há regiões onde os átomos estão comprimidos e outras onde os átomos estão mais livres. Estas regiões têm aproximadamente 10 Å e contêm entre 10 e 20 átomos. Estas flutuações atômicas causam variação na densidade local e a cada tipo de variação um tipo de defeito estrutural é associado. No caso de regiões onde há tensões de compressão define-se defeitos do tipo *p*. Para aquelas regiões onde há tensões de tração define-se defeitos do tipo *n*. Um defeito que se movimenta coerentemente pela matriz forma um terceiro conjunto definido por tensões de cisalhamento (defeitos do tipo τ). As tensões acima definidas são tensões a nível atômico e não macroscópicas. A recombinação dos defeitos do tipo *p* e *n* caracteriza processos irreversíveis, ou seja, TSRO. Já o movimento dos defeitos do tipo τ se dá entre posições equivalentes e, portanto, de forma reversível (CSRO). Usando uma estatística adequada a população de defeitos em equilíbrio para cada nível energético do sistema pode ser calculada. Allia e Vinai basearam-se neste modelo para desenvolver uma interpretação para resultados do decaimento da permeabilidade magnética (*magnetic after effect*) [23]. Através da interação magnetoelástica as regiões onde tensões de cisalhamento estão presentes atuam sobre a magnetização local, modificando-a. Como resultado da aplicação do modelo encontra-se uma dependência funcional entre o decaimento da permeabilidade $\Delta\mu/\mu$ e a magnetostricção de saturação λ_s. No caso de ligas amorfas ferromagnéticas ricas em ferro o ajuste dos dados experimentais a este modelo é bastante bom [24]. Em ligas ricas em Co, uma versão corrigida deste modelo foi utilizada para interpretar resultados experimentais com sucesso [25].

I.1.2 - Modelo de volume livre

No modelo de volume livre descrito entre outros por Van den Beukel e Radelaar [26] se utiliza o fato de haver uma diferença ($\cong$1-2%) entre o volume de um sólido cristalino e um outro de composição similar no estado amorfo. Esta diferença fica distribuida pelo material gerando regiões de alta concentração de átomos (regiões "cheias") e regiões de baixa concentração de átomos (regiões "vazias"). Tais "vazios" são chamados de defeitos ou volumes livres do material e possibilitam uma mobilidade atômica que gera a relaxação na estrutura do material. Uma função de distribuição dos defeitos é calculada e o aniquilamento ou formação dos defeitos em função do tempo estimados. Como se pode ver, a associação entre volume livre e defeitos é idêntica àquela feita no modelo de Egami [22], contudo aqui apenas o

fato dos defeitos existirem, e não a sua relação com os processos reversíveis ou irreversíveis, é explorado. Outra distinção é a de que para Van den Beukel e Radelaar o tempo de relaxação é determinado por uma única energia de ativação. A viscosidade, que varia linearmente com o tempo de tratamento, é bem descrita por este modelo [17].

I.1.3 - Sistemas de dois níveis

Encontramos também nos trabalhos de Kronmüller [27], de Gibbs e colaboradores [28], de Van den Beukel [29] e de Komatsu e colaboradores [30] formas para interpretar processos de relaxação estrutural em amorfos ferromagnéticos bastante semelhantes. Todos partem do fato que arranjos de átomos ou conjunto deles têm sua mobilidade atômica ativada termicamente. Para explicar a observação experimental que tais mobilidades ocorrem em uma faixa extensa tanto de temperaturas quanto de tempo, os processos de relaxação são tratados como sendo resultado da atuação de uma distribuição contínua de energias de ativação. Em todos estes trabalhos aparece a correlação usualmente aceita, entre barreiras de potencial e a diferença de energias ΔQ de um sistema de dois níveis (TLS).

A abordagem de Gibbs e colaboradores [28] foi testada em medidas de módulo de Young e da temperatura de Curie de ligas ricas em ferro com boa concordância [31]. Van den Beukel utilizou seu modelo para interpretar medidas isotérmicas de viscosidade, resistividade elétrica e módulo de Young, também em ligas ricas em ferro [17,32]. Komatsu e colaboradores aplicaram seu modelo para mudanças na resistividade elétrica durante tratamentos isotérmicos de ligas ricas em cobalto [33]. Kronmüller desenvolveu seu modelo em uma série longa de trabalhos [34-36], onde foram estudados tanto a anisotropia magnética induzida durante tratamentos isotérmicos, quanto o *after effect* magnético em ligas ricas em cobalto, obtendo bons resultados em ambos os casos. Em todos estes diferentes trabalhos, parâmetros cinéticos característicos da relaxação como τ_0 (um fator pré-exponencial) e P(Q) (a probabilidade de ocorrência de um salto de barreira com uma determinada energia Q de ativação) são obtidos. Evidentemente estes modelos não são rigorosamente idênticos e geram, por vezes, interpretações diferentes para os mecanismos responsáveis pela relaxação termicamente ativada nestes sistemas desordenados [37,38].

I.2 - Anisotropia Magnética

Um material magnético cristalino na ausência de campo magnético externo fica espontâneamente magnetizado em direções chamadas fáceis. Nestas direções, a

energia de anisotropia é mínima. Os materiais cristalinos têm associados a seus eixos cristalográficos constantes de anisotropia. Portanto, o campo de anisotropia que descreve tais constantes dá a medida da dificuldade ou não do material ser magnetizado em determinadas direções. Se os materiais amorfos fossem realmente isotrópicos, ou seja, não houvesse nenhuma direção em que se pudesse definir maior ou menor facilidade de magnetização, tal energia de anisotropia seria nula.

Mas os materiais amorfos não são isotrópicos e quando se obtem a curva de magnetização de um material amorfo observa-se que existe dependência desta curva com a direção de medida, mesmo considerando as correções devidas ao fator de forma. Assim, quando aplicamos um campo magnético H para magnetizar uma amostra existe uma fração volumétrica da magnetização local que não é paralela ao campo aplicado contribui para a anisotropia macroscópica do material. Além desta contribuição espontânea para a anisotropia (no sentido que depende da distribuição inicial dos eixos de magnetização local), observa-se que defeitos acumulados ao longo do material caracterizam tensões internas que, através da magnetostricção λ_s, geram uma anisotropia magnetoelástica no sistema. É no processo de fabricação que estas tensões internas são geradas. Através de agentes externos o aquecimento, campo magnético ou tensão mecânica, outros tipos de anisotropia podem ser somadas àquelas anteriormente definidas. Esta anisotropia acrescentada por agente externo chamamos de induzida. Independentemente do método de medida utilizado, quando fazemos a determinação da energia de anisotropia de uma amostra encontramos um valor que é a soma destas várias contribuições, ou seja, a espontânea, a magnetoelástica e a induzida. Esta soma é definida por anisotropia efetiva K_{eff}.

Como vimos na seção anterior, há vários modelos fenomenológicos para estudar fenômenos de relaxação estrutural. Neste trabalho usamos o modelo desenvolvido por Kronmüller [27,34-36], baseado na distribuição de sistemas de dois níveis (TLS). Há uma excelente discussão sobre este modelo, quando aplicado para interpretar dados de anisotropia induzida em tratamentos isotérmicos, em Santos [39]. No capítulo V deste presente trabalho fazemos nossa descrição deste modelo e o aplicamos para dados de anisotropia induzida K_{ind} e também para mudanças na magnetostricção $\Delta\lambda_s$. Usando um trabalho de O'Handley e Grant [40] e outro de Fähnle e colaboradores [41] estudamos a proporcionalidade entre K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ e também como a magnetostricção pode ser utilizada para acompanhar os processos de relaxação. A discussão apresentada nestas duas referências será exposta no capítulo II deste trabalho.

I.3 - Magnetostricção de saturação

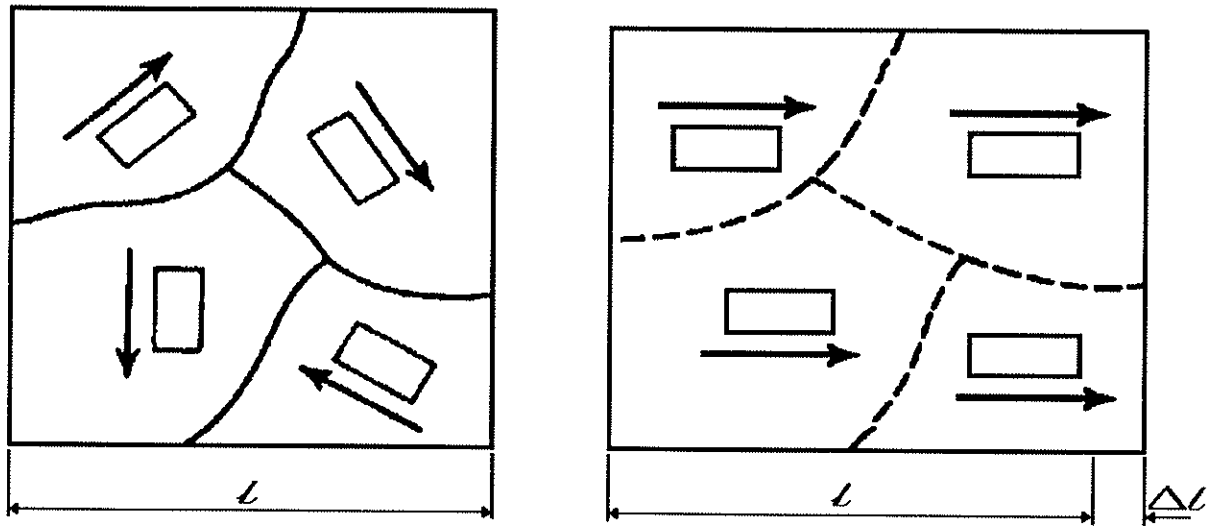
A magnetização de um material ferromagnético usualmente faz com que suas dimensões mudem. Chamamos de magnetostricção λ esta mudança nas dimensões. Existem dois tipos de magnetostricção. A deformação que um material sofre quando é resfriado de seu estado paramagnético até o estado ferromagnético é chamada magnetostricção espontânea. O outro tipo corresponde a mudança nas dimensões de um material quando submetido a campos magnéticos externos. Este fenômeno foi observado pela primeira vez por Joule em meados do século XIX [42-44]. Apesar da existência destes dois tipos, o termo magnetostricção está associado mais genericamente a qualquer mudança de dimensões durante um processo de magnetização.

Topologicamente, esta mudança nas dimensões é uma deformação, ou seja, a variação relativa da medida de uma das dimensões $\Delta\ell/\ell = \lambda$. Observa-se experimentalmente que λ depende da direção em que o campo externo é aplicado, ou seja, $\lambda = f(\theta)$, onde θ é o ângulo que o campo aplicado H faz com um eixo de referência. Quando o campo magnético é alto o suficiente para saturar magneticamente a amostra, a magnetostricção atinge um máximo que chamamos de magnetostricção de saturação λ_s. Um meio completamente isotrópico sob a ação de um campo é o exemplo mais simples onde a dependência entre λ com θ pode ser estimada. Segundo Chikazumi [45] e Cullity [46] a expressão mais geral para a deformação é dada por:

$$\lambda(\theta) = (3.\lambda_s/2).(\cos^2\theta - 1/3) \qquad (I.1)$$

A equação (I.1) acima pode descrever qualquer sistema que tenha seus cristais arranjados de forma inicialmente isotrópica. Contudo o caráter ideal puro do estado inicial, ou seja, que os domínios estejam distribuídos em todas as direções com a mesma probabilidade nunca é reproduzido experimentalmente. Assim, nos materiais reais, a constante de magnetostricção λ_s, apesar de ser uma propriedade que os caracteriza, se refere a seu estado inicial e portanto depende fortemente de sua história mecânica, térmica e magnética inicial.

Na figura I.1 abaixo apresentamos o comportamento idealizado de uma amostra sob a ação de um campo externo H. Quando o campo é nulo (I.1.a), a amostra está no estado desmagnetizado, com os domínios magnéticos aleatoriamente distribuídos. A região formada por cada domínio tem seus momentos alinhados. Com a aplicação do campo externo (I.1.b) em uma direção qualquer, as paredes de domínios irão deslocar-se e posteriormente rodar na direção do campo aplicado de tal forma que, na saturação, todos os momentos fiquem alinhados. Portanto, $\Delta\ell/\ell = \lambda_s$.



(I.1.a) (I.1.b)

Figura I.1 - Crescimento e rotação da magnetização dos domínios desde o estado desmagnetizado (I.1.a) até a saturação (I.1.b). O material sofre uma deformação $\Delta\ell/\ell = \lambda_s$. Retirado da referência [45].

A magnetostricção λ_s depende fortemente do tipo de material estudado: Nas ligas do tipo metal de transição e terras raras (TM-RE) são encontrados os maiores valores, $\lambda_s \cong 1\times10^{-3}$; no caso de metais de transição 3d puros como ferro, cobalto e níquel, observa-se valores de até $\lambda_s \cong 1\times10^{-5}$; para determinadas composições de ligas do tipo metal de transição e metalóides (TM-MT) pode-se encontrar valores bem próximos de zero, $\lambda_s \cong 1\times10^{-8}$. Entretanto, mesmo os maiores valores observados para λ_s ainda podem ser considerados pequenos.

I.3.1 - Magnetostricção de saturação (em materiais cristalinos)

No caso de estruturas cristalinas simples como um monocristal cúbico ou hexagonal, expressões analíticas para λ podem ser obtidas. Para um cristal cúbico, com eixos cristalográficos definidos pelos cossenos diretores β_1, β_2 e β_3 e sob a ação de um campo magnético H aplicado na direção definida pelos cossenos diretores α_1, α_2 e α_3, a magnetostricção na saturação λ_s é definida por:

$$\lambda_s = \lambda_{100} + 3.(\lambda_{111} - \lambda_{100}).(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + \ldots \qquad (I.2)$$

Já no caso de um cristal hexagonal, com os mesmos cossenos diretores α_1, α_2 e α_3 definindo a direção do campo externo H e β_1, β_2 e β_3 definindo os eixos cristalográficos, tem-se:

$$\lambda_s = \lambda_A.[(\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2)^2 - (\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2).\alpha_3\beta_3] + \\ + \lambda_B.[(1 - \alpha_3^2).(1 - \beta_3^2) - (\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2)^2] + \\ + \lambda_C.[(1 - \alpha_3^2).\beta_3^2 - (\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2).\alpha_3\beta_3] + \\ + 4.\lambda_D.(\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2)\alpha_3\beta_3 + \ldots \qquad (I.3)$$

Observa-se que a equação (I.2) converge para a equação (I.1) se o material for isotrópico. Portanto, materiais policristalinos podem ser estudados com a ajuda desta equação. Cálculos teóricos para calcular exatamente as constantes de magnetostricção em cada uma das direções como λ_{100}, λ_{111}, λ_A, λ_B, λ_C, ... das equações (I.2) e (I.3) acima, mesmo de monocristais não são simples. Callen e Callen [47-49] apresentam deduções bastante extensivas para sistemas deste tipo. Usualmente o cálculo parte de um Hamiltoniano com contribuições puramente magnéticas, puramente elásticas e uma contribuição magnetoelástica (proporcional à magnetostricção). Usando as propriedades de simetria de cada sistema estudado e minimizando sua energia livre em relação às tensões aplicadas em cada eixo cristalográfico obtem-se as deformações de equilíbrio. Estes cálculos foram usados principalmente em materiais puros ou ligas de Terra-Rara.

Outras abordagens são igualmente possíveis, como tentar descrever as propriedades magnetoelásticas em termos de teoria de bandas. Em O'Handley [9] pode ser encontrada uma boa revisão de resultados do uso de teoria de bandas no estudo de propriedades magnetoelásticas em ligas amorfas. Entretanto, dadas as dificuldades em obter-se resultados exatos para as bandas no caso de ligas amorfas que não sejam binárias, a generalização de seu uso fica comprometida. Schmidt [50] usou um modelo de bandas separadas para ligas de metal de transição (no seu caso Fe-Pd) para cálculos da magnetostricção λ_s e os comparou com resultados experimentais com sucesso.

I.4 - Descrição dos capítulos da Tese

O objetivo deste trabalho é caracterizar magneticamente fitas amorfas delgadas que têm $\lambda_s \simeq 0$ e, mais especificamente, estudar o comportamento da anisotropia magnética K_{eff} e a magnetostricção λ_s em função de diferentes tratamentos térmicos realizados abaixo da temperatura de Curie T_c. Desenvolveremos, ao longo deste texto, quatro assuntos que guardam correlação entre si e com esta idéia de caracterizar ligas amorfas. Estes assuntos são:

1) Uma revisão bibliográfica dos modelos fenomenológicos para anisotropia e magnetostricção em sistemas amorfos.

2) A dependência da magnetostricção com tensões mecânicas e sua correlação com o módulo de Young em ligas onde $\lambda_s \simeq 0$.

3) Anisotropias induzida K_{ind} e variações na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ na liga amorfa $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$, obtidas por meio de tratamentos térmicos.

4) Biestabilidade em fios amorfos de alta magnetostricção.

Na introdução discutimos três dos conceitos que são utilizados frequentemente ao longo deste trabalho: a relaxação estrutural, a anisotropia e a magnetostricção de saturação. A divisão dos outros capítulos desta tese é a seguinte:

No capítulo II apresentamos uma revisão crítica de dados da literatura para anisotropias induzidas e mudanças na magnetostrição por tratamento térmico em sistemas magnéticos. Neste capítulo discutimos também em que condições existe proporcionalidade entre K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ de acordo com modelos teóricos.

No capítulo III apresentamos todas as técnicas experimentais que utilizamos, desde a fabricação até a caracterização magnética e mecânica das ligas estudadas. Os valores obtidos para as grandezas magnéticas de todas as amostras que utilizaremos depois, nas medidas de anisotropia e magnetostricção feitas ao longo do trabalho, são também apresentados neste capítulo.

No capítulo IV apresentamos resultados obtidos para magnetostricção λ_s, a dependência de λ_s com tensão mecânica, $d\lambda_s/d\sigma$ e o módulo Young Y de uma série de amostras ricas em cobalto, onde $\lambda_s \cong 0$.

É no capítulo V que apresentamos a parte mais importante deste trabalho. Discutimos uma série de resultados para anisotropias induzidas K_{ind} e mudanças na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ na liga $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$. Estas grandezas foram obtidas sob diferentes condições de tratamento térmico. Fazemos também neste capítulo ajustes de nossos resultados experimentais ao modelo micromagnético desenvolvido por Kronmüller. Uma explicação qualitativa para as diferenças observadas em K_{ind} nos diferentes tratamentos térmicos é feita no final deste capítulo.

No capítulo VI apresentamos rapidamente um trabalho desenvolvido com fios amorfos altamente magnetostrictivos. Materiais com esta geometria apresentam propriedades interessantes sob vários aspectos, além de oferecer contraste com aquelas discutidas para materiais amorfos na forma de fitas delgadas, feitas ao longo da parte anterior do trabalho.

***

II - Magnetostricção e anisotropia em ferromagnetos amorfos: Uma revisão

Do ponto de vista microscópico há dois termos importantes no cálculo da energia de anisotropia magnética de um sistema. Um é chamado de acoplamento de um-íon ou interação spin-órbita. Este acoplamento se dá entre o spin de cada elétron e o campo magnético gerado pelo próprio elétron ao se movimentar em torno do núcleo atômico. A segunda contribuição é a interação de troca (*exchange*) entre dois spins, também chamada de interação de dois-íons. Tanto a anisotropia magnética quanto a magnetostricção têm contribuições destas duas interações, ou seja, interação de um-íon ou entre os momentos atômicos magnéticos [45,46].

Podemos expandir a interação de troca em termos da distância entre os spins e do ângulo entre a direção de magnetização e a direção da ligação entre os spins. Obtem-se um termo isotrópico (importante na descrição da magnetostricção de volume), um termo dipolar e termos de ordens mais elevadas (quadrupolar, octupolar, ...), usualmente desprezados. O termo dipolar é também chamado de interação de troca anisotrópica, pseudo-dipolar ou finalmente, acoplamento de dois-íons. Este tipo de divisão é a mesma que aquela utilizada por Callen e Callen no estudo de propriedades magnetoelásticas de materiais cristalinos [47-49]. Usualmente qualquer distorção magnetostrictiva macroscópica ou cálculo de anisotropia pode ser examinada com base na contribuição destes dois mecanismos principais, ou seja, de um-íon e de dois-íons. Normalmente, também a interação dipolar pura, ou seja, o acoplamento entre pares atômicos magnéticos cuja origem não é a anisotropia da interação de troca é incluída no conceito de dois-íons.

II.1 - Modelos envolvendo anisotropia de um-íon

São aqueles baseados na distribuição aleatória de anisotropias [51-53]. Conforme iremos explicar mais detalhadamente abaixo, nestes modelos a anisotropia magnética em um sistema desordenado varia localmente de orientação, mas não em sua amplitude. Os valores macroscópicos para anisotropia e magnetostricção dependem da forma como a soma das contribuições de cada região do material é feita. Nestes modelos usualmente não são consideradas flutuações, ao longo do material, da interação de troca. Descrições para anisotropia induzida e magnetostricção usando modelos onde o mecanismo de um-íon é predominante podem ser encontradas em Szymczak e Żuberek [54], em Suzuki e Egami [55], em Fähnle e Egami [56], em O'Handley e Grant [40] e em Fähnle e colaboradores [41], entre outros.

II.2 - Modelos envolvendo anisotropias de dois-íons

Modelos para anisotropia e magnetostricção envolvendo mecanismos de dois-íons, ou seja, interações magnéticas atômicas pseudo-dipolares ou dipolares puras foram utilizados em ligas ferrimagnéticas que têm dois tipos de átomos diferentes [57]. Também em Mizoguchi e Cargill III [58,59] encontramos uma tentativa de estimar as contribuições destas interações dipolares. No caso de filmes finos de Gd-Co ferrimagnéticos preparados por evaporação, a contribuição desta interação parece ser dominante em relação a outra, usualmente maior, envolvendo o acoplamento spin-órbita [58]. Szymczak [60] e Du Tremolet de Lacheisserie [61,62] utilizaram modelos de anisotropia de dois-íons para estudar sistemas ferromagnéticos. Também na série de artigos anteriormente citados de Kronmüller [26,34-36], a anisotropia induzida é, por hipótese, associada ao ordenamento direcional de pares atômicos móveis na vizinhança dos volumes livres de um sistema desordenado.

Cada um dos modelos fenomenológicos citados acima, foi desenvolvido para estudar um tipo específico de material amorfo. Isto reflete a grande complexidade destas estruturas. Um modelo pode ser adequado a um certo tipo de material e não o ser para outro. A escolha do tipo de tratamento teórico mais adequado em cada caso é facilitada caso alguma "característica" torne distinta uma determinada liga de outra. O fato de um material ter ou não muitos defeitos, ou se tais defeitos estão distribuídos de maneira aleatória ou não, ou ainda se durante o processo de fabricação foi gerada alguma anisotropia estrutural dominante são condições de diferenciação usualmente utilizadas.

Alguns filmes ferromagnéticos são mais convenientemente estudados considerando as interações dipolares, decorrência da hipotética predominância de anisotropias estruturais perpendiculares ao seu plano [58,59]. Por outro lado, no caso de fitas delgadas sob tensão mecânica, modelos em que se considera a distribuição aleatória de anisotropias, como em Fähnle e colaboradores [41], são mais vantajosos, conforme discutiremos mais abaixo. O mesmo se dá também com o modelo de Kronmüller [27,34-36], desenvolvido para o estudo da cinética de indução de anisotropias. Vimos no capítulo anterior que em um trabalho de Egami e colaboradores [22] há uma descrição dos processos de relaxação estrutural usando basicamente a idéia de distribuições anisotrópicas de tensões internas (ou defeitos). Foi dito também que o decaimento da permeabilidade em materiais amorfos pode ser bem explicado pelo acoplamento entre estes defeitos e a magnetização [23,24]. Enfim, observando todos os esforços em estudar os materiais amorfos, podemos dizer que nenhum deles é absolutamente excludente em relação aos demais.

II.3 - Magnetostricção de saturação

Nesta parte do trabalho apresentaremos com algum detalhe o modelo desenvolvido por Fähnle e colaboradores [41,63-66] que, apesar de ser predominantemente qualitativo, descreve experiências importantes relacionadas às anisotropias induzidas e também à magnetostricção de ligas amorfas. A dependência da magnetostricção com a temperatura, λ_s (T), com tensões mecânicas, λ_s (σ) e com o campo magnético aplicado, λ_s (H), assim como o comportamento durante tratamentos térmicos de relaxação ou de indução de anisotropias também são discutidos.

Conforme discutimos no capítulo anterior, a energia de anisotropia magnética Φ_{ani} descreve a facilidade com que a magnetização M_s se alinha a certas direções na amostra. A anisotropia magnética de um material pode ser separada em várias contribuições. Em materiais cristalinos o maior termo para Φ_{ani} é a energia de anisotropia magnetocristalina. No caso de materiais amorfos, sendo este último termo nulo, a maior contribuição passa a vir do acoplamento entre a magnetização e as tensões internas que foram produzidas durante o processo de fabricação, ou seja, vêm do acoplamento magnetoelástico. Definindo K_0 como um termo de anisotropia espontânea, associado a, por exemplo, ordenamento de pares atômicos, e $K_{magn.}$ como o termo de anisotropia magnetoelástica, Φ_{ani} pode ser escrita na forma:

$$\Phi_{ani} = K_0 + K_{magn.} \qquad \text{(II.1)}$$

O termo de anisotropia magnetoelástica $K_{magn.}$ da equação (II.1) acima pode ser expandido nos harmônicos esféricos dos ângulos que definem a direção de magnetização. Para um material uniaxial, Φ_{ani} pode ser reescrito na forma:

$$\Phi_{ani} = K_0 + K_{u1}.\text{sen}^2\theta + K_{u2}.\text{sen}^4\theta + \ldots \qquad \text{(II.2)}$$

Os termos K_0, K_{u1} e K_{u2} são constantes de anisotropia e θ o ângulo entre a direção de magnetização e um eixo fácil do material. O termo de anisotropia espontânea K_0 independe do ângulo θ.

A equação (II.2) pode ser reescrita em termos dos cossenos diretores $\gamma_i(\vec{r})$ entre a direção de magnetização e um sistema de coordenadas externo fixo. As constantes de anisotropia K_0, K_{u1} e K_{u2} podem ser rearranjadas em um tensor de anisotropia $K_{ij}(\vec{r})$, de forma que:

$$\Phi_{ani} = K_{ij}(\vec{r}).\gamma_i(\vec{r}).\gamma_j(\vec{r}) \qquad \text{(II.3)}$$

Como não há contribuição de anisotropia magnetocristalina, o tensor de anisotropia $K_{ij}(\vec{r})$ por sua vez, pode ser reescrito em termos das deformações ε_{kl} que o material sofre quando é magnetizado, na forma:

$$K_{ij}(\vec{r}) = K_{ij}(0) + B_{ijkl}(\vec{r}).\varepsilon_{kl} \qquad (II.4)$$

Na equação (II.4) acima, $B_{ijkl}(\vec{r})$ é o tensor magnetoelástico local e ε_{kl} uma deformação. O termo $K_{ij}(0)$ independe das deformações ε_{kl} e está associado, como o primeiro termo da equação (II.2), a fatores essencialmente não elásticos, como o ordenamento de pares.

O tensor magnetoelástico local $B_{ijkl}(\vec{r})$, pode ser escrito em termos das derivadas parciais de $K_{ij}(\vec{r})$ em função das deformações ε_{kl} no sistema de coordenadas dado pela deformação, ou seja:

$$B_{ijkl}(\vec{r}) = \partial K_{ij}(\vec{r})/\partial\varepsilon_{kl} \qquad (II.5)$$

O conceito importante implícito nas equações (II.3) e (II.4) é que uma variação na magnetização do sistema provoca mudanças nos cossenos diretores $\gamma_i(\vec{r})$ e portanto, na sua energia de anisotropia, fazendo com que o sistema passe a exibir uma deformação para cada direção ε_{kl}.

Deformado magnetoelàsticamente pela variação na magnetização, o sistema reage por meio de sua energia puramente elástica Φ_{el}:

$$\Phi_{el.} = C_{ijkl}.\varepsilon_{ij}.\varepsilon_{kl}, \qquad (II.6)$$

onde C_{ijkl} são as constantes de elasticidade do material.

É no equilíbrio entre estas duas energias, ou seja, a anisotropia magnética $\Phi_{ani.}$ e a elástica $\Phi_{el.}$, que o material alcança sua configuração final. Este processo de deformação magnetoelástica e elástica tem na constante de magnetostricção na saturação λ_s do material seu fator de proporcionalidade. A magnetostricção $\lambda_{ijkl}(\vec{r})$, na forma tensorial, pode ser escrita como:

$$\lambda_{ijkl}(\vec{r}) = B_{mnkl}(\vec{r})/C_{ijmn} = [\partial K_{mn}(\vec{r})/\partial\varepsilon_{kl}]/C_{ijmn} \qquad (II.7)$$

Assim, vê-se que λ está intimamente ligada a estrutura atômica local, ou seja, a posição dos átomos, seus eixos fáceis, as deformações microscópicas ε_{ij}, as constantes elásticas de um material. Usando este raciocínio, Callen e Callen [47-49] calcularam λ_s de alguns materiais cristalinos. São cálculos bastante

trabalhosos e usualmente se limitam a sistemas binários baseados em Terras-Raras ou aqueles materiais puros que têm λ_s grande ($\simeq 1 \times 10^{-5}$).

A magnetostricção de ligas ricas em ferro amorfas é bastante diferente da observada para o ferro policristalino, respectivamente $\lambda_s \simeq 20\text{-}35 \times 10^{-6}$ e $\lambda_s \simeq -7 \times 10^{-6}$ [67]. Por usa vez, a magnetostricção de ligas amorfas ricas em cobalto tem a mesma ordem de grandeza que o cobalto policristalino, respectivamente $\lambda_s \simeq -4 \times 10^{-6}$ e $\lambda_s \simeq -10 \times 10^{-6}$ [67]. Para estas últimas (ligas amorfas ricas em cobalto) o comportamento magnetostrictivo é muito similar àquele observado nos análogos cristalinos, tanto em termos da dependência de λ_s com temperatura [68,69] quanto com a composição [70]. O'Handley [68] usou resultados da teoria de Callen e Callen [47-49] para descrever a dependência de λ_s e da anisotropia com a temperatura em sistemas amorfos obtendo boa concordância.

Estes fatos indicam que os mesmos mecanismos microscópicos descritos no início deste capítulo, ou seja, acoplamento spin-órbita, *exchange* anisotrópico, devem ser responsáveis pela magnetostricção e anisotropia das ligas amorfas. Indicam também que o tratamento de Callen e Callen [47-49] pode ser usado em materiais amorfos - não considerando as dificuldades intrínsicas em aplica-lo. Entretanto, ao menos para as ligas amorfas ricas em cobalto observa-se que enquanto a anisotropia magnética macroscópica dos materiais amorfos é bem menor que seus análogos em composição cristalinos, a magnetostricção de saturação medida de ambos os sistemas é muito similar. O porquê desta diferença de comportamento será discutido mais abaixo. Assim, tentaremos mostrar que a magnetostricção é um parâmetro melhor para descrever a ordem local dos sistemas amorfos que a anisotropia.

II.4 - Modelo policristalino

Fähnle e colaboradores desenvolveram em uma série de trabalhos [41,63-66] um modelo fenomenológico para estudar as interações magnetoelásticas em sistemas amorfos. Aqui ele será chamado de modelo policristalino ou modelo de distribuição aleatória de anisotropias. O modelo se baseia em uma idéia inicial de O'Handley e Grant [40] onde um sistema amorfo é descrito como um material policristalino composto de unidades estruturais muito pequenas (*cristalitos* ou grãos). Estas unidades são formadas por um átomo e seus vizinhos mais próximos ($\simeq 10$ Å). As unidades estruturais em que o material é dividido são todas equivalentes entre si tanto em simetria quanto na composição química; são todas uniaxiais e têm seus eixos fáceis distribuídos de forma aleatória. Por sua vez, deformações microscópicas ε_i a elas associadas também se distribuem aleatoriamente pelo material. Cada uma destas unidades estruturais pode ser estudada como um

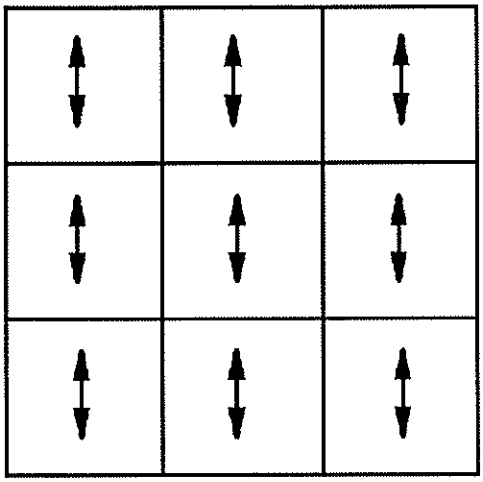
monocristal usando a teoria de Callen e Callen [47-49]. Considerando que cada uma das unidades têm anisotropia local K_{local} comparável àquela macroscópica de um análogo cristalino [41,55,56,60], fazendo uma média no caso amorfo, obtemos para $\langle K \rangle_{volume}$ valores pequenos ou bastante próximos a zero. A magnetostricção, por ser proporcional a derivada da anisotropia em relação às deformações dá, na média macroscópica, valores ainda comparáveis àqueles das pequenas unidades estruturais. Isto sugere que λ_s ainda reflete o ordenamento químico e de simetria local.

Utilizada por Fähnle e colaboradores [41,63-66], O'Handley e Grant [40] e por Fähnle e Egami [56], esta distinção entre os comportamentos local e macroscópico para a anisotropia K e a magnetostricção λ_s em sistemas cristalinos e amorfos é bastante importante no desenvolvimento do modelo que estamos apresentando. Podemos resumir estas observações na tabela II.1 abaixo:

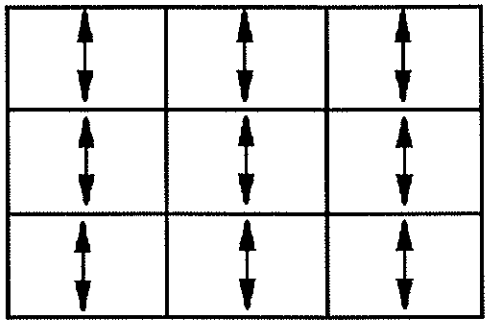
Materiais cristalinos		Materiais amorfos	
$K_{local} \neq 0$	$\lambda_{local} \neq 0$	$K_{local} \neq 0$	$\lambda_{local} \neq 0$
$\langle K \rangle_{volume} \neq 0$	$\langle \lambda \rangle_{volume} \neq 0$	$\langle K \rangle_{volume} \cong 0$	$\langle \lambda \rangle_{volume} \neq 0$

Tabela II.1 - Comportamento da anisotropia e da magnetostricção considerando-se a estrutura local e a média macroscópica, em materiais cristalinos e amorfos.

Usaremos as figuras II.1 e II.2 abaixo para ilustrar como é o processo magnetostrictivo na abordagem deste modelo. Na figura II.1.a apresentamos um monocristal ferromagnético construído através do seguinte artifício: Na ausência de campo magnético externo, "corta-se" um material em várias unidades uniaxiais estrutural e quimicamente equivalentes. Depois "constrói-se" o monocristal juntando-se as unidades desconsiderando a interação de troca (*exchange*) entre os momentos magnéticos atômicos e também as tensões internas. Cada uma das unidades tem energia de anisotropia não nula, da mesma forma que o sistema construído a partir delas. Quando levamos em consideração a interação de troca e aplicamos um campo externo, o material se deforma magnetostrictivamente e fica com todos seus momentos alinhados na direção do campo (figura II.1.b).



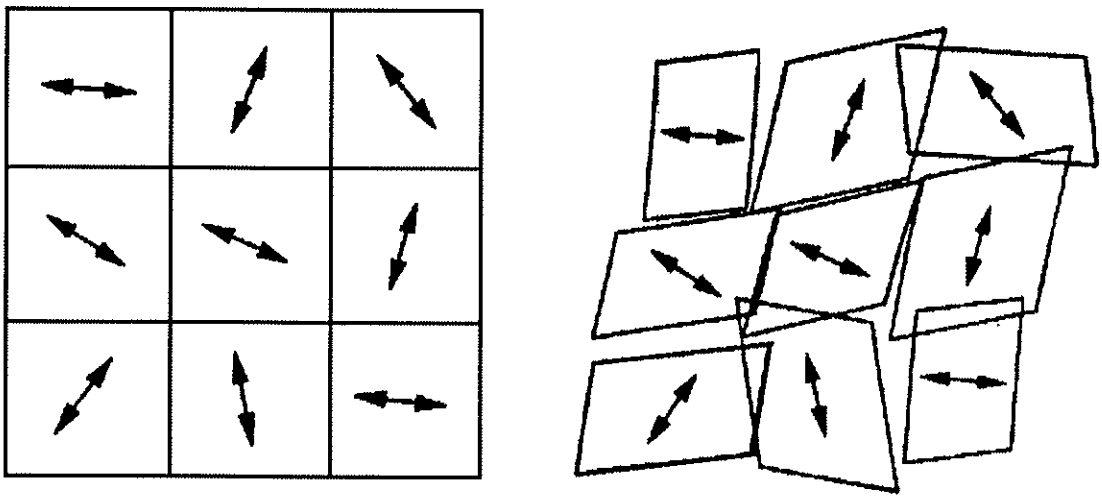
II.1.a



II.1.b

Figura II.1 - Representação da deformação magnetostrictiva que um monocristal ferromagnético sofre devido a aplicação de campo magnético externo segundo modelo de Fähnle. Em II.1.a tem-se representado um monocristal construído a partir de unidades uniaxiais estrutural e quimicamente equivalentes. Quando levamos em consideração a interação de troca entre os momentos atômicos e também a ação de um campo magnético externo, as dimensões físicas do monocristal se modificam, efeito representado em II.1.b. Extraído da referência [41].

Podemos usar o mesmo artifício para ilustrar como o modelo se aplica a materiais amorfos ou policristalinos. Da mesma forma que no caso cristalino corta-se o sistema em unidades estruturalmente equivalentes. Constrói-se um sistema desordenado juntando estas unidades de forma aleatória, ou seja, de forma que a anisotropia média macroscópica seja nula ou próxima de zero (figura II.2.a), mas não levando em conta a interação de troca entre os momentos. Neste caso há tensões em escala atômica nas interfaces entre as unidades estruturais que devem se anular em uma média volumétrica. Contrariamente, no exemplo anterior com o monocristal, o estado inicial não apresenta tais tensões. Quando passamos a considerar a interação de troca e aplicamos um campo magnético externo o sistema se deforma (figura II.2.b), minimizando a energia de anisotropia.



II.2.a II.2.b

Figura II.2 - Representação da deformação magnetostrictiva de um material amorfo dividido em pequenas unidades estruturais. Em II.2.a tem-se representado um sistema amorfo construído a partir de unidades uniaxiais estrutural e quimicamente equivalentes. A anisotropia média macroscópica é próxima de zero. Há tensões em escala atômica nas interfaces entre estas unidades. Quando levamos em consideração a interação de troca entre os momentos atômicos e também a ação de um campo magnético externo, o sistema se deforma, minimizando a energia de anisotropia, efeito representado em II.2.b. Extraído da referência [41].

II.5 - Modelo policristalino em materiais cristalinos

Podemos também usar a figura II.2.a para estimar a anisotropia magnética macroscópica <K> usando modelos de anisotropia aleatória [51-53]. Cada grão tem dimensão D e constante de anisotropia uniaxial local K_1 orientadas aleatoriamente. Conforme o tamanho do grão D varia, há mudanças na interação de *exchange* ferromagnética e na própria energia de anisotropia do grão. Quando o grão é grande a magnetização pode se alinhar às direções fáceis sem grande dificuldade. Neste caso o processo de magnetização é determinado pela constante de anisotropia K_1 dos grãos. Por outro lado, no caso dos grãos serem pequenos a interação de *exchange* entre eles cresce bastante fazendo com que os grãos se alinhem paralelamente uns aos outros e portanto, dificultando que a magnetização se alinhe aos eixos fáceis de cada um deles. Neste caso, a anisotropia macroscópica é dada por uma média sobre todo o volume.

A distância de *exchange* $L_{ex.}$ dá uma medida de qual destes dois diferentes processos (o que ocorre nos grãos pequenos e nos grãos grandes) é dominante e pode ser calculado na forma:

$$L_{ex.} = \left[A/K_1 \right]^{1/2}, \qquad (II.8)$$

onde A é a constante de *exchange*, característica de cada material.

O volume V e o número de grãos N em que o sistema pode ser dividido são dados pelas expressões:

$$V = \left[L_{ex.}\right]^3 \quad \Big| \quad N = \left[L_{ex.}/D\right]^3 \qquad (II.9)$$

Conforme pode ser visto nas referências [63-66], no caso de grãos grandes, ou seja, $D > L_{ex.}$ temos que $\langle K \rangle$ é igual a K_1. Já no caso de grãos pequenos, ou seja, $D < L_{ex.}$, a dependência da anisotropia macroscópica $\langle K \rangle$ em função do tamanho de grão D é dada por:

$$\langle K \rangle = K_1 . \left[D/\left[A/K_1\right]^{1/2} \right]^{2n/(4-n)}, \qquad (II.10)$$

onde n dá a dimensão do sistema estudado. Como pode ser facilmente deduzido da equação (II.10), no caso de um sistema tridimensional, $n = 3$ e $\langle K \rangle$ varia com D^6. Acima do comprimento de *exchange* $L_{ex.}$, $\langle K \rangle$ segue 1/D, que é o comportamento esperado para ligas policristalinas formadas por grãos grandes [63-66].

A partir da anisotropia $\langle K \rangle$ valores como o campo coercivo H_c ou permeabilidade inicial μ_i podem ser facilmente deduzidos, a menos de fatores de escala, na forma:

$$\begin{aligned} \mu_i &= b.M_s^2/(\mu_0.\langle K \rangle) \\ H_c &= a.\langle K \rangle/ M_s \end{aligned} \qquad (II.11)$$

Na figura II.3 abaixo apresentamos resultados para H_c tomados em função do tamanho de grão D para vários tipos de materiais conforme uma compilação extraída da referência [71]. Observa-se que materiais nanocristalinos, que têm tamanho de grão muito próximo do comprimento de *exchange* $L_{ex.}$ seguem muito bem o comportamento D^6 obtido a partir do modelo de anisotropias aleatórias. Observa-se

também na figura resultados típicos para ligas amorfas, considerando como tamanho de grão D, a distância média entre primeiros vizinhos característica de ligas amorfas (< 1 nm).

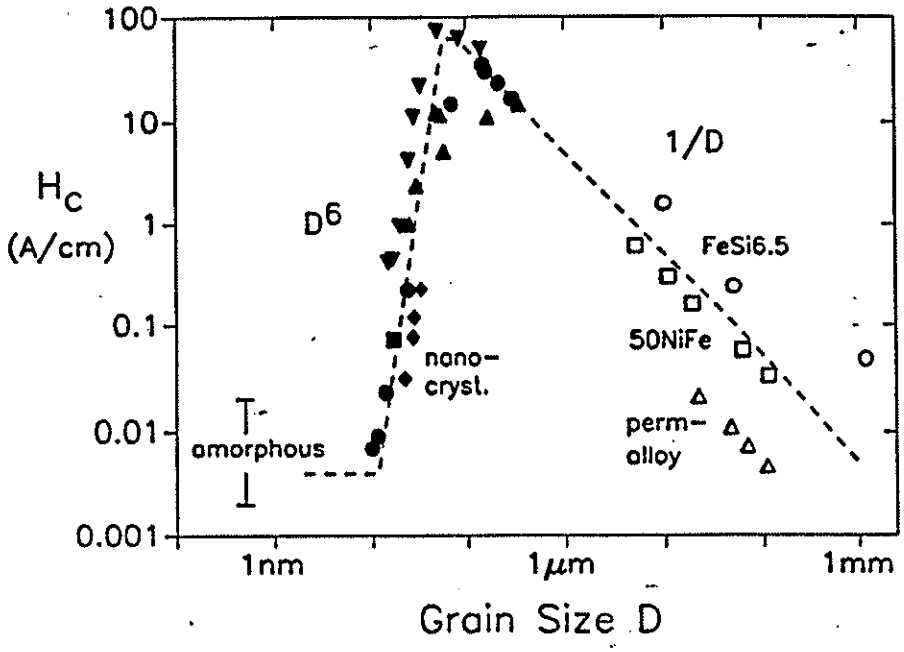


Figura II.3 - Campo coercivo H_c em função do tamanho de grão D para várias ligas ferromagnéticas. O campo coercivo H_c medido em função do tamanho de grão D varia em taxas muito diferentes, dependendo do tipo de material estudado. Para materiais nanocristalinos (símbolos escuros), $H_c \propto D^6$. Materiais cristalinos (símbolos claros), $H_c \propto D^{-1}$. Retirado da referência [71].

Apresentamos estes dados acima para ilustrar como os modelos de distribuição aleatória de anisotropias podem ser utilizados com eficiência para interpretar resultados experimentais em sistemas ferromagnéticos. Entretanto, como pode ser visto na figura II.3, a distância de correlação (distância média entre os primeiros vizinhosde cada átomo no caso de um material amorfo) é bastante pequena (≅ 10Å), comparada com sistemas nanocristalinos (≅ 100-1000Å) ou cristalinos (≅ 10μm-1mm). Desta forma apesar de modelos deste tipo serem bastante versáteis, quantificar resultados no caso amorfo não é tarefa muito fácil.

II.6 - Modelo policristalino em materiais amorfos

Já vimos anteriormente que, através do modelo de distribuição aleatória de anisotropias, podemos usar o tamanho de grão (ou a distância entre primeiros

vizinhos) para calcular a anisotropia macroscópica de um material ferromagnético. Todavia, no caso de materiais amorfos, o fato da distância entre primeiros vizinhos ser bastante pequena dificulta este cálculo, razão pela qual devemos fazer outras considerações. Vimos na figura II.2.b como um material amorfo se deforma magnetostrictivamente quando o consideramos formado por pequenas unidades distribuídas aleatoriamente. Para calcular a magnetostricção λ_s macroscópica neste modelo, precisamos de critérios para somar adequadamente as deformações locais dos grãos.

A principal questão discutida por Fähnle e colaboradores é saber como podemos somar as várias deformações ε_i locais. Como resultado de tal soma encontra-se a deformação média $\langle\varepsilon\rangle$ em escala macroscópica, que é proporcional à constante de magnetostricção λ_s que se mede experimentalmente. Na abordagem de O'Handley e Grant [40] o resultado da soma é uma média geométrica sobre todas as possíveis orientações das deformações de cada unidade. Não se considera qualquer interação elástica entre as unidades. Se fôssemos representar este resultado usando uma ilustração similar à figura II.2.b acima, as unidades se deformariam, contudo não invadiriam o espaço de seus vizinhos. Isto porque a deformação magnetoelástica que ocorre em cada um dos grãos é independente das outras. Para O'Handley e Grant [40] a existência de materiais com λ_s macroscópico próximo à zero não é resultado de um mútuo cancelamento das unidades que localmente têm λ_s diferente de zero. Assim, a única possibilidade para λ_s macroscópico ser igual a zero é quando $\lambda_s = 0$ também localmente. Não é dada nenhuma explicação mais elaborada, entretanto comenta-se que havendo contribuição elástica entre as unidades, o problema para $\lambda_s = 0$ macroscópico pode ser contornado.

Mas é no tratamento de Fähnle e colaboradores [41] que o acoplamento elástico entre as unidades estruturais é levado em conta. Este acoplamento é ilustrado na figura II.2.b com a aparente invasão que cada unidade parece fazer na área de seus vizinhos. Assim, as deformações em cada unidade dependem não apenas da direção da magnetização em cada uma delas, mas também da direção da magnetização nas unidades vizinhas. Nesta descrição fica implícito que:

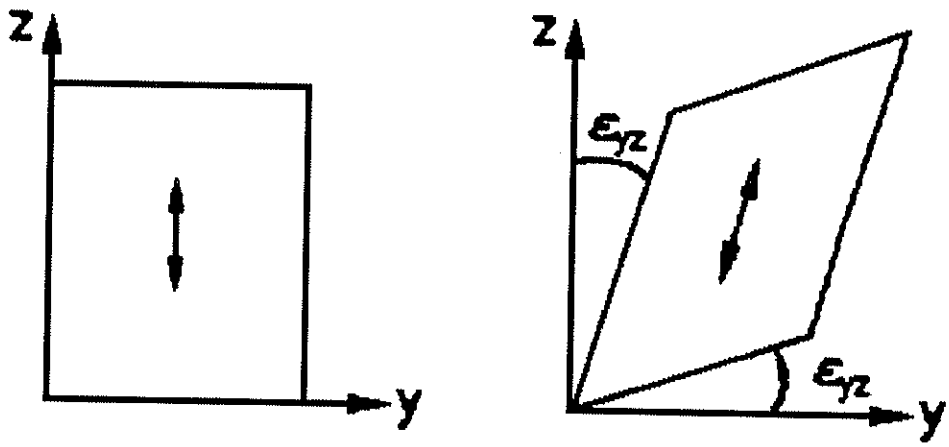
1. Todas as deformações são elásticas. Não são consideradas deformações plásticas, anelásticas ou a relaxação estrutural das tensões. Cabe lembrar que Lacheisserie [61,62] e também Szymczak e Zuberek [63,64] utilizam em parte estas contribuições para explicar λ_s em amorfos e a dependência de λ_s com tensões mecânicas externas $d\lambda_s/d\sigma$.

2. A magnetostricção estudada sempre é aquela correspondente ao estado de completa saturação, ou seja, λ_s. Isto é um fator importante pois λ depende do campo aplicado H da mesma forma que a própria magnetização. Assim, consideramos que cada uma das unidades uniaxiais está completamente saturada internamente, como se fosse

um monodomínio. Conforme discutiremos abaixo, a deformação macroscópica será calculada por uma média das deformações que cada unidade sofre a partir deste estado saturado inicial.

3. A abordagem puramente elástica do problema, ou seja, o cálculo das constantes elásticas C_{ij}, a relação entre as deformações ε_i e tensões σ_i para cada direção i seguem o tratamento clássico da teoria de elasticidade de meios contínuos [72].

Na descrição de Fähnle a deformação total é decomposta em duas contribuições. Há uma componente magnetoelástica $\varepsilon_{mag.}$ que, a princípio, pode ser resultado de dois mecanismos associados à energia de anisotropia magnética Φ_{ani}. O primeiro dá a dependência de Φ_{ani} com as deformações ε_i. Este mecanismo é chamado de convencional, pois é o mesmo que determina λ_s em sistemas cristalinos. O segundo mecanismo dá a dependência de Φ_{ani} com a reorientação ou rotação ω dos eixos fáceis induzida pela deformação de cada unidade. Esta reorientação está ilustrada na figura II.4 abaixo. Para entendê-la repetimos o mesmo raciocínio utilizado na descrição das figuras II.1 e II.2. Quando aplicamos um campo externo e passamos a considerar a interação de troca entre os momentos atômicos a unidade estrutural inicialmente em equilíbrio (II.4.a) se deforma (II.4.b). Observa-se que a direção do eixo fácil do grão sofre uma rotação devido a esta deformação. Ambos os mecanismos estão implícitos nas equações (II.3) e (II.4) acima.



