

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)

INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

FABRICAÇÃO DE FITAS METÁLICAS AMORFAS
E ESTUDO DE SUA ESTABILIDADE

AUTOR: MOMOTARO IMAIZUMI

ORIENTADORA: REIKO SATO TURTELLI

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

*Este exemplar corresponde
a redação final da Tese
defendida pelo aluno
Momotaro Imaizumi e
é aprovada pela Comissão
CP, 10/09/87
Reikó Sato*

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin",
para obtenção do título de mestre em Física

UNICAMP - Campinas

Este trabalho teve o apoio financeiro da FINEP

(Financiadora de Estudos e Projetos S/A), do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).

"In Memorium"

Ao meu pai, Tetsuo Imaizumi

À minha mãe

Iku Okabe

As minhas irmãs Maria T.I. Scherrer e Ruth M.

Imaizumi

Ao meu cunhado

Prof.Dr. Klauss Scherrer

e a minha sobrinha

Ayalla M. Scherrer

Agradeço à minha orientadora Profa.Dra. Reiko

Sato Turtelli pelo apoio e dedicação no desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço aos coordenadores da Pós Graduação,
Prof.Dr. José Carlos V. Mattos, Prof.Dr. José G.P. Ramos e
Prof.Dr. Bernardo Laks pelo apoio dado no desenvolvimento
desse trabalho.

Agradeço aos Coordenadores do Laboratório de Bai-

xas Temperaturas, Prof.Dr. Daltro G. Pinatti, Prof.Dr. Oscar

P. Lima e Prof.Dr. Sérgio Gama, pelo apoio no desenvolvimen-

to desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

- Aos Prof.Dr. Nelson Onuchiquic e ao Prof.Dr. Daltro G. Pinatti pelos incentivos na escolha da carreira acadêmica.
- Ao Prof.Dr. Bernardo Laks pelas sugestões valiosas ao presente trabalho.
- Ao Prof.Dr. Mario A. Tenan pelas discussões e sugestões valiosas ao presente trabalho.
- Ao Prof.Dr. Guillermo G.O. Cabrera pelas sugestões e informações importantes à respeito de Magnetismo que contribuíram muito para o presente trabalho.
- À Profa.Dra. Natália Boboshko que me incentivou a retornar à carreira acadêmica.
- À Profa.Dra. Iris Torriani e aos colegas José Marcos Sasaki e Lucilia Labaki pelas medidas de raio X das amostras.
- Ao Prof.Dr. Osvaldo Luiz Alves e a técnica Cássia Regina Rigoletto do Instituto de Química da Unicamp pelas medidas das temperaturas de Cristalização das amostras.
- Aos Eng. Alexius Masiukewycz e Flávio Lucietto pelas sugestões na montagem da máquina "Melt Spinner".
- Ao Walter Antônio Valongo, técnico do Laboratório de Baixas Temperaturas, pela colaboração na confecção de peças e na montagem da máquina "Melt Spinner".
- Ao Sr. Vanderley Natalino Martinez e aos demais técnicos da "Oficina Mecânica" central pela colaboração nas confecções de peças da máquina "Melt Spinner".
- Ao Sr. Cícero Martins e José Carlos Finezi da "Oficina de Vidros" pela confecção das peças de quartzo que foram usado nesse trabalho.

- Ao Silvano Lopes Gomes pela elaboração dos desenhos do presente trabalho.
- A Rosa Yukiko Kawaguchi pela datilografia do presente texto.
- Aos colegas Hamilton Bicalho, Angel Vilcher, Rogério Mota e Antônio Carlos Franco pela colaboração e sugestões.
- Aos colegas José R. Mahon, Newton I. Shibuya, Suhaila, Alfredo Peterlevitz, Roseclea Lopez, Alexandre A. Pohl, Fernando Ikawa pelo incentivo durante a elaboração desse trabalho.
- Aos amigos Neide Aocki, Elizabete Aocki, Cristina Lucietto e Pericles Amorim Filho pelo incentivo durante o desenvolvimento do trabalho.
- Ao Eng. Lúcio Salgado e à Dow Corning por fornecerem materiais que auxiliaram o desenvolvimento desse trabalho.
- A todos técnicos do Laboratório de Baixas Temperaturas e Criogenia pela colaborações direta e indireta nesse trabalho.