II.4.a II.4.b

Figura II.4 - Representação do mecanismo de reorientação dos eixos fáceis de cada unidade estrutural em que o material amorfo é dividido. Para o cálculo da deformação total ε destas unidades, deve-se levar em conta além deste, também o mecanismo de deformação simples, como mostrado na figura II.3.b. Extraído da referência [41].

A segunda contribuição para a deformação total ε é puramente elástica. Como vimos anteriormente, em um material real a deformação magnetoelástica mostrada na figura II.2.b provoca uma acomodação elástica entre cada uma das unidades que, por sua vez, gera a deformação elástica $\varepsilon_{el.}$. Portanto, a deformação total de cada unidade é dada por:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{magn.} + \varepsilon_{el.} \qquad (II.12)$$

Tendo como fundamento conceitual o discutido acima, Fähnle e colaboradores usam dois métodos da teoria de elasticidade [64] para resolver numericamente o problema da soma das deformações ε_i de cada unidade. Não faremos aqui a descrição detalhada destes métodos de cálculo. Ambos calculam os primeiros termos de diferentes ordens de perturbação dos coeficientes magnetoelásticos B_i (na verdade na forma tensorial) da equação (II.5). No primeiro (método de equilíbrio entre forças) a energia de anisotropia total $\Phi_{ani.}$ (com suas contribuições elástica $\Phi_{el.}$, magnetoelástica devido a deformação $\Phi^{\varepsilon}_{mag.}$ e devido a rotação $\Phi^{\omega}_{mag.}$) é minimizada em relação aos deslocamentos Δ de cada ponto do material. A condição de contorno utilizada não permite que o material como um todo sofra rotações rígidas e seu volume deve se conservar. No segundo método (de incompatibilidade) explora-se melhor a idéia de que nenhum dos grãos têm de fato sua área invadida pelos grãos adjacentes (figura II.2.b), mas sim deforma-se elasticamente de maneira a entrar em equilíbrio com as deformações magnetoelásticas. Este último método somente leva em conta o mecanismo convencional descrito acima. O primeiro método leva em conta também o mecanismo de reorientação. É uma questão importante poder estimar que fração do material se deforma por meio de um mecanismo ou outro. Nos dois métodos a razão entre os termos perturbativos (1ª ordem, 2ª ordem, etc..) e o termo não perturbado dá uma idéia de quão forte é o acoplamento elástico entre as unidades estruturais.

Para estimativas quantitativas, usando estes dois métodos, Fähnle estudou a liga binária amorfa Gd-Co ($\lambda_s \simeq 10^{-5}$). Os parâmetros locais utilizados no cálculo (coeficientes elásticos C_{ij}, constantes de anisotropia magnética K_i, parâmetro de anisotropia δ, etc..) considerando cada uma das unidades estruturais como cristais de Co ou Gd puros são retirados da literatura. Obteve-se para os parâmetros do Co um fraco acoplamento entre as unidades e o oposto para os parâmetros do Gd. Em geral os resultados para o problema de como somar as deformações ε, neste modelo, podem ser resumidos na forma que se segue:

II - Magnetostricção e anisotropia em ferromagnetos amorfos: Uma revisão

1. Há materiais para os quais os valores para λ_s das unidades estruturais locais são comparáveis em magnitude ao valor macroscópico. Nesta classe de materiais estão os sistemas com λ_s grande como ligas amorfas baseadas em Fe e Ni.

2. Há materiais nos quais λ_s local é muito maior que aquele obtido para o volume, provavelmente devido ao cancelamento mútuo de várias destas contribuições locais. Para o Gd puro obtem-se um comportamento deste tipo e também é o caso do cobalto.

3. O mecanismo convencional, ou seja, aquele dado pela dependência da energia de anisotropia com as deformações, assim como nos materiais cristalinos, é predominante em materiais amorfos. A constribuição do mecanismo de reorientação como visto na figura II.4 é pequena.

4. Se um material amorfo fosse perfeitamente isotrópico inicialmente - uma condição ideal - sua deformação magnetostrictiva total não teria contribuição puramente elástica dada pelo acoplamento de um grão com seus vizinhos. O valor para λ_s pode ser calculado como uma média volumétrica sobre todas as possíveis deformações locais como em O'Handley e Grant [40]

5. Em um material amorfo real, ou seja, que inicialmente tem distribuição de pares anisotrópica, existe uma contribuição dada pelo acoplamento elástico que é usualmente da ordem de 10%. Há situações onde esta contribuição pode ser efetivamente grande (100%). Somente quando os parâmetros locais cristalinos são bastante bem conhecidos é que um cálculo para λ_s macroscópico pode ser feito com segurança.

Os problemas atuais relacionados à magnetostricção, como a dependência com a temperatura λ_s (T), com tensões mecânicas λ_s (σ) e com o campo magnético aplicado λ_s (H), assim como o comportamento durante tratamentos térmicos de relaxação ou de indução de anisotropias também são discutidos por Fähnle e colaboradores [41,63-66]. Conforme pode ser visto detalhadamente nestas referências cada uma destas dependências pode ser explicada, usando os conceitos desenvolvidos pelo modelo. Basicamente são feitas considerações sobre como as unidades estruturais se rearranjam, ou seja, se redistribuem pelo material durante cada um destes tratamentos. Quando apresentarmos nossos resultados para λ_s (σ) no capítulo IV e os resultados para as mudanças em λ_s ($\Delta\lambda_s$) através de tratamentos térmicos no capítulo V, discutiremos como este modelo pode ajudar a interpretar os resultados. Assim, como alguns resultados apresentados por Fähnle são bastante úteis no desenvolvimento deste trabalho, mesmo este tratamento superficial não poderia deixar de tentar justificar parcialmente seu uso. Cabe então destacarmos os seguintes pontos:

1. O modelo é bastante elegante e suficientemente poderoso na investigação dos mecanismos que governam efeitos magnetostrictivos em sistemas amorfos. Entretanto, somente em sistemas onde são a princípio conhecidos os parâmetros de anisotropia e os estruturais das unidades cristalinas é que um cálculo exato para λ_s pode ser feito.

2. Da mesma forma, as dependências para λ_s com temperatura, tensão mecânica e campo magnético dependem de dados dos sistemas cristalinos, apesar de tais dependências poderem ser qualitativamente bem explicadas usando somente a parte conceitual implícita do modelo.

3. É sabido que cálculos para λ_s em sistemas amorfos reais exatos envolveriam um trabalho computacional de custo muito elevado. No modelo de Fähnle ao menos se consegue avaliar o peso de cada contribuição para λ_s conforme discutimos neste capítulo.

4. Também conforme discutimos acima, a maior contribuição para $(\lambda_s)_{volume}$ é devida ao mecanismo convencional, ou seja, da dependência da energia de anisotropia total $\Phi_{ani.}$ com as deformações ε e não pelo mecanismo de reorientação (figura II.4) da mesma maneira que nos materiais cristalinos. Este fato é muito importante pois, neste mecanismo, espera-se proporcionalidade entre $\Delta\lambda_s$ e K_{ind}. No capítulo V deste trabalho apresentaremos resultados experimentais para para variações na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ durante tratamentos térmicos que são interpretados pelo modelo de sistemas de dois níveis [27] de Kronmüller. Este modelo foi desenvolvido inicialmente para estudar anisotropias induzidas K_{ind} e o decaimento da permeabilidade magnética $\Delta\mu/\mu$, mas ajustou nossos dados de $\Delta\lambda_s(t,T)$ tão bem quanto os dados de $K_{ind}(t,T)$, justificando a hipótese inicial sobre a propocionalidade entre estas duas grandezas.

5. Como já dissemos no início deste capítulo, existem outros modelos fenomenológicos para estudar sistemas amorfos, como o modelo de pares desenvolvido por Lacheisserie [61,62] ou o mecanismo dipolar desenvolvido por Szymczak e Zuberek [54]. Ambos discutem as diferenças entre os modelos de distribuição aleatória de anisotropias e os modelos de orientação de pares atômicos magnéticos. Como estes últimos tratam os sistemas amorfos de um ponto de vista ainda mais atomistico (as unidades estruturais, ou seja, os conjuntos de átomos, não são consideradas mas sim a interação entre os pares atômicos), há mais dificuldades técnicas e computacionais para seu uso e não discutem como em Fähnle todas as principais dependências possíveis para λ_s. Apesar disto, são abordagens bastante interessantes pela discussão dos mecanismos microscópicos envolvidos no fenômeno magnetostrictivo em materiais amorfos.

II - Magnetostricção e anisotropia em ferromagnetos amorfos: Uma revisão

Na segunda parte deste capítulo apresentamos uma série de resultados para $\Delta\lambda_s$ e K_{ind} encontrados na literatura para sistemas ferromagnéticos de alta permeabilidade, principalmente naqueles ricos cobalto. Discutimos a dispersão destes resultados e a necessidade de uma investigação mais sistemática, como aquela que é feita por nós e será apresentada nos capítulo V.

II.7 - Revisão de resultados para anisotropia induzida

Anisotropias magnéticas $K_{ind.}$ podem ser induzidas e estabilizadas de várias maneiras, seja pela ação de tratamentos térmicos, de resfriamento na presença de campo magnético externo ou de deformação mecânica. Há uma vasta literatura disponível sobre anisotropias induzidas, discutindo desde sua dependência com a composição até os diferentes comportamentos observados variando-se o tipo de tratamento térmico específico utilizado. Para materiais cristalinos descrições gerais sobre anisotropias podem ser encontradas em Chikazumi [45] e em Cullity [46]. Uma boa revisão sobre anisotropias induzidas nestes materiais é feita em Chikazumi e Graham Jr. [72]. Certamente, controlar a amplitude da anisotropia em qualquer material é importante, levando-se em conta as possíveis aplicações técnicas em que um material possa ser utilizado.

II.7.1 - Anisotropias induzidas em tratamentos isotérmicos

Uma das formas de interpretar resultados experimentais para $K_{ind.}$ é considerar a interação entre a magnetização local e pares atômicos magnéticos de átomos diferentes, distribuídos pelo material. Esta interação, que se processa durante os tratamentos, é conhecida como de ordenamento de pares, estabelecida entre outros por Néel [73]. Um dos resultados mais importantes desta teoria de ordenamento de pares é ilustrado na figura II.5 abaixo. Em um tratamento térmico abaixo da temperatura de Curie T_c, observa-se que a anisotropia induzida $K_{ind.}$ depende da temperatura de tratamento térmico $T_{ann.}$, de forma aproximadamente linear, desaparecendo próximo de T_c.

Por analogia, este mesmo mecanismo, ou seja, de ordenamento de pares, foi utilizado para interpretar resultados para anisotropias induzidas em materiais amorfos por Luborsky [74] e por Luborsky e Walter [75], também para o caso de tratamentos térmicos abaixo da temperatura de Curie T_c. Na figura II.6 abaixo apresentamos resultados para $K_{ind.}$ em função da temperatura de tratamento para várias amostras de uma liga amorfa baseada em Fe-Ni. Observa-se que como a previsão do modelo de ordenamento de pares, $K_{ind.}$ diminui monotonicamente em função da temperatura. Entretanto, como pode ser visto na figura II.6, o máximo de indução é

obtido na amostra de composição $Fe_{60}Ni_{20}B_{20}$ e não quando o número de átomos de Fe e Ni são iguais entre si ($Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$). Observa-se também que induz-se anisotropia também na liga $Fe_{80}B_{20}$ onde existe apenas um tipo de átomo magnético. Estes dois resultados implicam na existência de outros mecanismos para $K_{ind.}$, além do ordenamento de pares e justificaram muitos trabalhos de investigação.

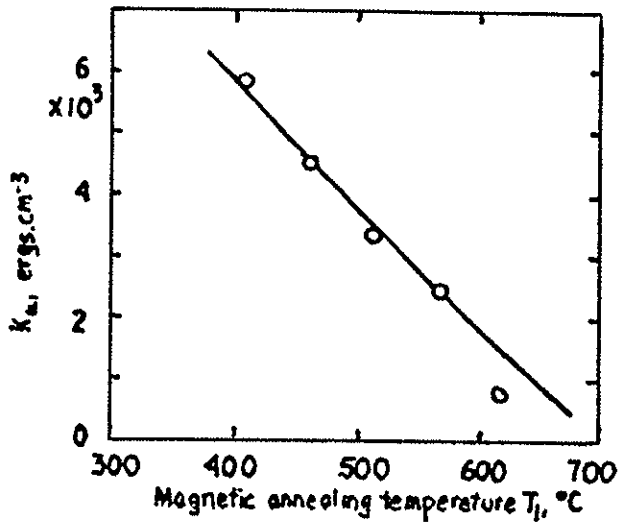


Figura II.5 - Dependência de $K_{ind.}$ em função da temperatura de tratamento térmico $T_{ann.}$ para a liga cristalina $Co_{30.8}Ni_{69.2}$ ($\lambda_s > 0$). A curva representa um ajuste à expressão $K_{ind.} \approx M_s/T_{ann}$. Retirado da referência [72].

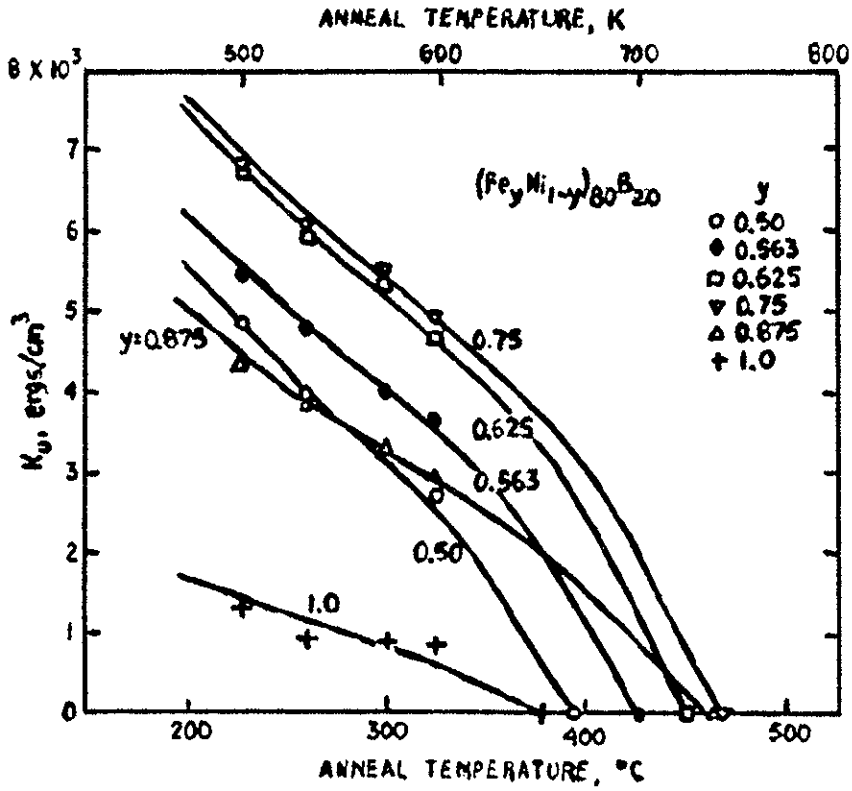


Figura II.6 - Dependência de $K_{ind.}$ em função da temperatura de tratamento térmico $T_{ann.}$ para várias ligas amorfas de composição $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$ ($\lambda_s > 0$). Retirado da referência [75].

II.7.2 - Anisotropias induzidas por campo magnético

Vimos acima que $K_{ind.}$ depende da temperatura de tratamento $T_{ann.}$. Se durante o tratamento, além de aquecermos a amostra aplicarmos um campo magnético externo ao material, observa-se que a amplitude de $K_{ind.}$ dependerá deste campo. Em Luborsky [76] encontra-se uma boa revisão para resultados de $K_{ind.}$ na presença de campo magnético. Exemplificamos esta dependência na figura II.7 abaixo. A anisotropia efetiva (total) de amostras em forma de fita da liga $Fe_{58}Co_{20}Si_{10}B_{12}$ é medida em função da temperatura de tratamento $T_{ann.}$. Dois casos são analisados. Quando o campo é aplicado na direção do eixo longitudinal à fita, $H_{\parallel}$ e perpendicular a ela, $H\perp$. Observa-se que a anisotropia induzida $K_{ind.}$ em uma mesma temperatura pela ação de um campo longitudinal $H_{\parallel}$ é sempre menor que aquela obtida quando um campo transversal $H\perp$ é aplicado. Vê-se também que nos tratamentos com campo transversal há um máximo em $K_{ind.}$ em função da temperatura. A cinética de formação deste tipo de anisotropia é amplamente discutida na literatura [27,72-77]. No capítulo V apresentaremos nossos resultados em tratamentos deste tipo.

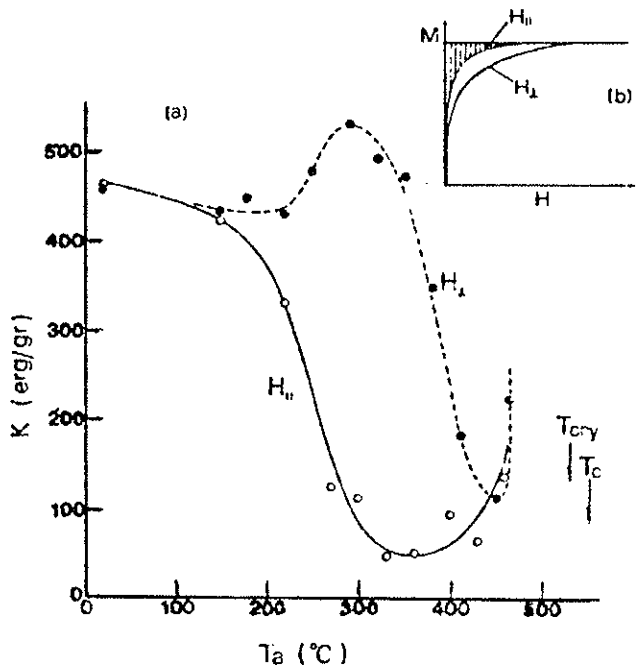


Figura II.7 - Dependência de $K_{ind.}$ com a temperatura de tratamento térmico $T_{ann.}$ para a liga amorfa $Fe_{58}Co_{20}Si_{10}B_{12}$ ($\lambda_s > 0$) em função da direção (longitudinal $H_{\parallel}$ ou transversal $H\perp$) em que um campo magnético externo é aplicado. Na figura esquemática (b) vemos que $K_{ind.}$ é dado pela área sobre a curva de magnetização MxH (área hachureada). Retirado da referência [77].

II.7.3 - Anisotropias induzidas por tensão mecânica

Um terceiro tipo de experiência é induzir anisotropias aplicando tensão mecânica no material durante o tratamento térmico. Nos trabalhos produzidos por Nielsen e colaboradores [78-80] pode-se encontrar a discussão mais abrangente sobre indução de anisotropias sob tensão mecânica aplicada, principalmente em ligas amorfas ricas em cobalto. Observa-se que para amostras de mesma composição em uma mesma temperatura, induz-se uma maior $K_{ind.}$ em tratamentos com tensão do que em tratamentos com campo aplicado. Indução acima da temperatura de Curie é observada neste tipo de tratamento térmico, efeito não observado nos tratamentos com campo aplicado, similares a aqueles discutidos na seção II.7.1 e II.7.2. Isto ocorre pois este agente externo, a tensão mecânica, atua diretamente nas ligações entre os átomos. Resumindo, em um tratamento térmico abaixo de T_c a contribuição para indução de anisotropia dada pela tensão mecânica vem do acoplamento magnetoelástico. No caso de tratamentos acima de T_c, a magnetização se anula e portanto, a contribuição magnetoelástica tende a zero também. Entretanto, a deformação mecânica que um material sofre pela ação de qualquer tensão, rearranja as posições de equilíbrio dos átomos, contribuindo para uma nova configuração relativa entre os átomos e consequentemente, mudando a energia de anisotropia. Dependendo da amplitude da tensão mecânica aplicada em uma determinada temperatura observam-se diferentes deformações elásticas, anelásticas ou ainda plásticas [3].

O eixo de fácil magnetização nos tratamentos com campo usualmente alinha-se na direção de aplicação do campo. No caso de tratamentos com tensão aplicada a direção do eixo fácil depende de outros fatores (existência e duração de pré-tratamento para relaxar as tensões, temperatura de tratamento e composição da amostra, por exemplo) de forma muito mais complexa. Assim, o eixo fácil pode acabar se alinhando paralela ou perpendicularmente a direção longitudinal da fita. Nielsen e colaboradores [78-80] sugerem que a anisotropia induzida por tensão pode ser separada em contribuições anelásticas e plásticas, sendo que a primeira (anelástica) pode ser eliminada se durante um tratamento térmico de relaxação que se faz após o tratamento de indução de anisotropia original retira-se a tensão, enquanto que a amostra está em temperatura elevada. Esta separação é semelhante ao fenômeno conhecido como *creep* (deformação viscosa), que ocorre quando tensão mecânica é aplicada em altas temperatura [3]. A parte anelástica satura após um intervalo de tempo, enquanto que a plástica continua crescendo por mais tempo [78,79]. Na figura II.8 abaixo mostramos dados para $K_{ind.}$ em função da temperatura de tratamento $T_{ann.}$ para a liga $Co_{67.5}Fe_{7.5}Si_{15}B_{10}$ ($\lambda_s > 0$). A curva tracejada ajusta os dados para anisotropia induzida em uma amostra pré-tratada.

Observa-se que para a maioria das temperaturas de tratamento ($T_{ann.}$ > 260 °C) a anisotropia induzida faz com que o eixo fácil de magnetização seja paralelo à direção longitudinal da fita ($K_{ind.}$ < 0). A curva cheia da figura II.8 ajusta os dados experimentais para a anisotropia efetiva obtida depois de um tratamento subsequente ao de indução onde, repetindo o tratamento na mesma temperatura original, retira-se a tensão antes de resfriar-se a amostra. Através deste artifício, segundo Nielsen e colaboradores [80], parte da componente anelástica é eliminada. Em algumas temperaturas mais altas ($T_{ann.}$ > 350 °C) o eixo de fácil magnetização chega a mudar da direção paralela para a perpendicular ($K_{ind.}$ > 0) ao eixo longitudinal da fita.

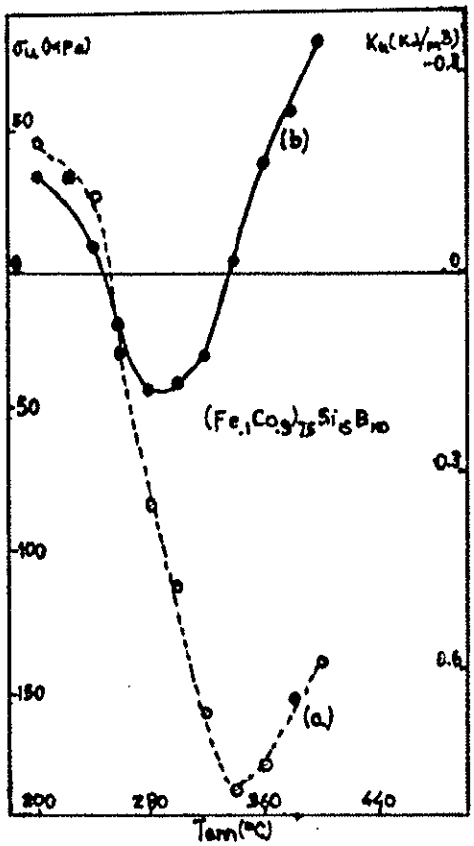


Figura II.8 - Dependência de $K_{ind.}$ com a temperatura de tratamento térmico $T_{ann.}$ para a liga amorfa $Co_{67.5}Fe_{7.5}Si_{15}B_{10}$ (λ_s > 0). As curvas (a) e (b) correspondem, basicamente, a dois diferentes comportamentos, um anelástico e o outro plástico, conforme discutimos no texto. Retirado da referência [80]

II.7.4 - Anisotropias induzidas pela ação de campo magnético e tensão mecânica aplicados simultâneamente.

Tratamentos de indução de anisotropias onde simultâneamente são aplicados tensão mecânica e campo magnético também são feitos. A interpretação dos resultados deste tipo de tratamento envolve maiores dificuldades que cada um deles individualmente (discutindo tanto o ordenamento de pares nos tratamentos com campo

aplicado, quanto o *creep* no tratamento com tensão). Como discutimos na apresentação dos dados da figura II.7, o fato do campo aplicado ser longitudinal ou transversal a fita influencia a amplitude final para $K_{ind.}$ de maneira distinta. Observa-se que a anisotropia induzida por campo e tensão aplicados simultâneamente é usualmente maior (até uma ordem de grandeza) que o resultado obtido de tratamentos separados. O resultado final para $K_{ind.}$ não é uma soma direta da anisotropia induzida em cada um dos tratamentos. Na figura II.9 abaixo apresentamos resultados obtidos para $K_{ind.}$ para várias amostras, em função da temperatura e para diferentes tratamentos.

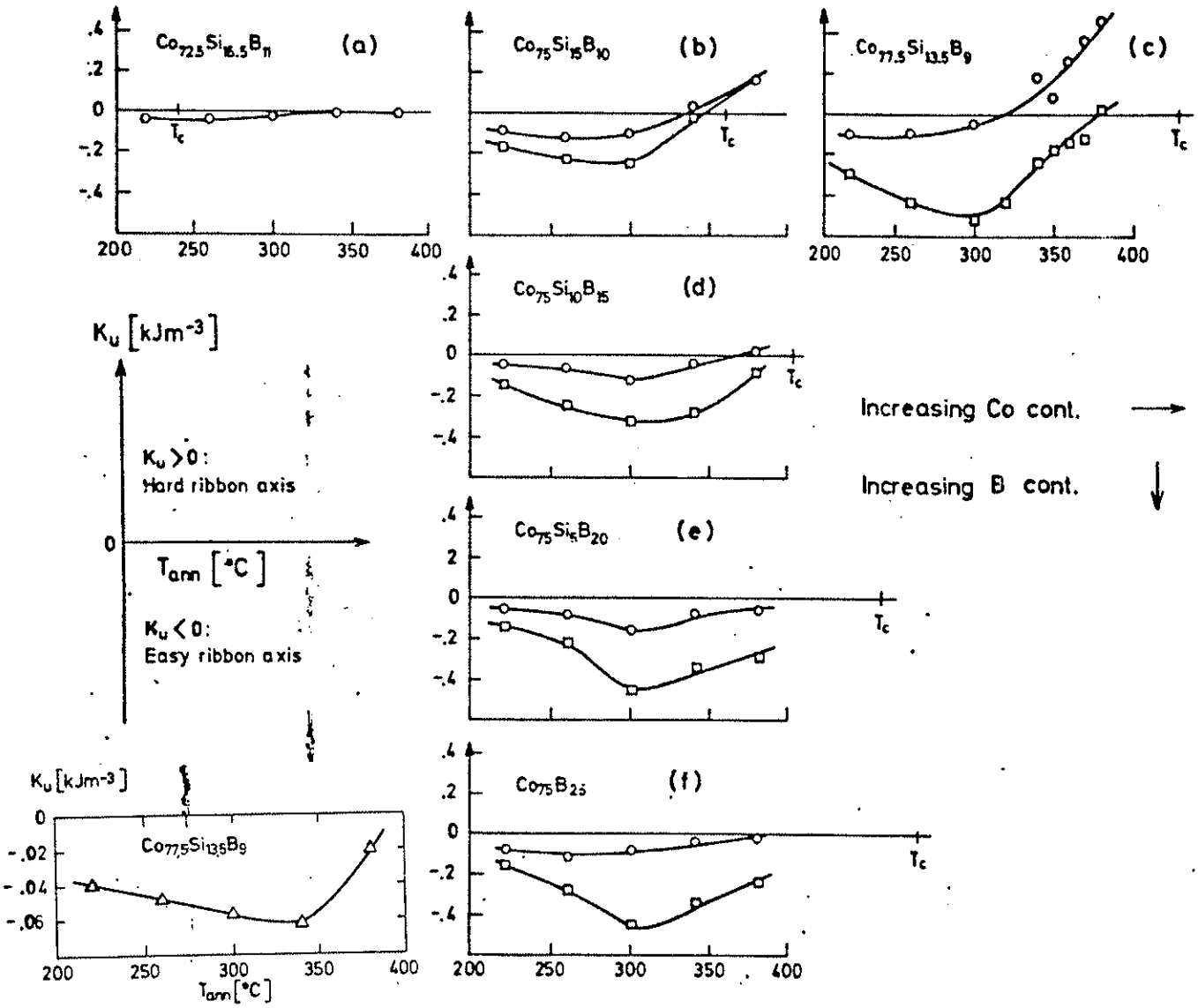


Figura II.9 - Dependência de $K_{ind.}$ com a temperatura de tratamento térmico $T_{ann.}$ para várias ligas amorfas ricas em cobalto. A diferença entre os tratamentos com tensão (o) ou com tensão e campo magnético aplicado (□) é grande em quase todas as composições. No caso do tratamento feito apenas com campo magnético (Δ), o valor para $K_{ind.}$ obtido é cerca de uma ordem de grandeza menor em quase todas as temperaturas. Retirado da referência [81].

II.7.5 - Anisotropias induzidas por "current annealing"

Todos os resultados que apresentamos acima para anisotropias induzidas vêm de tratamentos onde o aquecimento é obtido por um forno resistivo. Assim, a amostra que se estuda é colocada no forno durante um determinado período de tempo. Vázquez e colaboradores [82,83] apresentaram uma série de resultados para $K_{ind.}$ onde o aquecimento da amostra é produzido por um fluxo de corrente que passa por ela. Esta corrente induz um pequeno campo magnético heterogêneo transversal à amostra que é contudo, menor que os campos longitudinal ($H_{\parallel} \simeq 40$ Oe) e transversal ($H_{\perp} \simeq 6$ kOe) aplicados. Este é um método alternativo que tem algumas vantagens em relação ao primeiro, por permitir que o tratamento térmico e as medidas experimentais sejam feitas sem que a amostra mude sua posição. A aplicação simultânea de tensão mecânica durante o tratamento é facilitada neste tipo de tratamento. Discutiremos em detalhes as diferentes montagens experimentais e suas vantagens no capítulo III. Na figura II.10 abaixo apresentamos resultados para $K_{ind.}$ em função da temperatura de tratamento $T_{ann.}$ usando este tipo de tratamento térmico em duas ligas ricas em cobalto que têm λ_s bem próximos a zero. Observa-se que a $K_{ind.}$ obtida por meio destes tratamentos varia bastante dependendo do tipo de campo ou tensão mecânica aplicada.

Assim, as considerações feitas acima sobre os resultados apresentados desde a figura II.5 até figura II.9 podem ser utilizadas para interpretar qualitativamente a figura II.11, levando-se em conta que estamos comparando sempre o comportamento, em cada um dos casos, de amostras de composição diferente. Na figura II.10 observamos que:

a) Vê-se que $K_{ind.}$ depende da direção do campo aplicado. As diferenças observadas contudo, são maiores aqui do que aquelas observadas na figura II.7, provavelmente por tratar-se ali de uma amostra rica em ferro, enquanto que em II.10 as ligas são ricas em cobalto.

b) Da mesma forma que o observado na figura II.9, a anisotropia induzida $K_{ind.}$, por meio de tratamento com tensão mecânica sempre tem menor amplitude que aquela obtida em tratamento com campo magnético e tensão mecânica. Entretanto, $K_{ind.}$ obtida em tratamento com campo magnético (seja ele longitudinal ou transversal) é em algumas temperaturas maior que $K_{ind.}$ obtida por tratamento com campo e tensão. Isto é devido em parte ao fato de que no caso da figura II.9, todas as amostras estudadas têm apenas um tipo de átomo magnético (Co). Conforme vimos na figura II.6, a composição influencia fortemente a amplitude de $K_{ind.}$, sendo que os valores mais baixos são obtidos quando apenas um tipo de átomo magnético é considerado.

c) Na amostra com $\lambda_s < 0$ ($Co_{76}Fe_4Si_{10}B_{10}$) o tratamento térmico com campo e tensão mecânica induz, em todas as temperaturas, anisotropia transversal quando o campo aplicado é transversal e anisotropia longitudinal, no caso do campo ser aplicado na direção longitudinal. Na amostra com $\lambda_s > 0$ ($Co_{66}Fe_9Si_{15}B_{10}$) o comportamento é diferente. No caso do campo ser aplicado transversalmente à amostra, obtemos anisotropia também na direção transversal. Contudo, no caso do campo ser aplicado na direção longitudinal a anisotropia é igualmente induzida na direção transversal, o oposto do comportamento observado na outra amostra.

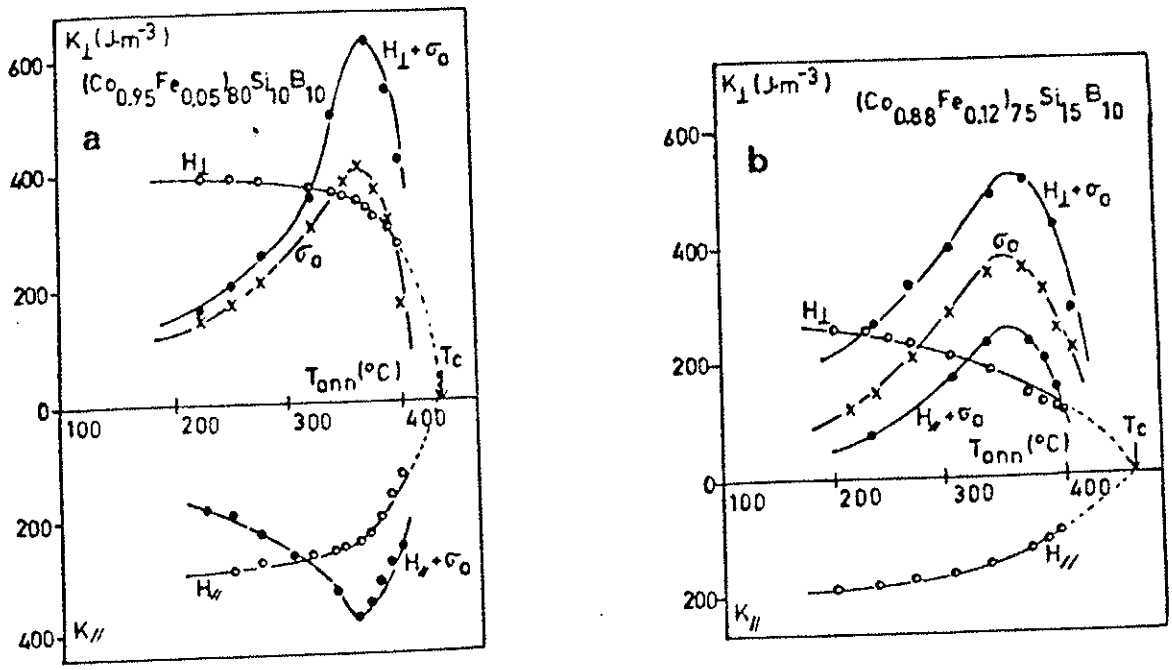


Figura II.10 - Dependência de $K_{ind.}$ com a temperatura de tratamento térmico $T_{ann.}$ para duas ligas amorfas ricas em cobalto ($Co_{76}Fe_4Si_{10}B_{10}$ - $\lambda_s < 0$ e $Co_{66}Fe_9Si_{15}B_{10}$ - $\lambda_s > 0$). As diferenças nas amplitudes de $K_{ind.}$ são discutidas no texto acima. Retirado da referência [84].

II.7.6 - Dependência da anisotropia induzida com o tempo de tratamento

Além das dependências com a temperatura, com campo magnético externo e com tensões mecânicas aplicadas, $K_{ind.}$ também varia com o tempo que a amostra estudada fica sob a ação de cada um destes agentes externos. Esta variação temporal é chamada cinética de indução de anisotropias. Da mesma forma que nos casos anteriormente discutidos, há muita literatura disponível para cinética de indução de anisotropias em materiais amorfos. Novamente, da mesma forma que fizemos até aqui, apresentamos abaixo um resultado ilustrativo desta variação da anisotropia induzida com tempo, efeito de tratamentos isotérmicos.

Na figura II.11 abaixo apresentamos resultados de Kronmüller e colaboradores [85] para $K_{ind.}$ tomados durante tratamentos isotérmicos na liga amorfa $Co_{58}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{16}$. Observa-se que após um longo tempo de tratamento ($\geq 10^5$ minutos) não há, para nenhuma das temperaturas, um valor para $K_{ind.}$ constante, indicando que esta quantidade tenha alcançado a saturação, ou seja, um valor de equilíbrio, onde não há mais indução de anisotropia. Vê-se claramente que os maiores valores alcançados para $K_{ind.}$ variam de uma temperatura para outra, indicando que vários mecanismos competem entre si ao longo do processo de tratamento. Nas temperaturas mais baixas a cinética é ativada termicamente de forma mais lenta, enquanto que em temperaturas mais elevadas a maior atividade cinética é compensada pela queda que ocorre na amplitude da magnetização. Assim, o tempo de tratamento também é um fator importante no estudo de anisotropias induzidas. Quando apresentarmos nossos resultados para cinética de indução de anisotropias discutiremos com mais detalhes estes diferentes aspectos e a dependência de $K_{ind.}$ com a temperatura.

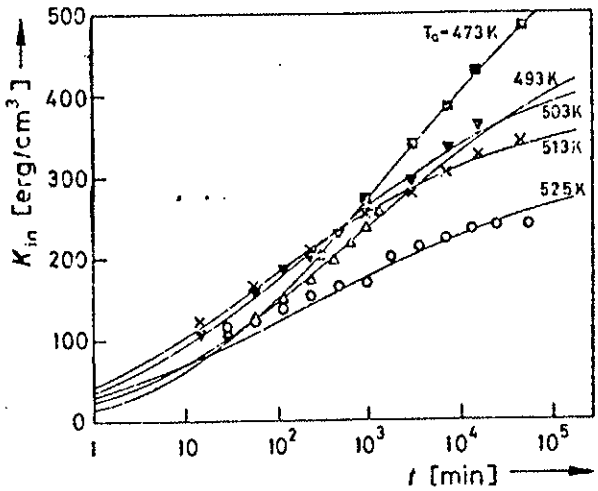


Figura II.11 - Dependência de $K_{ind.}$ com o logarítmo do tempo de tratamento isotérmico na liga amorfa "bruta-de-fusão" de composição $Co_{58}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{16}$. As curvas representam ajustes aos dados experimentais. Curvas deste tipo serão apresentadas no capítulo V. Retirado da referência [85].

II.8 - Revisão de resultados para a magnetostricção de saturação

Da mesma forma que para a anisotropia magnética, existe vasta literatura com respeito a determinação da magnetostricção de saturação λ_s em ligas amorfas ferromagnéticas [2-4,8,9,13]. Em especial, ligas que têm $\lambda_s \simeq 0$ são interessantes do ponto de vista tecnológico, pois possuem alta permeabilidade magnética e baixos valores de perdas magnéticas. Portanto, a determinação de λ_s em

ligas amorfas é importante em sua caracterização magnética. Em Lachowicz e Szymczak [86] pode ser encontrada uma boa descrição das várias técnicas de medida utilizadas na determinação de λ_s de sistemas magnéticos.

Considerando a dependência de λ_s com a composição de cada liga, faz-se a seguinte generalização para amostras ferromagnéticas baseadas em Fe, Ni ou Co [87]:

1. Em ligas ricas em ferro, λ_s é geralmente grande ($20\text{-}30 \times 10^{-6}$) e positiva para ligas onde Fe e Ni são colocados na mesma proporção, $\lambda_s \simeq 10 \times 10^{-6}$.

2. Em ligas ricas em cobalto λ_s é pequeno em módulo ($2\text{-}5 \times 10^{-6}$), tanto podendo ser positiva quanto negativa, dependendo da composição e do processo de fabricação.

3. A adição de Fe, Mn, Mo em ligas ricas em cobalto desloca λ_s para valores positivos enquanto que a adição de Ni o faz para valores negativos.

A dependência de λ_s com a temperatura de medida, λ_s (T) também é largamente discutida na literatura. Segundo O'Handley [68] e também em Nielsen e colaboradores [79-81], λ_s (T) tem duas contribuições, uma devida ao acoplamento de um-íon e outra devido ao acoplamento de dois-íons e estão associadas a magnetização da seguinte forma:

$$\lambda_s\ (T) = \alpha.\left[M_s\ (T)\right]^3 + \beta.\left[M_s\ (T)\right]^2, \qquad (II.13)$$

onde α e β são coeficientes constantes ajustáveis a dados experimentais e $M_s(T)$ dá a dependência com a temperatura da magnetização do material. Em O'Handley [68] é mostrado que o termo $\left[M_s\ (T)\right]^3$ decorre da interação de um-íon e o termo $\left[M_s\ (T)\right]^2$ vem da interação de dois-íons.

A dependência de λ_s com a tensão mecânica σ, λ_s (σ) foi relatada pela primeira vez, de maneira independente, por Siemko e Lachowicz [88], Herzer [89] e Barandiarán e colaboradores [90]. Considera-se que, estando um material saturado magneticamente, o campo de anisotropia magnetoelástica $H_{magn.}$ em função da tensão σ aplicada possa ser escrito como uma expansão em termos de σ na forma (sendo a e b constantes ajustadas aos dados experimentais):

$$H_{magn.}\ (\sigma) = a.\sigma^2 + b.\sigma \qquad (II.14)$$

A magnetostricção λ_s, deduzida a partir de $H_{magn.}$ é obtida por:

$$\lambda_s\ (\sigma) = \left[\mu_0 . Ms/3\right] . dH_{magn.}/d\sigma = \lambda_s(0) + k.\sigma \qquad (II.15)$$

Determinando λ_s em função da tensão aplicada σ podemos usar a equação II.15 para calcular a componente da magnetostricção que independe da tensão, λ_s (0) e a constante k, que dá a taxa desta dependência. A constante k é sempre negativa, $|\ k\ | \simeq 10^{-10}$ MPa^{-1}. No capítulo IV discutiremos nossos resultados para λ_s em várias amostras e, então, voltaremos a discutir esta dependência de λ_s com a tensão aplicada. Também discutiremos como λ_s (0) e k dependem da composição, do campo magnético aplicado durante sua determinação e da temperatura de tratamento térmico.

A magnetostricção λ_s também depende do campo magnético H aplicado, usado na maioria dos métodos de medida utilizados. Na maioria das amostras, $|\lambda_s|$ sempre aumenta com o aumento do campo magnético aplicado. Os mecanismos responsáveis por esta dependência são complexos, como já discutimos na seção II.3, onde vimos como este comportamento pode ser qualitativamente descrito pelo modelo de Fähnle e colaboradores [41].

II.8.1 - Mudanças na magnetostricção com tratamentos térmicos

De acordo con Neél [73], a magnetostricção de saturação λ_s e a anisotropia magnética K têm uma mesma origem, na interação entre os momentos magnéticos atômicos, como discutimos no início deste capítulo. Também Fähnle e Furthmüller [91] discutem as condições em que estas duas grandezas podem ser relacionadas. Em Fujimori [87] argumentos semelhantes, ou seja, que dado que λ_s vem da dependência com tensões da energia de anisotropia $\Phi_{ani.}$, o mecanismo que gera λ_s deve ser o mesmo que provoca o aparecimento de anisotropias locais de um material amorfo. Contrariamente ao observado para anisotropias induzidas $K_{ind.}$, não há, na literatura, muitos resultados experimentais para variações da magnetostricção λ_s, com tratamento térmico, $\Delta\lambda s$ em sistemas amorfos. Hernando e colaboradores [92] apresentam resultados para λ_s em função do tempo de tratamentos isotérmicos em ligas de composição $Co_{58}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{16}$ e discute-se uma possível separação entre as componentes reversível e irreversível do processo de relaxação, ativado térmicamente, da magnetostricção.

II.8.2 - Resultados experimentais para anisotropia induzida e mudanças na magnetostricção obtidos simultâneamente.

Há na literatura, trabalhos onde são estudadas as possíveis correlações existentes entre a anisotropia induzida $K_{ind.}$, e as mudanças na

magnetostricção $\Delta\lambda_s$, observadas durante tratamentos térmicos. Entretanto, nem sempre a determinação destas quantidades é feita simultâneamente, ou seja, usando o mesmo equipamento. Outra dificuldade na identificação de um padrão no comportamento cinético de $K_{ind.}$ e λ_s é comparar resultados obtidos para amostras de composições muito diferentes entre si.

II.8.2.1 - Resultados onde não há correlação entre $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$

1. Warlimont e Hilzinger [93] não encontraram correlação entre $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$ durante tratamento térmico com campo magnético transversal ($H_\perp \simeq 125$ Oe) em amostras ricas em cobalto e com pequenas quantidades de molibdênio.

2. González e Blanco [94] também não observaram dependência entre $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$ em amostras de $Co_{45}Ni_{15}Si_{15}B_{10}$ durante tratamentos isotérmicos em um forno e tensão mecânica aplicada, simultâneamente.

3. Thomas e colaboradores [95] fizeram tratamentos isotérmicos na presença de campo transversal ($H_\perp \simeq 250$ Oe) em amostras de composição $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, também não encontrando correlação entre $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$.

II.8.2.2 - Resultados onde há correlação entre $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$

1. Em Vázquez e colaboradores [82] tratamentos térmicos usando a técnica de "current annealing" foram feitos em amostras de ligas amorfas de composição $Co_{71.25}Fe_{3.75}Si_{15}B_{10}$ ($\lambda_s < 0$) e $Co_{69}Fe_6Si_{15}B_{10}$ ($\lambda_s > 0$). Observa-se que $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$ obtidos nestas ligas através destes tratamentos seguem aproximadamente o mesmo comportamento cinético.

2. Em Hernando e colaboradores [96] são apresentados tratamentos térmicos na presença de um campo transversal ($H_\perp \simeq 3$ kOe) em amostras da liga $Co_{71.25}Fe_{3.75}Si_{15}B_{10}$. Os tratamentos isotérmicos foram feitos em um forno onde a atmosfera é controlada.

3. González e Kulakowski [97] apresentam resultados na liga $Co_{75-x}Ni_xSi_{15}B_{10}$ ($0 < x < 2.25$) para $\Delta\lambda_s$ e $K_{ind.}$ obtidos através de tratamento isotérmicos onde simultâneamente são aplicadas, tensão mecânica e um campo magnético transversal produzido pela passagem de corrente na amostra (*current annealing*). Observa-se também neste caso, semelhanças no comportamento cinético de $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$.

Deste conjunto de resultados acima vê-se que nem sempre são observadas correlações entre $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$ em ligas amorfas ferromagnéticas. Há dispersão nos resultados acima apresentados, aparentemente decorrentes do fato de tratarem-se de

resultados obtidos por técnicas de tratamento térmico e em amostras de composição diferentes entre si.

II.9 - Conclusões do capítulo

Pareceu-nos interessante discutir com mais detalhes os mecanismos de correlação entre $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$. No capítulo V deste trabalho apresentamos resultados para a cinética de indução de anisotropia e mudanças na magnetostricção em amostras de uma mesma liga, submetidas a diferentes tipos de tratamentos térmicos. Desta forma, as diferenças entre os comportamentos associados a cada tipo de tratamento térmico poderiam ser melhor avaliadas. Fabricamos uma liga de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ usando a técnica de *melt-spinning*. Quatro tipos de tratamentos térmicos e suas influências sob $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$ serão discutidos neste trabalho:

1. Tratamento isotérmico em forno de atmosfera controlada, sob a ação de um campo magnético externo ($H_\perp \approx 5$ kOe), em amostras brutas-de-fusão (*as-cast*) e pré-tratadas térmicamente para alívio de tensões internas (à T = 400 ^oC por 30 minutos).
2. Tratamento através da passagem de corrente pela amostra (*current annealing*), em amostras brutas-de-fusão e pré-tratadas.
3. Tratamento térmico por *current annealing* e tensão mecânica aplicada, simultâneamente.
4. Tratamento isotérmico em forno de atmosfera controlada. Trabalho realizado por Santos [39].

Além dos resultados para $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$ em função do tempo de tratamento térmico, são apresentados resultados para remanência reduzida m_R. Através de m_R podemos estimar como é a distribuição dos domínios magnéticos em cada tratamento da amostra estudada.

Nossos resultados serão interpretados usando o modelo micromagnético desenvolvido por Kronmüller [27] que se baseia numa distribuição de sistemas de dois níveis. No capítulo V discutimos também como o modelo de Fähnle pode ser utilizado para interpretar os valores para $\Delta\lambda_s$ obtidos por meio dos diferentes tratamentos térmicos. Estes mesmos resultados experimentais ($K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$) serão comparados com aqueles citados acima e discutidos nas referências [39,92-98].

***

III - Técnicas experimentais

III.1 - "Melt-spinning"

Conforme já foi dito na introdução, as ligas ferromagnéticas amorfas com que trabalhamos foram produzidas no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do IFUSP, usando a técnica de resfriamento rápido conhecida como *melt-spinning* [10]. Nesta técnica obtemos amostras, na fase amorfa, em forma de fitas delgadas de comprimento variável. Na produção das ligas contamos com a colaboração da Engª. Drª. Maria Virgínia Altoé. Todas as ligas estudadas foram inicialmente fundidas em um forno de arco voltaico, a partir de materiais de alta pureza. Detalhes de como é feito o controle da composição nominal final de cada liga podem ser encontrados nas referências [11,13,39,98]. Neste presente trabalho manipulamos um conjunto grande de amostras, em sua maioria com composição química nominal, dimensões físicas e data de fabricação diferentes entre si. As propriedades magnéticas e mecânicas determinadas para cada uma delas variam bastante. Na tabela III.1 abaixo apresentamos as principais propriedades determinadas para cada uma das amostras estudadas. Ao longo deste capítulo discutiremos de forma breve as várias técnicas utilizadas na obtenção de cada um dos valores ali apresentados.

As ligas apresentadas na tabela III.1 estão separadas em séries. As séries A, B e C, respectivamente, foram produzidas em torno das composições usualmente aceitas para as ligas comerciais VITROVAC 6025 ($Co_{67}Fe_4Mo_1Si_{12}B_{16}$), VITROVAC 6030 ($Co_{71}Fe_1Mo_1Mn_4Si_{14}B_9$) e VITROVAC 6150 ($Co_{71}Mn_6Si_{14}B_9$) produzidas pela Vacuumschmelze GMBH [99]. Algumas das amostras destas três séries, por terem λ_s bastante pequena, foram usadas no estudo da dependência de λ_s com tensões mecânicas aplicadas $d\lambda_s/d\sigma$, assunto discutido no capítulo IV. O estudo da cinética de indução de anisotropias por meio de tratamentos térmicos, conforme discutiremos no capítulo V, é feito em amostras da liga de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$.

	Composição	A $\times10^{+8}$ m^2	M_s (emu/g)	B_s (T)	T_c (^oC)	λ_s $\times10^{+6}$	Y (kN/mm^2)	T_x ‡ (^oC)
A	$Co_{67.5}Fe_4Mo_{0.5}Si_{12}B_{16}$	2.13	66.1	0.63	261	-0.02		552
	$Co_{67}Fe_4Mo_1Si_{12}B_{16}$	2.14	55.7	0.53	232	+0.04	112	556
	$Co_{66.5}Fe_4Mo_{1.5}Si_{12}B_{16}$	3.31	51.2	0.49	222	+0.09	133	560
	$Co_{66}Fe_4Mo_2Si_{12}B_{16}$	2.36	47.5	0.45	155	+0.15		562
B	$Co_{74}Fe_1Mo_1Mn_1Si_{14}B_9$	3.15	77.0	0.73	370	-1.78		490/527/584
	$Co_{72}Fe_1Mo_1Mn_3Si_{14}B_9$	2.88	77.6	0.74	335	-1.57		510/543
	$Co_{71}Fe_1Mo_1Mn_4Si_{14}B_9$	3.45	75.8	0.72	314	-0.25	95	512/550
	$Co_{70}Fe_1Mo_1Mn_5Si_{14}B_9$	3.55	78.1	0.75	286	+0.18	89	510/554
	$Co_{69}Fe_1Mo_1Mn_6Si_{14}B_9$	3.38	73.9	0.71	275	+0.55		524
	$Co_{68}Fe_1Mo_1Mn_7Si_{14}B_9$	3.28	68.9	0.66	251	+0.69		539
C	$Co_{77}Si_{14}B_9$ (†)	1.15	88.8	0.85	432	-4.60		471/561
	$Co_{75}Mn_2Si_{14}B_9$ (†)	1.00	89.0	0.85	402	-2.60		469/580
	$Co_{73}Mn_4Si_{14}B_9$ (†)	0.95	86.1	0.82	362	-1.07		502/554
	$Co_{72}Mn_5Si_{14}B_9$	2.97	89.6	0.86	346	-0.60		
	$Co_{71}Mn_6Si_{14}B_9$ (†)	1.16	88.9	0.85	339	-0.19	117	488/551
	$Co_{70}Mn_7Si_{14}B_9$	4.97	80.0	0.76	298	+0.18		
	$Co_{69}Mn_8Si_{14}B_9$ (†)	1.26	82.5	0.79	265	+0.57	126	536
	$Co_{68}Mn_9Si_{14}B_9$	3.83	79.6	0.76	254	+0.66		
D	$Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$	2.33	82.7	0.78	378	-0.12		502/540
	$Co_{73}Fe_2Si_{15}B_{10}$	0.80	81.0	0.77	357	-1.90	119	

†) Amostras caracterizadas (M_s, T_c, λ_s e T_x da série **B**) por M.L. Sartorelli [98].

‡) Valores de temperatura de cristalização T_x determinados por A.D. Santos [39].

Tabela III.1 - Sumário das propriedades magnéticas e mecânicas determinadas para as amostras brutas de fusão estudadas neste trabalho. Os valores adotados para a seção reta A ($\times10^{-8}$ m^2), para o módulo de Young Y e para a magnetostricção λ_s foram obtidos da média entre várias medidas. Os valores para a magnetização de saturação M_s e a temperatura de Curie T_c correspondem a uma única medida. Os valores para B_s são obtidos considerando-se a densidade volumétrica de 7.6 g/cm^3 em todos os casos. Os valores para a temperatura de cristalização T_x foram obtidos por meio de análise térmica diferencial (DTA), no equipamento 404S da Netzsch, com taxas de aquecimento de 10 K/minuto. Estes resultados foram compilados das referências [39] e [98]. A forma de obtenção de cada um dos valores é discutida ao longo do texto.

III.2 - Difração de raios-X

Depois de obtidas as fitas amorfas de cada uma das composições, usamos como primeiro critério de qualidade seu acabamento superficial, ou seja, a ausência de poros e rebarbas e homogeneidade dimensional. Para verificar o estado amorfo analisamos o espectro de difração de raios-X de cerca de metade delas, escolhidas por amostragem, seguindo um procedimento sistemático. Os espectros foram preparados usando um difratômetro RIGAKU (Radiação K_α do Cu) da divisão de Geologia do IPT pelo Sr. Paulo Mori. Espectros de difração de raios-X de sistemas amorfos não apresentam os picos de difração de Bragg bem definidos, típicos dos sistemas cristalinos. Usualmente, no caso amorfo, os espectros de difração têm a forma aproximada de uma curva gaussiana bastante alargada, com largura a meia altura de aproximadamente 5^0. Encontramos espectros deste tipo em todas as amostras escolhidas. Uma forma auxiliar de controlar a qualidade das amostras produzidas foi verificar a resistência destas à uma dobra de 180^0, pois tal ductilidade normalmente é característica de sistemas amorfos ou vítreos.

III.3 - Magnetômetro de amostra vibrante - MAV

A curva de magnetização DC das amostras produzidas foi obtida através de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) PAR 155 acoplado a um eletroíma VARIAN que atinge campos magnéticos de até 18 kOe (≈ 1400 kA/m). Para a medida de T_c, um forno resistivo que alcança temperaturas de até 700°C foi acoplado a este sistema [11]. É utilizada a técnica de efeito "kink" nesta determinação. Um microcomputador padrão PC faz a aquisição dos dados analógicos para campo aplicado, magnetização e temperatura através de uma placa padrão GPIB-488. Sendo assim digitalizados, estes dados são tratados usando a planilha eletrônica SYMPHONY/LOTUS MEASURE. Na configuração de medida que utilizamos, o valor de fundo de escala para a magnetização M_s é de 1×10^{-2} emu, enquanto que a determinação da temperatura de Curie T_c tem precisão de ± 2 ^{0}C. A magnetização de saturação M_s e a temperatura de Curie T_c das amostras produzidas estão colocadas na tabela III.1 Detalhes sobre a forma pela qual M_s e T_c são obtidos através deste equipamento podem ser encontrados nas referências [11,13,39,98].

III.4 - Traçador de curvas de histerese - TCH

A curva de histerese AC das amostras fabricadas foi obtida em um traçador de curvas de histerese (TCH) [10]. Através deste equipamento podemos obter as propriedades magnéticas importantes na caracterização das ligas estudadas

como a anisotropia efetiva $K_{eff.}$, o campo coercivo H_c, a susceptibilidade inicial χ_i e máxima $\chi_{máx.}$, o trabalho de magnetização (perdas) W, a indução de saturação B_s, a indução remanente B_r e a remanência reduzida m_R (B_s/B_r). Uma primeira versão deste equipamento foi construída em meados de 1985 pelo Prof. Antonio D. dos Santos [11]. Posteriormente, o Engº. Marcelo S. Lancarotte, técnico do laboratório de materiais magnéticos do IFUSP, construiu outras versões mais sofisticadas. O equipamento tornou-se assim bastante confiável e também relativamente versátil, pois podemos gerar campos magnéticos em uma faixa larga em amplitude (entre 0 e 10 kA/m dependendo do solenóide primário que seja instalado) e frequência (entre 10^{-2} e 10^3 Hz), além de compensar convenientemente o campo da terra. Um sistema de retenção e amostragem de dados faz parte deste sistema e possibilita o interfaceamento entre o TCH e um microcomputador padrão PC onde, usando um programa desenvolvido pelo Prof. Antonio D. dos Santos, podemos manipular com bastante facilidade os dados tomados para a indução B e o campo aplicado H a cada ciclo de histerese.

Usando o TCH obtemos duas curvas. A primeira é a curva de histerese propriamente dita, de onde valores para o campo coercivo H_c, a indução de saturação B_s, a indução remanente B_r e a remanência reduzida m_R (B_s/B_r) são calculados. A segunda é a curva de magnetização virgem, obtida pela envoltória dos valores de indução B em função do campo magnético aplicado H, desde zero até a saturação da magnetização. Desta curva obtemos a energia de anisotropia efetiva $K_{eff.}$, que é dada pelo trabalho utilizado para magnetizar uma amostra até a saturação. Uma descrição com detalhes do mecanismo de funcionamento do TCH, seu diagrama de blocos elétrico e lógico, a forma de interfaceamento com o microcomputador e também sobre o programa de tratamento de dados utilizado é apresentada na referência [39]. Os valores para remanência reduzida m_R e anisotropia efetiva $K_{eff.}$ obtidos para amostras da liga $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ serão apresentados no capítulo V deste trabalho.

III.5 - Magnetostricção de saturação - SAMR

As medidas de magnetostrição de saturação λ_s foram feitas em um equipamento onde usa-se a técnica de rotação da magnetização por pequenos ângulos (SAMR) [12]. Este equipamento foi construído em meados de 1986 como parte de minha dissertação de mestrado [13]. A técnica de medida de λ_s por SAMR tem grande sensibilidade e é bem adaptada para medidas em fitas delgadas, além de poder ser utilizada em amostras com λ_s positivo ou negativo. Uma descrição detalhada da

montagem, calibração e funcionamento deste equipamento pode ser encontrada na referência [13].

O equipamento consiste no seguinte: A amostra que se pretende estudar é colocada no interior de um sistema de duas bobinas de excitação ortogonais e uma bobina sensora como o mostrado no diagrama da figura III.1 abaixo. A amostra é presa rigidamente por uma das extremidades enquanto que pela outra pode-se tracioná-la. Em uma bobina é gerado um campo DC $H_{\parallel}$ longitudinal à fita, grande o suficiente para saturar a amostra (entre 0 e 500 Oe). Em outra bobina, transversal à primeira, é gerado um campo AC $H_{\perp}$, de pequena intensidade, no plano da fita. Nesta configuração, a magnetização da amostra M_s é rodada por um pequeno ângulo θ em relação ao eixo longitudinal da fita. Através da bobina sensora (*pick-up*), captamos o sinal que é induzido pela magnetização da amostra. A fita é presa de forma que podemos tracioná-la por meio de massas calibradas.

Para determinar λ_s primeiro fixamos os campos aplicados $H_{\parallel}$ e $H_{\perp}$ e deixamos a amostra distendida, em equilíbrio com a haste de tracionamento do equipamento. Mede-se então qual a variação de campo longitudinal $H_{\parallel}$ ($\Delta H_{\parallel}$) necessária para compensar uma variação na amplitude do sinal coletado pelo *pick-up* que é causada pela aplicação de uma tensão mecânica σ na amostra. Repetindo este procedimento para várias tensões (usualmente entre 0 e 1000 MPa) obtemos um conjunto de valores para $\Delta H_{\parallel}(\sigma)$. Esta variação $\Delta H_{\parallel}$ (um incremento no caso de amostras com $\lambda_s < 0$ ou um decremento no caso de amostras com $\lambda_s > 0$) corresponde exatamente à componente magnetoelástica da anisotropia do sistema, que é proporcional à magnetostricção λ_s. Portanto, a magnetostricção é determinada por uma expressão do tipo:

$$\lambda_s = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta H_{\parallel}(\sigma)}{\sigma} \cdot M_s \qquad \text{(III.1)}$$

Em relação à montagem original deste equipamento de medida, fizemos algumas implementações, procurando alcançar maior precisão nos resultados. As principais modificações foram:

1. Rebobinamos de forma mais compacta a bobina que gera o campo transversal $H_{\perp}$. Com isto conseguimos um campo transversal de maior amplitude (0 a 10 Oe) e também mais homogêneo, de forma que em toda a região onde foi montado o *pick-up* (≈40 mm) não houvesse flutuações no campo maiores que 0.5%.

2. Refizemos um *pick-up* com mais espiras (12.100 espiras). Em relação à bobina anterior, para os mesmos níveis de sinal induzido pela magnetização, aumentamos a sensibilidade em 40%. Melhoramos também seu posicionamento, garantindo que sua parte central coincidisse com o centro do conjunto formado pela amostra e as bobinas de excitação.

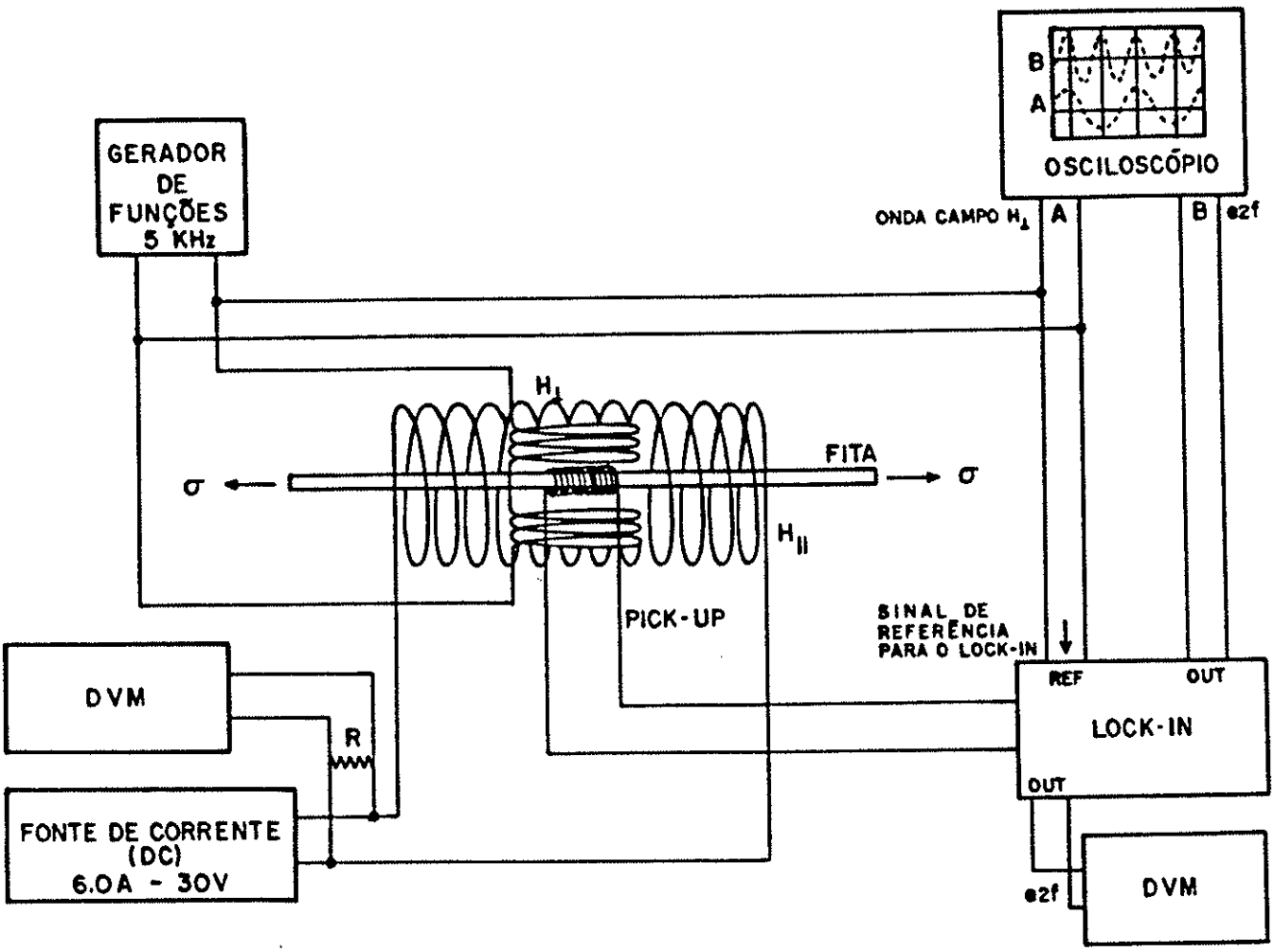


Figura III.1 - Diagrama de funcionamento do equipamento de medida da magnetostricção de saturação λ_s usando a técnica de rotação da magnetização por pequenos ângulos (SAMR). Extraído da referência [13].

3. Trocamos os prendedores da fita para evitar escorregamento em altas tensões e também para que ela não ficasse, durante o processo de medida, desalinhada do campo transversal. Foi instalado também um conjunto de guias de *teflon* junto ao prendedor móvel para ajudar no alinhamento. Desta forma fazemos com que durante a medida o eixo de magnetização da amostra ficasse sempre em seu plano.

4. Além dos prendedores trocamos o resto do conjunto de tracionamento (haste, roldanas, suporte das massas calibradas) para evitar a dificuldade que existia anteriormente de garantir um estado inicial para a medida onde a amostra estivesse estendida (reta) sem estar tracionada. O atrito nestas partes móveis do sistema também foi diminuído.

5. Passamos a utilizar como fonte do campo $H_{\perp}$ um gerador de funções mais estável (Sintetizador/Gerador de funções HP 3325B). Com ele diminuimos bastante o ruído que produzíamos usando outras fontes, de maneira que a medida do sinal de amplitude da magnetização coletado pelo *pick-up* ficasse bem mais precisa.

Neste processo de implementação de modificações no sistema contamos com a colaboração e também sujestões do Prof. Dr. H. Lachowicz, da Academia de Ciências da Polônia e do Prof. Dr. M. Vázquez, do Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Madrid, Espanha, em diferentes períodos visitando nosso laboratório. Conseguimos fazer com que nossa montagem experimental possibilitasse medidas com relativa facilidade de valores para λ_s tão pequenos quanto 2×10^{-8}. Por meio destas modificações, foi possível também estudar a dependência de λ_s com a tensão mecânica aplicada $d\lambda_s/d\sigma$, efeito muito pequeno ($\simeq 10^{-10}$ MPa^{-1}), somente observado em amostras com magnetostricção também pequena ($\simeq1\times10^{-7}$) e/ou para medidas feitas com altas tensões aplicadas ($\sigma \geq 1000$ MPa). No capítulo IV discutiremos com detalhes resultados obtidos para λ_s e $d\lambda_s/d\sigma$. Na tabela III.1 colocamos valores (média entre medidas feitas em várias amostras de uma mesma composição) de λ_s obtidos para as amostras estudadas.

III.6 - Deformações e Módulo de Young

Já foi dito na introdução que o comportamento de materiais amorfos quando submetidos a tensões mecânicas é importante. No próprio método de medida da magnetostricção (que usa a dependência de uma propriedade magnética, o campo de anisotropia, com a tensão) e em alguns processos de indução de anisotropias magnéticas, tensões mecânicas são usadas. Devido a isto, é importante verificar-se como uma propriedade de caráter puramente mecânico, como a deformação, se relaciona a uma propriedade magnetoelástica, como a magnetostricção. Um material sob a ação de forças se deforma, o que correponde a ter suas dimensões físicas modificadas. Usando a teoria de elasticidade, a descrição matemática de como ocorre a deformação de um corpo é obtida. Como as orientações relativas entre a tensão e os eixos de simetria do material são importantes, tanto a tensão mecânica aplicada, quanto a subseqüente deformação que o corpo sofre são usualmente escritos em forma tensorial. Faremos abaixo, uma explanação sucinta e qualitativa sobre alguns tópicos relacionados ao processo de deformação de materiais.

III.6.1 - Deformações

Um material submetido a tensões mecânicas externas deforma-se e, quando estas tensões são suficientemente altas, eventualmente chega a sofrer fratura. Existem diferentes graus de deformação e estes dependem da estrutura de cada material. Este fenômeno é muito importante na caracterização do comportamento mecânico de qualquer material. A forma usual de descrever esta propriedade utiliza as curvas de tensão-deformação (*stress-strain*), ou seja, da medida da variação relativa das dimensões de um corpo quando sofre a ação de uma força. As deformações podem ser classificadas de várias formas:

Uma deformação é chamada elástica quando o material, sujeito a uma tensão pequena, deforma-se linear e independentemente do tempo. Retirada a tensão o material retorna imediatamente a suas dimensões iniciais. Por definição qualquer deformação que não seja elástica é dita inelástica. Em outras palavras, uma deformação é inelástica quando, retirada a tensão que a provocou, o material não retorna as suas dimensões originais. Em baixas temperaturas (aproximadamente até metade da sua temperatura de fusão) e no caso em que após o material não estar mais sujeito a tensão mecânica, observar-se ainda deformação independente do tempo, chamamos deformação plástica. Deformação viscosa é observada em altas temperaturas, quando um material, mesmo sob a ação de uma tensão mecânica constante, continua a deformar-se com o tempo. Deformação anelástica é um tipo particular de deformação viscosa. Neste caso, a deformação dependente do tempo que o material adquiriu quando sujeito a tensão pode ser completamente eliminada após a retirada da tensão. A referência [3] no caso de materiais amorfos e a referência [100] para materiais cristalinos podem ser muito úteis para entender em detalhes a compilação sobre deformações feita acima.

III.6.2 - Módulo de Young

Um material pode ser definido como isotrópico do ponto de vista da elasticidade quando seu comportamento elástico independe da orientação. Um conjunto de cristais anisotrópicos distribuídos aleatoriamente, como aquele discutido no capítulo II, pode ser considerado isotrópico. Se um material é isotrópico, as constantes que caracterizam seu comportamento elástico são o módulo de Young (ou de elasticidade) Y, a razão de Poisson ν e o módulo de cisalhamento G. Estas quantidades são mutuamente dependentes. Portanto, a relação entre o tensor de tensão e o tensor de deformação, mesmo no caso de sistemas isotrópicos é ainda complexa.

O caso mais simples de ser tratado matematicamente é o de deformação uniaxial homogênea, ou seja, aquela em que o tensor de deformação é mantido constante em relação ao volume do sistema. Neste caso, se uma tensão σ_z é aplicada na direção z, relativa ao material estudado, a deformação ε_z nesta mesma direção z é dada por:

$$\varepsilon_z = \frac{\sigma_z}{Y} \qquad \text{(III.2)}$$

Valores obtidos para o módulo de elasticidade Y em ligas amorfas de composição $Co_{80}P_{20}$ e $Ni_{76}P_{24}$ são, respectivamente, 32% e 23% menores que ligas cristalinas de mesma composição [3]. Chamamos de efeito ΔE a dependência do módulo de Young com o estado de magnetização do material, ou seja, a diferença entre o módulo de Young de um material quando desmagnetizado e na saturação. No caso de fitas amorfas de composição $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ esta diferença é de 20% [3]. A origem microscópica deste efeito é a deformação magnetostrictiva gerada pelo movimento das paredes de domínio induzido pela tensão aplicada.

III.6.3 - Medidas do módulo de Young

Para as medidas do módulo de Young Y usamos uma máquina INSTRON 1125, do departamento de metalurgia nuclear do Instituto de Pesquisas em Energia Nuclear (IPEN/CNEN) de São Paulo. As medidas foram feitas com a assistência do Dr. Arnaldo Paes de Andrade, pesquisador do IPEN.

Esta forma de determinação de Y é relativamente precisa, conforme discutiremos abaixo. Entretanto não foi possível adaptarmos o equipamento para fazer medidas em função da magnetização das amostras, maneira pela qual poderíamos determinar o efeito ΔE. Nossa idéia original nesta parte do trabalho era a de estudar as correlações entre esta propriedade magnetoelástica (o efeito ΔE) e aquela outra, discutida na seção III.5 deste capítulo, ou seja, a dependência da magnetostrição λ_s com tensões mecânicas aplicadas $d\lambda_s/d\sigma$. De qualquer forma, no capítulo IV apresentamos os valores obtidos para o módulo de Young Y e para $d\lambda_s/d\sigma$, discutindo os resultados.

Para determinar o módulo de Young usamos uma máquina INSTRON e consideramos o caso em que a deformação viscosa, conforme o discutido na seção III.6.1, é desprezível. Nesta técnica, uma tensão progressivamente crescente é aplicada na amostra que se pretende estudar, enquanto mede-se a deformação correspondente que o material sofre. O módulo de Young uniaxial é dado pela razão entre a tensão aplicada e a deformação, conforme a equação III.2. Por tratarem-se

as fitas amorfas de materiais com geometria bastante particular, levamos em consideração, na montagem experimental, da norma padronizada para testes de tensão em chapas delgadas da American Society for Testing and Materials (ASTM, E345-81) [101]. A norma da ASTM para medidas do módulo de Young em metais (ASTM, E111-82) [101] também foi consultada.

A tensão aplicada é calculada pela razão entre a força exercida pela máquina sobre a amostra e a seção reta da mesma. A força é medida por uma célula de carga (um transdutor de 50 kgf). A seção reta é determinada de forma indireta. Medimos a largura e o comprimento das amostras com precisão de 1×10^{-1} mm, usando um paquímetro. Usando uma balança de precisão obtemos a massa das amostras (erro ±0.0005 g). A densidade linear d_l, de cada uma das amostras é dada pela razão entre sua massa e seu comprimento. A densidade volumétrica d_v, de todas as amostras estudadas é considerada constante e igual a 7.6 g/cm^3, que é o valor de catálogo para as ligas comerciais VITROVAC 6025 e VITROVAC 6030 da Vacuumschmelze GMBH [99]. Da razão entre a densidade volumétrica d_v e a densidade linear d_l, obtemos a seção reta de cada uma das amostras. Já a deformação que a fita sofre é dada diretamente pelo equipamento, pela leitura da variação do comprimento da amostra, considerando-se que não há escorregamento nos prendedores. Como a deformação das fitas é relativamente grande ($\simeq$ 3%), corrigimos os valores da seção reta e do comprimento das fitas, levando-se em conta sua modificação durante o ensaio. Finalmente, o módulo de Young para cada uma das amostras é obtido a partir da tensão e da deformação usando a equação (III.2). Os valores médios para algumas das amostras estudadas estão colocados na tabela III.1 acima. No capítulo IV discutiremos a questão da reprodutibilidade na determinação de Y e outros detalhes experimentais associados ao processo de medida.

III.7 - Forno para pré-tratamento térmico de amostras

Sabe-se que as amostras amorfas produzidas por resfriamento rápido apresentam tensões internas, já que durante o processo de solidificação regiões tornam-se mais ou menos densas quanto ao número de átomos. Como já dicutimos anteriormente, muitas propriedades magnéticas e mecânicas dependem fortemente de quão grande são estas tensões internas.

Para relaxar estas tensões internas das ligas amorfas que estudamos, usualmente faz-se com que elas sejam submetidas a temperaturas entre a temperatura de Curie T_c e a temperatura de cristalização T_x, durante um intervalo de tempo Δt. No caso de todas as amostras com que trabalhamos, este tratamento de relaxação, ou pré-tratamento térmico, foi feito à 400 ^oC por 30 minutos. O resfriamento das amostras é feito rapidamente.

Construímos um sistema para tratamentos térmicos deste tipo utilizando um forno tubular Lindberg, modelo 55322-3. Um esquema deste forno pode ser visto na figura III.2 abaixo. Dentro do forno um tubo de quartzo (ø 56 mm x 1 m) foi colocado. O tubo de quartzo é preso por suportes que também sustentam duas juntas que prendem o tubo por meio de anéis do tipo O'ring. Duas flanges vedam o sistema nas laterais e possibilitam que as amostras sejam admitidas à região central homogênea do forno (≃ 150 mm). Usando uma bomba mecânica e um cilindro de argônio fazemos repetidas trocas gasosas, com o intuito de garantir uma atmosfera inerte para o tratamento térmico. O aquecimento e estabilização da temperatura no forno é feito por um controlador microprocessado (PID). Fornos deste tipo têm estabilidade térmica garantida por longos períodos. Verificamos, por meio de um "Gaussmeter" (Dowty RFL-912), que nossa montagem experimental não gerava campos magnéticos espúrios durante o tratamento térmico.

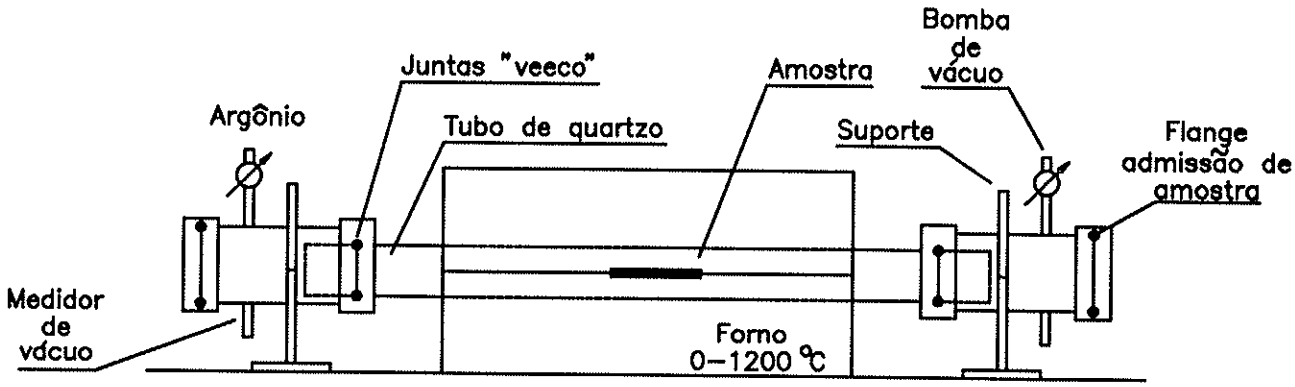


Figura III.2 - Esboço do forno utilizado para fazer pré-tratamentos térmicos em fitas amorfas.

III.8 - Forno para tratamentos térmicos com campo magnético transversal

Tratamentos térmicos com campo magnético transversal à amostra foram feitos usando um forno construído por Santos [39]. O forno, construído no laboratório de materiais magnéticos do IFUSP consiste em duas câmaras de aço inoxidável concêntricas e vedadas. Uma terceira câmara, chamada de pré-câmara, é utilizada para acomodar a amostra antes do tratamento. O elemento resistivo (enrolamento de fios de Níquel-Cromo #32AWG) foi montado de tal forma a que o campo magnético na região da amostra fosse nulo. O aquecimento e controle da temperatura do forno é feito por meio de uma fonte Tectrol TCA (50 Volts/10 Ámperes DC) acoplada a um controlador digital de temperatura da ECI (modelo CID com termopar de

Chromel-Constantã). A região útil do forno (onde a variação relativa da temperatura $\Delta T/T$ fica entre 3% e 10%) é de 80 mm. Para garantir uma atmosfera inerte (Argônio) durante o tratamento térmico, este forno conta com um sistema de vácuo e trocas gasosas. As amostras são colocadas de forma a ficarem no centro da zona quente do forno. Usa-se um termopar de Chromel-Constantã para medir a temperatura no centro desta zona quente. Este forno foi colocado entre as peças polares de um eletroímã que alcança campos magnéticos de até 6 KOe. As amostras são presas por meio de uma haste e uma canaleta, fazendo com que o plano da fita fique alinhado na direção do campo magnético produzido pelo eletroímã.

O procedimento utilizado para o tratamento térmico é simples. As amostras são presas na haste e este sistema colocado na pré-câmara. A amostra é presa apenas por uma de suas extremidades, de forma a evitar que seja tensionada durante o tratamento. Tanto as câmaras externa e interna quanto a pré-câmara do forno são limpas por meio da ação alternada de bombeamento por uma bomba de vácuo e injeção de Argônio. Fechada a câmara externa um bom isolamento térmico do sistema é alcançado. Neste processo o forno é progressivamente aquecido até uma temperatura próxima a aquela escolhida para o tratamento. Depois disto a amostra é colocada na câmara interna de forma a ficar centrada em relação à zona quente do forno e também a ter seu plano alinhado na direção do campo aplicado. O tempo de estabilização da temperatura de tratamento do forno não é superior a 5 minutos. Passado o tempo escolhido para o tratamento térmico a amostra é retirada rápidamente da câmara interna para a pré-câmara. A amostra assim tratada termicamente pode então ter suas propriedades magnéticas determinadas novamente. Este processo de caracterização magnética e tratamento térmico pode ser repetido muitas vezes em uma mesma amostra e em uma mesma temperatura (tratamento térmico isotérmico) para estudarmos a cinética de alguma propriedade das ligas. Tratamentos térmicos em diferentes amostras, durante um mesmo intervalo de tempo, a diferentes temperaturas (tratamento térmico isócrono), podem ser feitos para, por exemplo, determinarmos em qual temperatura uma mudança da propriedade estudada é maior. No capítulo V discutimos como tratamentos deste tipo modificam a anisotropia efetiva $K_{eff.}$ e a magnetostricção λ_s.

III.9 - Sistema para tratamentos térmicos por corrente na amostra e determinação simultânea de λ_s e $K_{eff.}$

Vimos na seção anterior que usando um forno para aquecer as amostras e um eletroímã para gerar campo magnético podemos induzir anisotropias magnéticas. Vázquez e colaboradores [82] desenvolveram um método de tratamento térmico alternativo, onde uma corrente elétrica DC passando pela amostra produz estes dois

efeitos simultâneamente, ou seja, produz um campo magnético transversal a direção do fluxo de corrente e também aquece a amostra. Este método é uma adaptação da técnica desenvolvida por Jagielinski [102] para tratamentos térmicos de relaxação de tensões internas em ligas amorfas, acima da temperatura de Curie. Por outro lado, Hernando e colaboradores [92] propuseram uma alternativa ao método de medida da magnetostricção de saturação λ_s por nós utilizado, que usa a técnica de rotação da magnetização por pequenos ângulos (SAMR) [12,13]. Nesta modificação, o campo transversal a amostra é produzido, não por um solenóide como em nosso caso (figura III.1), mas pela passagem de corrente elétrica AC na amostra.

Montamos no laboratório de materiais magnéticos do IFUSP um sistema que aproveita estas duas idéias: a técnica de tratamento térmico pela passagem de corrente DC na amostra e a medida da magnetostricção λ_s usando corrente AC na amostra. Fizemos a montagem de tal forma que não há a necessidade da amostra ser retirada do sistema de medida. O tratamento térmico por passagem de corrente na amostra, a determinação da curva de histerese BxH, usando o traçador de curvas de histerese TCH como o descrito na seção III.4 e a medida da magnetostricção λ_s são feitas com a amostra sempre presa no mesmo lugar. Desta forma é evitado o risco de que uma amostra se quebre, sendo transferida diversas vezes dos sistema de medidas magnéticas (TCH e SAMR) para um forno (como no caso do tratamento descrito na seção anterior). Assim, fazendo o tratamento térmico desta forma, o próprio processo de estudo da cinética de variação de propriedades magnéticas é agilizado.

Na figura III.3 abaixo apresentamos um esquema do sistema de tratamento térmico e de medida construído. O sistema é formado por três partes distintas.

1. Traçador de curvas de histerese - TCH.
2. Tratamento térmico das amostras, como o método de Vázquez e colaboradores [82].
3. Medida da magnetostricção por meio da técnica de rotação da magnetização por pequanos ângulos (SAMR), na forma como foi adaptada por Hernando e colaboradores [92].

III.9.1 - Traçador de curvas de histereses - TCH

O sistema de tratamentos térmicos e o de medida da magnetostricção foi montado usando a mesma calha que sustenta o solenóide primário do traçador de curvas de histerese. O acréscimo destes dois sistemas à montagem original não modifica a operacionalidade do TCH. Conforme discutimos na seção III.4, usando este equipamento aplica-se na amostra, por meio de um solenóide primário, um campo magnético AC longitudinal de amplitude variável. Um *pick-up* concêntrico ao solenóide coleta o sinal induzido pela magnetização da amostra. Obtemos do

equipamento tanto a curva de histerese em função da frequência do campo aplicado, quanto a curva de magnetização virgem BxH, que é dada pelos valores máximos de indução B em função do campo aplicado H. A anisotropia efetiva $K_{eff.}$ das amostras estudadas é obtida a partir da curva de magnetização virgem, conforme veremos no capítulo V.

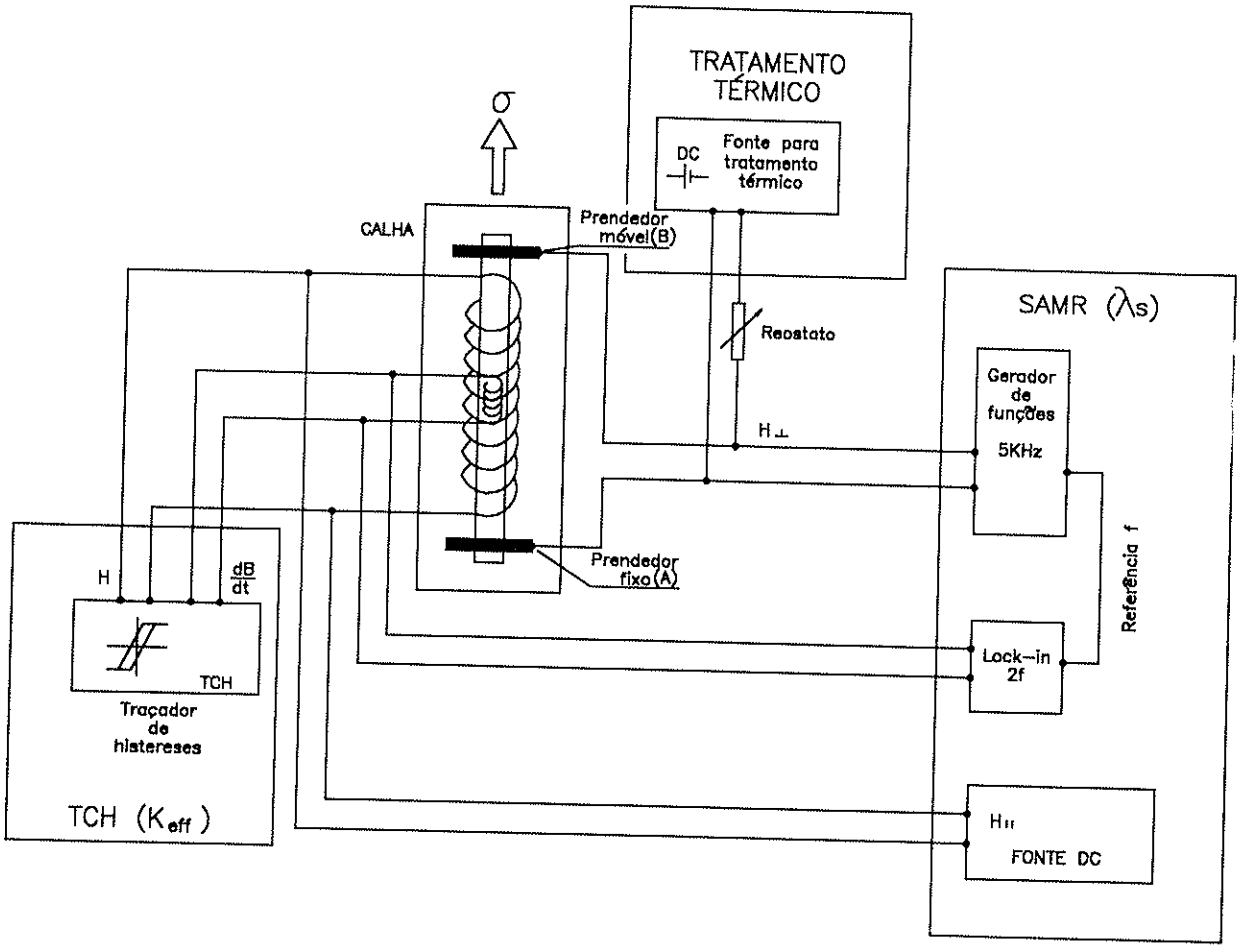


Figura III.3 - Esboço do sistema utilizado para fazer tratamentos térmicos e também as medidas para determinação da magnetostricção λ_s (técnica de SAMR) e da anisotropia efetiva (usando a curva de histerese BxH) de fitas amorfas ferromagnéticas. As ligações elétricas mostradas na figura não são feitas simultâneamente.

III.9.2 - Tratamento térmico com corrente na amostra

Para tratar térmicamente a amostra utilizando esta técnica a amostra é presa pelos prendedores fixo e móvel, passando pelo centro de um solenóide, como na figura III.3. A amostra fica distendida horizontalmente e sem estar tracionada durante o tempo de tratamento. Uma corrente elétrica DC de amplitude variável é

produzida por uma fonte de tensão bipolar da Tectrol (TC 20005B5). Calibramos, para uma amostra em forma de fita de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$, qual é a temperatura da amostra durante o tratamento em função da corrente. Esta calibração só vale para a amostra com que trabalhamos, pois se trata de uma calibração característica de uma amostra com composição, geometria e resistividade particulares. Usamos na calibração de um artifício para o qual é necessário obter-se duas curvas: Uma curva de magnetização em função da temperatura e uma curva de magnetização em função da corrente na amostra.

Na figura III.4 apresentamos a curva de magnetização reduzida M/M_s em função da temperatura, para uma amostra de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$, obtida em um magnetômetro de amostra vibrante (MAV).

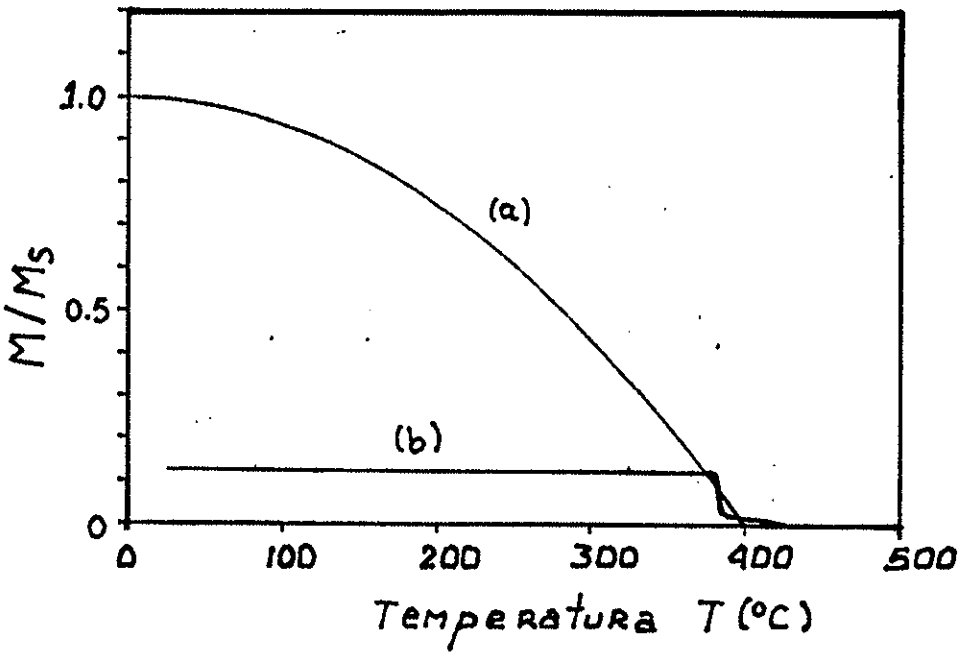


Figura III.4 - Magnetização reduzida M/M_s em função da temperatura para uma amostra de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$. Na curva (a) os dados tomados com campo magnético H de ≃ 10 kGauss, suficiente para saturar a amostra. A curva (b) apenas exemplifica como T_c é determinado usando o efeito "kink". O campo magnético aplicado neste caso é apenas uma fração pequena do campo necessário para a saturação da amostra.

A segunda curva necessária para a calibração da temperatura de tratamento por corrente na amostra é a da indução B_s em função da corrente I na amostra. Usamos o traçador de curvas de histerese (TCH) para obter a indução B em função de um campo magnético H aplicado pelo solenóide. Consideramos apenas o valor de saturação B_s obtido quando o campo aplicado é máximo (≃ 1000 A/m, ou seja, ≃ 12.5 Oe). Amostras brutas de fusão (*as-cast*) desta composição já estão saturadas magnéticamente para estes campos. Simultâneamente a esta determinação de B_s,

fazemos passar pela amostra uma corrente DC, desde zero até ≃ 1.2 Ámpères. A indução B_s é determinada para cada valor I de corrente. A transição ferro-paramagnética, ou seja, quando o material atinge a temperatura de Curie T_c desta liga ocorre, aproximadamente, quando I = 1.02 A.

Nesta situação há dois campos magnéticos atuando sobre a amostra. Um longitudinal $H_{\parallel}$ produzido pelo solenóide e outro transversal $H_{\perp}$ produzido pela corrente. Considerando o fator desmagnetizante na direção transversal da fita, o campo $H_{\perp}$ é muito menor que o campo $H_{\parallel}$. Na figura III.5 abaixo apresentamos os valores para B_s tomados em função da corrente I.

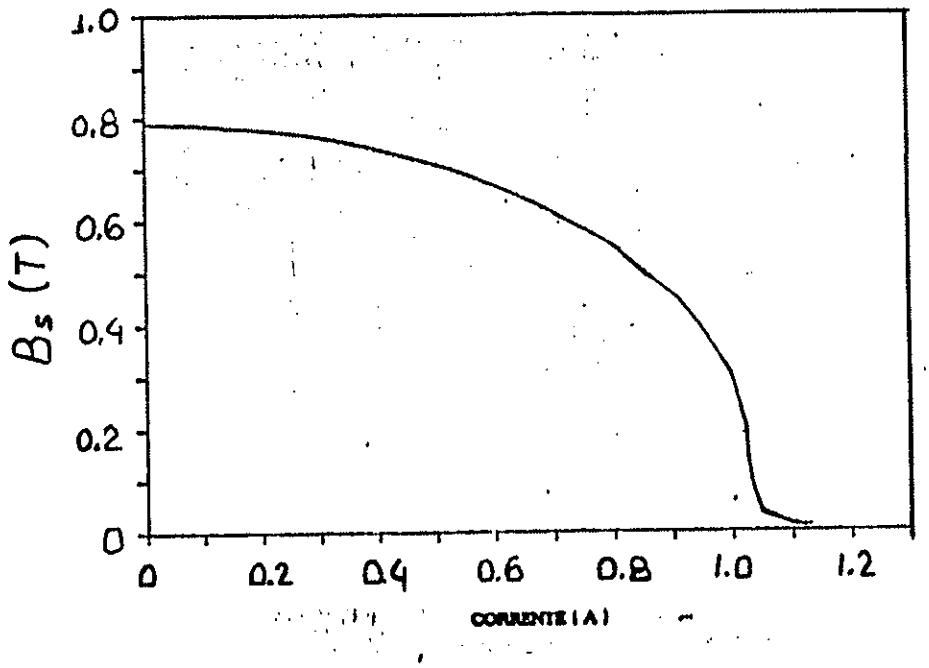


Figura III.5 - Indução magnética B em função da corrente DC que passa pela amostra conforme o discutido no texto. O campo longitudinal aplicado para a medida da indução magnética B é mantido constante $H_{\parallel}$ ≃ 1000 A/m.

Comparando as induções magnéticas B_s das duas dependências mostradas na figura III.4 e III.5 obtemos uma terceira curva (figura III.6), entre a corrente aplicada $I_{ann.}$ e a temperatura correspondente de tratamento $T_{ann.}$.

O campo magnético gerado pela corrente não é homogêneo dentro da amostra. Considerando a seção reta de uma fita, o campo produzido é máximo nas bordas e diminui até zero exatamente no centro. Como este sistema de tratamento térmico não mantem a amostra isolada térmicamente do ambiente, o calor tende a dissipar-se mais pelas extremidades. Assim, há gradientes de temperatura na amostra e a temperatura nominal em um tratamento deste tipo deve ser considerada uma média no volume da amostra.

Pode-se usar o sistema de tracionamento acoplado ao sistema para fazer tratamentos térmicos com tensão aplicada ($0 < \sigma < 1000$ MPa).

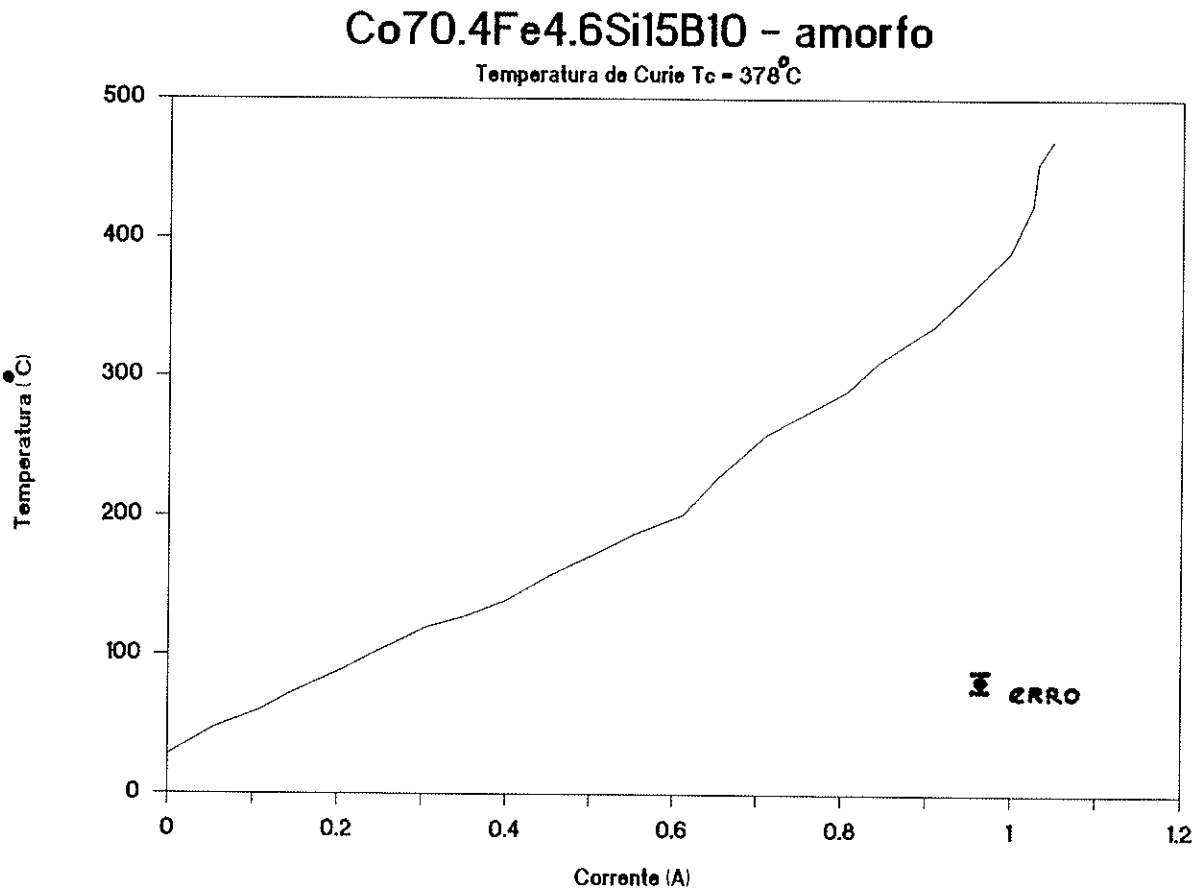


Figura III.6 - Temperatura T de uma amostra de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ em função da corrente elétrica I que passa por ela. Gráfico construído a partir dos dados das figuras III.4 e III.5. O erro médio na determinação da temperatura de tratamento é de ≈10%.

III.9.3 - Medida da magnetostricção λ_s

Para a medida da magnetostricção de saturação λ_s usa-se a técnica de rotação da magnetização por pequenos ângulos (SAMR), na forma em que foi adaptada por Hernando e colaboradores [92]. Os prendedores fixo e móvel da amostra são isolados eletricamente da calha que sustenta o solenóide primário. Usando uma fonte de corrente contínua (Tectrol TC3005B), acoplada ao mesmo solenóide utilizado pelo traçador de histereses, geramos um campo DC longitudinal $H_{\parallel}$ ($0 < H_{\parallel} < 2000$ A/m). Este campo satura magneticamente a amostra. Usando um gerador de funções (HP3325B) fazemos passar uma corrente de baixa amplitude (10 mA $< I_{ann.} < 40$ mA) e alta

frequência (5 kHz) pela amostra. Esta corrente gera um campo transversal AC de amplitude variável (4 A/m < $H_\perp$ < 15 A/m). Esta configuração de campos magnéticos faz com que a magnetização do material M_s vibre por um pequeno ângulo θ em relação ao eixo longitudinal da fita. Por meio de um enrolamento secundário (*pick-up*) coletamos um sinal induzido pela magnetização. Este sinal tem o dobro da frequência de oscilação do campo transversal e é injetado em um "Lock-in amplifier" (124A - EG&G PAR).