RESUMO

Foram feitas medidas de "after effect" da permeabilidade inicial magnética $\Delta\mu/\mu$ em função da temperatura, entre as temperaturas ambiente e de Curie para estudar a estabilidade das fitas ferromagnéticas amorfas que depende das condições da sua confecção. Para isso foi construído um aparelho para produzir fitas metálicas amorfas pelo método de resfriamento rápido da fase líquida ("Melt Spinner") e um forno que permite medidas desde a temperatura ambiente até 800°C . Foram produzidas duas séries de fitas amorfas de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ de espessuras diferentes, sendo que as da primeira série foram produzidas com a variação da pressão de ejeção e as da segunda variando-se a velocidade tangencial da roda e mantendo-se os outros parâmetros constantes. As fitas foram analisadas por difratometria de raio-X para assegurar que as amostras estudadas possuem estruturas amorfas e foram determinadas as temperaturas de cristalização T_x pelo método DSC. Os resultados mostram que a estabilidade das fitas amorfas de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ é influenciada pelas suas condições de fabricação e são discutidos baseados nas medidas preliminares obtidas com materiais semelhantes.

ABSTRACT

The measurements of the after effect of the initial magnetic permeability, $\frac{\Delta\mu}{\mu}$, on amorphous ferromagnetic ribbons were made in the range from environment to Curie temperatures of the ribbons in an oven that was built for this purpose that can reach the temperature of 800°C. To get these ribbons a melt spinner machine was built. It was based on the rapidly liquid phase cooling.

In the development of this work, two sets of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ amorphous ribbons were produced, the first set changing the ejection pressure and in the second set one changing the tangencial speed of the wheel and keeping the parameters of the melt spinner machine these ribbons were analysed by X ray diffraction to assert their amorphous structure and their crystalization temperatures were measured by the DSC method. The results have shown that the stability of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ amorphous ribbons depends on their production conditions and these results have been discussed based on other preliminary measures in similar materials.

I. Introdução

Capítulo II. Fabricação das Fitas Metálicas Amorfas

II.1. Facilidade de Formação de uma Fita Amorfa, Estabilidade e Cristalização

II.2. Técnicas de Preparação de Ligas Metálicas Amorfas

II.3. Propriedades e Aplicações dos Vidros Metálicos

II.4. Produção de Fitas Amorfas de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ pelo Método "Melt Spinning"

II.4.1. Construção da Máquina "Melt Spinner"

II.4.2. Obtenção de Fitas Amorfas

II.5. Resultados e Discussão

Capítulo III. Estudo da Estabilidade das Ligas Ferromagnéticas Amorfas por Meio do "After Effect" da Permeabilidade Magnética

III.1. Introdução

III.2. "After-effect" da Permeabilidade Magnética ou Desacomodação

III.3. Modelo de "After Effect" da Permeabilidade Magnética em Sistemas Amorfos

III.4. Experiência

III.5. Resultados e Discussão

Capítulo IV. Conclusão

Bibliografia

I. Introdução

Os sólidos amorfos, também conhecidos como não cristalinos, são definidos como sólidos que apresentam estrutura atômica ou molecular não periódica. Esses sólidos não apresentam ordem espacial de longo alcance, permitindo que a sua caracterização seja feita por modificação de graus de ordem de curto alcance. Estas variações podem ser tanto de natureza estrutural (relaxamento) como de natureza composicional (processos de difusão atômicos) e podem ser provocadas pelos tratamentos térmicos durante o intervalo em que o material ainda permaneça no estado amorfo. Deve-se no entanto lembrar que o estado amorfo não coincide com o estado termodinâmico estável de um sólido cristalino, portanto para temperaturas muito abaixo da temperatura de cristalização os sistemas amorfos podem apresentar característica de metaestabilidade. Logo a estrutura dos amorfos se transforma através dos processos ativados e tende a atingir um estado energeticamente mais favorável através do relaxamento estrutural. Estas características, relacionadas com as propriedades químicas, mecânicas, físicas, e, particularmente, propriedades magnéticas macroscópicas tais como: indução de saturação, permeabilidade magnética, campo coercitivo. Sem dúvida, um dos pré-requisitos fundamentais para a sua aplicação em dispositivos de aplicação industrial é a sua estabilidade no tempo.

O estudo do relaxamento da permeabilidade magnética após a desmagnetização, $\Delta\mu/\mu$ ("after effect" da permeabilidade magnética ou desacomodação) pode ser considerado um meio útil para esse objetivo. De fato, o "after effect" está intimamente ligado a desordem estrutural da fase amorfa. Cada decaimento da permeabilidade após a desmagnetização é interpretado como a so-

breposição de muitos processos elementares. Nos materiais ferromagnéticos cristalinos o "after effect" está relacionado com a presença de pares atômicos e o desordenamento é caracterizado pelas energias de ativação bem definidas. Nas ligas amorfas o "after-effect" magnético são caracterizados por uma larga distribuição de energia de ativação e podem ser observados em qualquer temperatura entre 4K e a temperatura de Curie do material⁽¹⁾. A intensidade da relaxação da permeabilidade magnética é dependente da temperatura, portanto estudando o comportamento do "after effect" $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ em função da temperatura podemos obter uma forma aproximada da distribuição de energia de ativação⁽²⁾. Tais resultados tem sido interpretados em termos de alguns modelos^(3,4) cujo ponto comum é a consideração dos efeitos intrínsecos da desordem local sobre o processo de ordenamento microscópico que dão origem ao efeito "after effect".

Resultados anteriores⁽¹⁾ têm mostrado que a intensidade do "after effect" medida nas ligas amorfas para uma dada temperatura é fortemente dependente do grau de desordem estrutural na amostra. Um diferente estágio no estado amorfo também pode ser obtido pela variação do resfriamento, como pelo tratamento térmico, relaxando o material.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a influência das condições de fabricação de fitas ferromagnéticas amorfas na sua estabilidade, através das medidas de "after effect" da permeabilidade magnética. Para isso, construímos uma máquina para produzir fitas ferromagnéticas amorfas pelo método de resfriamento rápido da fase líquida ("melt spinning") e um forno resistivo que permite efetuar medidas desde a temperatura ambiente até à temperatura de 800°C. Foram também feitas

medidas de DSC para determinar as temperaturas de cristalização das fitas (T_x) e de raio X para assegurar que o material se encontra no estado amorfo. Observamos que a intensidade de "after effect", T_c (Curie) e T_x dependem das condições de fabricação das fitas. Os resultados obtidos são auto-consistentes e concordam razoavelmente com os outros resultados encontrados na literatura.

Para a apresentação desse trabalho, primeiramente (Capítulo II), fazemos algumas considerações sobre a formação de ligas metálicas amorfas e sobre várias técnicas de produção de materiais amorfos, dando ênfase à técnica aqui utilizada ("Melt Spinning"), inclusive introduzindo um modelo que relaciona as dimensões das fitas com as condições de preparação (5,6). Ainda nesse capítulo apresentamos os resultados obtidos para a amostra $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ e comparamos com o modelo acima proposto.

No capítulo III foi dada uma idéia básica sobre a relaxação magnética. Apresentamos a técnica de medida de $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ e o modelo de Allia e Vinai para o fenômeno de "after effect" da permeabilidade magnética. Apresentamos os resultados obtidos e discutimos o efeito da relaxação estrutural no fenômeno magnético aqui estudado.

II. Fabricação de Fitas Metálicas Amorfas

II.1. Facilidade de Formação de uma Fita Amorfa, Estabilidade e Cristalização

A formação e a estabilidade das ligas amorfas são aspectos importantes sob o ponto de vista tecnológico. Verificou-se, experimentalmente, que composições mais favoráveis para formação de ligas amorfas, isto é, aquelas que requerem menor velocidade de resfriamento da fase líquida, são as que estão próximo ao eutético profundo do diagrama de fase. A facilidade de formação de ligas amorfas aumenta com o eutético profundo relativo, porque, esse fenômeno provoca uma depressão na temperatura de fusão, tornando mais estável a fase líquida dessas ligas.

É preciso notar, no entanto, que não existe, a priori uma relação direta entre a facilidade de formação de uma determinada liga amorfa e a sua resultante estabilidade térmica nos processos de relaxamento estrutural e de cristalização. São consideradas essencialmente três aproximações que explicam a estabilidade de uma determinada liga amorfa:

A primeira é puramente topológica. Neste caso, tendo a demonstrar que uma estrutura de esferas rígidas de dois ou mais raios diferentes assume a sua distribuição compacta mais estável se a relação entre o número de esferas maiores e meno-

res for 80/20 (esferas maiores correspondem aos metais de transição e as menores os metalóides).⁽⁷⁻⁹⁾ Este resultado, de fato, está de acordo com os resultados experimentais que os eutéticos profundos dos sistemas metais-metalóides apresentam o valor da relação entre o metal e metalóide 80/20.

A segunda aproximação é aquela que considera mais detalhadamente o efeito das ligações químicas interatômicas sobre a estabilidade do sistema amorfo.⁽¹⁰⁾

A terceira discute a estabilidade de um dado metal amorfo em função da ocupação dos estados eletrônicos que dependem da estrutura e componentes do sistema. A energia dos elétrons de condução de uma liga metálica é menor no estado líquido que no correspondente estado cristalino, por isso o processo de cristalização a longo alcance é mais difícil.