A forma de determinação da magnetostrição λ_s segue o mesmo procedimento descrito na seção III.5. Fixos os campos $H_\parallel$ e $H_\perp$, deixamos a amostra distendida, em equilíbrio com o sistema de tracionamento. Mede-se então qual a variação de campo longitudinal $H_\parallel$ ($\Delta H_\parallel$) necessária para compensar uma variação na amplitude do sinal coletado pelo *pick-up* que é causada pela aplicação de uma tensão mecânica σ na amostra. Repete-se este procedimento para várias tensões (usualmente entre 0 e 1000 MPa) e obtem-se um conjunto de valores para $\Delta H_\parallel(\sigma)$. A magnetostricção é calculada usando a equação III.1.

Os valores obtidos para λ_s usando esta variação da técnica de medida são tão precisos quanto aqueles obtidos usando a montagem original (medimos até valores tão pequenos quanto 2×10^{-8}). Resultados obtidos para λ_s por meio desta técnica serão apresentados no capítulo V.

No próximo capítulo apresentaremos resultados para λ_s, $d\lambda_s/d\sigma$ e Y em amostras onde λ_s é pequeno ($\simeq 0.5 - 5 \times 10^{-7}$). Detalhes técnicos sobre a forma de obter estas grandezas, não esclarecidos neste capítulo, também serão ali discutidos.

***

IV - Magnetostricção e módulo de Young

Neste capítulo discutimos as possíveis correlações entre $d\lambda_s/d\sigma$, a dependência da magnetostricção de saturação com tensões mecânicas e Y, o módulo de de Young de algumas ligas onde $\lambda_s \simeq 0$. Conforme discutimos no capítulo II, $d\lambda_s/d\sigma$ somente é observado em ligas com baixa magnetostricção.

IV.1 - Dependência de λ_s com tensões mecânicas aplicadas

Quando iniciamos este trabalho estávamos interessados em estudar como, por meio de diferentes tratamentos térmicos, obtemos para ligas amorfas ferromagnéticas dois efeitos: a indução de anisotropias magnéticas K_{ind} e mudanças na magnetostricção de saturação λ_s. Para determinar a anistropia usamos um traçador de curvas de histerese (TCH) e para determinar λ_s usamos um sistema desenvolvido por Narita e colaboradores [12], conforme discutimos no capítulo anterior. Entretanto, em meados de 1987, três diferentes grupos de pesquisa relataram um efeito novo e bastante interessante, que foi a observação experimental da dependência da magnetostricção de saturação λ_s com tensões mecânicas aplicadas $d\lambda_s/d\sigma$ [88-90]. Este efeito é muito importante no estudo de propriedades magnetoelásticas, pois boa parte das técnicas de medida de λ_s são indiretas, baseadas no efeito Villary, ou seja, mede-se alguma propriedade que é proporcional à λ_s em função de tensões aplicadas, e não λ_s diretamente [86].

Ligas amorfas podem ser fabricadas de forma que λ_s seja bastante pequena ($\simeq 1 \times 10^{-7}$). Nas ligas baseadas em cobalto-ferro os menores valores são obtidos quando a razão entre as frações atômicas entre o ferro e o cobalto seja de aproximadamente 5% (Fe/Co $\simeq$ 5%). Discutimos no capítulo II como λ_s é uma propriedade magnética importante na caracterização do estado de uma liga ferromagnética. Rapidamente também citamos a forte dependência de λ_s com a composição [2-4], com a temperatura [68] e com a tensão aplicada [88-90]. A magnetostricção λ_s também é muito sensível a modificações na microestrutura das ligas amorfas, provocada por tratamentos térmicos [92].

Sienko e colaboradores [103] confirmaram a dependência de λ_s com a tensão aplicada através da observação de domínios magnéticos. Mudanças no padrão usualmente esperado para os domínios em ligas amorfas com λ_s bastante pequena ($\simeq 1 \times 10^{-7}$) só são convenientemente explicados considerando a contribuição $d\lambda_s/d\sigma$ para λ_s.

O cálculo para determinação de $d\lambda_s/d\sigma$ é fenomenológico. No capítulo III vimos que na determinação de λ_s medimos o campo de anisotropia magnetoelástica

H_{magn} em função da tensão mecânica aplicada σ. O campo H_{magn} pode ser escrito em função da magnetização do material M_s e da constante de anisotropia magnética K_{magn} na forma:

$$H_{magn} = \frac{2.K_{magn}}{\mu_0.M_s} \qquad (IV.1)$$

Para um material isotrópico, a anisotropia magnetoelástica K_{magn} é diretamente proporcional à magnetostricão, ou seja, $K_{magn} = \frac{3}{2}.\lambda_s.\sigma$, de forma que H_{magn} pode ser escrito na forma:

$$H_{magn} = \frac{3.\lambda_s.\sigma}{\mu_0.M_s} \qquad (IV.2)$$

Portanto, deduz-se facilmente λ_s a partir de medidas do campo de anisotropia H_{magn} em função de tensão σ aplicada, ajustando os dados por mínimos quadrados. Mas foi observado experimentalmente que, em amostras com λ_s muito pequeno e quando as tensões mecânicas aplicadas são altas ($\sigma \approx$ 800-1500 MPa), a dependência do campo H_{magn} com a tensão σ não é linear. Neste caso, para ajustar todos os pontos experimentais é necessário que o campo de anisotropia H_{magn} seja expresso por um polinômio de segundo grau:

$$H_{magn}(\sigma) = \mathbf{a}.\sigma^2 + \mathbf{b}.\sigma \qquad (IV.3)$$

Ajustando os dados experimentais de $H_{magn}(\sigma)$ por mínimos quadrados obtemos os valores para as constantes **a** e **b**.

Para calcular λ_s e $d\lambda_s/d\sigma$ usa-se o seguinte procedimento: Derivamos as equações IV.2 e IV.3 em relação à σ. A magnetostricção λ_s é expandida por uma série de Taylor: $\lambda(\sigma) = \lambda_s(0) + \left.\frac{d\lambda_s(\sigma)}{d\sigma}\right|_{\sigma=0}.\sigma + \ldots$. Substituindo os dois primeiros termos desta expansão na derivada da equação IV.2 e igualando as duas derivadas obtemos facilmente que:

$$\left.\frac{d\lambda_s(\sigma)}{d\sigma}\right|_{\sigma=0} = \alpha = \frac{2}{3}.\mu_0.M_s.\mathbf{a}$$

$$\lambda(0) = \frac{1}{3}.\mu_0.M_s.\mathbf{b} \qquad (IV.4)$$

Assim, ajustando os dados experimentais para $H_{magn}(\sigma)$ por mínimos quadrados, obtem-se **a** e **b**. Por sua vez, usando as equações III.4, obtemos tanto $\lambda(0)$, o valor para a magnetostricção de saturação inicial independente da tensão, quanto $\left.\frac{d\lambda_s(\sigma)}{d\sigma}\right|_{\sigma=0} = \alpha$, o termo constante que dá a dependência de λ_s com a tensão aplicada. A magnetostricção $\lambda_s(\sigma)$ pode ser escrita então na forma dada pela expansão de Taylor, ou seja:

$$\lambda_s(\sigma) = \lambda_s(0) + \alpha.\sigma \qquad \text{(IV.5)}$$

Apesar de $\lambda_s(0)$ variar muito com a composição, a constante α varia pouco. Resultados experimentais para amostras de diferentes composições [88-90,92,103], mostram que α é, na temperatura ambiente, sempre negativo e tem amplitude restrita a uma faixa de valores bastante estreita (1×10^{-10} MPa^{-1} < α < 6×10^{-10} MPa^{-1}). Também observa-se que $d\lambda_s/d\sigma$ independe do valor da magnetostricção inicial $\lambda_s(0)$, ou seja, apesar de $\lambda_s(0)$ variar muito com a composição, $d\lambda_s/d\sigma$ é aproximadamente constante.

Na figura IV.1 abaixo apresentamos duas curvas típicas de determinação de λ_s onde o efeito desta dependência de λ_s com a tensão aplicada é bastante visível. Na curva superior, para a liga $Co_{66.5}Fe_4Mo_{1.5}Si_{12}B_{16}$, λ_s é positivo ($\lambda_s = +1.4\times10^{-6}$). Observa-se nitidamente um ponto de inflexão do campo de anisotropia magnetoelástica $\Delta H_{\parallel}$, quando $\lambda_s(\sigma)$ muda de sinal. Na curva inferior, para a liga $Co_{71}Fe_1Mo_1Mn_4Si_{14}B_9$, λ_s é negativo ($\lambda_s = -0.22\times10^{-6}$). Como $d\lambda_s/d\sigma$ é sempre negativo, $\lambda_s(\sigma)$ torna-se cada vez mais negativo quando a tensão mecânica σ cresce. Assim, caso se tentasse ajustar $\Delta H_{\parallel}$ por uma reta para calcular λ_s, provavelmente um erro muito grande seria cometido.

Segundo Sienko e Lachowicz [104], a origem microscópica desta dependência é o mecanismo de orientação preferencial de pares atômicos [105], provocada pela deformação elástica do material quando, durante a medida, fica sob a ação da tensão mecânica. Segundo esta interpretação, é necessário que apenas uma fração muito pequena de pares atômicos de Co (0.1 - 0.01 % do total dos átomos da liga) se orientem para que a dependência de λ_s com σ seja justificada. Este mecanismo de orientação de pares atômicos foi desenvolvido por Suzuki e colaboradores [105] para interpretar resultados obtidos para anisotropias induzidas durante tratamentos térmicos sob tensão mecânica. Conforme discutimos no capítulo II, usualmente se observa que a anisotropia induzida por tensões é proporcional a tensão aplicada e é bem maior que aquela induzida por campo magnético, além de também poder ser induzida acima da temperatura de Curie T_c. Suzuki e colaboradores consideram o caso de deformações elásticas e anelásticas, esta última sendo a deformação que pode ser eliminada por tratamentos térmicos de relaxação feitos após

o tratamento térmico de indução de anisotropias (ver seção III.6.1). Sienko e Lachowicz, entretanto, não consideram esta componente anelástica para a deformação.

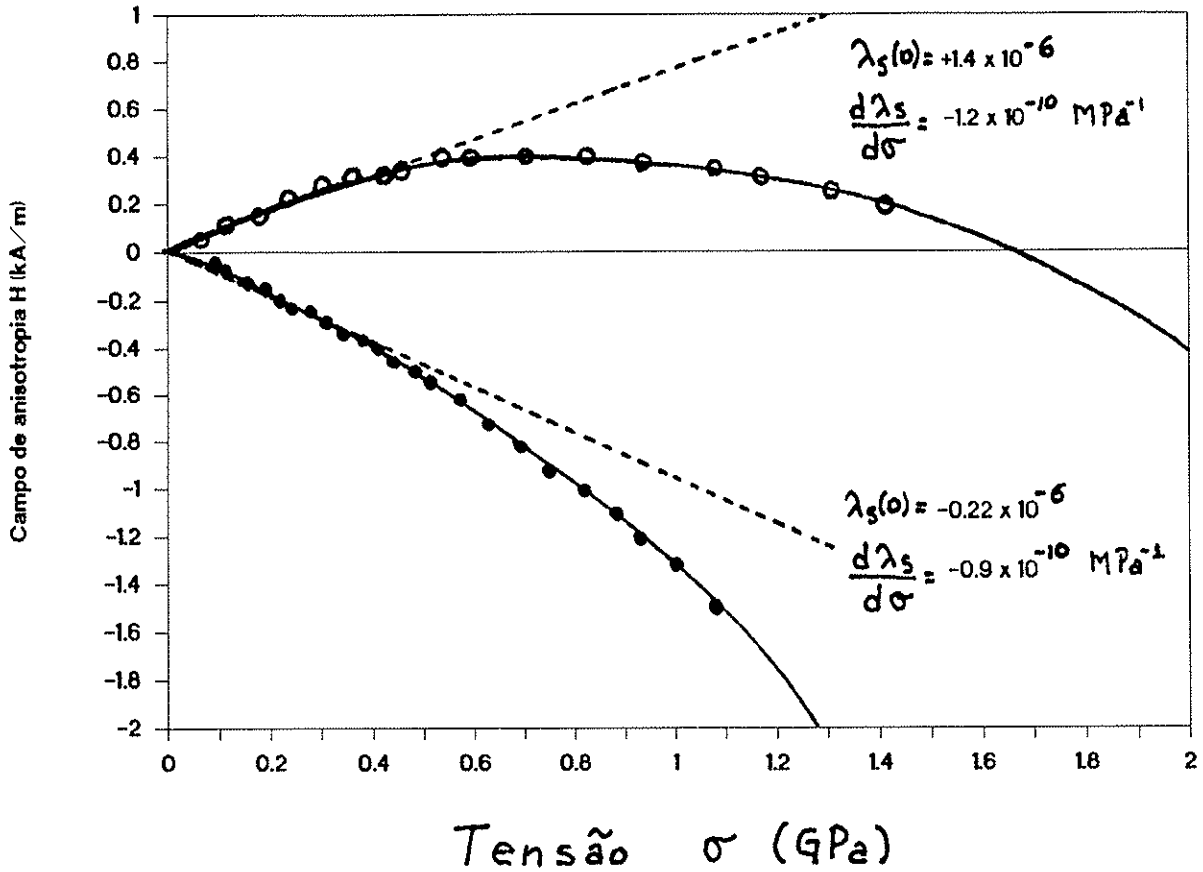


Figura IV.1 - Dados para o campo de anisotropia magnetoelástica H_{magn} em função da tensão mecânica aplicada σ para ligas amorfas de duas composições. Observa-se que, para altas tensões mecânicas aplicadas, H_{magn} deixa de ser linear com σ. A curva cheia é obtida do ajuste de dados à equação IV.3. Os valores para λ_s e $d\lambda_s/d\sigma$ são obtidos usando as equações IV.4. A linha tracejada representa um ajuste linear feito na região de baixas tensões. O erro na determinação de $\lambda_s(0)$ seria grande (> 25%). Amostras: $Co_{66.5}Fe_4Mo_{1.5}Si_{12}B_{16}$ (O) e $Co_{71}Fe_1Mo_1Mn_4Si_{14}B_9$ (●)

Já discutimos anteriormente, no capítulo II, que λ_s depende da temperatura de medida e também sofre o efeito de tratamentos térmicos [68,79-81,86,106]. Entretanto, encontramos na literatura muita controvérsia sobre o quanto $d\lambda_s/d\sigma$ varia com tratamentos térmicos, talvez por tratar-se de variações muito pequenas. Szymczak e Lachowicz [107] previram teoricamente que, para as ligas onde $d\lambda_s/d\sigma$ pode ser determinado, o efeito de tratamento térmico sobre λ_s deve ser idêntico aquele sobre $d\lambda_s/d\sigma$, ou seja, há correlação entre estas duas quantidades.

Herzer [108] observou que não ocorrem variações significativas em $d\lambda_s/d\sigma$ por meio de tratamentos térmicos em fitas amorfas, diferentemente do que acontece com $\lambda_s(0)$. A mesma independência de $d\lambda_s/d\sigma$ com tratamentos térmicos foi reportada por Blanco e colaboradores [109], para fios amorfos de baixa magnetostricção de composição $Co_{66.2}Fe_{4.3}Si_{12.5}B_{15}$. Já González e colaboradores [110] observaram, para ligas amorfas de composição $Co_{76}Fe_4Si_{10}B_{10}$,

tratadas termicamente na presença de campos magnéticos longitudinal e transversal à fita, uma igual redução, em cerca de 20% do valor absoluto, nos valores de $\lambda_s(0)$ e $d\lambda_s/d\sigma$. Para Kraus e Duhaj [111], tratamentos térmicos em amostras de composição $Co_{59.6}Fe_{5.6}Ni_{10.4}Si_{15.1}B_{9.3}$ ($\lambda_s < 0$) e $Co_{67}Fe_4Cr_7Si_8B_{14}$ ($\lambda_s > 0$), provocam variações significativas em $\lambda_s(0)$ ($\Delta\lambda_s/\lambda_s \simeq 200\%$), contudo $d\lambda_s/d\sigma$ permanece constante, dentro do erro experimental. Conforme discutiremos no capítulo V, em nosso caso, para ligas de composição $Co_{70.6}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ tratada termicamente com corrente na amostra, observamos correlação entre λ_s e $d\lambda_s/d\sigma$.

IV.2 - Resultados obtidos para λ_s e $d\lambda_s/d\sigma$

As amostras que caracterizamos magneticamente estão discriminadas na tabela III.1. Dentre aquelas amostras, apenas algumas têm λ_s suficientemente pequena para que a dependência com a tensão seja observada. O procedimento de medida é aquele descrito no capítulo III. Amostras das ligas estudadas são cortadas com aproximadamente 130 mm de comprimento. Presas ao sistema de medida, são submetidas a tensões mecânicas por meio de massas calibradas ($0 < m < 2.5$ kg). Dependendo da seção reta da amostra estudada obtem-se tensões de até 1.5×10^9 Pa ($1\ N/m^2 = 1$ Pa). Dois campos magnéticos atuam sobre a amostra em seu plano. Um DC longitudinal, de intensidade grande o suficiente para saturar as amostras e outro AC transversal, que faz a magnetização do material vibrar por um pequeno ângulo θ em relação ao eixo longitudinal. As tensões mecânicas aplicadas geram uma componente magnetoelástica de campo H_{magn}, que é proporcional à magnetostricção (equação IV.2). Esta componente de campo aumenta (se a amostra tem $\lambda_s > 0$) ou diminui (se a amostra tem $\lambda_s < 0$) o sinal induzido pela magnetização que é coletado por uma bobina sensora (ver figura III.1). Para a medida de λ_s, mede-se então qual a variação de campo longitudinal $H_{\parallel}$ ($\Delta H_{\parallel}$) necessária para compensar esta variação na amplitude do sinal induzido. Os valores obtidos para $\Delta H_{\parallel}$ em função de σ são ajustados por mínimos quadrados à equação IV.3. Através das equações IV.4 derivamos finalmente $\lambda_s(0)$ e $d\lambda_s/d\sigma$.

Curvas para $\Delta H_{\parallel}$ em função de σ e o ajuste destes dados à expressão IV.2 de duas das ligas estudadas podem ser vistas na figura IV.1 acima. Já na tabela IV.1 abaixo colocamos os valores para $\lambda_s(0)$ e $d\lambda_s/d\sigma$ para todas as ligas estudadas. Observa-se que não há correlação entre as duas quantidades. A derivada $d\lambda_s/d\sigma$ é sempre negativa e varia desde -0.7×10^{-10} até -2.3×10^{-10}, o que concorda bem com a literatura [88-90,92,103]. Os resultados para $\lambda_s(0)$ abaixo apresentados concordam com aqueles que apresentamos na tabela III.1, obtidos em ensaios feitos com baixas tensões aplicadas, quando ainda não conhecíamos a dependência de λ_s com σ. Isto

significa que quando trabalhamos com tensões altas (≃ 1000 MPa) deve-se levar em conta tal dependência para calcular corretamente $\lambda_s(0)$.

Composição	M_s(emu/g)	$\lambda_s \times 10^{+7}$	$d\lambda_s/d\sigma \times 10^{+10}$ 1/MPa
$Co_{71}Fe_1Mo_1Mn_4Si_{14}B_9$	55.7	-2.2±0.1	-0.9±0.1
$Co_{70}Fe_1Mo_1Mn_5Si_{14}B_9$	51.2	+2.2±0.2	-0.8±0.1
$Co_{71}Mn_6Si_{14}B_9$	88.9	-1.6±0.1	-2.3±0.3
$Co_{69}Mn_8Si_{14}B_9$	82.5	+3.8±0.1	< 0.3
$Co_{67}Fe_4Mo_1Si_{12}B_{16}$	75.8	+0.6±0.2	-0.7±0.1
$Co_{66.5}Fe_4Mo_{1.5}Si_{12}B_{16}$	78.1	+1.4±0.2	-1.2±0.2

Tabela IV.1 - Dados para M_s, λ_s e $d\lambda_s/d\sigma$ de ligas onde a dependência de λ_s com tensão mecânica é observada.

Na próxima seção apresentamos resultados obtidos para o módulo de Young Y em amostras de mesma composição que aquelas da tabela IV.1 acima. Discutiremos também como estas duas quantidades podem ser relacionadas.

IV.3 - Resultados obtidos para o módulo de Young Y

A técnica utilizada para a determinação do módulo de Young foi discutida na seção III.6.3. Na figura IV.2 abaixo apresentamos curvas típicas da determinação do módulo de Young usando a máquina INSTRON. As figuras representam a força atuante sobre a fita em função da sua deformação $\Delta\ell$. O coeficiente da região linear das figuras é proporcional à Y e pode ser facilmente determinado, usando a expressão:

$$Y = \frac{\sigma_z}{\varepsilon_z} = \frac{F/A}{\Delta\ell/\ell} \quad , \qquad \text{(IV.6)}$$

onde F (N) é a força sobre a fita de seção reta A (m^2) e $\Delta\ell/\ell$ é a deformação relativa que a amostra de comprimento ℓ sofre.

Conforme podemos observar nas figuras IV.2, as fitas amorfas, neste tipo de ensaio, não apresentam plasticidade, quebrando-se logo após um extenso comportamento elástico (linear). Neste tipo de ensaio a amostra é muito sensível as trincas ou irregularidades na superfície, que podem provocar sua ruptura. As cargas máximas que as amostras suportaram estão em torno de 2500 MPa (2.5×10^9 N/m^2), o que

corresponde aproximadamente a tensão de ruptura destas ligas [99]. Observamos que em alguns ensaios (como aquele da figura IV.c), as curvas apresentam regiões não lineares em altas e baixas tensões. Aparentemente a não linearidade está relacionada, no caso das baixas tensões, as folgas no sistema de pressão e tracionamento das fitas, ou, para o caso das altas tensões, ao escorregamento destes mesmos prendedores, imediatamente antes da ruptura das fitas.

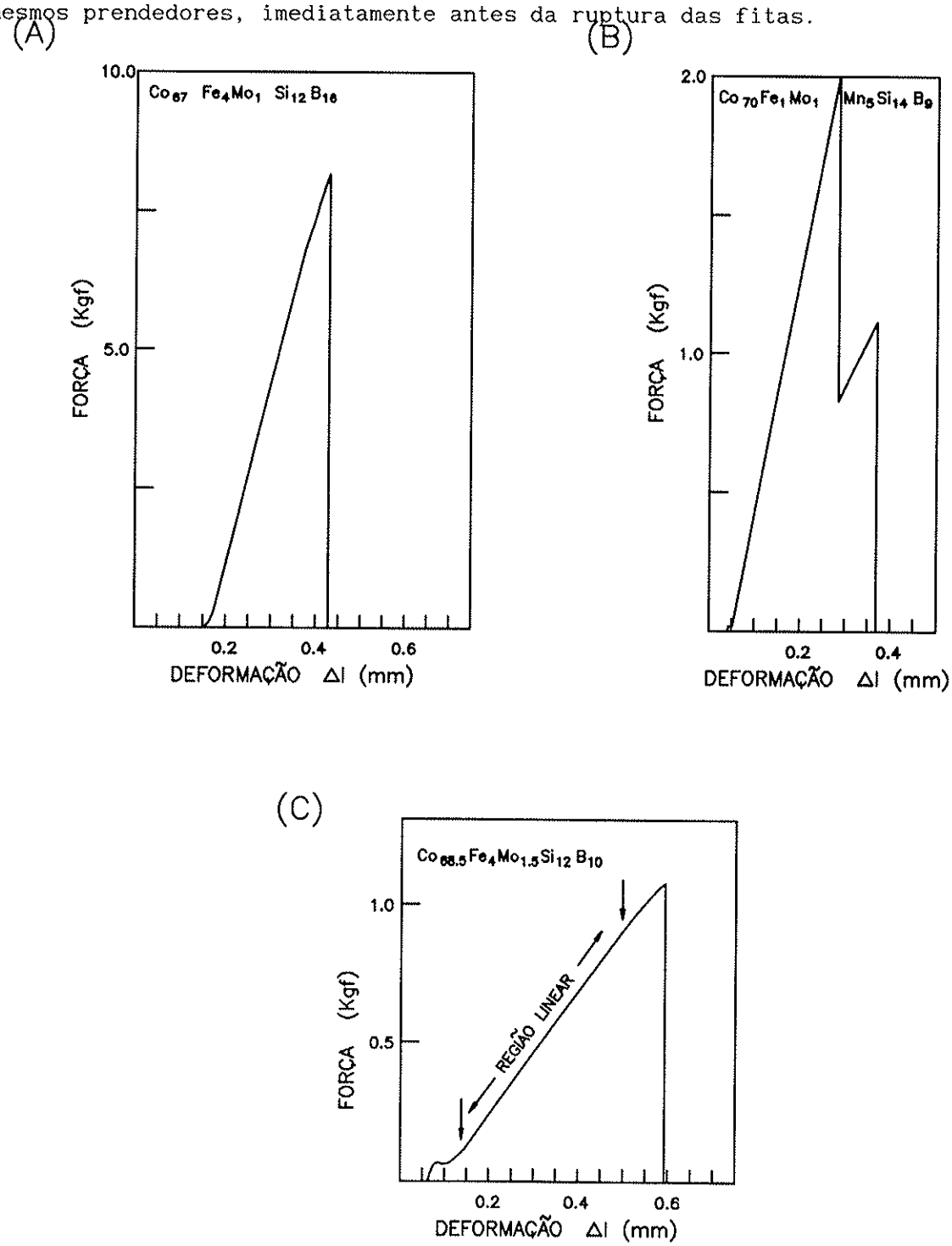


Figura IV.2 - Curvas típicas de deformação em função da tensão mecânica aplicada em fitas amorfas delgadas. O módulo de Young Y é proporcional ao coeficiente angular da região linear das curvas.

Nesta medida do módulo de Young Y utilizamos alguns procedimentos da norma da ASTM (American Society for Testing and Materials) [101]. Entretanto as fitas amorfas produzidas por *melt-spinning* têm geometria muito singular. As fitas não têm seção reta constante ao longo de seu comprimento e suas laterais posssuem microtrincas que podem nuclear processos de fratura. De qualquer forma, a menos do fato de não trabalharmos com corpos de prova padronizados, utilizamos a técnica de medida de Y corretamente.

Um sumário das condições destes ensaios e os valores calculados para o módulo de Young são apresentados na tabela IV.2 abaixo, para ligas amorfas de várias composições. Os valores nominais apresentados para Y foram obtidos da média geométrica daqueles encontrados para vários pedaços diferentes de cada uma das composições (linhas marcadas com † na tabela IV.2). Três outras dependências, para amostras de uma mesma composição, foram estudadas: a dependência com a velocidade de tracionamento (f), com o comprimento (¶) e com a seção reta da amostra (‡).

O módulo de Young Y é calculado a partir dos valores colocados na tabela IV.2 acima, usando a equação IV.6. A principal fonte de erro no cálculo é a determinação da seção reta A da fita ($\simeq$ 8%). O erro médio para Y nas amostras estudadas é da ordem de 15%. O coeficiente angular α é obtido graficamente da região linear de curvas como aquelas apresentadas na figuras IV.2 acima. Dos resultados apresentados na tabela IV.2 observamos que:

1) Dependência de Y com a velocidade de tracionamentos das fitas (f).

Aparentemente a influência da velocidade de tracionamento em Y não é maior que o erro experimental da sua própria medida ($\simeq$ 15%).

2) Dependência de Y com o comprimento da amostra ℓ (¶).

As medidas feitas em amostras de mesma composição, mas de comprimento diferente não demonstram dependência de Y com o comprimento. A flutuação observada é da ordem de grandeza do erro experimental da medida ($\simeq$ 15%).

3) Dependência de Y com a seção reta das ligas (‡).

Observamos uma forte dependência entre Y e a seção reta para amostras de composição $Co_{67}Fe_4Mo_1Si_{12}B_{16}$. Quanto maior a seção reta A, menor o módulo de Young calculado.

4) Dependência de Y com a composição das ligas (†).

Composição	A $\times 10^{+2}$ mm^2	ℓ mm	V_{Ponte} mm/min	V_{Papel} mm/min	Carga (kgf)	$\alpha \times 10^{+2}$ kgf/mm^2	Y kN/mm^2	< Y > kN/mm^2	
$Co_{71}Fe_1Mo_1Mn_4Si_{14}B_9$	3.4±0.2	30	0.5	100	5	6.0±0.5	105±8		
	3.4±0.2					4.7±0.1	81±7		
	3.4±0.2					5.7±0.1	100±8		
	3.4±0.2					4.8±0.1	86±8		
	3.4±0.3					5.8±0.1	102±9	95±19	†
$Co_{70}Fe_1Mo_1Mn_5Si_{14}B_9$	3.5±0.2	30	0.5	100	2	5.7±0.1	99±10		
	3.5±0.2					5.6±0.1	93±10		
	3.5±0.2					4.4±0.1	76±8	89±15	†
$Co_{71}Mn_6Si_{14}B_9$	1.2±0.2	30	0.5	100	2	2.3±0.1	119±12		
	1.2±0.2					2.3±0.1	116±12	117±12	†
$Co_{69}Mn_8Si_{14}B_9$	1.2±0.2	30	0.5	100	2	2.3±0.1	116±12		
	1.2±0.2					2.3±0.1	117±11		
	1.2±0.2					2.9±0.1	147±13	126±17	†
$Co_{67}Fe_4Mo_1Si_{12}B_{16}$	8.0±0.5	30	0.5	100	5	1.5±0.2	105±8		
	8.0±0.5				10	1.6±0.2	120±11		
	8.0±0.5					1.6±0.1	114±8		
	8.0±0.5					1.5±0.2	110±8	112±14	†
$Co_{66.5}Fe_4Mo_{1.5}Si_{12}B_{16}$	1.3±0.5	30	0.5	100	5	3.0±0.1	135±13		
	1.3±0.5				2	3.0±0.1	131±14		
	1.3±0.5					3.0±0.1	133±13	133±13	†
$Co_{73}Fe_2S_{15}B_{10}$	1.8±0.3	30	0.5	100	5	3.6±0.1	120±12		
	1.8±0.3					3.6±0.1	123±13		
	1.8±0.3				2	3.5±0.1	115±12		
	1.8±0.3				5	3.4±0.1	117±13		
	1.8±0.3				2	1.6±0.1	119±11	119±12	†
$Co_{67}Fe_4Mo_1Si_{12}B_{16}$	1.6±0.2	30	0.5	100	2	0.3±0.1	126±11	126±11	‡
	9.1±0.5				10	0.7±0.1	114±8		
	9.1±0.5				10	1.4±0.2	91±6	102±9	‡
	47.0±6				20	4.6±0.3	59±7		
	46.9±6				20	4.6±0.3	59±7	59±7	‡
$Co_{66.5}Fe_4Mo_{1.5}Si_{12}B_{16}$	1.3±0.2	30	0.5	100	5	3.0±0.3	135±13	135±13	∫
	1.3±0.2		0.05	10	2	2.6±0.3	114±13	114±13	∫
$Co_{73}Fe_2Si_{15}B_{10}$	1.8±0.1	30	0.5	100	5	3.6±0.2	120±14	120±14	¶
	1.8±0.1	60			2	1.9±0.3	108±8	108±8	¶
	1.8±0.1	120		50	5	3.6±0.2	128±13	128±13	¶

Tabela IV.2 - Parâmetros de trabalho dos ensaios para determinação do módulo de Young das ligas amorfas estudadas. Os valores para Y calculados correspondem a média de várias medidas. A seção reta inicial (ver tabela III.1) é corrigida no cálculo de Y devido a deformação excessiva que a amostra sofre (> 3%).

As dependências citadas acima não são particularidades observadas somente em materiais amorfos em forma de fita, já que ensaios padronizados para determinação de Y são feitos justamente para evitar flutuações nos resultados. Assim, para evitar a influência do comprimento ℓ, da seção reta A e da velocidade de tracionamento V, os valores de Y em função da composição das ligas foram obtidos em amostras onde estas três quantidades foram mantidas aproximadamente constantes. Observamos que o módulo de Young Y varia com a composição das amostras, mesmo considerando o erro experimental intrínsico a esta técnica de medida. Todavia, não podemos quantificar exatamente qual a influência, em Y, de cada elemento químico isoladamente. Os valores de catálogo para as ligas comerciais VITROVAC 6025 ($Co_{67}Fe_4Mo_1Si_{12}B_{16}$), VITROVAC 6030 ($Co_{71}Fe_1Mo_1Mn_4Si_{14}B_9$) e VITROVAC 6150 ($Co_{71}Mn_6Si_{14}B_9$) são idênticos: ($\approx$150 kN/mm^2) [99]. Este valor é $\approx$ 25-50% maior que aqueles obtidos aqui para ligas com composições idênticas a estas.

IV.4 - Conclusões do capítulo

Na tabela IV.3 abaixo comparamos os resultados obtidos para λ_s, $d\lambda_s/d\sigma$ e Y nas amostras estudadas que foram anteriormente apresentados nas tabelas IV.1 e IV.2.

Composição	Y (kN/mm^2)	λ_sx10^{+7}	$d\lambda_s/d\sigma$ x10^{+10} 1/MPa
$Co_{71}Fe_1Mo_1Mn_4Si_{14}B_9$	95±19	-2.2±0.1	-0.9±0.1
$Co_{70}Fe_1Mo_1Mn_5Si_{14}B_9$	89±15	+2.2±0.2	-0.8±0.1
$Co_{71}Mn_6Si_{14}B_9$	117±12	-1.6±0.1	-2.3±0.3
$Co_{69}Mn_8Si_{14}B_9$	126±17	+3.8±0.1	< 0.3
$Co_{67}Fe_4Mo_1Si_{12}B_{16}$	112±14	+0.6±0.2	-0.7±0.1
$Co_{66.5}Fe_4Mo_{1.5}Si_{12}B_{16}$	133±13	+1.4±0.2	-1.2±0.2

Tabela IV.3 - Dados para o módulo de Young Y, a magnetostricção de saturação λ_s e a dependência da magnetostricção com tensões $d\lambda_s/d\sigma$ para uma série de amostras onde λ_s é pequena.

Observamos que não há correlação direta entre estas quantidades. O erro experimental na determinação do módulo de Young ($\approx$ 15%) é maior que o erro na medida de λ_s e $d\lambda_s/d\sigma$ (respectivamente, $\approx$ 5% e $\approx$ 10%). Finalmente, as flutuações

observadas para estas quantidades não permitem que a dependência em função da composição, entre elas, seja inferida. Tanto os valores encontrados para Y quanto aqueles para λ_s e $d\lambda_s/d\sigma$ concordam com resultados da literatura. O uso da técnica de medida de Y em fitas amorfas delgadas por meio da máquina INSTRON também parece ser adequado, em que pese o fato da geometria bastante particular destas ligas nos obrigar a tomar cuidados em relação aos procedimentos experimentais e à sistematização dos resultados.

No próximo capítulo apresentaremos resultados para anisotropia induzida K_{ind} e mudanças na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ em ligas amorfas de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ tratadas termicamente de várias formas.

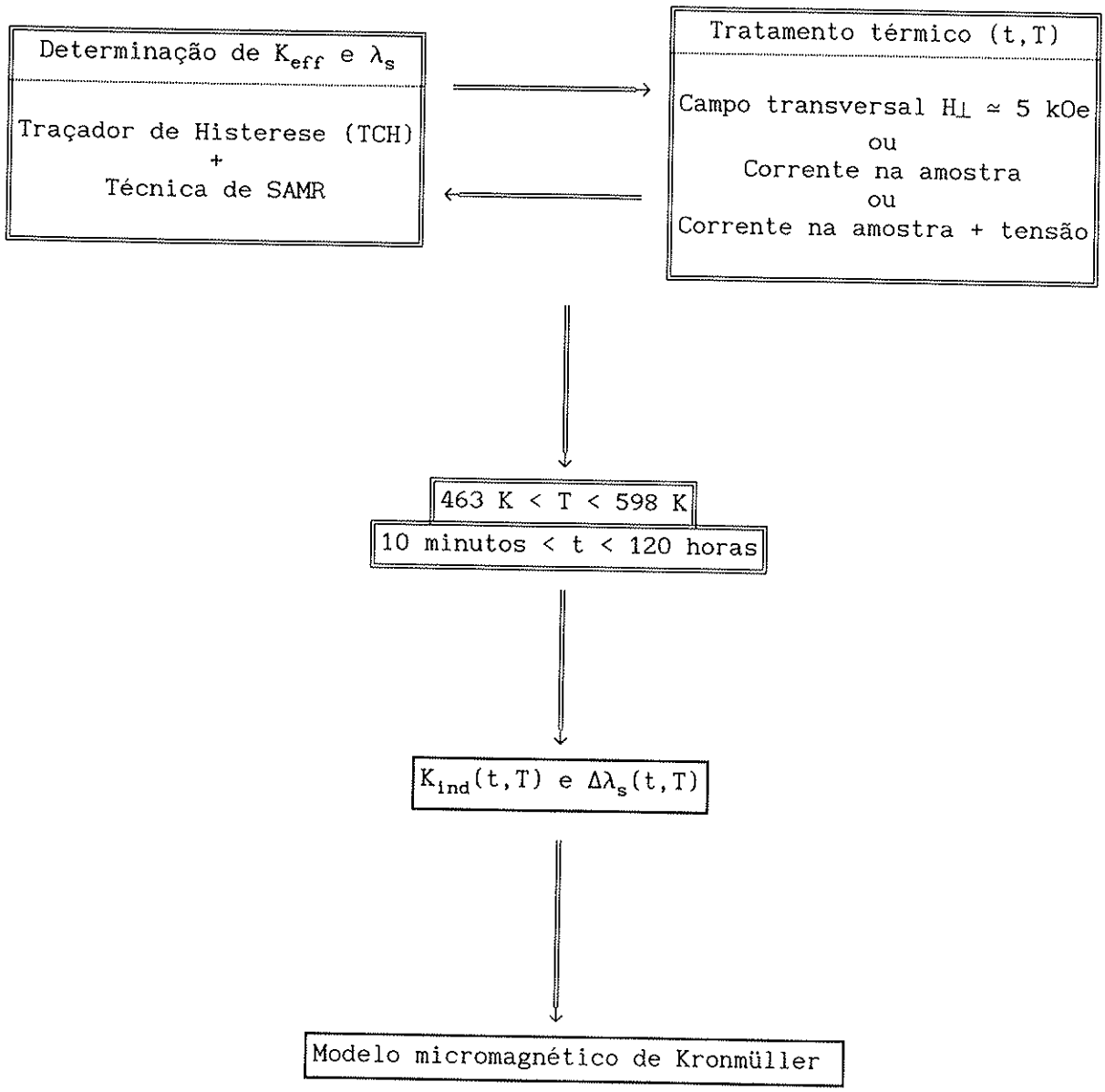
***

V - Anisotropia induzida e mudanças na magnetostricção

Neste capítulo discutiremos a indução de anisotropias e correspondentes mudanças na magnetostricção de ligas amorfas de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$. Sabemos que do ponto de vista microscópico tanto a anisotropia quanto a magnetostricção têm origem na interação entre os momentos atômicos magnéticos [45,46,73]. Na seção II.8 deste trabalho apresentamos resultados da literatura para a anisotropia induzida K_{ind} e mudanças na magnetostricção $\Delta\lambda_s$. Em alguns dos trabalhos citados estas duas grandezas apresentam o mesmo comportamento, isto é, variam qualitativamente da mesma forma [82,96,97]. Em outros não há correlação entre K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ [93-95]. Apresentamos também no capítulo II o modelo policristalino desenvolvido por Fähnle e colaboradores [41,63-66].

Neste modelo são discutidas as condições em que $\Delta\lambda_s$ e K_{ind} podem ser relacionados. Um cálculo baseado neste modelo, do efeito de um tratamento térmico com campo magnético sobre λ_s e K_{eff} na liga binária amorfa Gd-Co (na composição hipotética onde $\lambda_s \simeq 0$), indica que existe, sob certas condições, proporcionalidade entre $\Delta\lambda_s$ e K_{ind} [91]. A amplitude da variação $\Delta\lambda_s$ contudo, não é corretamente estimada neste modelo. Além disto, como já discutimos no capítulo II, apesar de indicarem a proporcionalidade entre estas duas quantidades, os cálculos teóricos são impraticáveis em ligas amorfas com muitos átomos magnéticos. Finalmente optamos por, alternativamente a aplicação do modelo policristalino, estendermos a teoria micromagnética desenvolvida por Kronmüller [27] originalmente aplicada ao estudo das anisotropias induzidas e do *after-effect* magnético, para interpretar também as variações na magnetostricção $\Delta\lambda_s$.

O procedimento experimental utilizado neste estudo da cinética de indução de anisotropias K_{ind} e variações na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ pode ser esquematizado na forma abaixo: Determinamos λ_s e K_{eff} das amostras. Estas últimas são tratadas termicamente e quando resfriadas voltam a ter suas propriedades magnéticas determinadas. As diferenças $\Delta\lambda_s(t,T)$ e $K_{ind}(t,T)$ são analisadas pelo modelo de Kronmüller que, por sua vez, gera parâmetros que ajustam-se aos dados experimentais.



V.1 - Medida da anisotropia induzida K_{ind}

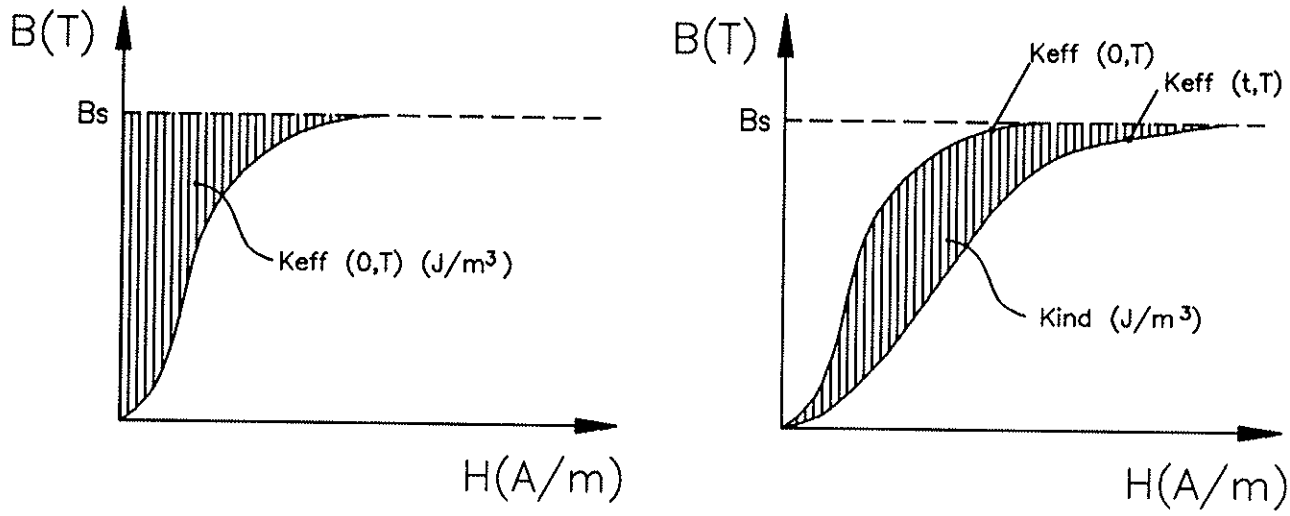
A medida da dependência da energia interna em relação a direção de magnetização espontânea de um sistema é dada pela energia de anisotropia [45,46]. No seção I.2 deste trabalho definimos a energia de anisotropia efetiva K_{eff} de um sistema magnético como uma soma de contribuições. No caso específico de um sistema amorfo, onde a anisotropia magnetocristalina é nula, a maior contribuição à anisotropia é sua componente magnetoelástica. As formas usuais de determinar experimentalmente as constantes de anisotropia de um material são a magnetometria de torque, a ressonância ferromagnética ou a partir da curva de magnetização. É este último o método utilizado em nosso laboratório. As curvas de magnetização são obtidas por meio de um traçador de curvas de histerese, como discutimos na seção Cap. V

III.4. Neste método, a energia de anisotropia por unidade de volume corresponde ao trabalho necessário para magnetizar uma amostra até a saturação partindo de seu estado desmagnetizado. A área sobre a curva de magnetização de uma amostra exprime este trabalho. Esta área pode ser calculada a partir da equação IV.1 abaixo:

$$K_{eff} = \int_0^{M_s} H.dM \qquad (V.1)$$

Na figura IV.1 abaixo ilustramos esta determinação de K_{eff}. O efeito de um tratamento térmico sobre a energia de anisotropia também é ilustrado nesta figura. A energia de anisotropia induzida corresponde à diferença entre as anisotropias efetivas calculadas antes e depois do tratamento térmico. Assim, para um tratamento térmico à temperatura T, realizado durante um período de tempo t, a anisotropia induzida é calculada pela equação:

$$K_{ind}(t,T) = K_{eff}(t,T) - K_{eff}(0,T) \qquad (V.2)$$



V.1.a V.1.b

Figura V.1 - Curvas de magnetização (eixos em unidades arbitrárias) de uma amostra em dois estados: o inicial bruto de fusão e o final, quando é tratada termicamente na temperatura *T* durante o intervalo de tempo *t*. A diferença entre as duas curvas da figura IV.1.b corresponde a anisotropia induzida pelo tratamento térmico. Curvas deste tipo são obtidas usando um traçador de curvas de histerese (TCH), como discutido na seção III.4. No cálculo das áreas é considerada a diferença entre esta curva (B x H) e a curva de magnetização M x H, a partir de onde K_{eff} é definido (ver equação V.1 acima). A integral é feita até campos magnéticos de $H \approx 300$ A/m, altos o suficiente para saturar magneticamente as amostras. Verificamos também que o efeito do fator desmagnetizante nas curvas de magnetização é desprezível para amostras de comprimento $l \geq 130$ mm.

V.2 - Medida da variação na magnetostricção de saturação $\Delta\lambda_s$

Nas seções III.5, III.9 e no capítulo IV discutimos como é feita a determinação da magnetostricção λ_s das amostras estudadas. A variação na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ causada por um tratamento térmico à temperatura T, realizado durante um período de tempo t, é definida pela equação:

$$\Delta\lambda_s = \lambda_s(t,T) - \lambda_s(0,T) \qquad (V.3)$$

Na figura IV.2 abaixo apresentamos uma curva típica que representa a variação de λ_s com o tempo de tratamento térmico. Medimos, para uma mesma amostra de composição $Co_{66.5}Fe_4Mo_{0.5}Si_{12}B_{16}$, o valor da magnetostricção no estado bruto de fusão e também depois de tratamentos térmicos (10 e 30 minutos) à 400 ^oC (acima da temperatura de Curie T_c = 261 ^oC).

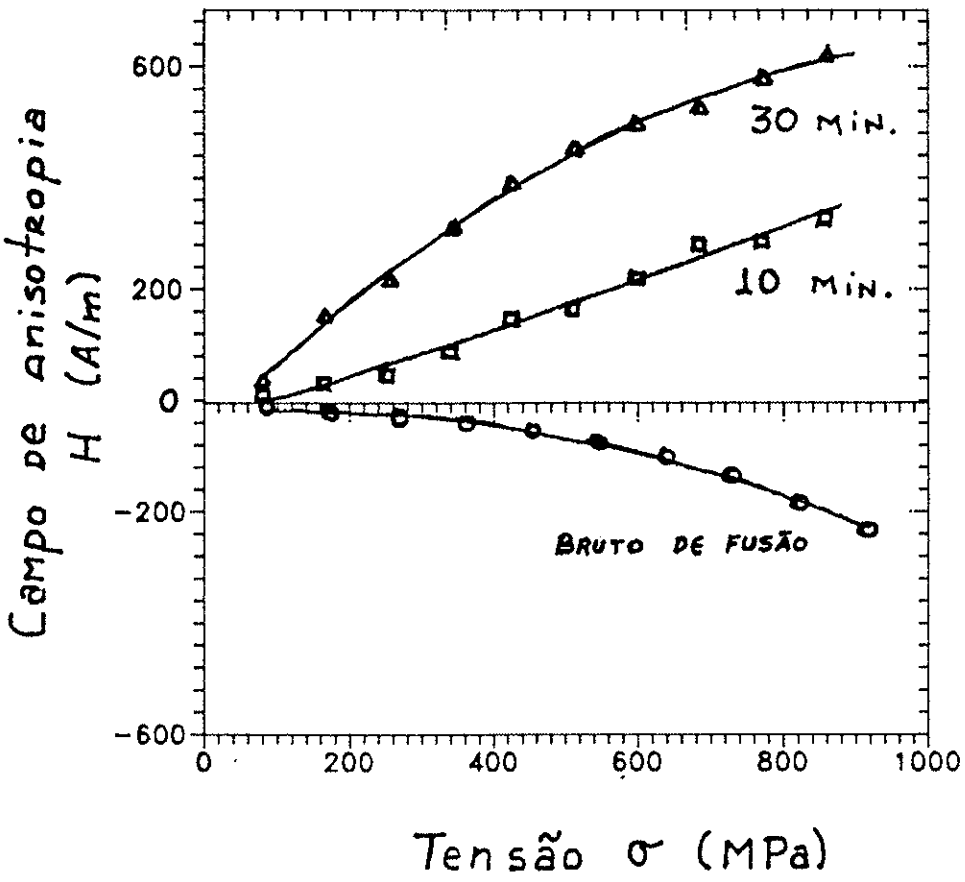


Figura V.2 - Dados para o campo de anisotropia magnetoelástica H_{magn} em função da tensão mecânica aplicada σ para uma amostra de composição $Co_{66.5}Fe_4Mo_{0.5}Si_{12}B_{16}$. Os dados correspondem a três condições diferentes da mesma amostra: bruto de fusão (O), tratada por 10 minutos à 400 ^oC (□) e tratada por mais 30 minutos à 400 ^oC (Δ). As curvas cheias correpondem ao ajuste dos dados experimentais a equação IV.3.

Na tabela V.1 abaixo apresentamos um sumário do efeito, em λ_s, de um tratamento térmico de relaxação (acima da temperatura de Curie). Todos os valores para $\Delta\lambda_s$ que serão apresentados ao longo deste capítulo são obtidos desta forma.

	$\lambda_s \times 10^{+6}$	$d\lambda_s/d\sigma \times 10^{+10}$ (1/MPa)	$\Delta\lambda_s \times 10^{+6}$
bruto de fusão (*as-cast*)	-0.03	-2.0	-
400 ^{0}C, 10 minutos	+0.08	-0.17	+0.11
400 ^{0}C, 30 minutos	+0.27	-1.12	+0.30

Tabela V.1 - Valores para λ_s, $d\lambda_s/d\sigma$ e $\Delta\lambda_s$ para uma amostra de composição $Co_{66.5}Fe_4Mo_{0.5}Si_{12}B_{16}$ em função do tempo de tratamento térmico. O valor para $\Delta\lambda_s$ é calculado pela equação V.3.

Os resultados que apresentaremos para a anisotropia induzida K_{ind} e para a variação na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ durante tratamentos térmicos serão analisados por meio da teoria micromagnética desenvolvida por Kronmüller [27].

V.3 - Modelo de Kronmüller - Sistemas de dois níveis

Segundo o modelo de Kronmüller [27], em um sólido amorfo, átomos ou grupos de átomos ficam agrupados topologicamente de várias maneiras. Cada um destes diferentes agrupamentos corresponde a um estado de mínimo de energia. Um estado que caracteriza um determinado agrupamento é dito metaestável quando, apesar de representar uma situação de equilíbrio em uma determinada temperatura, transições entre ele e seus vizinhos mais próximos são, estatisticamente, bastante prováveis. As transições entre níveis de energias quaisquer são ativadas termicamente. Na figura V.3 abaixo apresentamos uma forma de representar estas transições entre níveis de energia de um sistema amorfo. É uma forma de representacão bastante simples, onde cada um dos mínimos de energia é associado a um mínimo em um diagrama de poços de potencial. Consideram-se duas configurações, cada um delas com dois níveis de mínimo de energia. Os níveis de energia dentro de uma mesma configuração correspondem a estados metaestáveis.

A diferença de energia entre um mínimo e outro é dada por ΔE e chamamos de Q a energia de ativação da transição. Como as transições (ou processos) são ativadas termicamente, usamos o valor de k_BT para separa-las em dois conjuntos. Na faixa de temperaturas que vai da temperatura de medida (ambiente) até as máximas alcançadas nos tratamentos térmicos ($\simeq$ 450 ^{0}C), k_BT varia entre 25 meV e 62 meV. Aqueles processos que ocorrem entre configurações quase-equivalentes em energia, ou

seja, onde $\Delta E < k_B T$, chamamos de processos reversíveis. Assim, a agitação térmica dada por $k_B T$ faz com que o sistema ocupe dinamicamente os diferentes níveis de energia. As configurações de energia mais baixa são mais estáveis e correspondem a agrupamentos de menor volume livre que aquelas de energia mais alta. Por outro lado, aqueles processos que ocorrem entre configurações onde $\Delta E > k_B T$ são irreversíveis, no sentido em que a agitação térmica permite a transição em um sentido mas torna muito pouco provável a transição no sentido inverso.

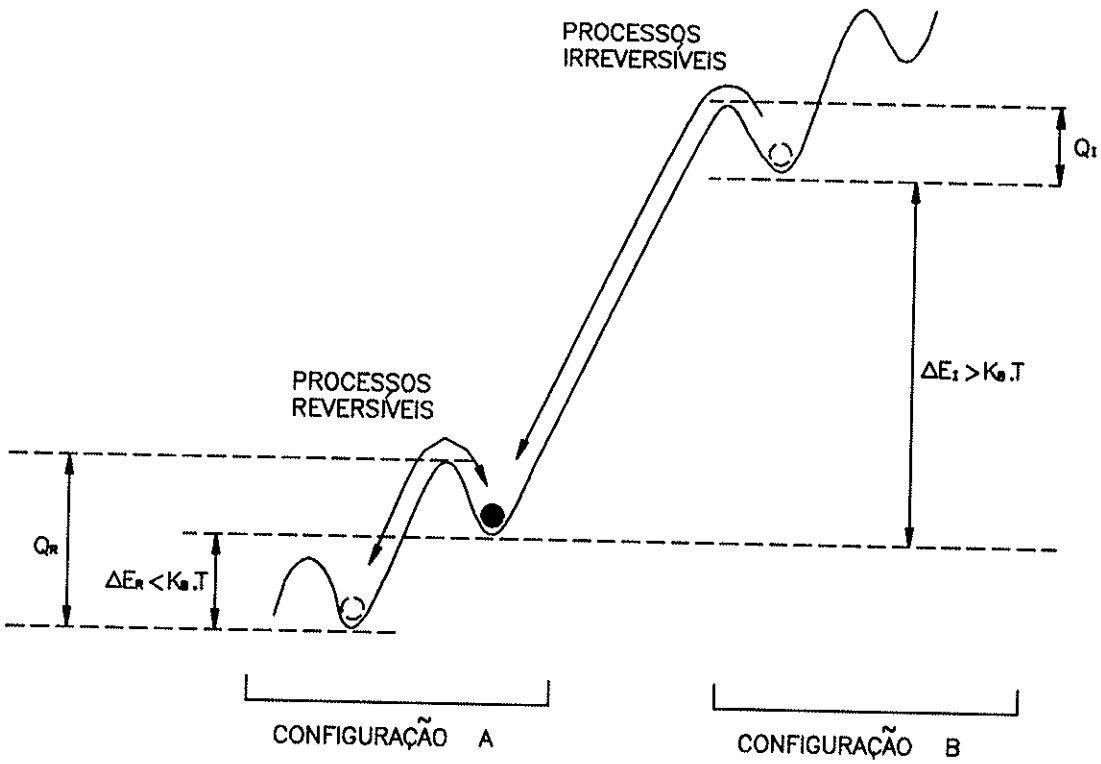


Figura V.3 - Diagrama de poços de potencial que representam os níveis de energia e as transições termicamente ativadas entre eles, típico de sistemas desordenados.

O que foi dito até agora corresponde apenas ao ordenamento topológico de átomos ou grupo de átomos. Se estes átomos são magnéticos pode-se estimar a contribuição para a energia, de termos de acoplamento magnético como o de spin-órbita, o de *exchange* e o magnetoelástico. Kronmüller [112] calculou a contribuição de cada um destes acoplamentos $\Delta\varepsilon_{mag}$, encontrando respectivamente, 1 meV, 1×10^{-15} meV e 1 meV. Assim, nas transições reversíveis, o acoplamento magnético favorece uma direção de ordenamento entre os átomos ($\Delta E_{mag} \cong \Delta E$). No caso de

transições irreversíveis ($\Delta E_{mag} << \Delta E$). A contribuição magnética é desprezível e portanto, não propicia qualquer ordenamento magnético.

Assim, nesta representação simples, um sistema amorfo é composto por átomos que têm mobilidade entre diferentes níveis de energia. Os processos de relaxação ou indução de anisotropias podem ser estudados, calculando qual é a evolução temporal, para uma determinada temperatura, da densidade de pares atômicos de uma configuração para outra. Não faremos este cálculo aqui. Em Kronmüller [27] e em Santos [39] pode ser visto em detalhes a forma de derivar esta dependência temporal da densidade de pares atômicos móveis em função do tipo de transição entre as configurações.

As considerações mais importantes são:

1) No modelo considera-se que as transições entre níveis de energia são independentes entre si.

2) A estatística de Boltzmann é utilizada para calcular a função de distribuição de pares atômicos entre os níveis de energia em cada uma das duas configurações possíveis (A e B na figura V.3).

3) Os tempos de relaxação entre os diferentes níveis de energia, ou seja, o tempo característico de transição entre níveis de uma mesma configuração ou entre configurações são dados pela lei de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 . \exp[\frac{Q + \varepsilon}{k_B T}] \ , \qquad (V.4)$$

onde Q é a componente puramente topológica para a energia de ativação da transição, ε a componente puramente magnética para esta mesma energia de ativação, T é a temperatura e k_B a constante de Boltzmann. O termo de proporcionalidade τ_0 é chamado de fator pré-exponencial constante, da ordem do inverso da frequência de Debye.

4) Nas transições entre os níveis de uma mesma configuração, ou seja, processos reversíveis, a equação V.4 perde o termo magnético e τ fica igual à τ_R, correspondendo ao fluxo de pares atômicos em ambos os sentidos de transição de um sistema de dois níveis de energia. As energias de ativação Q neste caso são particularizadas na forma: $Q = Q_R$.

5) No caso das transições entre as duas configurações, ou seja, processos irreversíveis obtem-se novamente uma equação semelhante à V.4, com $Q = Q_I$, $\tau = \tau_I$ e ε tendendo a zero. Contudo somente há probabilidade de transição no sentido da configuração B para a A (ver figura V.3).

V.3.1 - Modelo de Kronmüller para a anisotropia induzida K_{ind}.

Na seção anterior discutimos qualitativamente como Kronmüller calcula a evolução temporal da densidade de pares atômicos de um nível de energia de um sistema amorfo. Em um outro trabalho Kronmüller [34] discute como o modelo de dois níveis pode ser utilizado para interpretar resultados de anisotropia induzida.

Em um material amorfo, inicialmente a distribuição de pares atômicos móveis pode ser considerada isotrópica. A ação de um tratamento térmico induz o ordenamento de pares atômicos, que ocorrerá, preferencialmente, em uma certa direção. Esta direção torna-se, então, um eixo de magnetização fácil, já que um maior número de pares atômicos se alinha em sua direção. Diferentes tratamentos térmicos favorecem alinhamento de pares atômicos em diferentes direções, ou seja, a direção de aplicação de campo magnético, de tensão mecânica e a própria distribuição de domínios inicial, influenciam a direção do alinhamento dos pares atômicos. A nova configuração de pares atômicos caracteriza uma distribuição de equilíbrio final a uma determinada temperatura.

Kronmüller calcula o quanto a energia de interação magnética total de um sistema varia, quando sua magnetização roda de uma direção fácil para outra, devido a ação de um tratamento térmico. Os detalhes deste cálculo podem ser encontrados nas referências [34] e [39].

Duas situações devem ser consideradas. Aquelas envolvendo apenas transições entre níveis de energia de uma mesma configuração (processos reversíveis) e aquelas envolvendo também eventuais transições entre níveis de energia de configurações diferentes (processos irreversíveis).

V.3.1.1 - Processos reversíveis

Neste caso, do cálculo de Kronmüller [34] obtem-se, para a constante de anisotropia induzida K_{ind}, a equação abaixo:

$$K_{ind} = \frac{1}{15}\cdot\frac{C_P}{k_B T}\cdot\langle\varepsilon_0^2\rangle\cdot\left(1 - \exp\left[\frac{-t}{\tau_R}\right]\right) , \qquad (V.5)$$

onde C_P é a densidade de pares atômicos móveis de uma determinada configuração, o termo $\langle\varepsilon_0^2\rangle$ dá a média do quadrado a energia de interação magnética local, T é a temperatura do tratamento térmico, t o tempo deste tratamento e τ_R é o tempo de relaxação calculado pela equação V.4, considerando que apenas transições reversíveis ocorrem.

Vê-se na equação V.5 que K_{ind} cresce monotonicamente com o tempo t, até que o termo exponencial seja aproximadamente nulo e, portanto, K_{ind} atinge a saturação. Um amorfo real é formado por um número grande de sistemas de dois níveis. Neste caso, as energias de ativação de processos de relaxação não são discretas e bem definidas, como o são em materiais cristalinos, mas se distribuem em uma faixa larga. Assim, a dependência temporal para a anisotropia induzida na equação V.5 deve ser substituída por uma função que leve em conta esta distribuição de energias. A função que cumpre este papel é dada pela equação V.6 abaixo:

$$G(t) = G_R(t) = \int_0^{\infty} P(Q_R).(1 - \exp[\frac{-t}{\tau_R}]).dQ_R \ , \qquad (V.6)$$

onde $P(Q_R)$ é a função de probabilidades da distribuição de energias de ativação dos processos reversíveis. Cada sistema desordenado tem um espectro de energias de ativação $P(Q_R)$ característico. O tempo de relaxação τ_R corresponde aos processos reversíveis e é obtido a partir da equação V.4. A integral é feita sobre todas as energias possíveis.

V.3.1.2 - Processos irreversíveis

No caso em que além de transições reversíveis, transições irreversíveis ocorrerem entre as configurações, deve-se levar em conta que a densidade de pares atômicos móveis dada por C_P na equação V.5 não é mais constante. De fato, se o sistema relaxa para uma configuração mais estável irreversivelmente, pares atômicos são aniquilados. Este aniquilamento passa a ser uma função do tempo de tratamento, e é dado, em primeira ordem, pela equação:

$$C_P(t) = C_P(\infty) + \Delta C_P.\exp(\frac{-t}{\tau_I}) \ , \qquad (V.7)$$

onde $C_P(\infty)$ é a densidade de equilíbrio de pares atômicos móveis, ou seja, a densidade de pares que o sistema alcançará se o tratamento térmico em uma determinada temperatura prosseguisse até um tempo infinito. Por sua vez, ΔC_P mede a diferença $(C_P^0 - C_P^{\infty})$, na densidade de pares entre um estado inicial bruto de fusão e o estado de equilíbrio final. O tempo de relaxação τ_I é calculado pela equação V.4, considerando apenas as transições irreversíveis.

Neste caso, a constante de anisotropia induzida K_{ind} é dada por:

$$K_{ind} = \frac{1}{15}\cdot\frac{C_P(\infty)}{k_BT}\cdot\langle\varepsilon_0^2\rangle\cdot\underbrace{(1 - \exp[\frac{-t}{\tau_R}])}_{G_R(T)} + \frac{1}{15}\cdot\frac{\Delta C_P}{k_BT}\cdot\langle\varepsilon_0^2\rangle\cdot\overbrace{\underbrace{(1 - \exp[\frac{-t}{\tau_R}])}_{G_R(T)}\cdot\underbrace{\exp(\frac{-t}{\tau_I})}_{G_I(T)}}^{G(T)} \qquad (V.8)$$

Da mesma forma que o discutido para o caso das transições reversíveis, a dependência temporal para K_{ind} deve levar em conta o fato das energias de ativação não serem discretas. Assim, a função que dá esta dependência temporal deve ser escrita na forma:

$$G(t) = G_R(t).G_I(t) = G_R(T).\int_0^\infty P(Q_I).\exp[\frac{-t}{\tau_I}].dQ_I \ , \qquad (V.9)$$

usando a mesma notação discutida na equação V.6, para a evolução temporal da densidade de pares atômicos devido as transições reversíveis.

V.4 - Ajuste de dados experimentais de K_{ind}

Vimos nas seções anteriores que a anisotropia induzida é produzida pelo ordenamento direcional de pares atômicos magnéticos. Kronmüller [27,34] desenvolveu uma teoria para interpretar resultados para K_{ind} em sistemas desordenados, considerando tais sistemas formados por uma distribuição de sistemas de dois níveis. Estes sistemas de dois níveis correspondem à barreiras de potencial à mobilidade dos pares atômicos, na vizinhança dos volumes livres de um material.

O processo de indução de anisotropia pode ser separado em uma parte reversível e outra irreversível. A primeira está associada aos pares atômicos cuja configuração permanece estável durante o período de tempo de um tratamento térmico a uma determinada temperatura. A parte irreversível corresponde aos pares atômicos que mudam sua configuração durante a eliminação de volume livre, ou seja, está associada a diminuição da mobilidade destes pares.

V.4.1 - Amostras brutas de fusão (*as-cast*)

Considerando uma amostra bruta de fusão, onde se espera que simultâneamente transições reversíveis e irreversíveis ocorram, a anisotropia induzida a temperatura T pode ser escrita na forma:

$$K_{ind}(t,T) = \underbrace{C_P^{\infty}.A'(T)}_{A(T)}.\left\{ G_R(t,T) \right\} + \underbrace{\Delta C_P.B'(T)}_{B(T)}.\left\{ G_R(t,T).G_I(t,T) \right\}, \qquad (V.10)$$

onde os termos constantes A(T) e B(T) são proporcionais, respectivamente, a densidade de pares atômicos móveis no equilíbrio C_P^{∞} e a diferença entre esta mesma densidade nos estados inicial (bruto de fusão) e de equilíbrio ΔC_P. Estes termos correspondem à anisotropia induzida após um tempo suficientemente grande para que o sistema alcance o equilíbrio e podem ser derivadas, analiticamente, fazendo $t \longrightarrow \infty$ nas equações V.5 e V.8.

V.4.2 - Amostras pré-tratadas

Por outro lado, nas amostras pré-tratadas, ou seja, amostras que sofreram tratamentos de relaxação acima da temperatura de Curie, a probabilidade de ainda ocorrerem transições irreversíveis pode ser considerada desprezível. Desta forma, para estas amostras, os dados experimentais para K_{ind} devem ser ajustados à equação mais simples:

$$K_{ind}(t,T) = \underbrace{C_P^{\infty}.A'(T)}_{A(T)}.\left\{ G_R(t,T) \right\} = K_{\infty}(T).\int_0^{\infty} P(Q_R).(1 - \exp[\frac{-t}{\tau_R}]).dQ_R \qquad (V.11)$$

Quando apresentarmos nossos resultados experimentais, discutiremos porque, mesmo para amostras brutas de fusão, K_{ind} pode ser ajustado convenientemente pela equação V.11. Deste ajuste dos dados experimentais a equação V.11 obtemos um espectro das energias de ativação dos processos de relaxação $P(Q_R)$, um fator pré-exponencial τ_0 e valores para a anisotropia no equilíbrio para cada temperatura $K_{\infty}(T)$. A partir destas quantidades podemos fazer o processo inverso e, através da mesma equação V.11, traçar curvas teóricas sobre os dados experimentais de K_{ind}.

V.5 - Ajuste de dados experimentais de $\Delta\lambda_s$

Discutimos no início deste capítulo e no capítulo II de que forma o modelo policristalino desenvolvido por Fähnle e colaboradores [41,63-66,91] sugere haver proporcionalidade entre K_{ind} e $\Delta\lambda_s$. Para testar esta proporcionalidade entre K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ decidimos verificar para $\Delta\lambda_s$ o comportamento funcional para K_{ind} observado no modelo de Kronmüller (figura V.11). Substituimos a anisotropia

induzida K_{ind} pela variação na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ na equação V.11 e ajustamos nossos dados experimentais na forma:

$$\Delta\lambda_s(t,T) = \Delta\lambda_\infty(T).\int_0^\infty P(Q_R).(1 - \exp[\frac{-t}{\tau_R}]).dQ_R \ , \qquad (V.12)$$

onde cada um dos termos tem a mesma interpretação dada anteriormente.

Como discutiremos abaixo na apresentação dos resultados experimentais, observamos que o ajuste de dados de $\Delta\lambda_s$ à equação V.12 é tão satisfatório quanto o ajuste de dados de K_{ind}. Isto se observa tanto em amostras brutas de fusão (processos reversíveis e irreversíveis), quanto para amostras pré-tratadas termicamente (apenas processos reversíveis). Assim, a transposição do modelo de Kronmüller para interpretar os resultados experimentais para $\Delta\lambda_s$ é fenomenológica. Determinamos experimentalmente $\Delta\lambda_s(t,T)$, utilizamos a equação V.12 para, partindo de um espectro de energias de ativação de processos de relaxação, gerar um ajuste teórico aos dados. Como todos os ajustes que fizemos foram satisfatórios, ou seja, foram tão bons quanto aqueles em que o modelo ajusta dados de anisotropia induzida, acreditamos que esta extensão do modelo para $\Delta\lambda_s$ pode ser feita. Finalmente, a boa qualidade dos ajustes obtidos através dela indica que os mesmos mecanismos microscópicos presentes no processo de indução de anisotropia podem ser responsáveis pela variação em λ_s.

Nas próximas seções apresentaremos os resultados experimentais obtidos para amostras de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$. Estes resultados serão interpretados pelo modelo discutido acima.

V.6 - Tratamentos térmicos

No estudo da cinética de indução de anisotropias e das mudanças na magnetostricção que apresentaremos abaixo utilizamos três diferentes tratamentos térmicos:

1) Tratamento térmico com campo magnético transversal a amostra.

2) Tratamento térmico por passagem de corrente elétrica na amostra.

3) Tratamento térmico por corrente na amostra com aplicação simultânea de tensão mecânica.

Os procedimentos experimentais utilizados para cada um destes tratamentos foram discutidos anteriormente no capítulo III. Os resultados obtidos aqui serão comparados àqueles apresentados por Santos [39] e Santos e

Missell [39,113] em tratamentos térmicos em amostras de mesma composição ($Co_{70.6}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$).

V.7 - Caracterização das amostras de composição $Co_{70.6}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$

Uma fita de amorfa de composição $Co_{70.6}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ foi produzida pela técnica de *melt-spinning* em nosso laboratório. As propriedades magnéticas macroscópicas características desta liga estão resumidas na tabela III.1. Para o estudo da cinética de indução de anisotropias e mudanças na magnetostricção que apresentaremos a seguir, cortamos desta fita vários pedaços. Para cada um dos pedaços determinamos, a partir da curva de histerese (ver seção V.1 deste capítulo), valores para a indução de saturação B_s e a anisotropia uniaxial efetiva K_{eff}. A magnetostricção de saturação λ_s de cada amostra também foi determinada, por meio do método discutido na seção V.2.

Dividimos as amostras desta composição em dois conjuntos. O primeiro foi utilizado nos tratamentos térmicos com campo magnético transversal a fita. Os outro conjunto foi utilizado nos tratamentos com corrente na amostra. Na tabela V.2 abaixo apresentamos os valores para K_{eff}, λ_S, B_s e Área determinados para as amostras do primeiro conjunto.

$Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$	Indução	Anisotropia	Magnetostricção	Área
Amostras brutas de fusão	B_s(T)	K_{eff} (J/m^3)	$\lambda_s \times 10^{+6}$	A x 10^{+8} m^2
A	.79	14.3	-0.15	2.28
B	.78	15.3	-0.16	2.31
C	.79	16.7	-0.13	2.67
D	.79	15.2	-0.11	2.31
E	.79	16.0	-0.10	2.31
G	.78	12.7	-0.18	2.27
I	.79	13.9	-0.14	2.31
J	.79	8.7	-0.10	2.26
L	.80	13.0	-0.07	2.37
N	.77	11.2	-0.15	2.30
S	.77	8.6	-0.13	2.31
O	.78	13.4	-0.14	2.37
K	.77	12.1	-0.12	2.36
M	.79	14.5	-0.09	2.34
Valores médios ⟶	0.78±0.02	13±2	-0.12±0.03	2.3±0.1

Tabela V.2 - Dados para indução B_s, anisotropia K_{eff}, magnetostrição λ_s e Área de amostras de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$. A temperatura de Curie T_c desta liga também foi determinada, T_c = 378 ^{0}C. Para determinar B_s aplicamos campos de até 1000 A/m. Para o cálculo da anisotropia efetiva integramos até campos de 300 A/m. O efeito dos diferentes tratamentos térmicos em K_{eff} e em λ_s será discutido abaixo.

Observa-se que os valores iniciais para estas duas quantidades é bastante semelhante, indicando que existe uniformidade composicional ao longo da amostra.

O primeiro conjunto de amostras, por sua vez, foi dividido em três diferentes grupos:

1) Tratamento térmico isotérmico por um intervalo de tempo constante ($H_\perp \simeq 5$ kOe; $\simeq 16$ horas): cinco amostras brutas de fusão, (A, B, C, D e E).

2) Tratamento térmico isotérmico ($H_\perp \simeq 5$ kOe): cinco amostras brutas de fusão, (G, I, J, L e N).

3) Tratamento térmico isotérmico ($H_\perp \simeq 5$ kOe): quatro amostras pré-tratadas acima da temperatura de Curie T_c, [T = 400 ^oC por 30 minutos], (S, O, K e M).

V.8 - Tratamentos térmicos com campo magnético transversal a fita.

V.8.1 - Tratamento isotérmico por um intervalo de tempo constante

As amostras foram tratadas termicamente em um forno de tubo onde a atmosfera é inerte (Argônio) e controlada. Simultâneamente ao aquecimento um campo magnético transversal ($H_\perp \simeq 5$ kOe) é aplicado no plano da fita. Cada amostra foi tratada em uma temperatura. Após aproximadamente 16 horas de tratamento as amostras foram retiradas do forno rapidamente e os valores para K_{eff} e λ_s novamente determinados. Na tabela V.3 abaixo colocamos os valores obtidos para estas duas quantidades após os tratamentos. Os valores para K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ são determinados usando as equações V.2 e V.3, e os dados para estas amostras da tabela V.2.

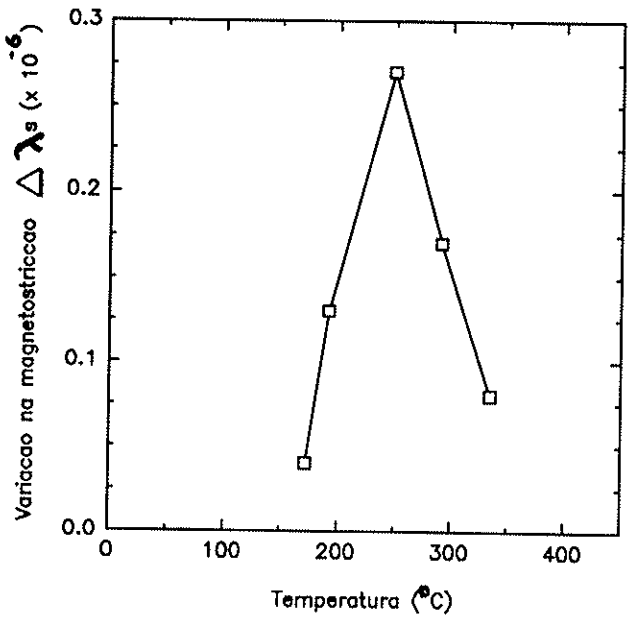
Amostra	K_{eff} (J/m^3)	$\lambda_s \times 10^{+6}$	K_{ind} (J/m^3)	$\Delta\lambda_s \times 10^{+6}$	T (^oC)
A	83.5	-0.11	69.2	0.04	172±2
B	127.6	-0.03	112.3	0.13	192±2
C	130.2	+0.14	113.5	0.27	249±3
D	138.8	+0.06	123.6	0.17	291±3
E	102.4	≤0.02	86.4	0.08	335±2

Tabela V.3 - Dados de λ_s, K_{eff}, $\Delta\lambda_s$ e K_{ind} determinados após tratamentos isotérmicos por um intervalo de tempo constante, com campo magnético transversal, em função da temperatura do tratamento.

Para melhor visualizar o comportamento observado nos tratamentos isotérmicos por um intervalo de tempo constante, apresentamos na figura V.4 os

dados para K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ da tabela V.3. No caso de $\Delta\lambda_s$ a dependência com a temperatura é bastante marcante. Observa-se um máximo de variação quando a temperatura de tratamento T_T = 249 ^oC. Na faixa de temperaturas mais baixas ($\leq$ 190 ^oC) a agitação térmica é comparativamente menor, de forma que $\Delta\lambda_s$ varia pouco. Na faixa de temperaturas mais altas ($\geq$ 290 ^oC) já estamos mais próximos de T_c desta liga (T_c = 378 ^oC), de forma que a magnetização diminui e, consequentemente, é menor o momento magnético local que alinha os pares atômicos. Por isto, novamente as variações na magnetostricção tornam a ficar pequenas.

Um comportamento semelhante é observado para a anisotropia induzida. Tanto em baixas quanto em altas temperaturas K_{ind} não cresce tanto comparativamente as maiores induções observadas para este tempo de tratamento ($\simeq$ 125 J/m^3), da mesma forma que o observado para $\Delta\lambda_s$. Não temos entretanto, tão nitidamente definido para qual temperatura ocorre maior variação na anisotropia. A faixa onde as maiores induções ocorrem, neste tipo de tratamento, vai de 190 a 291 ^oC.



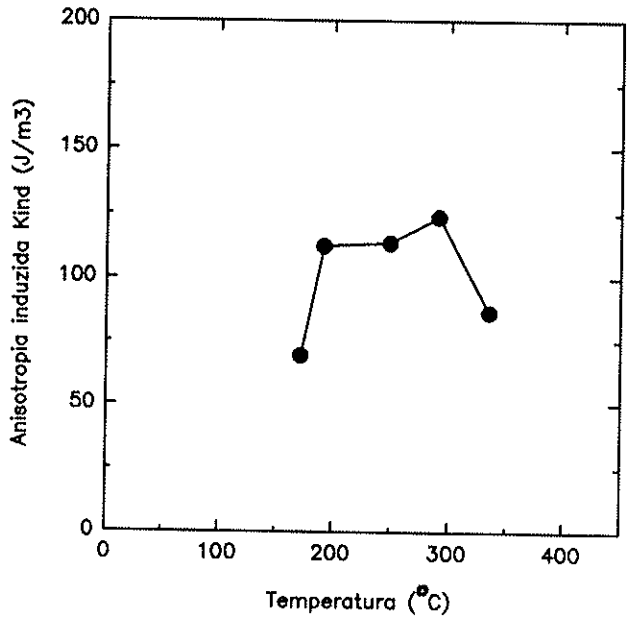


Figura V.4 - Dados para $\Delta\lambda_s$ e para K_{ind} em função da temperatura de tratamento isotérmico por um intervalo de tempo constante, de amostras de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$. As amostras foram tratadas por $\simeq$ 16 horas com campo magnético transversal $H\perp \simeq$ 5 kOe.

V.8.2 - Tratamento isotérmico (amostras brutas de fusão)

Realizamos tratamentos térmicos isotérmicos na presença de campo magnético transversal. O procedimento adotado foi descrito na seção III.8. A amostra é tratada em um forno de atmosfera controlada. Ela é presa por apenas uma das extremidades, dentro de uma calha de aço inox que a mantêm, durante o tratamento térmico, alinhada ao campo magnético transversal produzido por um eletroímã. O forno é aquecido na temperatura desejada. Assim que a amostra é admitida na câmara central do forno, leva-se entre 3 e 5 minutos para que o sistema (forno + amostra) fique com sua temperatura estável (± 3 ^{o}C). Após este período contamos efetivamente o tempo de tratamento da amostra. Findo este tempo de tratamento a amostra é rapidamente retirada do forno. Depois de esfriada medimos novamente K_{eff} e λ_s. A amostra volta então ao forno e o ciclo se repete. Para cada isoterma (ou seja, para cada amostra), repetimos este ciclo entre 7 e 9 vezes, alcançando um tempo acumulado de tratamento de até 120 horas. Os resultados obtidos para $\Delta\lambda_s$ e K_{ind} das amostras I, J, G, L e N em função do tempo acumulado de tratamento são apresentados na tabela V.4 abaixo.

190 ^{o}C / 463 K	- I -		243 ^{o}C / 516 K	- J -	
tempo (minutos)	K_{ind} (J/m^3)	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}	tempo (minutos)	K_{ind} (J/m^3)	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}
10	7.6	.08	10	34.4	.06
30	14.9	.07	30	51.3	.10
70	24.2	.05	70	61.4	.16
220	32.8	.13	150	76.2	.13
315	41.6	.18	310	87.0	.21
635	51.7	.18	672	100.3	.20
1274	61.2	.24	1392	113.3	.20
2554	71.8	.27	2833	128.4	.24
			5713	145.8	.26

270 ^{o}C	543 K	- G -	300 ^{o}C	573 K	- L -	325 ^{o}C	598 K	- N -
tempo	K_{ind}(J/m^3)	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}	tempo	K_{ind}(J/m^3)	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}	tempo	K_{ind}(J/m^3)	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}
16	80.6	.18	10	65.2	0.20	10	42.0	0.15
36	89.4	.18	30	75.1	0.22	30	62.4	.018
145	106.3	.14	70	80.8	0.28	72	72.1	0.20
383	109.6	.33	150	89.9	0.30	152	70.3	0.25
1381	113.0	.34	310	102.5	0.33	312	85.6	0.28
2816	128.9	.38	630	107.2	0.32	818	82.4	0.27
5735	148.5	.45	1270	123.0	0.36	1608	86.4	0.27
						3188	74.4	0.25

Tabela V.4 - Dados obtidos para K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ em função do tempo de tratamento isotérmico com campo transversal de uma série de amostras brutas de fusão de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$. Estes valores são calculados usando as equações V.2 e V.3 e os dados para cada amostra, colocados na tabela V.3.

Os gráficos V.5.a e V.5.b abaixo mostran os dados de K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ da tabela V.4 em função do logarítmo do tempo, log(t), de tratamento isotérmico.

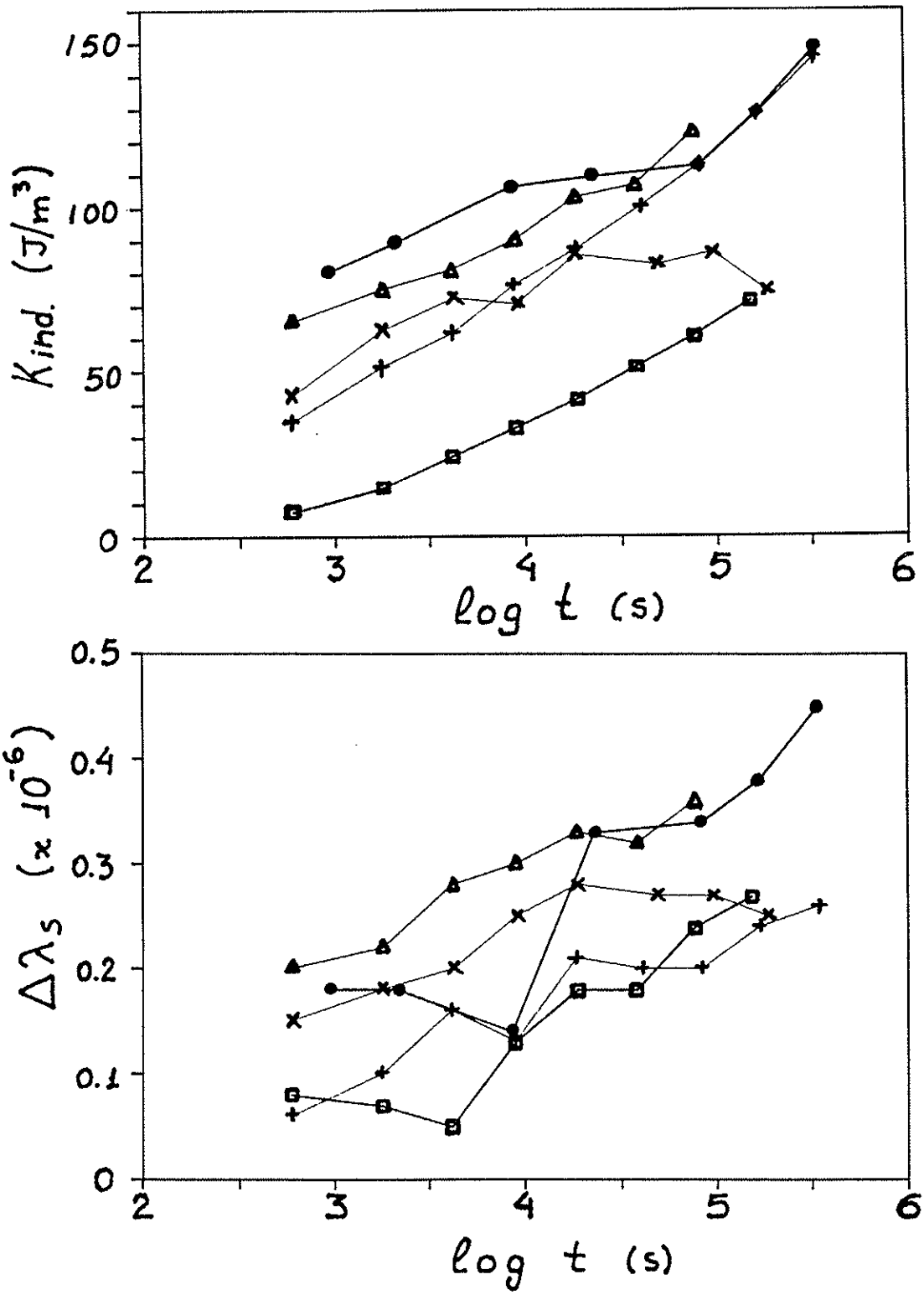


Figura V.5.a e V.5.b - Dados de anisotropia induzida K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ em função do logarítmo do tempo de tratamento, log(t). Tratamento com campo magnético transversal a fita ($H_\perp \simeq 5$ kOe) em amostras brutas de fusão. Resultados obtidos para as isotermas: 463K (□), 516K (+), 543K (●), 573K (Δ) e 598K (x).

Observa-se que, em função da temperatura, ambos os parâmetros têm o mesmo comportamento cinético. Nas temperaturas mais baixas a evolução é lenta e quase sempre monotônica. Mesmo para os tratamentos mais longos não observa-se saturação em K_{ind} e $\Delta\lambda_s$. Por outro lado, na temperatura de tratamento mais alta (T = 598 K), observa-se para as duas grandezas tendência a estabilizarem-se em torno de um valor constante. Existe, relativamente, maior flutuação nos dados obtidos para $\Delta\lambda_s$. A variação de $\Delta\lambda_s$ em função do tempo de tratamento segue um comportamento distinto para cada uma das temperaturas. Observa-se que há proporcionalidade entre as duas quantidades.

V.8.3 - Tratamento isotérmico (amostras pré-tratadas)

Para verificar a influência da condição inicial da amostra em nossas medidas, repetimos o estudo apresentado acima em amostras pré-tratadas termicamente. O pré-tratamento, realizado acima da temperatura de Curie das amostras (T_c = 651 K ou T_c = 378 ^oC), relaxa as tensões internas que são produzidas nas fitas durante o processo de resfriamento rápido. Em nosso caso, ele foi feito a 400 ^oC por 10 minutos. Depois do pré-tratamento térmico, medimos novamente K_{eff} e λ_s. Os resultados obtidos estão na tabela V.5 abaixo:

Amostra	K_{eff} (J/m^3)	$\lambda_s \times 10^{+6}$
S	16.5	+0.08
O	21.2	+0.06
K	20.0	+0.06
M	21.2	+0.10

Tabela V.5 - Dados para K_{eff} e λ_s de amostras pré-tratadas acima da temperatura de Curie (400 ^oC por 10 minutos). Os valores correspondem as amostras brutas de fusão e podem ser vistos na tabela V.3.

O procedimento para o tratamento térmico e tomada de dados é idêntico ao apresentado anteriormente. Na tabela V.6 abaixo apresentamos os resultados obtidos para $\Delta\lambda_s$ e K_{ind} das amostras S, O, K, e M em função do tempo acumulado de tratamento.

240 °C / 513 K	- S -		270 °C / 543 K	- O -	
tempo (minutos)	K_{ind}(J/m^3)	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}	tempo (minutos)	K_{ind}(J/m^3)	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}
10	0.0	0.00	10	8.6	0.05
30	0.0	0.00	30	21.1	0.09
70	2.6	0.05	70	29.8	0.10
180	16.0	0.08	150	44.7	0.08
360	27.7	0.05	317	58.5	0.13
729	52.6	0.10	644	70.9	0.18
1489	69.2	0.12	1476	85.6	0.22
2839	79.5	0.15	3135	95.9	0.28
			7324	103.9	0.30

300 °C / 573 K	- K -		325 °C / 598 K	- M -	
tempo (minutos)	K_{ind}(J/m^3)	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}	tempo (minutos)	K_{ind}(J/m^3)	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}
10	13.0	0.11	10	27.5	0.08
30	34.0	0.18	30	50.0	0.10
72	56.1	0.17	70	51.5	0.15
152	59.3	0.19	150	53.2	0.15
321	79.8	0.28	310	67.7	0.20
641	105.2	0.24	816	70.6	0.15
1280	120.7	0.30	1506	76.4	0.15
			3014	68.2	0.18

Tabela V.6 - Dados obtidos para K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ em função do tempo de tratamento isotérmico com campo transversal de uma série de amostras pré-tratadas de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$. Estes valores são calculados usando as equações V.2 e V.3 e os dados para cada amostra, colocados na tabela V.5.

Nas figuras V.6.a e V.6.b abaixo, os dados para K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ da tabela V.6 são colocados em função do logarítmo do tempo de tratamento, log(t). Para um mesmo tempo de tratamento, $\Delta\lambda_s(t,T)$ e $K_{ind}(t,T)$ é sempre menor (10% - 50%) do que os valores observados nas amostras brutas de fusão que sofreram o mesmo tipo de tratamento (figuras V.5.a e V.5.b). Com o pré-tratamento térmico eliminam-se parte das tensões internas, defeitos e volumes livres do material. Com isto, a densidade de pares atômicos móveis diminui, fato que, consequentemente, explica os menores valores para K_{ind} observados.

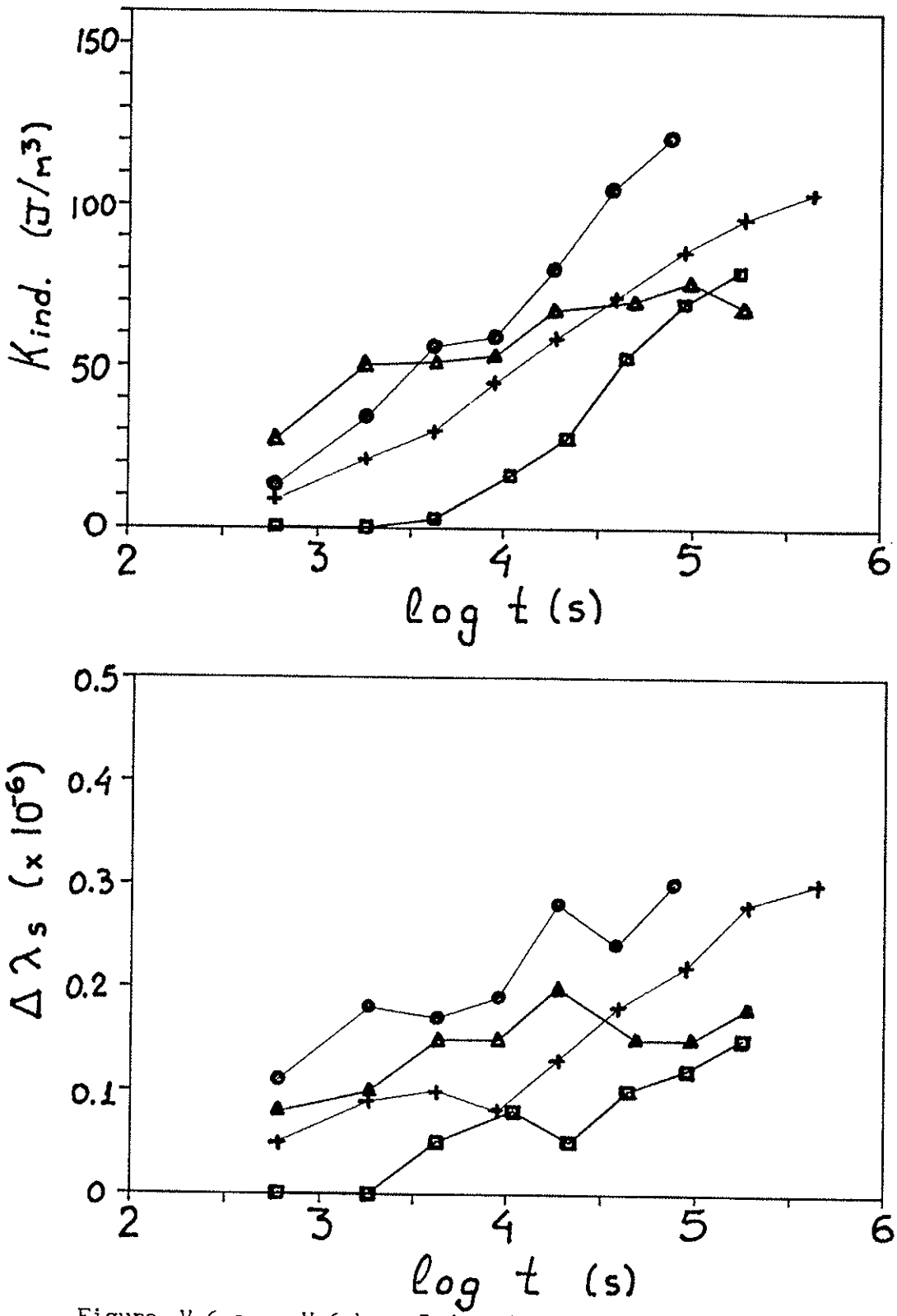


Figura V.6.a e V.6.b - Dados de anisotropia induzida K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ em função do logarítmo do tempo de tratamento, log(t). Tratamento com campo magnético transversal a fita ($H_\perp \approx 5$ kOe) em amostras pré-tratadas. Resultados obtidos para as isotermas: 516K (□), 543K (+), 573K (o) e 598K (Δ).

V.8.4 - Ajuste de dados ao modelo de Kronmüller

Os dados experimentais que apresentamos nas figuras V.5 e V.6 foram ajustados, respectivamente, pelas equações V.11 e V.12. O programa de ajuste foi desenvolvido pelo Prof. Antonio D. Santos. Na referência [39] encontra-se uma descrição bastante detalhada do seu funcionamento. Basicamente, o que o programa faz é encontrar, por aproximações sucessivas, os valores de $P(Q_R)$, $K_\infty(T)$ e τ_R, respectivamente a função de distribuição de probabilidades de relaxação, a anisotropia induzida no equilíbio para uma temperatura T e o tempo de relaxação das transições de átomos. Como $P(Q_R)$ é uma função contínua, no programa dividimos a faixa de energias de ativação Q_R em n janelas, cada uma delas com probabilidade constante. O termo integral da equação V.11 é, por transformação de variáveis, expresso por uma série que, por sua vez, pode ser truncada no programa, de acordo com a qualidade de ajuste desejada. O número de parâmetros a serem ajustados é sempre grande: Temos *n* diferentes intervalos de energias de ativação (número tão grande quanto mais se queira uma curva de probabilidades progressivamente suave). O valor de K_{ind} no equilíbrio a ser ajustado corresponde a um parâmetro para cada isoterma de dados. O número mínimo de dados experimentais para cada isoterma é três. Todos os parâmetros formam um conjunto de *n* variáveis que têm seus valores repetidamente modificados. Pelo programa a soma do quadrado dos erros, ou seja, a diferença entre o valor de K_{ind} calculado e experimental, é minimizada. Critérios de convergência como o número máximo de iterações, número de dígitos significativos e de diferença relativa na soma dos quadrados dos resíduos dos truncamentos da série, são utilizados.

Assim, a partir dos dados experimentais obtemos um ajuste que produz três parâmetros característicos:

1) Um espectro de energias de ativação, dado pelas amplitudes $P(Q_R)$.

2) O fator pré-exponencial τ_0, a partir do qual pode-se calcular, através da equação V.4, o tempo de relaxação τ_R, correspondente aos processos reversíveis.

3) Os valores de $K_\infty(T)$, de equilíbrio em uma determinada temperatura.

V.8.4.1 - Ajuste de dados para amostras brutas de fusão e pré-tratadas

Na figura V.7.a apresentamos o espectro de energias de ativação ajustado pela equação V.11 aos dados experimentais de K_{ind} da figura V.5.a. Observa-se que a probabilidade fica concentrada no intervalo de energias entre 1.4 e 1.8 eV, com o pré-fator exponencial $\tau_0 = 3.9 \times 10^{-11\pm2}$ segundos (esta incerteza na potência não corresponde propriamente a um erro na determinação de τ_0 e será discutida em detalhes abaixo). Este espectro corresponde ao melhor ajuste dos dados

ao modelo. Os dois picos no espectro de energias de ativação correspondem a dois diferentes processos de difusão em escala atômica e estão separados por $\simeq$ 0.2 eV. Na figura V.7.b, os dados para a anisotropia no equilíbrio em função da temperatura $K_\infty(T)$, obtida deste mesmo ajuste, são apresentados. Observa-se que próximo da temperatura de Curie, $K_\infty(T)$ é aproximadamente linear com $(T_c - T)$, resultado que concorda com o observado por Santos em amostras tratadas termicamente desta mesma composição [39] e Kronmüller na liga $Co_{58}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{16}$ [85].

O processo inverso àquele que levou-nos a obter o espectro de energias de ativação característico de um processo de indução de anisotropias pode ser feito. A partir dos parâmetros ajustados aos dados experimentais, ou seja, de um espectro de energias, de τ_0 e de $K_\infty(T)$ usamos a equação V.11 para calcular valores teóricos para K_{ind}. Na figura V.7.c estão apresentados os ajustes obtidos desta maneira. Observa-se boa concordância dos ajustes aos dados experimentais em todas as temperaturas. Um dos critérios utilizados para atestar a boa qualidade dos ajustes é que este processo seja autoconsistente, ou seja, que o ajuste teórico dos dados experimentais obtidos a partir destes últimos reproduza sua evolução temporal com o tratamento, da maneira mais fidedigna possível. Usando a equação de Arrhenius ($\tau_R = \tau_0 . \exp[Q_R/k_BT]$) podemos, a partir dos valores ajustados para τ_0 e Q_R, calcular o tempo de relaxação τ_R associado aos processos de transição ativados pelo tratamento térmico. Este tempo assim calculado deve ter a mesma ordem de grandeza que os tempos experimentais, ou seja, ficarem na faixa que vai de 10 minutos até $\simeq$ 120 horas. Um ajuste que gere parâmetros τ_0 e $P(Q_R)$, que por sua vez gere τ_R fora da faixa de tempos experimentais não pode estar certo. No final deste capítulo estes ajustes serão comparados àqueles obtidos por Santos [39] em tratamentos isotérmicos sem campo magnético em amostras de mesma composição.

Repetimos o procedimento descrito acima para os outros dados experimentais colocados nas tabelas V.4 e V.6, ou seja, os dados para K_{ind} das amostras pré-tratadas e para $\Delta\lambda_s$ das amostras brutas de fusão e pré-tratadas. Estes resultados foram colocados nas figuras V.8, V.9 e V.10. Os ajustes aos dados experimentais obtidos são muito bons em todos os casos, em que pese a maior dispersão dos dados experimentais para $\Delta\lambda(t,T)$ em comparação com os de $K_{ind}(t,T)$. As curvas sólidas das figuras V.8.b e V.9.b somente ilustram o comportamento de $K_\infty(T)$ com a temperatura e não correspondem a ajustes de dados.

O fator pré-exponencial τ_0 obtido para cada um dos casos tem uma imprecisão de aproximadamente duas ordens de grandeza. Não se trata propriamente do erro associado a τ_0, mas sim a faixa em que τ_0 pode variar e mesmo assim o ajuste do espectro aos dados manter-se bom. Assim, comunmente se escreve que o melhor ajuste obtido tem $\tau_0 = A \times 10^{-x+y}_{-z}$, pois apesar do melhor ajuste ter sido aquele com $\tau_0 = A \times 10^{-x}$, pode-se ajustar outros espectros igualmente bons na faixa: $A_1 \times 10^{-x+y} < \tau_0 < A_2 \times 10^{-x-z}$. Como ambos os parâmetros - τ_0 e Q_R - estão correlacionados pela equação de Arrhenius, valores de τ_0 menores implicam em um espectro centrado em torno de energias mais altas e o contrário ocorre no sentido

inverso, ou seja, valores ajustados para τ_0 maiores implicam em espectros em faixa de energias mais baixa. Os valores tipicamente encontrados nos ajustes que fizemos ficam em torno de $\tau_0 \simeq 10^{-9}$-10^{-13}.

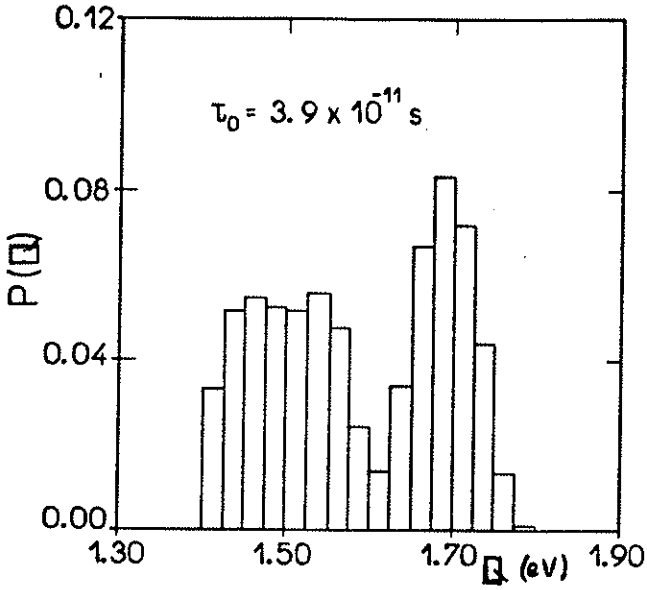


Figura V.7.a - Espectro de energias de ativação para $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ bruta de fusão obtido a partir dos dados de K_{ind} da tabela V.4.

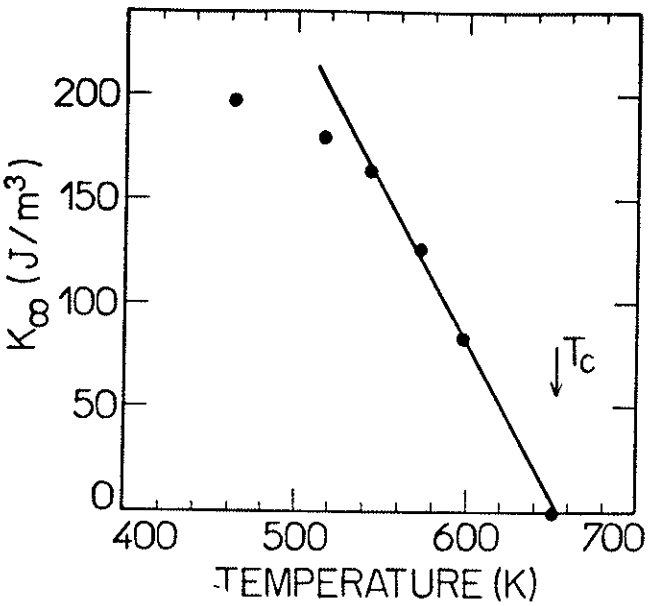


Figura V.7.b - Anisotropia induzida no equilíbrio térmico $K_\infty(T)$ em função da temperatura. Obtido do ajuste de K_{ind} pela equação V.11.

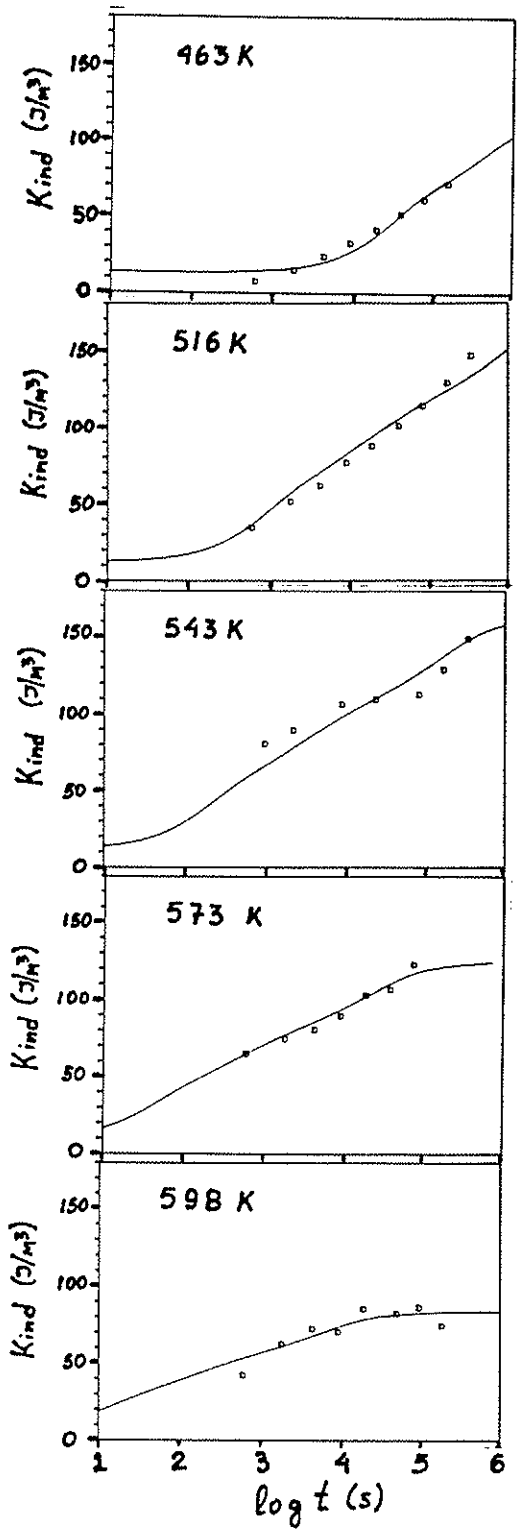


Figura V.7.c - Anisotropia induzida em função de log(t) para amostras brutas de fusão. As curvas sólidas correspondem ao ajuste de dados à equação V.11 usando o espectro da figura V.7.a e os valores para $K_\infty(T)$ da figura V.7.b.

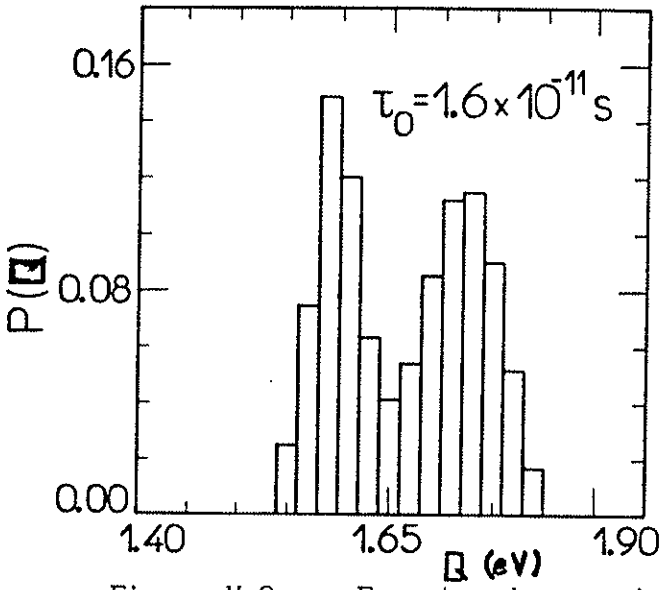


Figura V.8.a - Espectro de energias de ativação para $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ pré-tratado, obtido a partir dos dados de K_{ind} da tabela V.6.

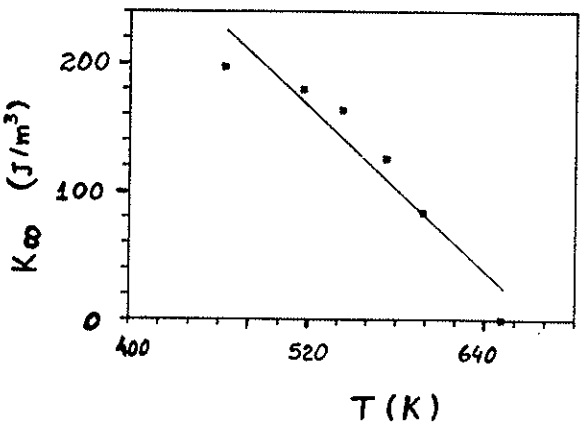


Figura V.8.b - Anisotropia induzida no equilíbrio térmico $K_\infty(T)$ em função da temperatura. Obtido do ajuste de K_{ind} pela equação V.11. Amostras pré-tratadas.

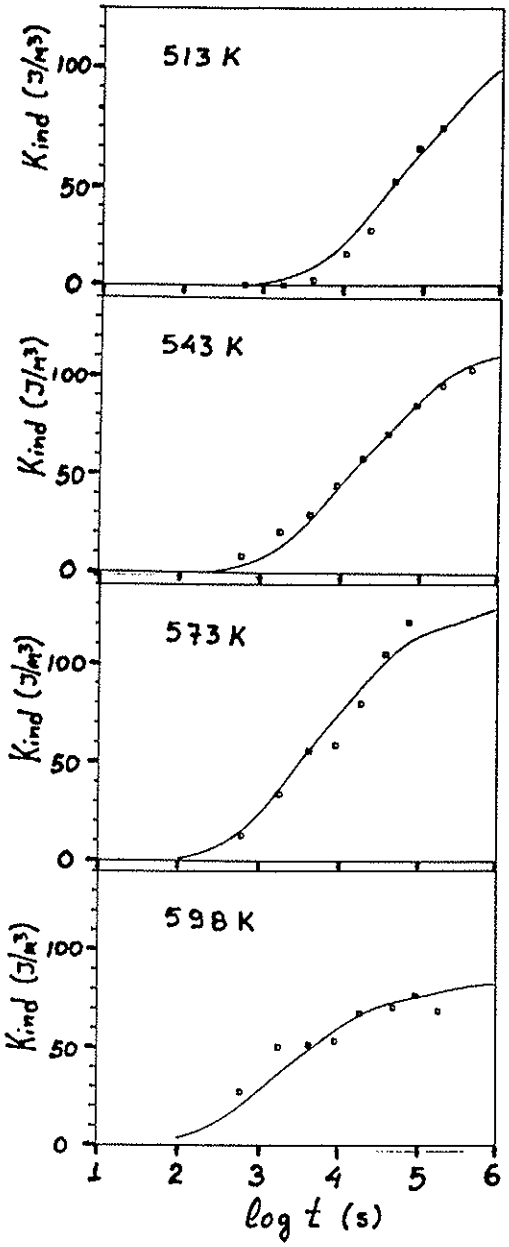


Figura V.8.c - Anisotropia induzida em função de log(t) para amostras pré-tratadas. As curvas sólidas vêm do ajuste de dados à equação V.11 usando o espectro da figura V.8.a e os valores para $K_\infty(T)$ da figura V.8.b.

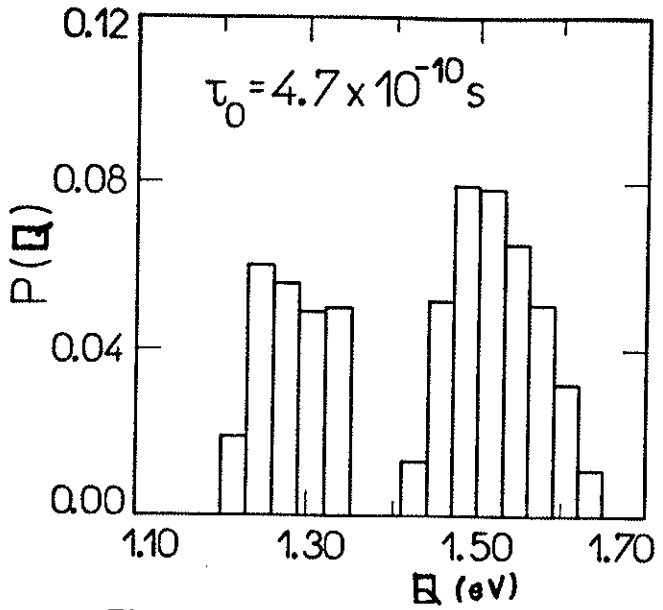


Figura V.9.a - Espectro de energias de ativação para $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ bruta de fusão obtido a partir dos dados de $\Delta\lambda_s$ da tabela V.4.

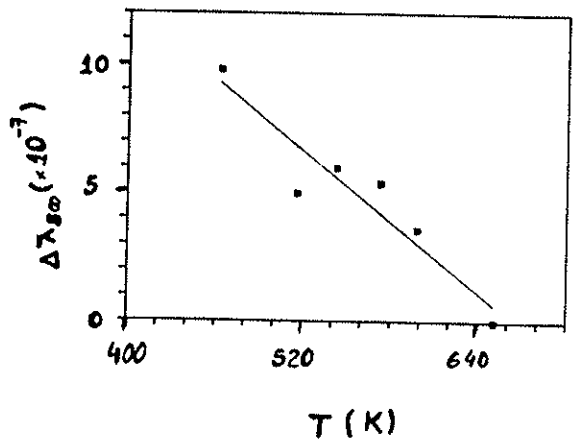


Figura V.9.b - Variação na magnetostricção no equilíbrio térmico, $\Delta\lambda_{s\infty}(T)$ em função da temperatura. Obtido do ajuste de $\Delta\lambda_s$ pela equação V.12. Amostras brutas de fusão.

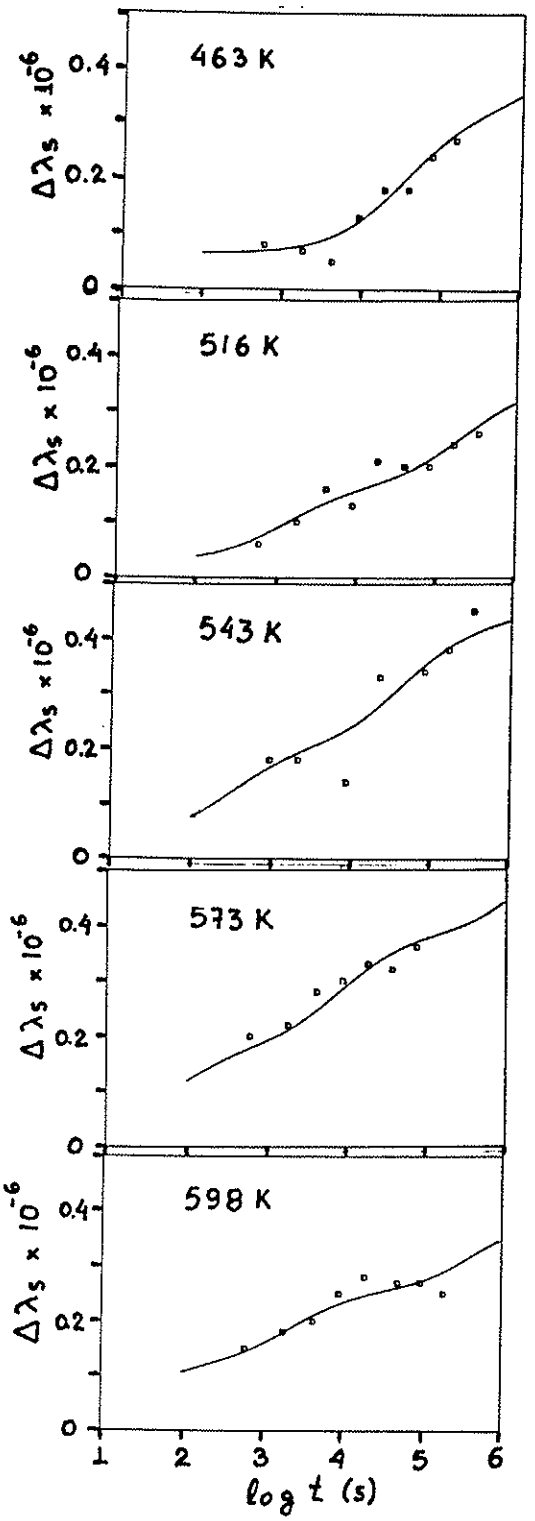


Figura V.9.c - Variação na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ em função de log(t) para amostras brutas de fusão. As curvas sólidas são obtidas pelo ajuste da equação V.12 ao espectro da figura V.9.a e os valores de $\Delta\lambda_{s\infty}(T)$ da figura V.9.b.

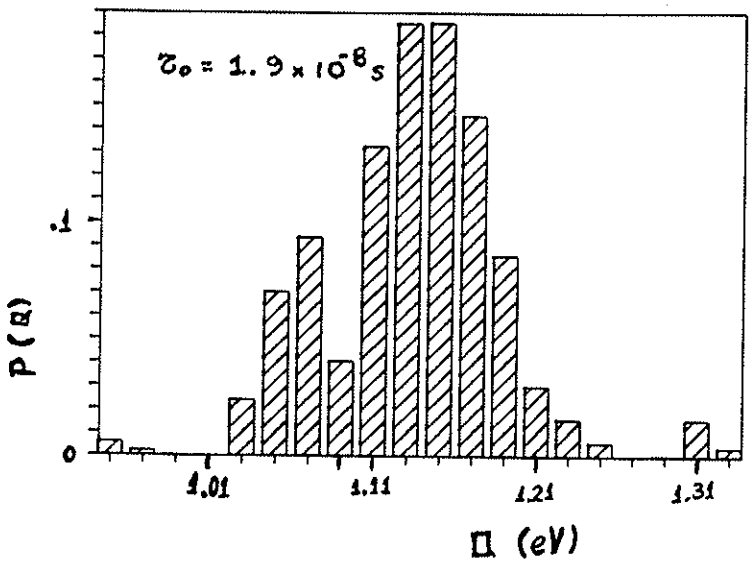


Figura V.10.a - Espectro de energias de ativação para $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ pré-tratada, obtido a partir dos dados de $\Delta\lambda_s$ da tabela V.6.

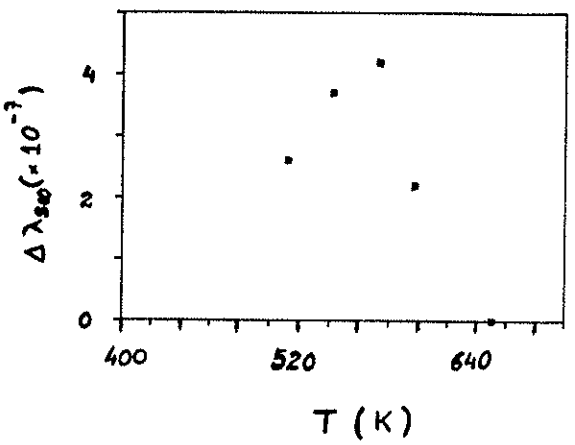


Figura V.10.b - Variação na magnetostricção no equilíbrio térmico $\Delta\lambda_{s\infty}(T)$ em função da temperatura. Obtido do ajuste de $\Delta\lambda_s$ pela equação V.12. Amostras pré-tratadas.

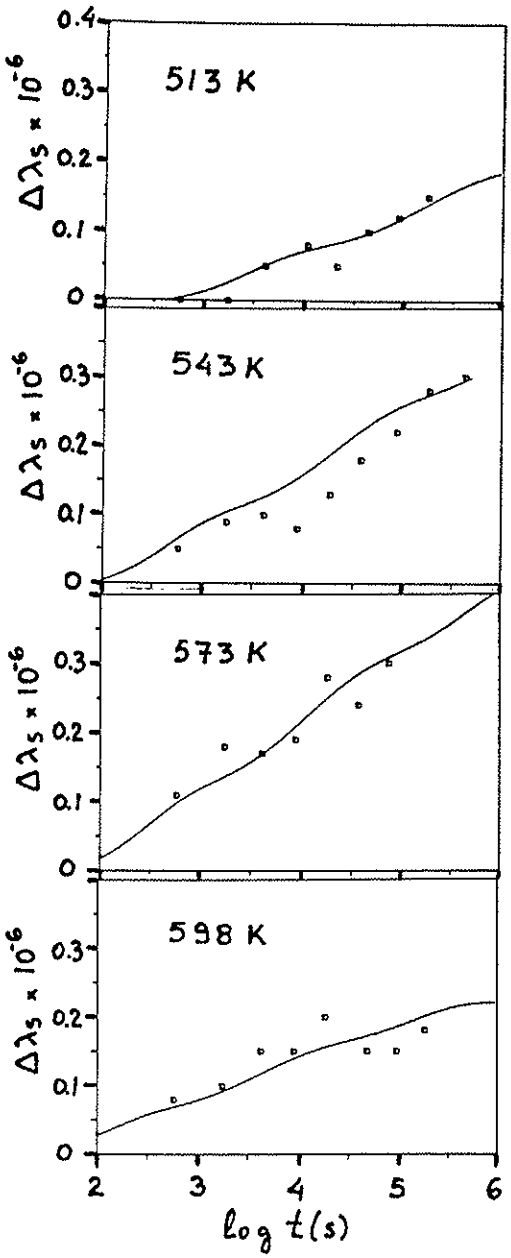


Figura V.10.c - Variação da magnetostricção em função de log(t) em amostras pré-tratadas. As curvas correspondem ao ajuste pela equação V.12 ao espectro da figura V.10.a e aos valores de V.10.b.

V.8.4.2 - Separação entre mecanismos reversíveis e irreversíveis

Os ajustes de dados experimentais apresentados acima (figuras V.6 a V.10) foram obtidos pela equação V.11 (no caso de K_{ind}) ou equação V.12 (no caso de $\Delta\lambda_s$). Conforme discutimos na seção V.4. estas duas equações foram obtidas a partir do modelo de Kronmüller no caso de sistemas termicamente relaxados, ou seja, para apenas as amostras pré-tratadas. Contudo observamos que também os dados correspondentes as amostras brutas de fusão são bem ajustados por aquelas equações.

Para calcular a contribuição irreversível para K_{ind} nas amostras brutas de fusão utilizamos a equação V.10. Os valores experimentais obtidos para K_{ind} das amostras brutas de fusão correspondem a anisotropia total induzida. Considerando que as contribuições reversíveis são idênticas nos dois conjuntos de amostras, subtraimos os valores experimentais (a cada temperatura) correspondentes as amostras pré-tratadas. Obtem-se a diferença ΔK_{ind}, que é igual a:

$$B(T).G_R(t,T).G_I(t,T) \ , \qquad (V.13)$$

ou seja, subtraindo a equação V.11 da equação V.10 obtemos V.13 acima.

Dividimos a equação V.13 pelo valor $G_R(t,T)$, que é calculado a partir do espectro $P(Q_R)$, ajustado para as amostras pré-tratadas (figura V.7.b) e de τ_R, por sua vez dado pela equação V.4 e pelo valor pré-exponencial ajustado τ_0. Obtemos assim, a parte da anisotropia induzida associada aos processos irreversíveis:

$$\left\{ K_{ind}(t,T) \right\}_I = B(T).G_I(t,T) = B(T).\int_0^{\infty} P(Q_I).(1 - \exp[\frac{-t}{\tau_I}]).dQ_I \qquad (V.14)$$

Na figura V.11 abaixo colocamos os valores para $K_{ind}(t,T)_I$ assim obtidos. As linhas cheias não correspondem a ajuste, apenas servem para ilustrar melhor o decaimento. A contribuição irreversível está associada aos pares atômicos que mudam de configuração (ver figura V.3) quando o volume livre é eliminado e, portanto, associada também a redução na mobilidade deste pares. Como pode ser visto na figura V.11, $K_{ind}(t,T)_I$ decai rapidamente. Após aproximadamente uma hora de tratamento térmico sua amplitude é $\simeq$ 30% do valor observado após 10 minutos, mesmo para as temperaturas mais baixas (onde a cinética é mais lenta). Assim, conclui-se que o tempo de relaxação característico dos processos irreversíveis τ_I é muito menor que aqueles associados aos processos reversíveis τ_R. Esta conclusão é contrária àquela afirmada por Kronmüller para a liga $Co_{58}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{16}$ [58] ou ao

resultado apresentado por Santos e Missell [113] em amostras desta mesma composição, mas é consistente com outros resultados obtidos por Severino e colaboradores [114]. Os resultados apresentados na referência [113] podem ser reinterpretados considerando-se que $\tau_I << \tau_R$, sem prejuízo de suas conclusões. Os resultados de K_{ind} obtidos por Santos [39] por tratamentos térmicos com campo transversal a fita em ligas de composição $Co_{75}Mn_2Si_{14}B_9$ e $Co_{71}Mn_6Si_{14}B_9$, bruta de fusão e pré-tratadas, também são bem ajustados considerando-se $\tau_I << \tau_R$.

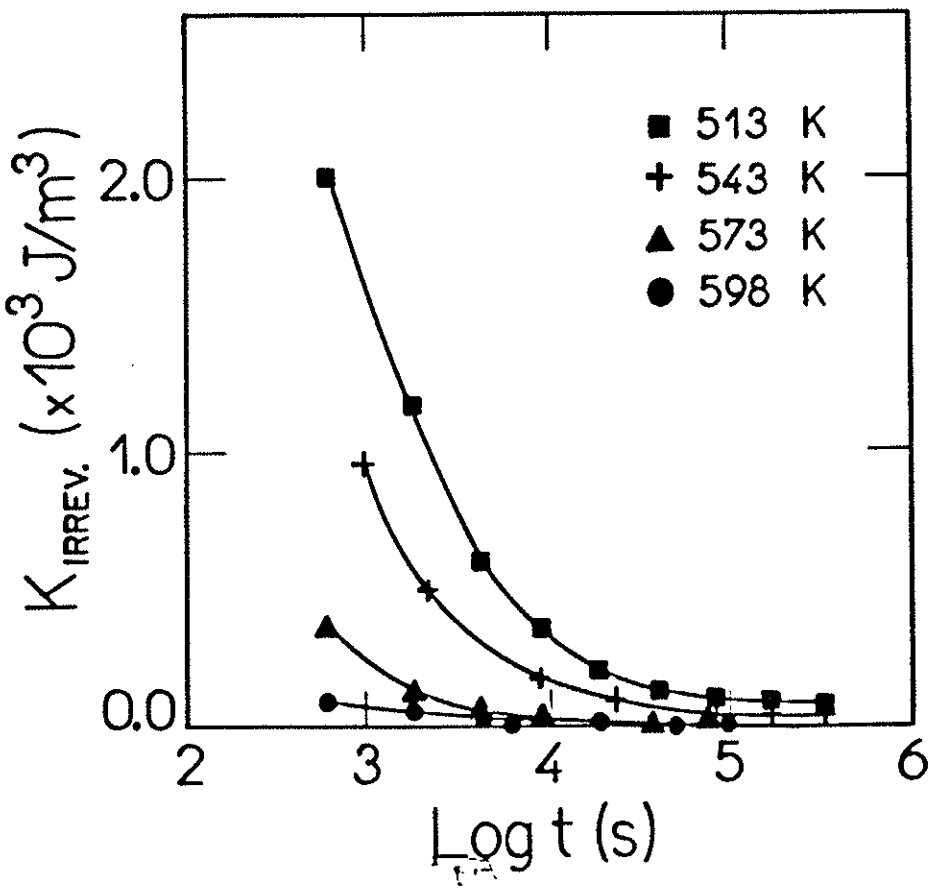


Figura V.11 - Contribuição irreversível para anisotropia $K_{ind}(t,T)_I$ em função do tempo de tratamento isotérmico t. As linhas cheias apenas servem para ilustrar o decaimento rápido desta contribuição.

Portanto, tanto a forma do espectro de energias de ativação quanto o tempo de relaxação associado aos processos irreversíveis τ_I devem diferir com a composição das amostras. Já os valores ajustados para τ_R, associado aos processos reversíveis são comparáveis entre si. Resumindo, podemos escrever:

$$\tau_I << \tau_{R(\text{amostras brutas de fusão})} \cong \tau_{R(\text{amostras pré-tratadas})} \qquad (V.15)$$

Assim, $G_I(t,T)$ na equação V.10 é muito pequeno, de forma que V.10 pode ser escrita como a equação V.11, o que justifica o feito anteriormente, quando ajustamos valores de K_{ind} das amostras brutas de fusão por V.11 e não por V.10. O mesmo argumento pode ser estendido para o ajuste de $\Delta\lambda_s$ das amostras brutas de fusão. De qualquer forma, como pode ser visto nas figuras V.7 e V.9, os ajustes de dados de amostras brutas de fusão pela equação V.11 são tão bons quanto aqueles obtidos para amostras pré-tratadas (figuras V.8 e V.10).

Do que discutimos acima acerca do comportamento cinético da anisotropia induzida K_{ind} e das mudanças na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ para tratamentos térmicos com campo transversal na liga de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ podemos afirmar que:

1) A evolução temporal de $K_{ind}(t,T)$ e $\Delta\lambda_s(t,T)$ é bastante similar, ou seja, para cada temperatura observa-se proporcionalidade entre estas duas quantidades.

2) Destes dados obtem-se espectros de energia de ativação na mesma faixa de energia (1.4 eV - 1.8 eV), com pré-fatores exponenciais τ_0 também próximos entre si ($\simeq 10^{-11}$).

3) Tanto para amostras pré-tratadas quanto amostras brutas de fusão observa-se que $K_{ind}(t,T)$ e $\Delta\lambda_s(t,T)$ estão associadas a processos reversíveis.

4) A parte irreversível dos processos nas amostras brutas de fusão decai rapidamente, em comparação com o tempo de tratamento. O tempo de relaxação τ_I associado a estes processos deve ser bem menor que o tempo de relaxação dos processos reversíveis τ_R.

5) Os tempos de relaxação associados aos processos reversíveis τ_R, devem ser comparáveis entre amostras de diferentes composições.

No final deste capítulo estes resultados serão comparados com ajustes similares obtidos para K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ em amostras tratadas com corrente e em tratamentos com corrente e tensão mecânicas aplicadas simultâneamente. Os resultados obtidos por Santos [39] em amostras de mesma composição também serão apresentados.

V.9 - Tratamento térmico com corrente na amostra

Conforme discutimos na seção V.7, trabalhamos com dois conjuntos de amostras de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$. O primeiro conjunto foi utilizado no estudo da cinética de K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ em tratamentos térmicos na presença de um campo magnético transversal, cujos resultados foram apresentados ao longo da seção V.8. No segundo conjunto estudamos a cinética para K_{ind} e $\Delta\lambda_s$ em tratamentos térmicos com corrente elétrica passando pela amostra. Na tabela V.7 abaixo apresentamos a caracterização magnética deste novo conjunto de amostras.

$Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$	Indução	Anisotropia	Magnetostricção	Área	Remanência
Amostras brutas de fusão	B_s(T)	K_{eff} (J/m^3)	$\lambda_s \times 10^{+6}$	A x 10^{+8} m^2	m_R
C	.74	14.8	-0.05	2.56	0.60
D	.74	16.6	-0.05	2.60	0.61
E	.73	13.8	-0.07	2.55	0.60
F	.75	14.2	-0.06	2.56	0.60
R	.78	11.8	-0.05	2.59	0.62
S	.75	14.4	-0.05	2.57	0.57
T	.74	15.3	-0.09	2.58	0.58
M	.79	10.2	-0.10	2.58	0.60
N	.80	11.5	-0.11	2.61	0.57
Valores médios ⟶	0.76±0.03	14±2	-0.06±0.02	2.58±0.02	
Amostras pré-tratadas					
400 ^oC, 30 minutos	B_s(T)	K_{eff} (J/m^3)	$\lambda_s \times 10^{+6}$	A x 10^{+8} m^2	
M	.79	11.7	+0.03	2.58	0.81
N	.81	14.6	+0.06	2.61	0.82

Tabela V.7 - Dados para indução B_s, anisotropia K_{eff}, magnetostricção λ_s, Área e remanência reduzida m_R de amostras de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$. Os valores de λ_s apresentados aqui são 50% menores que aqueles apresentados na tabela V.2, em amostras de mesma composição. Esta diferença é discutida no texto. O pré-tratamento térmico aplicado em duas das amostras deste conjunto foi feito por um período de tempo maior (30 minutos, ao invés de 10 minutos). A remanência reduzida dá a fração volumétrica de domínios orientados na direção de fácil magnetização da fita.

Observa-se que, como no caso anterior, há homogeneidade composicional ao longo da fita, pois os valores obtidos para as diferentes quantidades não variam muito de uma amostra para outra. Os valores de anisotropia são comparáveis aqueles apresentados na tabela V.2, contudo os valores de λ_s são 50% menores. Esta diferença está relacionada aos diferentes métodos de medida utilizados. No primeiro

conjunto de amostras usamos o método de SAMR convencional [12,13]. Para o segundo conjunto de amostras usamos uma variante deste mesmo método. O campo magnético transversal que faz a magnetização oscilar por um ângulo θ em relação ao eixo longitudinal é produzido por uma corrente elétrica AC que passa pela amostra. A vantagem de usar esta alternativa é que tanto a determinação de λ_s quanto a de K_{eff}, além do próprio tratamento térmico podem ser feitos sem tirarmos a amostra do lugar. A precisão na medida é tão boa quanto aquela obtida através da montagem original. Como estamos interessados na evolução temporal de $\Delta\lambda_s$, ou seja, das diferenças em λ_s antes e depois de um tratamento térmico esta diferença no valor absoluto não prejudica a análise dos dados.

As amostras apresentadas na tabela V.7 foram divididas em dois grupos. Dois tratamentos térmicos foram realizados:

1) Tratamento isotérmico pela passagem de corrente na amostra: quatro amostras brutas de fusão (C,D,E e F) e uma pré-tratada (N).

2) Tratamento isotérmico pela passagem de corrente na amostra e aplicação simultânea de tensão mecânica: três amostras brutas de fusão (R,S e T) e uma pré-tratada (M).

V.9.1 - $K_{ind}(t,T)$ e $\Delta\lambda_s(t,T)$ no tratamento com corrente

As amostras C, D, E, F e N da tabela V.7 foram tratadas seguindo o procedimento descrito na seção III.9.2. Para calcular a temperatura que a amostra alcança em função da corrente que passa por ela fizemos uma calibração, apresentada na figura III.6. A amostra é presa ao sistema como mostra o diagrama da figura III.3. O tempo de estabilização da temperatura da amostra neste tipo de tratamento é bastante curto ($\simeq$ 5-10 segundos). Passado o tempo de tratamento, a amostra resfria-se também rapidamente. Sem que a amostra precise ser retirada da calha que lhe dá sustentação, refazem-se as ligações elétricas adequadas a cada caso e determina-se, sucessivamente, K_{eff} e a remanência reduzida $m_R = M_R/M_S \simeq B_R/B_S$, usando o traçador de histereses TCH e também λ_s, usando a técnica de SAMR. Como no caso anteriormente discutido de tratamentos com campo magnético transversal, depois de determinadas estas grandezas refazemos o tratamento térmico por um período de tempo mais longo. O processo é repetido várias vezes até alcançarmos tempos acumulados de $\simeq$ 30-100 horas.

Além de aquecer a amostra a corrente gera um campo magnético heterogênio dentro da fita, cuja influência nos resultados apresentados será discutida no final deste capítulo.

Os resultados obtidos para estes três parâmetros em função do tempo de tratamento estão colocados na tabela V.8 abaixo.

I = 0.6A	T = 197 ^oC	T = 470 K	- C -	I = 0.65A	T = 225 ^oC	T = 498 K	- E -
t (min.)	K_{ind} (J/m^3)	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}	m_R	t (min.)	K_{ind} (J/m^3)	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}	m_R
0.5	0.2	0.00	0.62	0.50	1.9	0.00	0.47
1.5	0.4	0.00	0.53	1.5	4.1	0.00	0.36
4.5	0.6	0.00	0.43	4.5	8.9	0.00	0.20
14.5	1.0	0.00	0.34	11.5	8.7	0.00	0.21
44.5	3.2	0.00	0.26	33.5	21.7	0.02	0.17
104.5	4.5	0.00	0.26	74.5	24.6	0.02	0.15
234.5	6.1	0.01	0.17	137.5	25.2	0.03	0.12
594.5	8.4	0.01	0.17	211.5	27.8	0.03	0.15
1124.5	9.9	0.02	0.10	453.5	52.8	0.07	0.16
2009.5	11.7	0.02	0.10	1273.5	68.5	0.10	0.17
				1928.5	73.0	0.12	0.17

I = 0.7A	T = 259 ^oC	T = 538 K	- D -	I = 0.725A	T = 273 ^oC	T = 546 K	- F -
t (min.)	K_{ind} (J/m^3)	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}	m_R	t (min.)	K_{ind} (J/m^3)	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}	m_R
0.5	9.5	0.00	0.20	1	8.2	0.00	0.25
1.5	12.5	0.00	0.20	4	9.6	0.00	0.20
4.5	17.7	0.01	0.20	11	11.4	0.00	0.20
14.5	29.9	0.02	0.20	22	12.6	0.00	0.15
44.5	48.2	0.03	0.15	52	16.5	0.00	0.14
79.5	55.0	0.06	0.15	119	21.1	0.06	0.12
149.5	54.8	0.06	0.15	204	25.4	0.12	0.12
275.5	78.1	0.13	0.10	328	30.1	0.14	0.12
403.5	83.4	0.15	0.10	818	34.8	0.17	0.12
438.5	90.3	0.17	0.10	1268	40.0	0.20	0.11
1270.5	91.7	0.18	0.10	2128	45.5	0.19	0.10
2110.5	92.3	0.17	0.10				

I = 0.7A	T = 259 ^oC	T = 538 K	- N -
t (min.)	K_{ind} (J/m^3)	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}	m_R
0.50	-0.8	0.00	0.79
1.5	-1.0	0.00	0.79
4.5	-0.8	0.00	0.78
11.5	1.1	0.00	0.67
32.5	4.7	0.00	0.52
97.5	13.4	0.02	0.38
257.5	22.7	0.04	0.26
627.5	34.5	0.07	0.19
1520.5	46.1	0.10	0.14
5760.5	63.9	0.16	0.14

Tabela V.8 - Dados para K_{ind}, $\Delta\lambda_s$ e m_R em função do tempo acumulado de tratamento isotérmico pela passagem de corrente elétrica na amostra. As amostras C,D,E e F são brutas de fusão e a amostra N é pré-tratada acima de T_c (400 ^oC por 30 minutos).

Na figura V.12 apresentamos os resultados da tabela V.8 em função do logarítmo do tempo de tratamento. Observa-se que a evolução temporal de K_{ind} é

similar aquela observada nos tratamentos com campo magnético transversal (figuras V.5 e V.6). O tempo de estabilização da temperatura é bem menor nos tratamentos com corrente, comparados com os tratamentos com campo transversal (alguns segundos no primeiro caso e 5 minutos no segundo). Por esta razão conseguimos fazer medidas em curtos intervalos de tempo (alguns minutos), principalmente no início do tratamento, a cada uma das temperaturas. O tratamento com corrente na amostra é realizado em um sistema aberto, ou seja, sem atmosfera inerte, como no caso dos tratamentos em fornos resistivos. Devido a isto, nos tratamentos realizados em temperaturas mais altas observa-se que após algumas horas de tratamento as amostras apresentam oxidação na superfície. Levantamos um espectro de difração de raios-X de uma das amostras que oxidaram após terminarmos a sequência de tratamentos térmicos. Não observamos picos de Bragg, portanto a amostra ainda continua amorfa, segundo os critérios que utilizamos para definir o grau de amorficidade, discutidos na seção III.1. De qualquer forma, devido a oxidação das fitas tomamos duas precauções: 1) O tempo (médio entre as amostras) acumulado de tratamento térmico neste caso ficou diminuido até um máximo de 40 horas, cerca de metade daquele que utilizamos no outro tipo de tratamento (ver tabelas V.4 e V.5); 2) Não fizemos tratamentos em temperaturas muito elevadas, também comparando com os dados obtidos no caso anterior. A temperatura mais elevada dos tratamentos por corrente realizadas é cerca de 20% menor do que aquelas utilizadas nos tratamentos com campo transversal.

V.9.2 - $K_{ind}(t,T)$ e $\Delta\lambda_s(t,T)$ no tratamento com corrente e tensão mecânica simultâneamente aplicadas.

O mesmo procedimento descrito na seção anterior foi utilizado para tratarmos termicamente as amostras R, S, T e M da tabela V.7. Neste caso, simultâneamente a passagem da corrente elétrica pela amostra e seu consequente aquecimento, submetemos as amostras a uma tensão mecânica. Como as seções reta das amostras estudadas são muito próximas (ver tabela V.7), consideramos que a tensão mecânica aplicada foi a mesma em todos os ensaios ($\simeq$ 560 MPa). A tensão, através do acoplamento magnetoelástico, gera um campo de anisotropia interno à fita durante o tratamento que participa do processo de ordenamento de pares atômicos e, consequentemente, do processo de indução de anisotropias. Na tabela V.9 colocamos os resultados obtidos para K_{ind}, m_R e $\Delta\lambda_s$ em função do tempo de tratamento. Observamos que é por meio deste tipo de tratamento que alcançamos a maior anisotropia induzida $(K_{ind})_{máx.} \simeq 260$ J/m^3. O mesmo não ocorre com as variações em λ_s, cujos maiores valores foram obtidos nos tratamentos com campo transversal anteriormente relatados, $(\Delta\lambda_s)_{máx.} \simeq 0.45$. Na figura V.13 apresentamos graficamente os resultados para $\Delta\lambda_s(t,T)$ e $K_{ind.}(t,T)$ da tabela V.9 em função de log(t).

2077
e.2

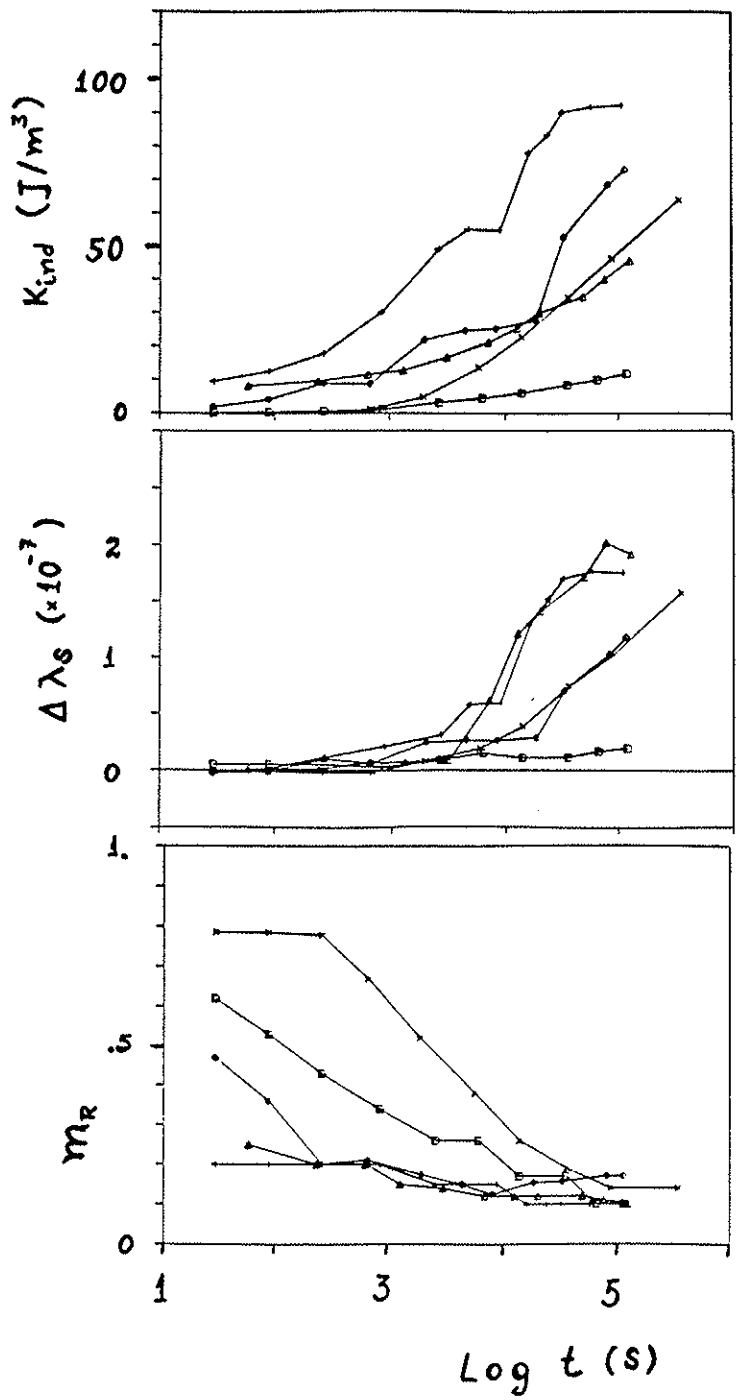


Figura V.12 - Dados obtidos para K_{ind}, $\Delta\lambda_s$ e m_R em função de log(t) para várias temperaturas de tratamento térmico obtido pela passagem de corrente elétrica em amostras brutas de fusão e pré-tratada de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$. Resultados obtidos para as isotermas: 470K (□), 498K (o), 538K (+) e 546K (Δ) para amostras brutas de fusão e 538K (x) para a amostra pré-tratada.

Amostra	bruta de fusão			Amostra	bruta de fusão		
I = 0.6A	T = 197 ^{o}C	T = 470 K	- R -	I = 0.65A	T = 225 ^{o}C	T = 498 K	- T -
t (min.)	$K_{ind}(J/m^3)$	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}	m_R	t (min.)	$K_{ind}(J/m^3)$	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}	m_R
0.5	-2.1	0.02	0.80	0.5	-2.2	0.02	0.75
1.5	-2.2	0.04	0.82	1.5	-1.8	0.03	0.75
4.5	-1.1	0.05	0.80	3.5	-2.2	0.04	0.75
12.5	-0.1	0.05	0.78	7.5	-0.9	0.04	0.77
25.5	0.2	0.05	0.79	15.5	0.7	0.09	0.73
56.5	0.9	0.05	0.75	40.5	6.5	0.08	0.57
124.5	3.6	0.05	0.73	90.5	20.7	0.08	0.36
249.5	7.6	0.07	0.60	200.5	43.8	0.12	0.23
339.5	9.5	0.07	0.60	385.5	65.2	0.15	0.18
579.5	16.8	0.08	0.54	850.5	86.7	0.19	0.16
819.5	21.4	0.08	0.46	2315.5	118.2	0.23	0.14
1146.5	31.0	0.10	0.36	3680.5	129.7	0.27	0.14
2180.5	44.8	0.12	0.29				

Amostra	bruta de fusão			Amostra	pré-tratada		
I = 0.7A	T = 259 ^{o}C	T = 538 K	- S -	I = 0.7A	T = 259 ^{o}C	T = 538 K	- M -
t (min.)	$K_{ind}(J/m^3)$	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}	m_R	t (min.)	$K_{ind}(J/m^3)$	$\Delta\lambda_s$ x10^{+6}	m_R
0.5	-1.5	0.01	0.77	0.5	0.7	0.00	0.81
1.5	-1.5	0.03	0.75	1.5	1.4	0.00	0.81
5.5	2.3	0.04	0.68	4.5	2.0	0.00	0.79
11.5	9.3	0.08	0.45	10.5	2.6	-0.01	0.67
26.5	37.5	0.10	0.22	30.5	33.8	0.04	0.14
58.5	69.8	0.14	0.14	89.5	93.3	0.08	0.09
121.5	109.0	0.19	0.11	274.5	146.0	0.13	0.12
243.5	120.0	0.22	0.11	560.5	185.3	0.14	0.12
486.5	141.2	0.25	0.11	2024.5	221.5	0.15	0.07
1607.5	166.6	0.31	0.11	3524.5	260.0	0.17	0.05
2882.5	170.7	0.33	0.11				

Tabela V.9 - Dados para K_{ind}, $\Delta\lambda_s$ e m_R em função do tempo acumulado de tratamento isotérmico pela passagem de corrente elétrica na amostra. Simultaneamente ao tratamento uma tensão mecânica de 560 MPa é aplicada a amostra. As amostras R,S e T são brutas de fusão e a amostra M é pré-tratada acima de T_c (400 ^{o}C por 30 minutos).

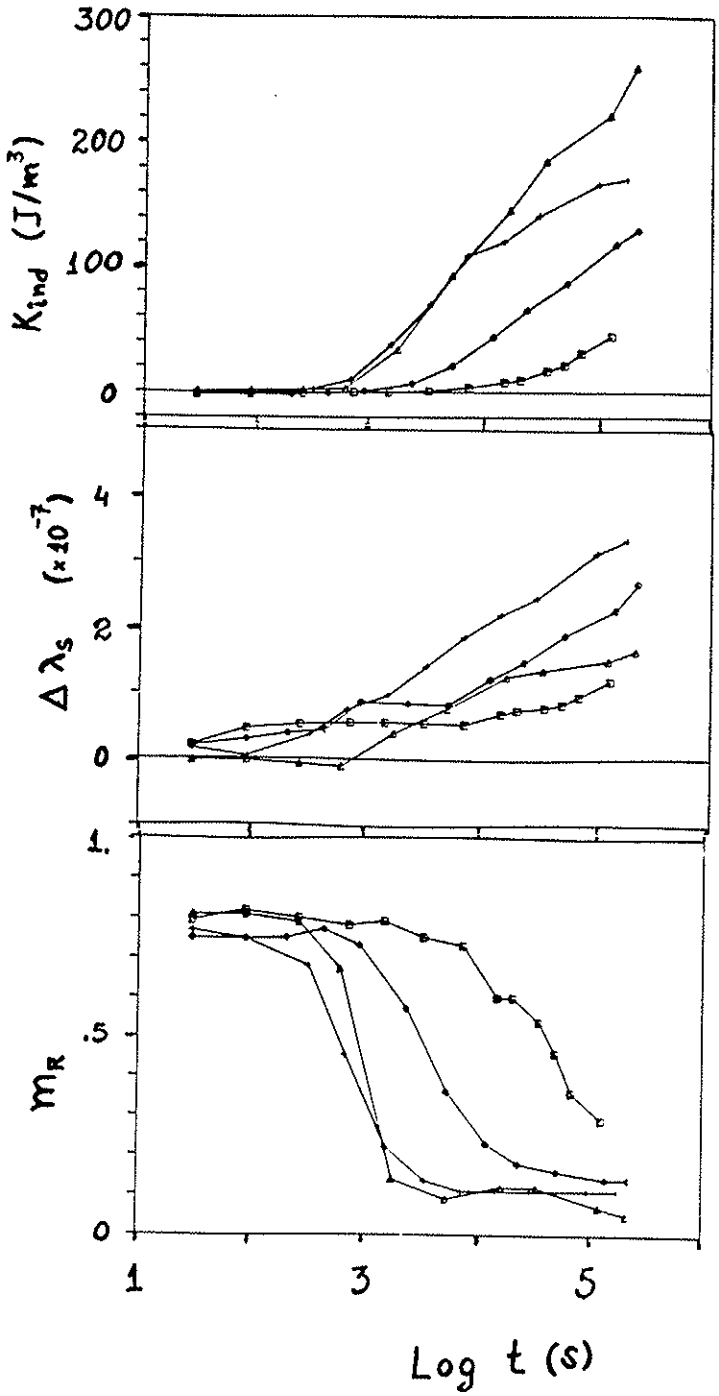


Figura V.13 - Dados obtidos para K_{ind}, $\Delta\lambda_s$ e m_R em função de log(t) para várias temperaturas de tratamento térmico obtido pela passagem de corrente elétrica em amostras brutas de fusão e pré-tratada de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$. Resultados obtidos para as isotermas: 470K (□), 498K (o) e 538K (+) para amostras brutas de fusão e 538K (Δ) para a amostra pré-tratada.

V.9.3 - Espectros de energia de ativação para K_{ind}

Os resultados obtidos para $K_{ind}(t,T)$ apresentados na tabela V.8 (para os tratamentos com corrente) e na tabela V.9 (para os tratamentos com corrente e tensão mecânica) das amostras brutas de fusão foram ajustados pela equação V.11. O procedimento utilizado no ajuste é o mesmo discutido anteriormente.

Não foi possível fazer o mesmo para o caso pré-tratado pois obtivemos apenas uma isoterma para K_{ind}, tanto no tratamento com corrente quanto com corrente e tensão mecânica. Assim, se tentarmos ajustar a equação V.11 aos dados de uma única isoterma $K_{ind}(t,T)$, teríamos indefinição no valor de τ_0 e na posição do espectro de energias de ativação, ou seja, o ajuste não pode ser feito. Por esta razão apenas apresentamos o ajuste aos dados de $K_{ind}(t,T)$ das amostras brutas de fusão.

Tentamos ajustar os dados obtidos para $\Delta\lambda_s(t,T)$ das amostras brutas de fusão apresentados nas tabelas V.8 e V.9 à equação V.12. Contudo, não conseguimos obter espectros que ajustassem com precisão os dados experimentais, como fizemos no caso do tratamento com campo magnético transversal. Todas as tentativas feitas, variando τ_0 inicial, a faixa do espectro de energias $P(Q_R)$ e os valores no equilíbrio térmico, $\Delta\lambda_{s\infty}(T)$ não surtiram efeito. Comparamos os resultados para $\Delta\lambda_s(t,T)$ em tratamento com campo transversal, apresentados nas figuras V.5 e V.6 com os resultados análogos obtidos no tratamento com corrente das figuras V.12 e V.13. Observamos três diferenças básicas entre os dois casos analisados, que podem explicar esta dificuldade no ajuste:

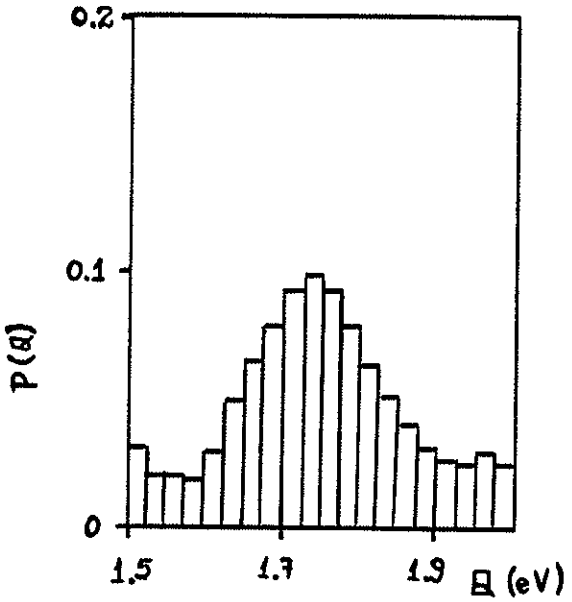
1) As amplitudes máximas alcançadas para $\Delta\lambda_s(t,T)$ são $\cong$ 30-50% maiores nos tratamentos com campo transversal do que nos tratamentos com corrente, comparando-se tratamentos realizados em temperatura próximas.

2) Enquanto que nos tratamentos com campo transversal chegamos a temperaturas de tratamento de até 325 ^oC, no caso dos tratamentos com corrente ficamos limitados a temperaturas mais baixas (259 ^oC). Assim, no ajuste de $\Delta\lambda_s(t,T)$ não se tem o peso estatístico que vem dos dados tomados em isotermas feitas em temperaturas altas. Como nestes tratamentos a agitação térmica é maior, processos separados por barreiras de energia maiores (ver figura III.3) podem ser também ativados.

3) As variações em λ_s acontecem mais rapidamente no caso dos tratamentos com campo do que nos tratamentos com corrente. Assim, enquanto no tratamento com campo transversal $\Delta\lambda_s \cong 0.10 \times 10^{-6}$ após $\cong$ 30 minutos, no segundo caso o tempo necessário é até 30 vezes maior, levando-se em conta temperaturas similares. Isto significa que o efeito, na magnetostricção, das energias de ativação menores é muito pequeno.

Na figura V.14 abaixo apresentamos os espectros de energia de ativação obtidos dos dados de K_{ind} nos dois tratamentos com corrente (com e sem tensão

mecânica) e os respectivos ajustes dos dados experimentais pelo espectro usando a equação V.11. O ajuste dos dados experimentais com estes espectros são apresentados na figura V.15. Observa-se que diferentemente dos ajustes obtidos no caso de tratamentos com campo transversal, neste caso há apenas um máximo nas energias de ativação. Estas energias estão concentradas em valores mais altos (1.5 eV - 2.1 eV) e o tempo de relaxação τ_0 é menor que os ajustados aos dados do outro tipo de tratamento. Assim, no caso de $K_{ind}(t,T)$ obtido por tratamento com corrente, a aplicação do modelo de Kronmüller é plenamente satisfatória. Uma comparação entre todos os resultados obtidos até aqui para $K_{ind}(t,T)$ e $\Delta\lambda_s(t,T)$ nos vários tratamentos é feita a seguir, na conclusão deste capítulo.



(a) Tratamento com corrente na amostra

$K_\infty(T)$ = 54 J/m^3 (197 ^{0}C)

$K_\infty(T)$ = 144 J/m^3 (225 ^{0}C)

$K_\infty(T)$ = 124 J/m^3 (259 ^{0}C)

$K_\infty(T)$ = 38 J/m^3 (273 ^{0}C)

τ_0 = 4.2 x 10^{-13} segundos

(b) Tratamento com corrente na amostra e tensão mecânica (σ = 560 MPa).

$K_\infty(T)$ = 261 J/m^3 (197 ^{0}C)

$K_\infty(T)$ = 213 J/m^3 (225 ^{0}C)

$K_\infty(T)$ = 193 J/m^3 (259 ^{0}C)

τ_0 = 3.9 x 10^{-13} segundos

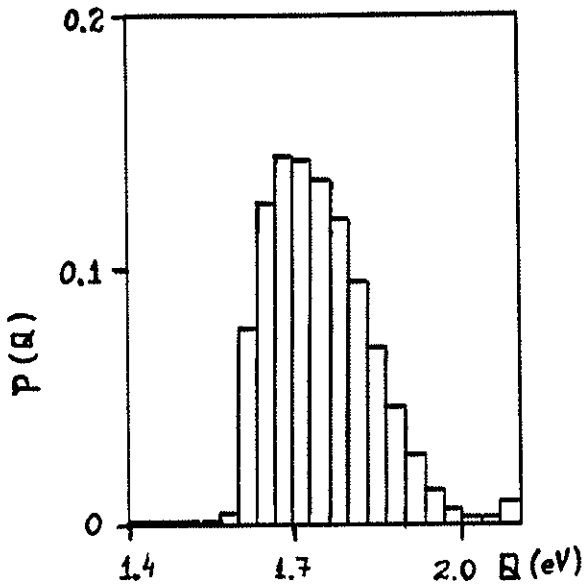
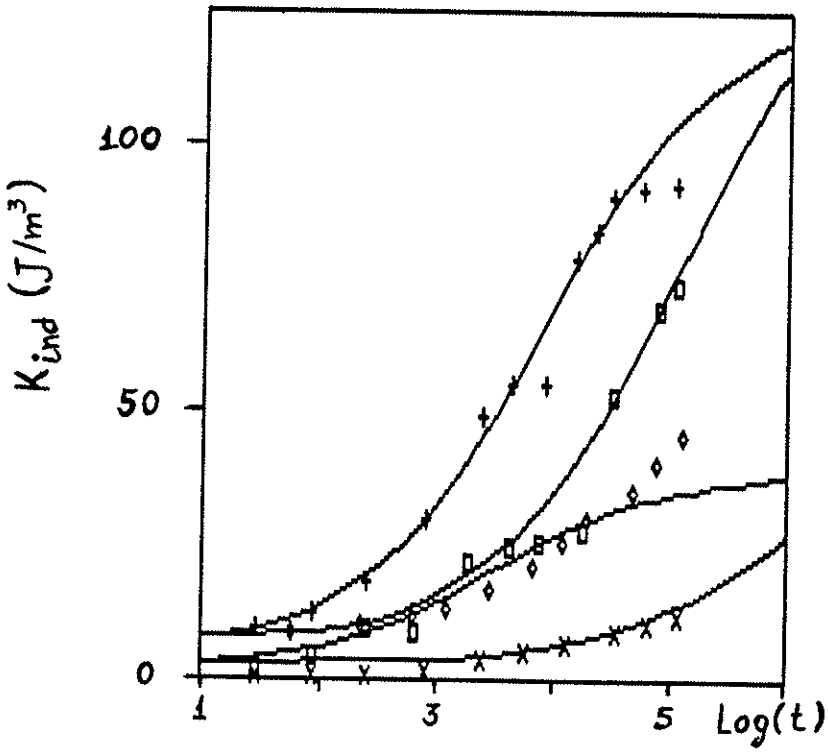
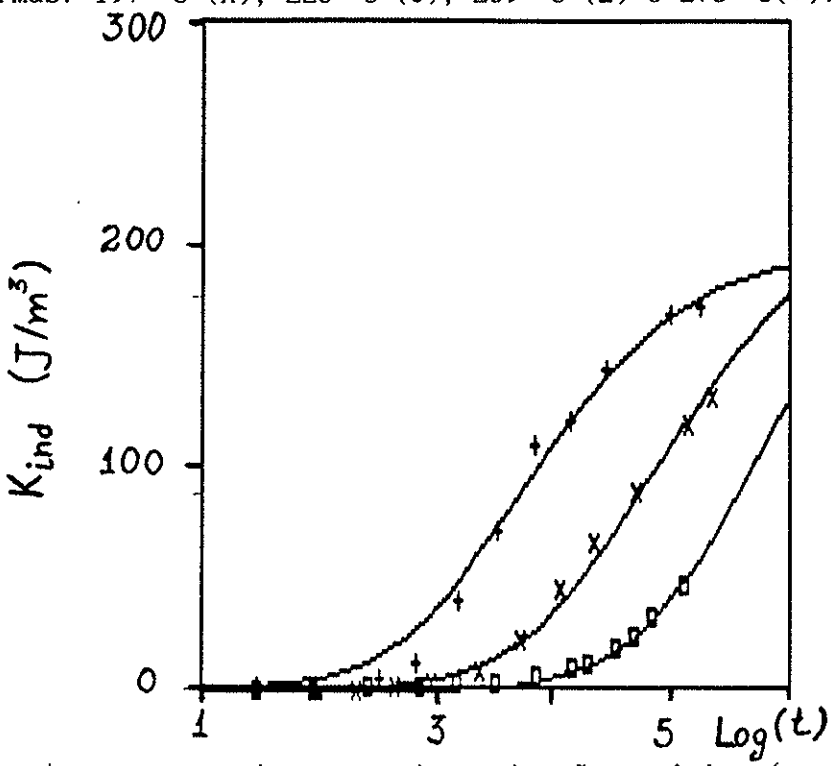


Figura V.14 - Espectros de energia de ativação para $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ brutas de fusão, obtido a partir de dados de $K_{ind}(t,T)$ da tabela V.8 e V.9. Dois casos são considerados: Tratamento térmico com corrente na amostra (a) e tratamento com corrente e tensão mecânica (b). Os valores ajustados para a anisotropia induzida no equilíbrio $K_\infty(T)$ para cada temperatura são, respectivamente: 54 J/m^3, 144 J/m^3, 124 J/m^3 e 38 J/m^3 no caso (a), respectivamente para as temperaturas 197 ^{0}C, 225 ^{0}C, 259 ^{0}C e 273 ^{0}C e 261 J/m^3, 213 J/m^3 e 193 J/m^3 no caso (b), para as temperaturas 197 ^{0}C, 225 ^{0}C e 259 ^{0}C.



(a) Tratamento com corrente na amostra.
Isotermas: 197 ^oC (x), 225 ^oC (•), 259 ^oC (□) e 273 ^oC(+).



(b) Tratamento com corrente na amostra e tensão mecânica (σ = 560 MPa).
Isotermas: 197 ^oC (□), 225 ^oC (x) e 259 ^oC (+).

Figura V.15 - Anisotropia induzida em função de log(t) em amostras brutas de fusão em dois tipos de tratamento térmico. As curvas sólidas correspondem a ajustes dos dados das tabelas V.8 e V.9 à equação V.11, usando, para cada caso, os espectros da figura V.14 e os valores para $K_\infty(T)$ e τ_0.

V.10 - Discussão sobre os resultados obtidos em diferentes tipos de tratamento térmico.

Na tabela V.10 abaixo apresentamos um resumo dos resultados obtidos em diferentes tratamentos térmicos em amostras de composição $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ apresentados neste capítulo. Acrescentamos a este resumo, os dados correspondentes ao tratatamento térmico sem campo em amostras desta mesma composição, que foram obtidos pelo Prof. Dr. Antonio D. Santos [39].

Tratamento térmico:	T		T+H⊥		I		I+σ	
Tipo de amostra:	BF	PT	BF	PT	BF	PT	BF	PT
Dados experimentais								
$m_R(0)$	0.6	0.8	0.6	0.8	0.6	0.8	0.6	0.8
$m_R(t\rightarrow\infty)$	0.6	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2*	0.2*
$(K_{ind})_{máx.}$ [J/m³]	≃ 25	≃ 1	≃ 150	≃ 120	≃ 90	≃ 65	≃ 170	≃ 260
$(\Delta\lambda_s)_{máx.}$ $\times10^{+6}$	-	-	≃ 0.45	≃ 0.30	≃ 0.20	≃ 0.16	≃ 0.35	≃ 0.17
Valores teóricos								
$K_{ind.}(t\rightarrow\infty,T)_{máx}$ [J/m³]	40	0	190	140	150	-	260	-
$\Delta\lambda_s(t\rightarrow\infty,T)_{máx}$ $\times10^{+6}$	-	-	0.70	0.45	-	-	-	-

*)No tratamento I+σ, a remanência reduzida cai mais lentamente que nos outros casos.

Tabela V.10 - Resumo dos resultados experimentais para anisotropia induzida K_{ind}, mudanças na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ e remanência reduzida m_R. Diferentes tratamentos térmicos são considerados: **T** (amostras tratadas em um forno resistivo), trabalho feito por Santos [39]; **T+H⊥** (amostras tratadas em um forno resistivo com campo magnético transversal a fita, $H_\perp = 5$ kOe); **I** (amostras aquecidas pela passagem de corrente elétrica); **I+σ** (amostras aquecidas pela passagem de corrente elétrica e submetidas a tensão mecânica σ durante o tratamento). Legenda: **BF** (amostras brutas de fusão), **PT** (amostras pré-tratadas acima de T_c). $(K_{ind})_{máx.}$ e $(\Delta\lambda_s)_{máx.}$ são os maiores valores experimentais determinados, de acordo com as tabelas V.4, V.6, V.8 e V.9 para cada uma das condições das amostras. Já $K_{ind.}(t\rightarrow\infty,T)_{máx.}$ e $\Delta\lambda_s(t\rightarrow\infty,T)_{máx.}$, correspondem ao maior valor no equilíbrio térmico encontrado, ajustados pelo modelo de Kronmüller, para o conjunto de isotermas de cada um dos casos estudados (ver figuras V.6 a V.10 e V.15).

Os resultados obtidos para anisotropia induzida K_{ind} e mudanças na magnetostricção $\Delta\lambda_s$, resumidos na tabela V.10, é sistematizada na seguinte forma:

V.10.1 - Resultados para anisotropia induzida (Amostras brutas de fusão)

Quando uma amostra se encontra em sua condição bruta de fusão, sua estrutura de domínios magnéticos é dada pela distribuição de tensões internas e de anisotropias locais (geradas pelo processo de fabricação) e por seu fator de forma (a geometria da amostra). Inicialmente o material é macroscopicamente isotrópico, ou seja, a distribuição de pares atômicos magnéticos é isotrópica, da mesma forma que a direção de fácil magnetização de cada domínio.

V.10.1.1 - Tratamento isotérmico

Em um tratamento térmico onde a amostra não é submetida a nenhum agente externo (como campos magnéticos ou tensões mecânicas) a estrutura de domínios inicial é muito importante. A anisotropia magnética é dada pela medida da dificuldade de magnetizar um material. Portanto, os domínios que estão alinhados na direção do campo magnético aplicado não contribuem para K_{eff}. Apenas os domínios alinhados em outras direções contribuem, pois neles os momentos magnéticos atingem, por rotação, a direção do campo aplicado. A fração volumétrica dos domínios que estão alinhados transversalmente à fita e, portanto, contribuem para K_{eff}, é dada pela remanência reduzida m_R. Durante o tratamento térmico, os eixos de orientação dos pares atômicos magnéticos se reorientam pela agitação térmica de forma a minimizar a energia magnética do sistema. A direção de magnetização de cada domínio torna-se privilegiada em relação às demais, pois os pares de átomos tendem a se alinhar nesta direção. Com isto a direção de magnetização de cada domínio se estabiliza na temperatura do tratamento e o sistema como um todo ganha anisotropia, pois a distribuição de pares que era isotrópica se concentra em algumas direções fáceis. Assim, somente a agitação térmica é suficiente para produzir anisotropia induzida em amostras brutas de fusão desta composição. Na medida de K_{eff} após cada um dos tratamentos, mede-se indiretamente a fração de pares atômicos móveis que se reorientaram na direção de magnetização dos domínios transversais.

Vemos nos resultados da tabela V.10 que m_R não muda ao longo do tempo de tratamento isotérmico. Neste caso, a não diminuição de m_R significa que a estrutura de domínios continua inalterada após o tratamento, com uma fração volumétrica orientada transversalmente e outra longitudinalmente ao eixo de fabricação da fita (experimentalmente observou-se, respectivamente, 40% e 60% do volume total da amostra [39]).

V.10.1.2 - Tratamento isotérmico com campo magnético transversal

No caso de tratamento com campo externo a estrutura inicial de domínios já não é tão importante. Durante o tratamento o campo magnético aplicado é alto o suficiente para saturar magneticamente a amostra em sua direção, ou seja, a direção transversal à fita. Durante o tratamento, como no caso anterior, a agitação térmica faz com que os pares atômicos se reorientem. Mas, desta vez, a amostra está, pela ação do campo, completamente saturada na direção transversal. Assim, durante o tratamento os pares atômicos móveis tenderão a se alinhar nesta direção, o que aumenta muito a população de eixos de pares transversais à fita, após o tratamento. De fato, quando o tratamento termina a configuração de domínios da amostra é, majoritariamente, orientada transversalmente à fita, devido a estabilização sob campo externo, dos eixos de magnetização local nesta direção (isto pode ser confirmado pela diminuição em m_R). Assim, a anisotropia induzida neste caso é obrigatoriamente maior que nos tratamentos isotérmicos.

V.10.1.3 - Tratamento isotérmico com corrente na amostra

Durante este tipo de tratamento térmico a passagem de uma corrente I pela fita gera dois fenômenos. Um é o de aquecimento da amostra por efeito Joule. O outro é a criação de um campo magnético. Este campo magnético se distribui pela seção reta do condutor em um circuito fechado, sendo máximo na superfície da fita e nulo no centro. Sendo as dimensões da seção reta de uma fita dadas pela sua largura (no eixo y) **a** e sua espessura (no eixo x) **b**, a amplitude deste campo, no plano da fita, pode ser aproximadamente escrito como: $H_y = \frac{I}{\mathbf{a.b}}.x$. O campo H_y é proporcional a distância entre o centro da fita e sua superfície [82]. Como as amostras da liga $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ estudada têm largura **b** ≃ 1.3 mm, o campo magnético máximo na superfície é $H_y \approx 500$ A/m. Neste caso, como no anterior, a estrutura inicial de domínios pouco influi na anisotropia induzida pois, devido a passagem da corrente durante o tratamento, esta estrutura inicial de domínios é completamente modificada. Segundo Vázquez e colaboradores [82] a estrutura final de domínios após o tratamento tem a seguinte configuração:

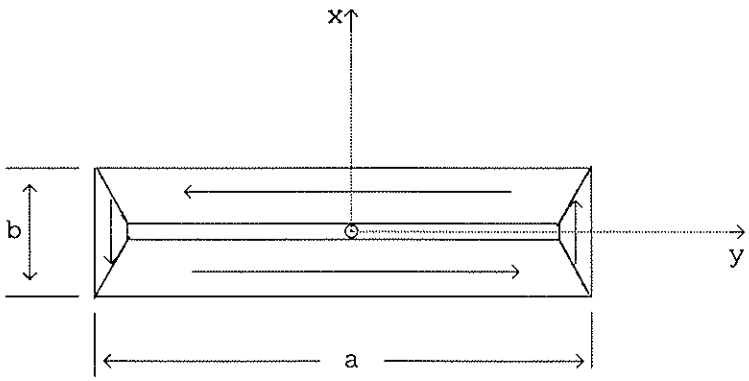


Figura V.16 - Desenho esquemático da seção reta de uma fita e sua provável estrutura de domínios após a passagem de corrente elétrica I por seu eixo longitudinal z. As setas indicam a direção dos domínios.

Durante o tratamento térmico a agitação térmica faz com que os pares atômicos móveis se reorientem nas direções de magnetização fáceis dos domínios. A passagem da corrente pela amostra produz uma configuração final de domínios similar àquela da figura V.16. O campo induzido pela corrente é heterogêneo dentro da fita. Consequentemente, a direção que assumem os eixos fáceis de magnetização também é heterogênea, apesar de majoritariamente ser transversal a direção de fabricação da fita. Por isto, no centro da fita a distribuição de pares atômicos que se reorientaram é mais isotrópica do que na sua superfície. Vemos também na tabela V.10 que a remanência reduzida m_R cai rapidamente com o tempo de tratamento, de forma que a fração volumétrica de domínios orientados transversalmente, após o resfriamento, aumenta. Portanto uma fração grande dos eixos de pares atômicos móveis se reorienta, devido a ação do campo magnético induzido, à direção transversal à fita. Apesar de ser uma situação parecida com a anterior, neste caso há maior heterogeneidade na distribuição de pares atômicos pois o próprio campo que ordena os pares é heterogêneo. A própria estrutura de domínios (dada pela magnetização local) que é fixada no tratamento também é heterogênea. A menor amplitude de anisotropia induzida neste caso ($\simeq$ 90 J/m^3) comparada com o tratamento anterior ($\simeq$ 150 J/m^3) deve-se justamente a esta heterogeneidade no campo de anisotropia.

V.10.1.4 - Tratamento com corrente na amostra e tensão mecânica.

Neste tipo de tratamento temos três efeitos combinados. Os dois primeiros são aqueles discutidos no caso anterior, o aquecimento da amostra e a presença, durante o tratamento, de um campo magnético induzido no plano da seção reta da fita. O campo magnético produzido pela corrente é, na superfície, alto o

suficiente para saturar a amostra. Contudo, como vimos no caso anterior ele decresce da superfície até o centro, de forma que a distribuição dos eixos fáceis de magnetização torna-se mais isotrópica no centro do que na superfície. Além destes dois efeitos, deve-se considerar a influência da tensão mecânica. Como se vê nas tabelas III.1, V.2 e V.7, a magnetostricção λ_s destas amostras é, na temperatura ambiente, negativa. Contudo, aquecida a amostra, λ_s torna-se positivo [115]. Sendo $\lambda_s > 0$ e, durante o tratamento, $\sigma > 0$, o eixo fácil de magnetização sofre uma rotação para a direção longitudinal da fita. Nesta situação, durante o tratamento térmico, os dois campos são ortogonais: o campo magnético dado pela corrente é transversal a fita, enquanto que o campo de anisotropia magnetoelástica, dado pela tensão, é longitudinal à fita.

Considerando que a amostra bruta de fusão tem uma distribuição isotrópica de tensões internas, o tratamento térmico relaxa parte delas e também provoca uma deformação. Quando a amostra é resfriada a deformação provocada pela tensão retrai-se, gerando por sua vez uma compressão interna. A amplitude desta compressão interna depende do valor das tensões aplicadas e de quanto as tensões internas iniciais são relaxadas durante o próprio tratamento. Assim, neste tratamento a anisotropia efetiva tem duas contribuições: a primeira é dada pelos pares atômicos móveis que se alinharam aos eixos de magnetização local (a direção exata deste alinhamento é difícil de ser avaliada pois os dois campos que atuam sobre os eixos - o magnetoelástico e o magnético induzido pela corrente, que é heterogêneo - são ortogonais). Esta contribuição envolve portanto, anisotropias de dois íons. A segunda contribuição vem do reordenamento dos eixos de fácil magnetização pela ação da compressão interna induzida, já que a energia elástica acrescentada ao sistema durante o tratamento é transformada em energia magnética, pelo fato das tensões internas de compressão favorecerem o ordenamento dos eixos de de magnetização na direção transversal. A deformação da amostra causada pela tensão induz a compressão interna que atua sob os orbitais atômicos e, pelo acoplamento spin-órbita, na magnetização. A amplitude de anisotropia induzida é maior para este tratamento ($\simeq$ 170 J/m^3) do que a obtida no tratamento apenas com corrente ($\simeq$ 90 J/m^3). Neste último, a maior contribuição para K_{ind} vem da direção dos eixos de magnetização local que foi fixada pelo tratamento (como na figura V.16). Já no tratamento com corrente e tensão temos, além da magnetização alinhada transversalmente, uma componente dada pela energia magnetoelástica. Portanto K_{ind} deve ser maior neste tipo de tratamento, comparada aos demais.

V.10.2 - Resultados para anisotropia induzida (Amostras pré-tratadas)

Nas amostras pré-tratadas grande parte das tensões internas geradas na fabricação são eliminadas. Nas amostras pré-tratadas a remanência reduzida m_R cresce ≃ 30% em relação as amostras brutas de fusão (de ≃ 0.60 para ≃ 0.80). Isto significa que aproximadamente 30% da fração volumétrica de domínios inicialmente transversais ao eixo da fita são deslocados para a direção do eixo longitudinal da fita. Este deslocamento ocorre pois há menos tensões internas na fita se contrapondo a anisotropia de forma. A relaxação não é total pois há tensões internas muito fortes que não são facilmente eliminadas em períodos de tratamento curtos. O volume livre da amostra é reduzido e consequentemente, a densidade de pares atômicos magnéticos móveis também diminui.

V.10.2.1 - Tratamento isotérmico

Já foi dito na discussão do caso das amostras brutas de fusão que nos tratamentos onde apenas age o calor, a estrutura inicial de domínios é muito importante. O pré-tratamento reorienta os domínios (m_R aumenta de 0.6 para 0.8) e a fração deles que ainda fica na direção transversal está associada a regiões onde existem tensões internas muito altas, não relaxadas. Com isto, a agitação térmica dada pela temperatura, que propicia a reorientação magnética dos pares atômicos móveis, acaba não influenciando a anisotropia efetiva K_{eff}. Não havendo rotação da magnetização, não há contribuição para K_{eff}. Na fração volumétrica de domínios longitudinais a reorientação apenas estabiliza os pares na direção de fácil magnetização, que é longitudinal nestes domínios. O efeito desta estabilização é o pequeno valor de K_{ind} apresentado na tabela V.10 (≃ 1 J/m^3). Na fração volumétrica de domínios transversais já existe uma forte anisotropia inicial local, que é dada pelas tensões internas não eliminadas. Com a agitação térmica, apenas uma fração muito pequena de pares atômicos (ou em tempos muito longos de tratamento) vence tais anisotropias locais. Como não há pares atômicos se alinhando na direção transversal, não há ganho líquido de anisotropia.

Assim, nos tratamentos isotérmicos, a grande diferença entre a anisotropia induzida em amostras brutas de fusão e pré-tratadas (≃ 25 J/m^3 e ≃ 1 J/m^3, respectivamente) vem da redução drástica de volume livre obtida no segundo caso.

V.10.2.2 - Tratamento isotérmico com campo magnético transversal

Vimos que o pré-tratamento aumenta a fração de domínios longitudinais. Contudo a fração restante está sempre associada a tensões internas fortes. Com a redução do volume livre da amostra a densidade de pares atômicos móveis também diminuiu. Durante o tratamento com campo transversal a ação do campo magnético externo faz com que grande parte dos eixos fáceis de magnetização se desloquem para a direção transversal (m_R diminui em função do tempo de tratamento). Já a agitação térmica propicia a reorientação dos pares atômicos móveis para esta direção transversal, da mesma forma que no tratamento deste tipo nas amostras brutas de fusão. Contudo, como boa parte dos pares atômicos móveis (e do volume livre) foi eliminada no pré-tratamento a amplitude de anisotropia induzida K_{ind} é menor do que aquela obtida para as brutas de fusão (respectivamente, $\simeq$ 120 J/m^3 e $\simeq$ 150 J/m^3).

V.10.2.3 - Tratamento isotérmico com corrente na amostra.

Pela passagem de corrente na amostra um campo magnético transversal é induzido. Este campo estabiliza na sua direção os eixos de magnetização. O aquecimento produzido pela corrente faz com que os pares atômicos móveis se reorientem preferencialmente nesta direção estabilizada de magnetização. Portanto, a fração de pares atômicos móveis na direção transversal aumenta e o sistema torna-se mais anisotrópico. Como o volume livre da amostra foi bastante diminuído pelo pré-tratamento térmico, a amplitude de anisotropia induzida é menor, neste caso, do que aquela obtida no tratamento em amostras brutas de fusão (respectivamente, $\simeq$ 90 J/m^3 e $\simeq$ 65 J/m^3).

V.10.2.4 - Tratamento com corrente na amostra e tensão mecânica.

A fenomenologia deste tipo de tratamento é similar a dos tratamentos anteriormente descritos. As amostras são pré-tratadas, portanto boa parte das tensões internas foi eliminada. Somente não foram relaxadas aquelas tensões internas muito grandes, associadas a regiões localmente muito anisotrópicas. Novamente, durante o tratamento, dois diferentes campos agem sobre a magnetização e estabilizam-na localmente. Um é o campo magnético induzido pela corrente, que apesar de ser heterogêneo estabiliza a magnetização na direção transversal. Já o campo magnetoelástico, vem do acoplamento entre a tensão aplicada (σ = 560 MPa) e a magnetostricção, que é positiva. Portanto, este campo ordena os eixos de magnetização local à direção longitudinal à fita. Como o campo magnético induzido é heterogêneo e o valor exato da magnetostricção para aquela temperatura

desconhecido, não é possível calcular quanto da magnetização local se estabiliza em uma direção ou outra. Quando a amostra é resfriada, da mesma forma do que foi descrito para as amostras brutas de fusão, a deformação provocada pela tensão aplicada gera uma compressão interna à fita. Como já dissemos antes, é difícil avaliar qual é a amplitude desta tensão de compressão interna, mas sendo $\sigma_C > 0$ e $\lambda_s > 0$ o eixo de magnetização local é rotacionado até a direção transversal. Vemos na tabela V.10 que a anisotropia induzida nas amostras pré-tratadas é maior ($\simeq$ 260 MPa) do que aquela observada nas amostras brutas de fusão ($\simeq$ 170 MPa). Como no pré-tratamento grande parte das tensões internas são eliminadas, então a compressão induzida pelo tratamento térmico atua (por ser maior que a tensão interna local) sobre uma maior parte da amostra gerando, consequentemente, uma maior fração volumétrica de eixos fáceis de magnetização que rodam, via aclopamento magnetoelástico, até a direção transversal. A ação desta tensão de compressão induzida se dá por mecanismos de um íon.

V.10.3 - Resultados para as variações na magnetostricção (amostras brutas de fusão e pré-tratadas)

Observamos que as variações na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ são sempre menores para as amostras pré-tratadas comparadas as amostras brutas de fusão. Como foi dito na discussão anterior, a magnetostricção somente influi no ordenamento de pares atômicos móveis durante o tratamento com corrente e tensão mecânica aplicados simultâneamente. Contudo, neste caso λ_s é positivo logo após os tratamentos de forma que a ação do campo magnetoelástico sobre os eixos de pares atômicos provoca ordenamento que é ortogonal ao ordenamento provocado pelo campo mangético induzido pela corrente. Depois de resfriada a amostra, nos três casos onde $\Delta\lambda_s$ foi determinada (tratamento com campo magnético, com corrente e com corrente e tensão mecânica) λ_s torna-se positiva rapidamente.

V.10.4 - Espectros de energia de ativação

Os espectros de energias de ativação que ajustamos ao dados experimentais para K_{ind} e $\Delta\lambda_s$, nos tratamentos com campo transversal apresentam dois picos, caracterizando dois processos diferentes para a cinética destas duas grandezas. (ver figuras V.7.c - V.10.c). Para K_{ind} ajustamos espectros na faixa de energias (1.4 - 1.8 eV) com pré-fator exponencial $\tau_0 = 3.9 \times 10^{-11}$ s para as amostras brutas de fusão e energias (1.5 - 1.8 eV) com $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-11}$ s para as amostras pré-tratadas. Para $\Delta\lambda_s$ os melhores espectros foram ajustados para

energias menores (1.2 - 1.7 eV) com $\tau_0 = 4.7 \times 10^{-10}$ s no caso das amostras brutas de fusão e (1.0 - 1.3 eV) com $\tau_0 = 1.9 \times 10^{-8}$ s no caso das amostras pré-tratadas.

Já os espectros obtidos a partir de $K_{ind.}$ nos outros dois tipos de tratamentos apresentam apenas um pico. Os espectros ajustados para o caso das amostras brutas de fusão são: para o tratamento com corrente, (1.5 - 2.0 eV) com $\tau_0 = 4.2 \times 10^{-13}$ s e, no caso do tratamento com corrente e tensão, (1.6 - 2.0 eV) com $\tau_0 = 3.9 \times 10^{-13}$. Ver figura V.14.

A faixa de energias dos espectros e o pré-fator exponencial variam de acordo com a lei de Arrhenius. Usando os espectros de energia de ativação ajustados para cada um dos casos estudados e considerando as temperaturas de tratamento, podemos calcular o tempo característico médio $\langle\tau\rangle = \langle\tau_0.\exp(Q_R/k.T)\rangle$. O termo $\langle \tau \rangle_{min.}$ corresponde ao cálculo para a temperatura T de tratamento mais baixa. Já o termo $\langle \tau \rangle_{max.}$ foi calculado para a temperatura T mais alta de tratamento. Um resumo dos valores obtidos é feito na tabela V.11 abaixo:

Tratamento	Grandeza	Condição	$\langle \tau \rangle_{min.}$ (s)	$\langle \tau \rangle_{max.}$ (s)	$t_{mín.}$ (s)	$t_{máx.}$ (s)
T						
	K_{ind}	**BF**	130	31.000	600	360.000
	K_{ind}	**PT**	320	14.000	600	360.000
	$\Delta\lambda_s$	**BF**	115	48.000	600	420.000
	$\Delta\lambda_s$	**PT**	130	33.500	600	420.000
I						
	K_{ind}	**BF**	2	34.500	30	130.000
I+σ						
	K_{ind}	**BF**	15	28.500	30	200.000

Tabela V.11 - Dados para o tempo médio de relaxação calculado através da equação V.4 (equação de Arrhenius), a partir dos espectros de energia de ativação obtidos para K_{ind}, e $\Delta\lambda_s$ (figuras V.7 - V.10 e V.14). Casos estudados: **T+H⊥** (amostras tratadas em um forno resistivo com campo magnético transversal a fita, H⊥ = 5 kOe); **I** (amostras aquecidas pela passagem de corrente elétrica); **I+σ** (amostras aquecidas pela passagem de corrente elétrica e submetidas a tensão mecânica σ durante o tratamento). Legenda: **BF** (amostras brutas de fusão), **PT** (amostras pré-tratadas acima de T_c). Apresentamos também os tempos mínimos e máximos de tratamento em cada um dos casos.

Observa-se que o tempo de relaxação médio obtido em todos os casos está aproximadamente na faixa dos tempos experimentais ($t_{mín}$ e $t_{máx.}$ na tabela V.11). Isto significa que as mudanças na faixa de energias do espectro ajustado é, em cada

caso, compensada pela mudança no fator pré-exponencial τ_0, mantendo os tempos de relaxação τ_R na mesma faixa dos tempos experimentais, ou seja, na faixa onde o efeito dos processos de relaxação: a anisotropia induzida K_{ind} e as mudanças na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ é observado experimentalmente. Os espectros ajustados também concordam com outros apresentados na literatura, como em Santos e Missell [113] e Kronmüller e colaboradores [85].

V.10.5 - Conclusões do capítulo

- Verificamos que o modelo de Kronmüller ajusta muito bem os dados experimentais para $K_{ind}(t,T)$ e $\Delta\lambda_s(t,T)$ obtidos por meio de diferentes tratamentos térmicos.
- Da observação de todos os resultados experimentais e dos espectros obtidos no modelo de Kronmüller, verificou-se também que ao menos para a liga estudada: $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$, existe proporcionalidade entre estas duas grandezas, ou seja, a evolução temporal de $K_{ind.}$ e $\Delta\lambda_s$ com o tempo de tratamento é aproximadamente a mesma. Este fato concorda com outros resultados da literatura [82,96,97] e também com o esperado dos modelos desenvolvidos por Fähnle e colaboradores [66] discutida no capítulo II deste trabalho.
- Foi possível interpretar qualitativamente as diferenças observadas na anisotropia induzida $K_{ind.}$ para os vários tratamentos térmicos apresentados neste trabalho.
- A magnetostricção λ_s da liga $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ muda de sinal em todos os tratamentos térmicos, tornado-se positiva. O efeito de λ_s sobre o ordenamento de pares atômicos móveis só é efetivo durante o tratamento térmico com corrente e tensão mecânica na amostra.
- Os tempos de relaxação característicos de cada um dos tratamentos, obtidos a partir dos espectros ajustados correspondem ao tempo real das experiências, o que demonstra a autoconsistência do trabalho realizado.

***

Os resultados aqui discutidos para $K_{ind.}(t,T)$ e $\Delta\lambda_s(t,T)$ nos tratamentos térmicos com campo magnético transversal à fita (na seção V.8) foram publicados (referências [116] e [117]).

***

VI - Fios amorfos de alta magnetostricção

Na introdução deste trabalho citamos que nosso objetivo principal era o de estudar a caracterização magnética de ligas amorfas que têm $\lambda_s \simeq 0$. Isto foi feito ao longo deste trabalho. Todavia, neste capítulo apresentaremos algumas propriedades magnéticas de fios amorfos, material que tem geometria e características muito diferentes daquelas até aqui apresentadas, para fitas amorfas. Acreditamos que a inclusão deste capítulo é importante pois além de oferecer contraste com o que foi feito anteriormente, trata especificamente de uma propriedade muito interessante, tanto do ponto de vista fundamental quanto tecnológico, que é a biestabilidade.

Este trabalho foi realizado durante estágio no laboratório de magnetismo do Instituto de Ciencia de Materiales, do Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Madrid, Espanha, em colaboração com o Prof. Dr. M. Vázquez. A discussão que faremos abaixo pode ser encontrada em detalhes na referência [118].

Trabalhamos com fios amorfos de composição $Fe_{77.5}Si_{7.5}B_{15}$, produzidos pela técnica de *In-Rotating-Water Spinning*, que é similar àquela que utilizamos em nosso laboratório para produzir materiais na forma de fitas. Contudo, nesta técnica o material que se pretende amorfizar é fundido e ejetado em um líquido (usualmente água ou querosene) contido em um cilindro que gira em altas velocidades. Os fios amorfos com que trabalhamos foram fornecidos pela UNITIKA Ltd. e têm diâmetro, no estado bruto de fusão, de 125 μm. Fios desta composição têm $\lambda_s > 0$ e uma estrutura de domínios que provoca o fenômeno chamado biestabilidade [119]. Esta estrutura de domínios é formada por um núcleo cilíndrico cuja magnetização é orientada axialmente e uma casca cilíndrica contígua ao núcleo onde a magnetização é radial ao fio. Esta estrutura pode ser vista na figura VI.1.a abaixo. Esta estrutura de domínios é devida à grande anisotropia uniaxial dada pelas tensões internas produzidas durante a fabricação. No cilindro central o material está saturado magneticamente, enquanto que na casca cilíndrica há uma complexa estrutura de domínios radiais e de fechamento. A biestabilidade que fios desta composição apresentam deve-se justamente à existência deste cilindro central saturado, pois a inversão da magnetização neste cilindro não acontece se o campo magnético aplicado para tal for inferior a um campo de nucleação de domínio reverso, chamado usualmente de campo crítico H^*. Quando o campo aplicado atinge este valor crítico o domínio reverso se propaga ao longo do cilindro, invertendo a magnetização ao longo do eixo. Isto se reflete na curva de histerese destes fios, pois a transição brusca da magnetização quando $H = H^*$ é caracterizada por um salto Barkhausen. Na figura

VI.1.b mostramos uma representação de como deve ser o domínio inverso nucleado. Para facilitar o cálculo que faremos mais abaixo a configuração mais simples (cônica) para este domínio é assumida. O comprimento λ depende do comprimento do fio e das inomogeneidades locais na anisotropia do fio.

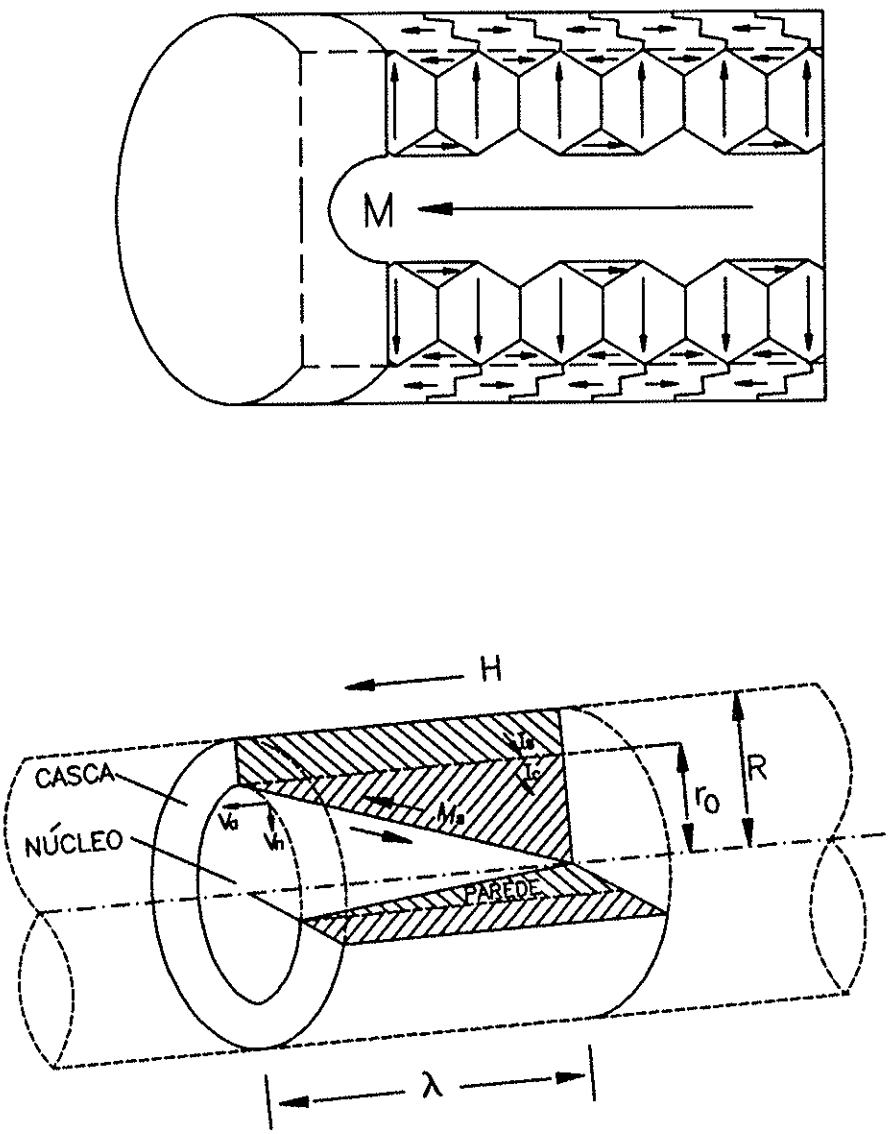


Figura IV.1 - Na parte superior vê-se um esboço da estrutura de domínios magnéticos de um fio amorfo que tem $\lambda_s > 0$. Os domínios de fechamento minimizam a energia livre do sistema. Esta estrutura provoca, na magnetização em baixos campos, o aparecimento de um único e bem definido salto Barkhausen. Na parte inferior da figura o domínio inverso nucleado é ilustrado. A parede de domínios entre as duas regiões se propaga ao longo do comprimento do fio quando o campo aplicado for maior que o campo crítico H^*.

Aplicando um campo magnético H_a no sentido contrário à direção de magnetização do núcleo, fazemos com que esta gire 180^0. O efeito da amplitude do campo aplicado na curva de histerese deste material caracteriza a biestabilidade. Na figura VI.2 apresentamos curvas de histerese típicas deste material: Na curva (a) não se vê histerese, pois o campo aplicado $H < H^*$ é muito baixo. Na curva (b), o campo aplicado H é exatamente igual ao campo crítico H^*. Para este campo um domínio com magnetização reversa aquela do núcleo aparece e se desloca rapidamente ao longo do eixo do fio, fazendo com que ele fique magnetizado na direção oposta à inicial. É esta a condição para a biestabilidade. Na curva de histerese esta reversão na magnetização caracteriza um salto entre dois estados equivalentes. Repetindo a medida para campos magnéticos ainda maiores (c) observa-se que a histerese continua quadrada, com $H > H_c > H^*$. Saltos Barkhausen são usualmente observados em sistemas amorfos durante a magnetização em baixos campos. Os defeitos do material dificultam o deslocamento das paredes de domínio durante a magnetização de tal forma que com o incremento do campo aplicado a magnetização cresce aos saltos. Dependendo da distribuição de defeitos nestes materiais podem ser observados muitos saltos, enquanto o mecanismo de magnetização ainda for o de deslocamento de paredes de domínios (e não o de rotação destes). Nos fios entretanto, o campo crítico para a ocorrência do salto é bem definido e também único. Daí o interesse tecnológico em estudar estes materiais, tendo em vista aplicá-los em diferentes tipos de sensores [120]

Segundo Malmhall e colaboradores [121] os saltos Barkhausen nestes fios desaparecem em amostras de comprimento inferior a 70 mm. Neste trabalho verificamos a influência do comprimento dos fios no campo crítico de nucleação de domínio reverso H^* e também a dependência de H^* com tensões mecânicas aplicadas.

Na tabela VI.1 abaixo apresentamos os valores de catálogo de algumas das propriedades de fios desta composição.

Magnetização M_s	1.5 T
Magnetostricção λ_s	$+35 \times 10^{-6}$
Anisotropia efetiva K_u	2500 J/m^3
Temperatura de Curie T_c	437 ^0C
Remanência reduzida m_R	0.50
Campo coercivo H_C	0.4 Oe

Tabela VI.1 - Propriedades magnéticas do fio amorfo de composição $Fe_{77.5}Si_{7.5}B_{15}$. Valores de catálogo da liga AF-10 "Sency" (UNITIKA Ltd.). O campo coercivo neste material é aproximadamente três vezes maior do que no caso de uma liga amorfa de baixa magnetostricção, como $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$.

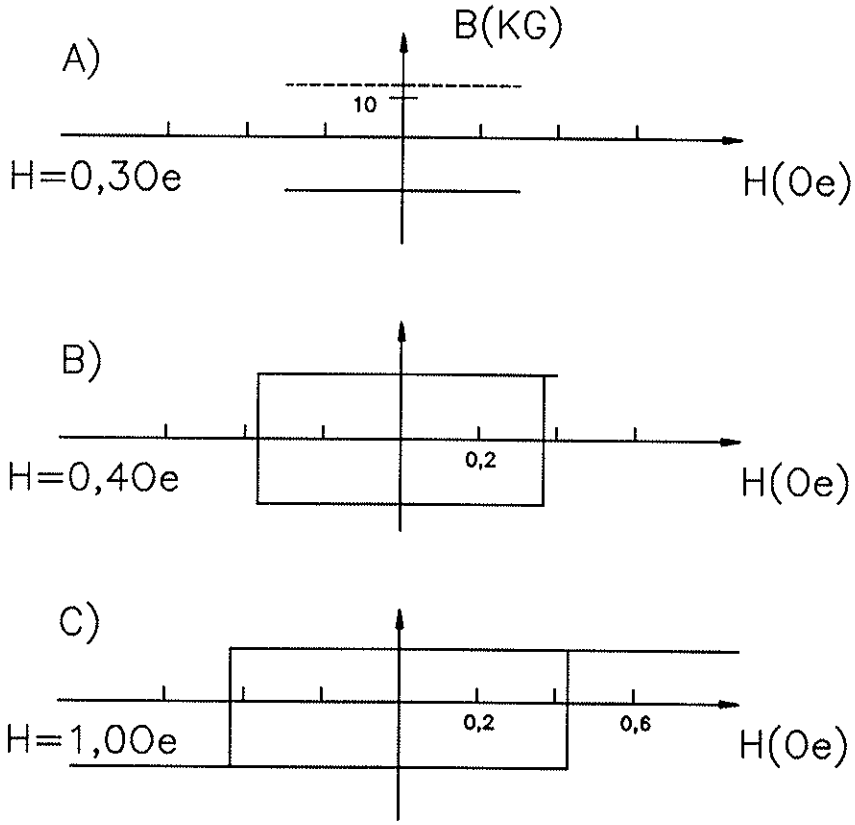


Figura VI.2 - Curvas de histerese típicas de fio de alta magnetostricção que tem $H^* = 0.35$ Oe. Quando $H \geq H^*$ o salto é vertical (b). A biestabilidade corresponde ao estado magnético do fio em que aplicamos campos menores que H^*. Nesta situação o material estará magnetizado de forma equivalente em qualquer dos dois sentidos do eixo fácil (a). Quando $H >> H^*$ o campo coercivo H_c cresce com o campo aplicado como usualmente (c).

VI.1 - Resultados experimentais

VI.1.1 - Dependência de H^* com o comprimento do fio

Para obter as curvas de histerese dos fios estudados utilizamos um sistema semelhante aquele descrito na seção III.4 deste trabalho. Trabalhamos com fios de comprimento entre 120 e 60 mm. Obtivemos a curva de histerese destas amostras em função da tensão mecânica. Determinamos para cada tensão o valor do campo crítico H^*. Na figura VI.3 abaixo apresentamos os dados obtidos para o campo crítico H^* em função do comprimento L, dos fios estudados. Observa-se que para amostras de comprimento > 100 mm, H^* é aproximadamente constante enquanto que para os comprimentos intermediários ($60 \leq L \leq 100$) H^* cresce monotonicamente com L.

Abaixo de 60 mm não se observa biestabilidade e, portanto, $H^* = 0$. Esta dependência do campo crítico com o comprimento deve-se a modificações no campo interno do fio devido ao fator desmagnetizante, que é variável com o comprimento. O erro apresentado na figura corresponde à dispersão nos resultados obtidos em várias medidas.

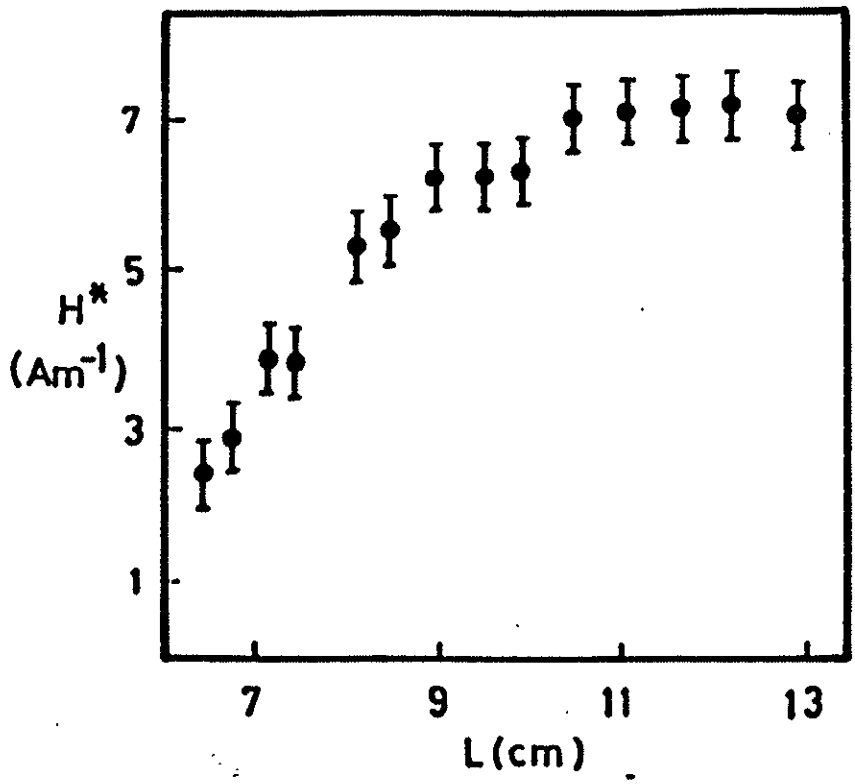


Figura VI.3 - Dependência do campo crítico H^* com o comprimento dos fios.

VI.1.2 - Dependência de H^* com tensões mecânicas.

Na figura VI.4 abaixo apresentamos dados que obtivemos para o campo crítico de nucleação de domínio em função da tensão aplicada. Observa-se que para os fios mais longos, H^* diminui um pouco (30-50%) e após ter atingido um mínimo aumenta monotônicamente em função da tensão. Em amostras curtas, para pequenos valores de tensão σ, H^* desaparece. Após o incremento de tensão para valores mais altos, observa-se que o fio volta a apresentar biestabilidade e que da mesma forma que nos fios compridos, H^* cresce com σ.

Antes de deduzirmos o modelo que utilizamos para interpretar os resultados acima, apresentamos na figura VI.5 abaixo os valores obtidos para a remanência reduzida m_R em função da tensão aplicada em fios de comprimento

variável. Como já discutimimos no capítulo V, m_R é definido pela razão entre a remanência M_R e a saturação M_S de um material e dá uma medida da fração volumétrica dos domínios que está orientada na direção do campo magnético aplicado quando determinamos a curva de histerese de um material. Observa-se na figura VI.5 que $m_R(\sigma = 0) \simeq 0.5$, ou seja, o volume do núcleo cilíndrico é aproximadamente igual ao volume da casca cilíndrica externa. Portanto, nem m_R nem, consequentemente, a estrutura de domínios, dependem do comprimento do fio. Somente foram colocados naquela figura os valores correspondentes a m_R quando a biestabilidade existe. Assim, para os fios de menor comprimento, quando a biestabilidade desaparece, a curva de histerese não é definida e, portanto, não definimos m_R. Quando existe, $m_R(\sigma)$ para fios de diferentes comprimentos apresenta a mesma dependência funcional.

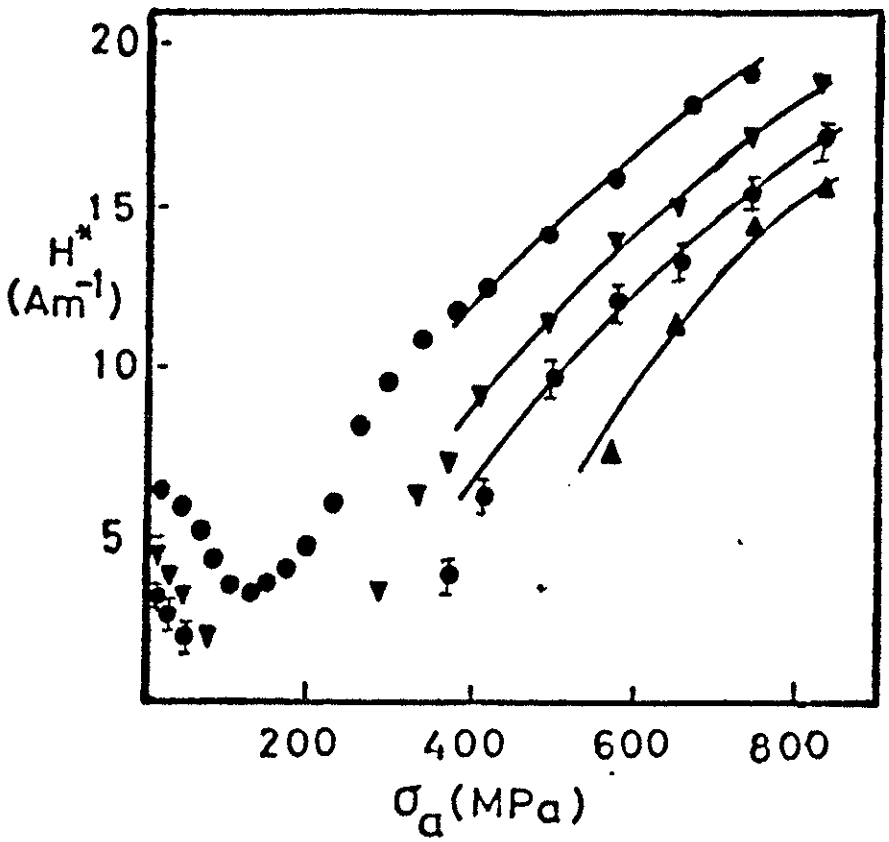


Figura VI.4 - Campo crítico H^* em função da tensão σ que traciona os fios de comprimento variável. As linhas cheias correspondem a ajustes feitos pela equação VI.7 conforme discutiremos abaixo. Valores apresentados para os comprimentos: 120 mm (●), 99 mm (▼), 84 mm (⧗) e 60 mm (▲).

Pode ser visto também na figura VI.5 que em altas tensões aplicadas m_R praticamente satura, ou seja, $m_R \simeq 0.95$. Isto significa que o diâmetro do núcleo central aumenta até que praticamente todo o fio, à exceção dos domínios de fechamento, seja formado por um único domínio. Através destes dados para o aumento da remanência com a tensão aplicada podemos estimar o diâmetro do núcleo central do fio.

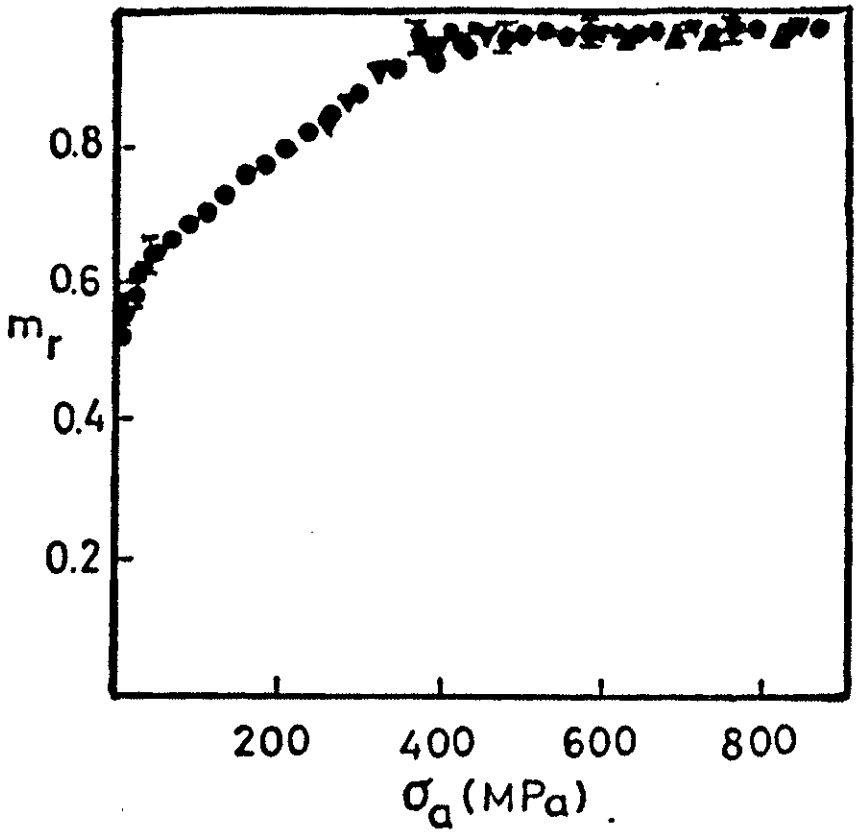


Figura VI.5 - Remanência reduzida m_R em função da tensão mecânica aplicada em fios de comprimento variável. Como não existe biestabilidade nos fios curtos para algumas tensões (ver figura VI.4), m_R não é definido em toda a faixa de tensões aplicadas.Valores para fios de comprimento: 120 mm (●), 99 mm (▼), 84 mm (⧗) e 60 mm (▲).

VI.2 - Teoria

O núcleo central do fio pode ser considerado um monodomínio cilíndrico com seu eixo de fácil magnetização alinhado na direção de fabricação. Vimos pelos resultados da figura VI.5 que independentemente do comprimento do fio, na ausência de campo aplicado este cilindro tem aproximadamente o raio constante. Como quem

contribui para a remanência é o núcleo, m_R pode ser escrito na forma: $m_R = r_0^2/R^2$, onde r_0 é o raio inicial do núcleo ($\sigma = 0$) e R o raio do fio (ver figura VI.1.b). No processo de magnetização no sentido contrário à direção de saturação do fio, inicialmente se nucleia um domínio que tem magnetização inversa à inicial. Acredita-se que este domínio é nucleado nas extremidades do fio, devido às maiores inomogeneidades do campo em relação à parte central do cilindro. Aumentando o campo aplicado, a parede de domínios entre este domínio nucleado e o domínio inicial se propaga ao longo do fio, invertendo a magnetizacão. A biestabilidade vem do fato que o campo necessário para nuclear um domínio reverso (campo de nucleação) é maior que o campo de propagação do domínio.

O campo H^* necessário para inverter a magnetização pode ser calculado seguindo um modelo desenvolvido por Kronmüller [122]. Duas energias contribuem para o balanço energético. Uma é dada pelas interações magnetoestáticas, associada ao fator desmagnetizante da amostra. A outra corresponde à energia de formação do domínio reverso.

a) Contribuição do campo desmagnetizante

O campo aplicado H_a tenta inverter a magnetização no núcleo de forma a minimizar a energia livre do sistema como um todo. Mas, devido ao fator de forma (fator desmagnetizante) do fio, a configuração inicial tende a ser mantida. O fator de forma gera um campo desmagnetizante H_D na direção da magnetização do núcleo. Este campo é uma função das dimensões do núcleo e, como o raio do núcleo aumenta com a tensão aplicada, também H_D se modifica.

b) Contribuição da energia de parede de domínio

A formação de um domínio reverso implica na formação de uma parede de domínios. A energia da parede de domínios E_γ contêm a contribuição da anisotropia e é escrita usualmente na forma: $E_\gamma = \beta.(A.K)^{1/2}$, onde A é a constante de troca, K a constante de anisotropia magnetoelástica (pois o material é amorfo e não tem anisotropia magnetocristalina) e β um coeficiente que depende da forma do domínio reverso nucleado. A tensão mecânica modifica a distribuição de anisotropias e, portanto, também modifica a energia da parede.

Quando o campo H_a aplicado atinge o campo crítico de nucleação a energia da parede de domínios formada se iguala a energia magnetoestática. A expressão geral para o campo crítico pode ser escrita na forma [122]:

$$H^* = (\alpha.E_\gamma/\mu_0.M_s.V^{1/3}) - D_{eff.}.M_s \ , \qquad \text{(VI.1)}$$

onde V é o volume do domínio nucleado (na figura VI.1.b, $V = \lambda.\pi.r^3/3$), $D_{eff.}$ é o fator desmagnetizante efetivo, M_s a magnetização de saturação da amostra e α um parâmetro das inomogeneidades locais da anisotropia magnética.

Assim, vê-se que H^* depende basicamente do fator desmagnetizante do núcleo $D_{eff.}$ e da energia de paredes de domínios E_γ. Calculando a dependência de E_γ e $D_{eff.}$ com tensões mecânicas podemos tentar ajustar os valores de H^* obtidos experimentalmente em função da tensão colocados na figura VI.3.

VI.2.1 - Fator desmagnetizante

No estado remanente e para campos H_a aplicados menores que H^* o campo desmagnetizante $H_D = D.M_s$ é paralelo ao eixo longitudinal do fio. O cálculo de D é feito aproximando o núcleo do fio por um esferóide prolato, na condição em que o eixo do comprimento é muito maior que o eixo menor, usando a expressão: [123]

$$D = (4.r^2/L^2).\{\ln(L/r) - 1\} , \qquad (VI.2)$$

onde r é o raio do núcleo e L seu comprimento.

Como $m_R = r^2/R^2$, a equação VI.2 para o fator desmagnetizante pode ser reescrita na forma:

$$D = (4.R^2/L^2).m_R.\{\ln(L/R.\sqrt{m_R}) - 1\} \qquad (VI.3)$$

Portanto, o campo desmagnetizante H_D pode ser escrito como:

$$H_D = (4.R^2.M_s/L^2).m_R.\{\ln(L/R.\sqrt{m_R}) - 1\} \qquad (VI.4)$$

Usando os dados para m_R apresentados na figura VI.3 pode-se calcular, para cada um dos fios estudados, o fator desmagnetizante D e o campo desmagnetizante H_D usando, repectivamente, as equações VI.3 e VI.4. Quando as tensões são grandes, $m_R \rightarrow 1$ e H_D fica independente de σ.

Na figura VI.6 abaixo mostramos o resultado do cálculo do fator desmagnetizante considerando a equação VI.2 em funcão do raio do fio para vários comprimentos. Observa-se que para os fios mais curtos a variação relativa, dada pelo aumento do diâmetro do núcleo interno durante a aplicação de tensão interna, é maior. Estes resultados serão discutidos no final deste capítulo.

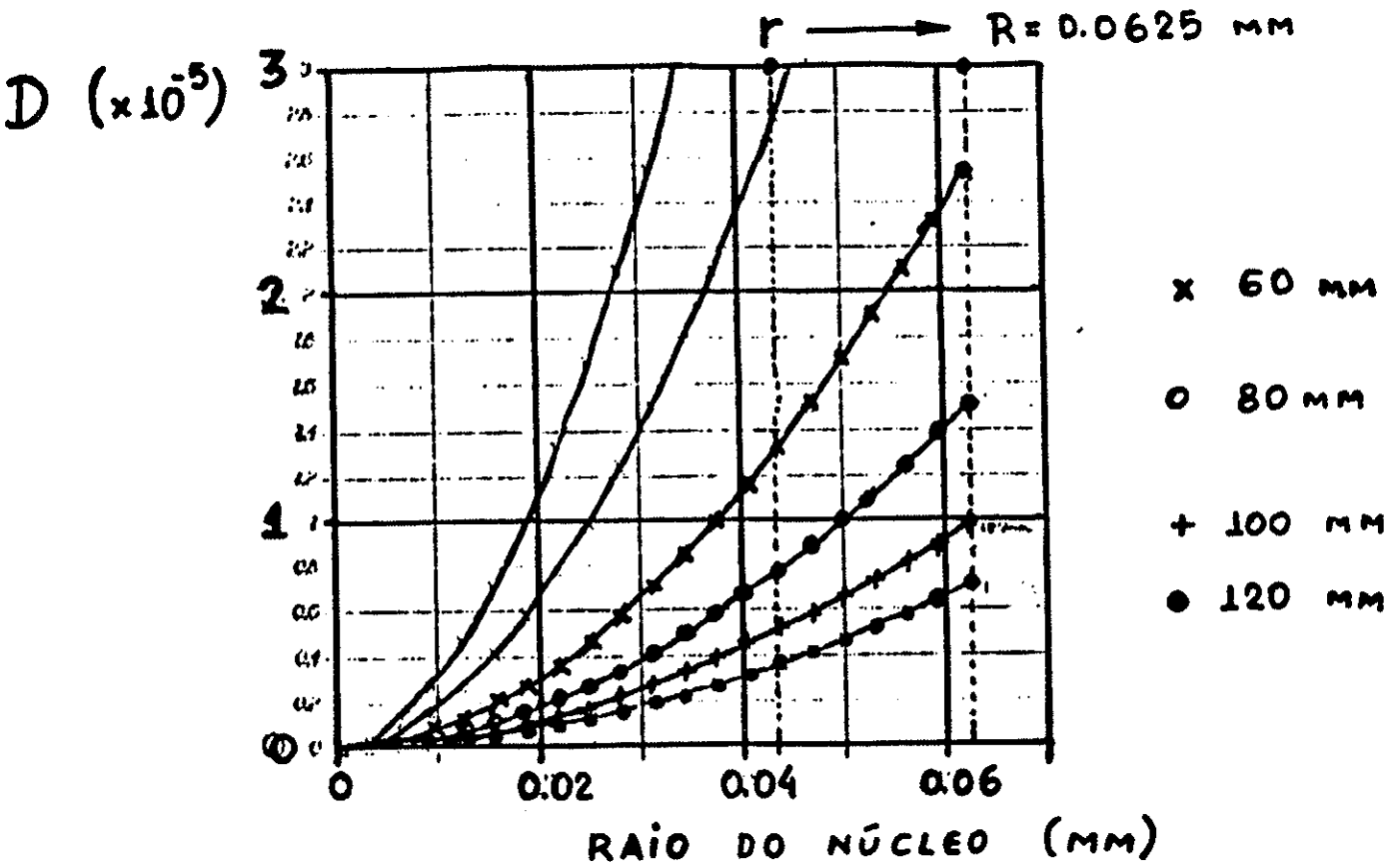


Figura VI.6 - Fator desmagnetizante D calculado pela equação VI.3 em função do raio do núcleo do fio, para comprimentos diferentes. O diâmetro do fio é R = 0.125 mm.

VI.2.2 - Energia de parede de domínios

Como a energia da parede E_γ é definida como densidade de energia por unidade de área, para um cálculo exato é necessário conhecer-se a forma do domínio nucleado. Acredita-se que nas regiões do núcleo do fio menos homogêneas, onde há mais tensões internas, é que se nucleia o domínio. A configuração mais simples para este domínio reverso é aquela apresentada na figura VI.1.b, na forma de um cone com base em uma das extremidades do núcleo do fio. Como na parede o eixo de magnetização está girando por 180^0, localmente temos campos desmagnetizantes H_γ que aumentam ou diminuem o campo desmagnetizante H_D calculado pela expressão VI.4. Estes campos desmagnetizantes locais são cunhados usualmente pelo termo *stray fields*.

O fator desmagnetizante efetivo D_{eff}, ou seja, que considera o efeito da formação da parede de domínios é reescrito na forma:

$$D_{eff.}.M_s = D.M_s + H_\gamma \qquad (VI.5)$$

A dependência da energia de parede de domínios com a tensão aplicada é muito complexa. Nos limites inferior e superior, ou seja, quando a tensão aplicada é nula ou quando a tensão aplicada σ_a é muito maior que qualquer tensão interna, E_γ pode ser escrito na forma:

$$\begin{aligned} E_\gamma &= \beta.\left[(3/2).\lambda_s.A\right]^{1/2}.\sigma_0^{1/2} \text{ , quando } \sigma_a = 0 \\ E_\gamma &= \beta.\left[(3/2).\lambda_s.A\right]^{1/2}.\sigma_a^{1/2} \text{ , quando } \sigma_a \text{ é grande.} \end{aligned} \qquad (VI.6)$$

onde σ_0 corresponde as tensões internas médias na parede de domínios.

Sabendo então pelas equações acima como D_{eff} e E_γ dependem da tensão aplicada podemos ajustar os dados experimentais obtidos para $H^*(\sigma)$ apresentados na figura VI.4.

VI.3 - Ajuste de dados experimentais à teoria

A equação VI.1 pode ser reescrita, considerando o discutido acima nos cálculos de E_γ e D_{eff}, na forma:

$$H^* = \gamma.\sigma_a^{1/2} - D_{eff.}.M_s \text{ ,} \qquad (VI.7)$$

onde γ é um parâmetro: $\gamma = \alpha.\beta.[(3/2).\lambda_s.A]^{1/2}/\mu_0.M_s.V^{1/3}$.

Esta expressão só é valida para altas tensões aplicadas σ_a. Os resultados experimentais (para cada fio de comprimento diferente) de H^* em função da tensão aplicada, apresentados na figura VI.4 podem ser ajustados a esta equação, de onde obtemos os parâmetros γ e D_{eff}.

Apresentamos os resultados obtidos para γ e $D_{eff.}$ em função do comprimento dos fios na tabela VI.2 abaixo:

L (mm)	γ x10^3 ($A.m^{-1}.Pa^{-1/2}$)	$D_{eff.}$x10^5	D x10^5	$V^{1/3} = \lambda$ (μm)
120	1.05	0.75	0.71	26
115	1.08	0.85	0.76	26
109	1.10	0.71	0.84	25
99	1.13	1.02	1.05	25
89	1.20	1.28	1.22	23
84	1.21	1.44	1.41	22
75	1.62	2.41	2.18	17
66	1.60	2.50	2.54	18

Tabela VI.2 - Valores para γ e D_{eff} obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais para H^* em função da tensão σ_a aplicada à equação VI.7. Apresentamos também valores para o fator desmagnetizante calculado a partir dos dados da figura VI.5 à equação VI.3. A forma do cálculo do comprimento do domínio nucleado $V^{1/3} = \lambda$ é discutida no texto. O diâmetro externo do fio é R = 125 μm.

Observa-se que D_{eff}, ajustado pela equação VI.7 e D, calculado pela equação VI.3 são muito parecidos para todos os fios de diferentes comprimentos. A diferença relativa entre estas duas grandezas é de no máximo 11%. Portanto, podemos considerar que os campos desmagnetizantes locais H_γ, nos domínios nucleados, são desprezíveis. Verifica-se assim ser a mudança no campo desmagnetizante D com o comprimento dos fios que provoca as diferenças observadas no comportamento H^* com o comprimento apresentado na figura VI.3.

Usando os valores para γ ajustados da tabela VI.2 podemos calcular o volume do domínio nucleado V. Neste cálculo usamos: $A = 10^{-11}$ J/m^3, $\lambda_s = 35 \times 10^{-6}$, $\alpha = 1$ e $\beta = 2$. Na tabela VI.2 são colocados os valores para o comprimento $V^{1/3} = \lambda$ de um domínio com o volume assim calculado. Observa-se que este comprimento é aproximadamente constante. Nos fios mais curtos o fator desmagnetizante é muito grande, portanto a tensão que deve ser aplicada para que H^* seja não nulo é muito mais alta que para os fios compridos. É por isto que, como pode ser visto na figura VI.3, não existe biestabilidade para os fios curtos submetidos a baixas tensões. Considerando a curva $H^*(\sigma)$ desta figura, observa-se que o mínimo em H^* nos fios mais compridos ocorre quando $\sigma \simeq 150$ MPa. Esta tensão deve corresponder as tensões internas médias presentes nos fios.

VI.4 - Conclusões do capítulo.

Usando considerações simples sobre o balanço das energias que atuam durante o processo de magnetização de fios amorfos que têm λ_s grande, obtemos uma

expressão analítica para o campo crítico de nucleação de domínio reverso H^* em função da tensão mecânica aplicada.

1) Observamos experimentalmente que o campo crítico deste fios varia muito na faixa entre 60 e 100 mm de comprimento ($\simeq$ 350%).

2) Esta dependência de H^* com o comprimento dos fios é devida ao fator desmagnetizante macroscópico.

3) A interpretação de resultados para a dependência de H^* com tensões mecânicas deve levar em conta o aumento no diâmetro do núcleo do fio que é magnetizado longitudinalmente. Esta variação no diâmetro provoca mudanças no fator desmagnetizante que, por sua vez, influem da maneira significativa no comportamento observado para $H^*(\sigma)$.

***

VII - Conclusões

Como foi exposto ao longo deste texto, durante o período em que desenvolvemos este trabalho de doutoramento, uma série de atividades foram realizadas. O trabalho desenvolvido propiciou o entendimento de uma série de problemas em magnetismo, além do contato com técnicas experimentais e com instrumental de tratamento de dados muito diferentes:

1. Fabricamos uma série de ligas amorfas ricas em cobalto, com composições em torno da composição nominal de ligas comerciais que têm $\lambda_s \simeq 0$: VITROVAC 6025 ($Co_{67}Fe_4Mo_1Si_{12}B_{16}$), VITROVAC 6030 ($Co_{71}Fe_1Mo_1Mn_4Si_{14}B_9$) e VITROVAC 6150 ($Co_{71}Mn_6Si_{14}B_9$), produzidas pela Vacuumschmelze GMBH. As fitas foram produzidas em nosso laboratório, na forma de fitas delgadas usando a técnica de *Melt-Spinning*.

2. Estas amostras foram caracterizadas magnética e mecanicamente, usando várias técnicas experimentais. Determinou-se a magnetização M_s, a temperatura de Curie T_c, a magnetostricção λ_s e a curva de histerese de todas as ligas produzidas. O módulo de Young de algumas ligas também foi determinado.

3. Diferentes tipos de tratamentos térmicos foram feitos em amostras da liga $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$: pré-tratamentos de relaxação, tratamentos com campo magnético transversal à fita, tratamentos pela passagem de corrente na amostra e tratamentos com corrente e tensão mecânica aplicados à amostra.

4. A anisotropia induzida K_{ind} e as mudanças na magnetostricção $\Delta\lambda_s$ provocadas por estes tratamentos térmicos foram medidas e seu comportamento cinético para cada temperatura de tratamento térmico estudado por meio da teoria micromagnética de Kronmüller [27]. Determinamos para cada um dos tratamentos térmicos espectros de energias de ativação de processos reversíveis e irrersíveis.

5. Aproveitando um período de estágio junto ao CSIC de Madrid, estudamos a biestabilidade em fios amorfos ricos em ferro que têm alta magnetostricção. A biestabilidade aparece nos fios como efeito de saltos de Barkhausen associados a sua particular estrutura de domínios. Estudamos a influência do comprimento das amostras no campo magnético crítico H^* que caracteriza a biestabilidade.

As principais conclusões deste trabalho podem ser resumidos na forma que se segue:

1. Ligas amorfas ricas em cobalto onde $\lambda_s \simeq 0$.

• Verificamos que λ_s nestas amostras depende da tensão mecânica que é aplicada para fazer-se a medida. A amplitude encontrada para $d\lambda_s/d\sigma$ nas amostras que estudamos (-0.7×10^{-10} MPa^{-1} < $d\lambda_s/d\sigma$ < -2.3×10^{-10} MPa^{-1}) concorda com resultados experimentais encontrados na literatura [88,90,92,103]. Também observamos que $d\lambda_s/d\sigma$ independe do valor inicial da magnetostricção $\lambda_s(0)$.

• Estabelecemos um procedimento sistemático para a determinação do módulo de Young Y destas amostras. Para as amostras estudadas Y = 90 - 130 kN/mm^2. Verificamos que Y depende do comprimento, da seção reta e da velocidade de tracionamento das amostras durante a medida. O procedimento de medida do módulo de Young em fitas delgadas foi discutido. Contrariamente ao que se esperava, o módulo de Young não mantém, ao menos nas amostras estudadas, proporcionalidade com $\lambda_s(0)$ ou com a derivada $d\lambda_s/d\sigma$. Os valores determinados para Y nas composições estudadas são inéditos.

2. Anisotropias induzidas e mudanças na magnetostricção na liga $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$

Da série de resultados obtidos para anisotropia induzida e para as mudanças na magnetostricção nos tratamentos térmicos realizados concluímos que:

• Existe, para esta liga e em todos os tratamentos térmicos que fizemos, proporcionalidade entre K_{ind} e $\Delta\lambda_s$. Este resultado concorda com o obtido por Vázquez e colaboradores [82], com Hernando e colaboradores [96] e também com o esperado pela discussão de Fähnle e colaboradores [41,66] apresentada no capítulo II deste trabalho.

• Comparando amostras brutas de fusão com amostras pré-tratadas observa-se que o tempo de relaxação dos processos irreversíveis τ_I é muito pequeno comparado com o tempo de relaxação dos processos reversíveis, ou seja, $\tau_I \ll \tau_R$. O tempo de relaxação dos processos reversíveis das amostras brutas de fusão e pré-tratadas têm a mesma ordem de grandeza, $(\tau_R)_{\text{Brutas de fusão}} \simeq (\tau_R)_{\text{Pré-tratadas}}$. Por isto, a componente relacionada aos processos irreversíveis no modelo de Kronmüller pode ser desprezada e os dados experimentais dos dois conjuntos de amostras ajustados a uma mesma equação.

• Para os tratamentos térmicos com campo magnético transversal à fita obtemos, a partir dos dados experimentais K_{ind} e $\Delta\lambda_s$, tanto em amostras brutas de fusão quanto pré-tratadas, espectros de energias de ativação com dois picos, caracterizando dois processos diferentes para a cinética destas duas grandezas. Para K_{ind} ajustamos espectros na faixa de energias (1.4 - 1.8 eV) com fator pré-exponencial $\tau_0 = 3.9 \times 10^{-11}$ s para as amostras brutas de fusão e energias (1.5 - 1.8 eV) com $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-11}$ s para as amostras pré-tratadas. Para $\Delta\lambda_s$ os melhores espectros foram ajustados para energias menores (1.2 - 1.7 eV) com $\tau_0 = 4.7 \times 10^{-10}$ s no caso das amostras brutas de fusão e (1.0 - 1.3 eV) com $\tau_0 = 1.9 \times 10^{-8}$ s no caso das amostras pré-tratadas.

Os tempos de relaxação médios $\langle\tau\rangle$ calculados pela expressão de Arrhenius a partir destes valores acima indicam que todos os espectros correspondem à faixa de tempos experimentalmente alcançados. De resto, o ajuste dos dados experimentais usando os espectros de energias de ativação, os valores de τ_0 e os valores no equilíbrio térmico $K_\infty(T)$ e $\Delta\lambda_\infty(T)$ para cada um dos casos analisados foi muito bom.

• O mesmo pode ser dito dos resultados observados para K_{ind} nos tratamentos com corrente e corrente e tensão mecânica simultaneamente aplicados, ou seja, o ajuste destes dados ao modelo de Kronmüller produziu espectros de energia que, por sua vez, ajustam bem os dados originais. Isto demonstra a autoconsistência do trabalho realizado.

• Foi possível interpretar qualitativamente as diferenças observadas na anisotropia induzida $K_{ind.}$ para os vários tratamentos térmicos apresentados neste trabalho.

• A magnetostricção λ_s da liga $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ muda de sinal em todos os tratamentos térmicos, tornando-se positiva. O efeito de λ_s sobre o ordenamento de pares atômicos móveis só é efetivo durante o tratamento térmico com corrente e tensão mecânica na amostra.

3. Fios amorfos de alta magnetostricção

• O campo crítico de nucleação de um domínio de magnetização reversa em fios amorfos de composição $Fe_{77.5}Si_{7.5}B_{15}$ depende fortemente do comprimento dos fios. Em fios de comprimento L abaixo de 60 mm não é observada biestabilidade.

• Esta dependência do campo crítico H^* com o comprimento é devida ao fator desmagnetizante macroscópico dos fios.

• Medidas da dependência de H^* com tensões mecânicas em fios de vários comprimentos indicam que a tensão faz com que o diâmetro do núcleo do fio, que é magneticamente saturado, aumente. A variação no diâmetro modifica o campo desmagnetizante e influi significativamente no comportamento observado para $H^*(\sigma)$.

Referências bibliográficas

[1] Tsuei, C.C. e Duwez, P.
J. Appl. Phys. 37 (1966) 435.

[2] Levy, R.A. e Hasegawa, R.
Amorphous Magnetism II, (Plenum Press, 1ª ed.) (1977).

[3] Gillman, J.J. e Leamy, H.J.
Metallic Glasses, (ASM Press, 1ª ed.) (1978).

[4] Luborsky, F.E.
Amorphous Metallic Alloys, (Butterworths, 1ª ed.) (1983).

[5] Kaneyoshi, T.
Amorphous Magnetism, (CRC Press, 1ª ed.) (1984).

[6] Chen, H.J.
Rapidly Quenched Metals IV, (Matsumoto, T. e Suzuki, K. eds., Japan Inst. of Metals, 1ª ed.) (1982) 495.

[7] Cote, P.J. e Meisel, L.V.
Phys. Rev. B 25 (1982) 2138.

[8] Hashimoto, K. e Masumoto, T.
Glassy Metals: magnetic, chemical and structural properties, (Hasegawa, R. ed., CRC Press, 1ª ed.) (1983) 263.

[9] O'Handely, R.C.
J. Appl. Phys., 62 (10) (1987) R15.

[10] Lancarotte, M.S., Altoé, M.V.P. e Missell, F.P.
Rev. Fís. Aplic. e Instrum., 2-3 (1987) 231.

[11] Santos, A.D.
Dissertação de Mestrado, IFUSP (1986).

[12] Narita, K., Yamasaki, J. e Fukunaga, H.
IEEE Trans. on Magn. MAG-16 (1986) 435.

[13] Severino, A.M.
Dissertação de Mestrado, IFUSP (1987).

[14] Kursomovič, A. e Scott M.G.
Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 620.

[15] Kursomovič, A., Scott, M.G., Girt, E. e Cahn, R.W.
Scripta Metall. 14 (1980) 1303.

[16] Yokota, R., Takeuchi, M., Komatsu, T. e Matusita, K.
J. Appl. Phys. 55 (1984) 3037.

[17] Van den Beukel, A., Huizier, E., Mulder, A.L. e Van den Zwaag, S.
Acta Metall. 34 (1986) 483.

[18] Frank, W., Horvátz, J. e Kronmüller, H.
Mat. Sci. Enginee. 97 (1988) 415.

[19] Egami, T.
J. Mat. Sci. 13 (1978) 2587.

[20] Egami, T.
Ann. N. Y. Acad. Sc. 371 (1981) 238.

[21] Graham Jr., C.D. e Egami, T.
Ann. Rev. Mat. Sci. 8 (1978) 425.

[22] Egami, T., Maeda, T. e Vitek, V.
Phil. Magaz. A 41 (1980) 883.

[23] Allia, P. e Vinai, F.
Phy. Rev. B 26 (1981) 2615.

[24] Allia, P., Beatrice, C., Vinai, F., Rezende, A.T. e Turtelli, R.S.
J. Appl. Phys. 60 (1986) 3258.

[25] Sartorelli, M.L., Missell, F.P. e Turtelli, R.S.
J. Mag. Magn. Mat. 88 (1990) 18.

[26] Van den Beukel, A. e Radelaar, S.
Acta Metall. 31 (1983) 419.

[27] Kronmüller, H.
Phil. Magaz. B 48 (1983) 127.

[28] Gibbs, M.R.J., Evetts, J.E. e Leake, J.A.
J. Mat. Sci. 18 (1983) 278.

[29] Van den Beukel, A.
J. Non-Cryst. Sol. 83 (1986) 134.

[30] Komatsu, T., Sato, S. e Matusita, K.
J. Non-Cryst. Sol. 91 (1987) 52.

[31] Gibbs, M.R.J.
Rapidly Quenched Metals V (Steeb, S. e Warlimont, H. eds.,
Elsevier Pub., 1ª ed.) (1985) 643.

[32] Huizer, E., Mulder, A.L. e Van den Beukel, A.
Rapidly Quenched Metals V (Steeb, S. e Warlimont, H. eds.,
Elsevier Pub., 1ª ed.) (1985) 639.

[33] Komatsu, T., Iwasaki, K., Sato, S. e Matusita, K.
J. Appl. Phys. 64 (1988) 4853.

[34] Kronmüller, H.
Phys. Stat. Sol. (b) 118 (1983) 661.

[35] Kronmüller, H.
J. Mag. Magn. Mat. 41 (1984) 366.

[36] Rettenmeier, F. e Kronmüller, H.
Phys. Stat. Sol. (a) 93 (1986) 221.

[37] Hygate, G. e Gibbs, M.R.J.
J. Phys F : Met. Phys. 17 (1987) 815.

[38] Cost, J.R e Stanley, J.T.
Rapidly Quenched Metals IV (Matsumoto, T. e Suzuki, K. eds., Japan Inst. of Metals, 1ª ed. , Vol. 2) (1982) 491.

[39] Santos, A.D.
Tese de doutoramento, IFUSP (1991).

[40] O'Handley, R.C. e Grant, N.J.
Rapidly Quenched Metals V (Steeb, S. e Warlimont, H. eds., Elsevier Pub., 1ª ed.) (1985) 1125.

[41] Fähnle, M., Furthmüller, J., Pawellek, R., Beuerle, T. e Elsässer, C.
Proceed. of 5th Intern. Conf. Phys. of Magn. Mat., Madralin: Poland (1990) 204.

[42] Lee, E. W.
Reports on Progress in Phys., 18 (1955) 184.

[43] Birss, R.R.
Advances in physics, 8 (1958) 252.

[44] Gibbs, M.R.J.
Physica Scripta T45 (1992) 115.

[45] Chikazumi, S.
Physics of magnetism (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2ª ed.) (1966).

[46] Cullity, B.D.
Introduction to magnetic materials (Addison-Wesley Publishing Co., Massachusetts, 1ª ed.) (1972).

[47] Callen, E.R. e Callen, H.B.
Phys. Rev. 129 (1963) 578.

[48] Callen, E.R. e Callen, H.B.
Phys. Rev. 139(2A) (1965) A455.

[49] Callen, H.B. e Callen, E.R.
J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 1271.

[50] Schmidt, J.E.
Tese de doutoramento, UFRGS (1981).

[51] Alben, R., Becker, J.J. e Chi, M.C.
J. Appl. Phys. 49 (1978) 1653.

[52] Harris, R., Plishke, M. e Zuckermann, M.J.
Phys. Rev. B 10 (1974) 4672.

[53] Cochrane, R.W., Harris, R., Plischke, M., Zobin, D. e Zuckermann, M.J.
J. Phys. F: Metal Phys. 5 (1975) 763.

[54] Szymczak, H e Żuberek, R.
IEEE Trans. on Magn. MAG-17 (1983) 2843.

[55] Suzuki, Y e Egami, T.
J. Mag. Magn. Mat. 31-34 (1983) 1549.

[56] Fähnle, M. e Egami, T.
J. Appl. Phys. 53 (1982) 2319.

[57] Szymczak, H.
IEEE Trans. on Magn. MAG-14 (1978) 847.

[58] Mizoguchi, T. e Cargill III, G.S.
J. Appl. Phys. 50 (1973) 3570.

[59] Cargill III, G.S. e Mizoguchi, T.
J. Appl. Phys. 49 (1973) 1978.

[60] Szymczak, H.
J. Mag. Magn. Mat. 67 (1987) 227.

[61] du Tremolet de Lacheisserie, E.
J. Mag. Magn. Mat. 67 (1987) 102.

[62] du Tremolet de Lacheisserie, E.
J. Mag. Magn. Mat. 25 (1982) 251.

[63] Furthmüller, J., Fähnle M. e Herzer, G.
J. Phys. F.: Metals Phys. 16 (1986) L255.

[64] Furthmüller, J., Fähnle M. e Herzer, G.
J. Mag. Magn. Mat. 69 (1987) 79.

[65] Furthmüller, J., Fähnle M. e Herzer, G.
J. Mag. Magn. Mat. 69 (1987) 89.

[66] Fähnle, M., Furthmüller, J., Pawellek, R. e Herzer, G.
Physics of Magnetic Materials (Gorzkowzki, W., Lachowicz, H.R.
e Szymczak, H. eds., World Scientific Ltda., 1ª ed.) (1989) 228.

[67] O'Handley, R.C.
Sol. Stat. Comm. 21 (1977) 1119.

[68] O'Handley, R.C.
Phys. Rev. B 18 (1978) 930.

[69] Hilzinger, H.R., Hillmann, H. e Mager, A.
Phys. Stat. Sol. (a) 55 (1979) 763.

[70] O'Handley, R.C.
Amorphous Magnetism II, (Levy, R.A. e Hasegawa, R. eds.,
Plenum Press, 1ª ed.) (1977) 379.

[71] Herzer, G.
IEEE Trans. on Magn. MAG-26 (1990) 1397.

[72] Chikazumi, S. e Graham Jr., C.D.
Magnetism and Metallurgy, (Berkowitz, A.E. e Kneller, E. eds., Academic Press, 1ª ed.) (1969) Vol.2, 577.

[73] Néel, M.L.
J. Phys. Radium 15 (1954) 225.

[74] Luborsky, F.E.
AIP Conference Proc. 29 (1976) 209.

[75] Luborsky, F.E. e Walter, J.L.
IEEE Trans. on Magn. MAG-13 (1977) 953.

[76] Luborsky, F.E.
Ferromagnetic Materials, (Wohlfarth, E.P. ed., North Holland Co., 1ª ed.) (1980) Vol.1, 451.

[77] Fujimori, H., Morita, H., Obi, Y. e Ohta S.
Amorphous Magnetism II, (Levy, R.A. e Hasegawa, R. eds., Plenum Press, 1ª ed.) (1977) 379.

[78] Nielsen, O.V. e Nielsen H.J.V.
J. Mag. Magn. Mat. 22 (1980) 21.

[79] Nielsen, O.V., Hernando, A., Madurga, V. e González, J.M.
J. Mag. Magn. Mat. 46 (1985) 391.

[80] Nielsen, O.V., Hansen, L.K., Hernando, A. e Madurga, V.
J. Mag. Magn. Mat. 36 (1983) 73.

[81] Vázquez, M., Ascasibar, E., Hernando, A. e Nielsen, O.V.
J. Mag. Magn. Mat. 66 (1987) 37.

[82] Vázquez, M., González, J. e Hernando, A.
J. Mag. Magn. Mat. 53 (1986) 323.

[83] González, J., Vázquez, M., Barandiarán, J.M., Illarramendi, M.A., Salazar, A. e Hernando, A.
Phys. Stat. Sol. (a) 113 (1989) 187.

[84] González, J. e Kulakowski, K.
J. Mag. Magn. Mat. 82 (1989) 94.

[85] Kronmüller, H., Guo, H.-Q., Fernengel, W., Hofmann, A. e Moser, N.
Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 11 (1985) 135.

[86] Lachowicz, H. e Szymczak, H.
J. Mag. Magn. Mat. 41 (1984) 327.

[87] Fujimori, H.
Rapidly Quenched Metals V (Steeb, S. e Warlimont, H. eds., Elsevier Pub., 1ª ed.) (1985) 1101.

[88] Sienko, A. e Lachowicz, H.
J. Mag. Magn. Mat. 66, (1987), 31

[89] Herzer, G.
Proc. Conf. on Soft Magn. Mat. 7 (Europ. Phys. Society eds. Cardiff, Wolfson Centre for Magn. Tech., 1ª ed.) (1985) 355.

[90] Barandiarán, J. M., Hernando, A., Madurga, V., Nielsen. O. V., Vázquez, M. e Vázquez-López, M.
Phys. Rev. B 35 (1987) 5088.

[91] Fähnle, M. e Furthmüller, J.
Phys. Sta. Sol. (a) 117 (1990) K71.

[92] Hernando, A., Vázquez, M., Madurga, V. e Kronmüller, H.
J. Mag. Magn. Mat. 37 (1983) 161.

[93] Warlimont, H. e Hilzinger, H. R.
Rapidly Quenched Metals IV (Matsumoto, T. e Suzuki, K. eds., Japan Inst. of Metals, 1ª ed.) (1982) 1167.

[94] González, J. e Blanco, J. M.
Physica 161B (1989) 247.

[95] Thomas, A.P., Gibbs, M.R.J. e Squire, T.
IEEE Trans. on Magn. MAG-26(5) (1990) 1406.

[96] Hernando, A., Madurga, V., Núñez de Villavicencio, C. e Vázquez, M.
Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 802.

[97] González, J. e Kulakowsky, K.
J. Mag. Magn. Mat. 86 (1990) 207.

[98] Sartorelli, M.L.
Dissertação de Mestrado, IFUSP (1990).

[99] Catálogos da Vacuumshmelze GMBH
nº VC001 e nº VC004.

[100] McClintock, F.A. e Argon, A.S.
Mechanical behavior of materials, (Addison-Wesley publishing Co., Massachusetts, 1ª ed.) (1966).

[101] American Society for Testing and Materials - ASTM
Mechanical Testing - Vol. 03.01, E8 - Methods of tension testing of metallic materials, nº E 111-82 e nº E 345-81.

[102] Jagielinski, T.
IEEE Trans. on Magn. MAG-19 (1983) 1925.

[103] Sienko, A., Lachowicz, H.K., Moser, N., Forkl, A. e Kronmüller, H.
J. Mag. Magn. Mat. 83 (1990) 171.

[104] Sienko, A. e Lachowicz, H.
J. Mag. Magn. Mat. 89, (1989), 21

[105] Suzuki, Y., Haimovich, J. e Egami, T.
Phys. Rev. B35 (1987) 2162.

[106] Ho, K.-Y., Xu, F. e Xiong, X.-Y.
J. Mag. Magn. Mat. 119 (1993) 318.

[107] Szymczak, H. e Lachowicz, H.K.
IEEE Trans. on Magn. MAG-24 (1988) 1747.

[108] Herzer, G.
Ann. Fis. B86 (1990) 157.

[109] Blanco, J.M, Barbón, P., González J., Gómez-Polo, C. e Vázquez, M.
J. Mag. Magn. Mat. 103-107 (1992) 137.

[110] González, J., Blanco, J.M., Hernando, A., Barandiarán, J. e Vázquez, M.
J. Mag. Magn. Mat. 114 (1992) 75.

[111] Kraus, L. e Duhaj, P.
J. Mag. Magn. Mat. 83 (1990) 337.

[112] Kronmüller, H.
Phys. Stat. Sol. (b) 127 (1985) 531.

[113] Santos, A.D. e Missell, F.P.
J. Mag. Magn. Mat. 79 (1989) 349.

[114] Severino, A.M., Santos, A.D. e Missell, F.P.
IEEE Trans. on Magn. MAG-22 (1986) 433.

[115] Núñez de Villavicencio, C., Vázquez, M., Madurga, V. e Hernando, A.
J. Mag. Magn. Mat. 59 (1986) 343.

[116] Severino, A.M., Santos, A.D. e Missell, F.P.
J. Mag. Magn. Mat. 96 (1991) 167.

[117] Severino, A.M., Santos, A.D. e Missell, F.P.
Mat. Sci. Enginee. A133 (1991) 132.

[118] Severino, A.M., Gómez-Polo, C., Marín, P. e Vázquez, M.
J. Mag. Magn. Mat. 103 (1992) 117.

[119] Mohri, K., Humphrey, J., Yamasaki, Y. e Okamura, K.
IEEE Trans. on Magn. MAG-20 (1984) 1409.

[120] Mohri, K.
IEEE Trans. on Magn. MAG-20 (1984) 942.

[121] Malmhall, R., Mohri, K., Humphrey, T., Manabe, T., Kawamura, R., Yamasaki, J. e Ogasawara, I.
IEEE Trans. on Magn. MAG-23 (1987) 3242.

[122] Kronmüller, H.
Phys. Stat. Sol. (b) 144 (1987) 385.

[123] Osborn, J.A.
Phys. Rev. 67 (1945) 351.

***

Esta tese foi editada pela Letra Impressa Editorial - LIE, usando o processador de textos ChiWriter (Horstmann Software, versão 4.10B) em computadores compatíveis com IBM-PC. Uma versão original "camera-ready" foi obtida por meio de uma impressora HP LaserJet IIP, no Laboratório de Materais Magnéticos do Intituto de Física da Universidade de São Paulo. Cópias reprográficas foram feitas a partir do original, nas oficinas deste Instituto, entre julho e setembro de 1993.

Aguinaldo Medici Severino
São Paulo, setembro de 1993 / ams
2.10.2.132.8.2

Apêndice I - Artigos publicados.

A. - Em revistas internacionais, com árbitro.

[1] - Changes in induced anisotropy and magnetostriction in Co-based amorphous alloys.
Severino, A.M., Santos, A.D. e Missell, F.P.
J. Mag. Magn. Mat. 96, 1991 , 167-174.

[2] - Induced anisotropy and magnetostriction in $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$.
Severino, A.M., Santos, A.D. e Missell, F.P.
Mat. Sci. Enginee. A133, 1991, 132-135.

[3] - Influence of the sample lenght on the switching process of magnetostrictive amorphous wire.
Severino, A.M., Gómez-Polo, C., Marín, P. e Vázquez, M.
J. Mag. Magn. Mat. 103, 1992, 117-125.

B. - Em anais de reuniões científicas nacionais, com árbitro.

[1] - Propriedades magnéticas de ligas amorfas a base de Co-Mn.
Sartorelli, M.L., Severino, A.M., Cohen, R., Altoé, M.V.P. e Missell, F.P.
Anais do 8º CBECIMAT - Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, UNICAMP, Campinas/SP, 1988, 199-202.

[2] - Anisotropia induzida na liga $Fe_{78}Si_{13}B_9$.
Emura, M., Severino, A.M., Cohen, R., Altoé, M.V.P. e Missell, F.P.
Anais do 10º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de São Pedro/SP, 1992,

[3] - Anisotropia induzida na liga $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ nanocristalina.
Emura, M., Altoé, M.V.P., Severino, A.M., Rechenberg, H.R. e Missell, F.P.
Aceito para publicação nos anais do 48º Congresso anual da ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Rio de Janeiro/RJ, (26-28 julho,1993).

RESUMO

Neste trabalho apresentamos resultados para anisotropia induzida $K_{ind.}$ e para mudanças na magnetostricção de saturação λs em ligas amorfas ricas em cobalto na forma de fita, produzidas usando a técnica de "Melt-Spinning". Estas ligas têm baixa magnetostricção ($\lambda s \simeq \pm 0.5 \times 10^{-6}$). Também estudamos algumas propriedades magnéticas de fios amorfos de alta magnetostricção ($+35.0 \times 10^{-6}$). Para a caracterização magnética várias técnicas experimentais foram utilizadas. Determinamos Ms, Tc, λs e a curva de histereses das ligas estudadas. Usando uma máquina Instron determinamos o módulo de Young Y de algumas ligas.

Verificamos as correlações entre a derivada de λs e a tensão aplicada, $d\lambda s/d\sigma$ e o módulo de Young Y. Observamos que os valores obtidos para $d\lambda s/d\sigma$, ($0.7 \times 10^{-10} < - d\lambda s/d\sigma < 2.3 \times 10^{-10}$), concordam com resultados da literatura e independem da amplitude de λs. O procedimento de medida do módulo de Young em fitas delgadas é discutido em detalhes e os resultados obtidos para esta grandeza ($\simeq$ 90 - 130 kN/mm^2), comparados com $d\lambda s/d\sigma$ para amostras de mesma composição. Nas ligas que estudamos não se observa correlação entre $d\lambda s/d\sigma$ e Y.

Apresentamos uma série extensa de resultados para anisotropia induzida Kind. e mudanças na magnetostricção $\Delta\lambda s$ em amostras brutas de fusão e pré-tratadas da liga $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$, provocadas por tratamentos térmicos. Analisamos teoricamente estes resultados usando a teoria micromagnética de Kronmüller, baseada na distribuição de sistemas de dois níveis. O ajuste de dados experimentais de Kind. a esta teoria demonstrou que a parte irreversível dos processos de relaxação é eliminada rapidamente. Assim os resultados são descritos por espectros de energia de ativação dos processos reversíveis, caracterizados por um tempo de relaxação reversível τR. Segundo o modelo de Fähnle e colaboradores deve-se esperar que macroscopicamente exista proporcionalidade entre Kind. e $\Delta\lambda s$. Usando estes argumentos foi possível ajustar os dados experimentais para $\Delta\lambda s$ pela mesma expressão analítica desenvolvida por Kronmüller para Kind. . Da mesma forma que para as anisotropias induzidas, o ajuste do modelo aos dados de $\Delta\lambda s$ é muito bom. Obtivemos espetros de energias de ativação dos processos de relaxação similares em todos os ajustes realizados.

Observamos que diferentes tipos de tratamentos térmicos provocaram diferentes cinéticas e amplitudes para Kind. e $\Delta\lambda s$. Usando argumentos simples foi possível interpretar qualitativamente muito bem as diferenças observadas.

A biestabilidade em fios amorfos produzidos por "In-Rotating-Water-Spinning" foi estudada. Verificamos que o campo crítico de nucleação H* destes fios depende fortemente do comprimento destes fios e que o cálculo correto do fator desmagnetizante dos fios é muito importante na interpretação de resultados para a dependência de H* com tensões mecânicas aplicadas.

PALAVRAS CHAVES:
1. MAGNETOSTRICÇÃO; 2. RELAXAÇÃO ESTRUTURAL; 3. MATERIAIS AMORFOS;
4. ANISOTROPIA MAGNÉTICA; 5. MÓDULO DE YOUNG.

INSTITUTO DE FÍSICA - USP
DFMT - LMM
FAPESP - CNPq-RHAE - FINEP
SÃO PAULO - SP (1993)

Letra Impressa / 93. ams