Um exemplo de diagrama de fase de equilíbrio para liga binária metal-metalóide (Fe-B) é apresentado na figura (1). A barra horizontal traçada no diagrama de fase indica o intervalo de composição química onde ocorre a formação dos vidros metálicos para métodos com taxas resfriamento até 10^6 K/s.

A viscosidade dos vidros metálicos é fortemente dependente da temperatura e apresenta uma variação contínua e crescente desde o seu valor na temperatura de fusão " T_f " até o seu valor na temperatura de transição de vidro " T_g ". A temperatura T_g indica a solidificação dos vidros metálicos. O comportamento acima descrito da viscosidade dos vidros metálicos ocorre durante o processo de solidificação desses materiais. Esse comportamento é dado pela variação contínua que atinge o valor máximo próximo a 10^{13} poise nas vizinhanças da temperatura T_g .⁽¹²⁾

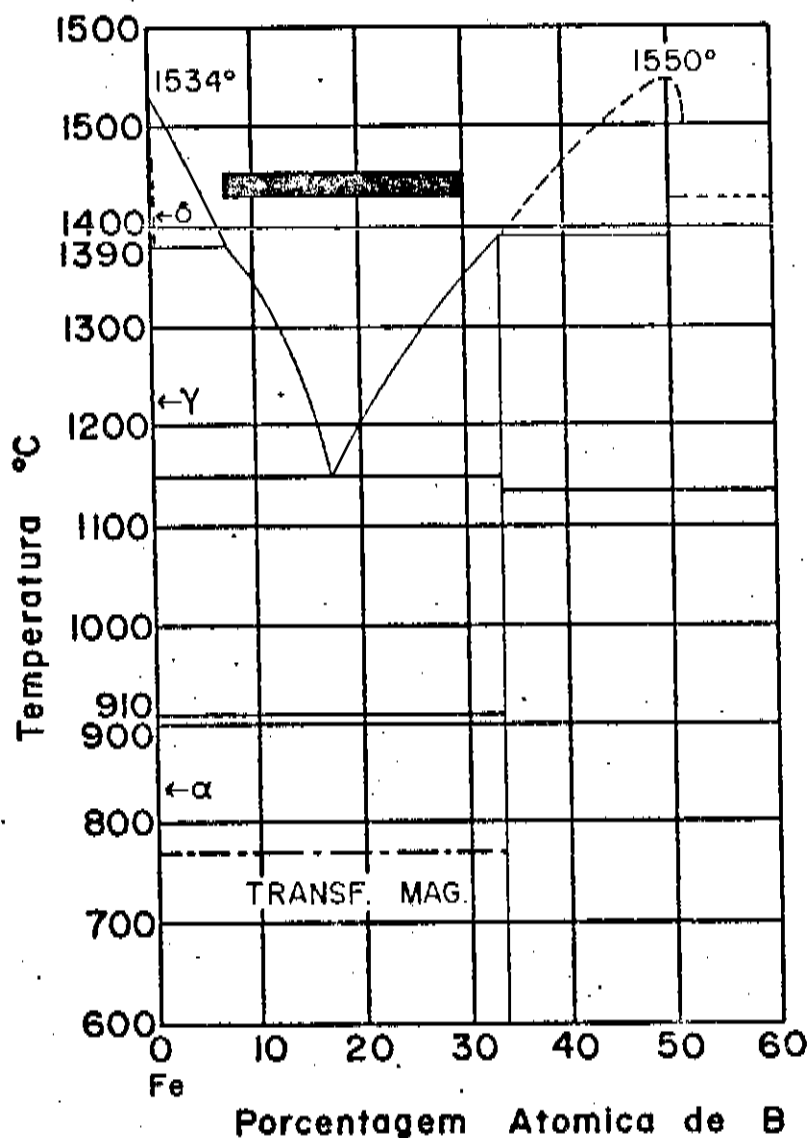


Figura 1: Diagrama de fase da liga Fe-B. ⁽¹¹⁾

Por outro lado, no processo de solidificação com formação de cristais, a viscosidade varia bruscamente e atinge valores próximos a 10^{15} poise nas vizinhanças da temperatura T_f . ⁽¹²⁾

Esses comportamentos diferenciados da viscosidade

dos sólidos amorfos e cristalinos são mostrados na figura 2.

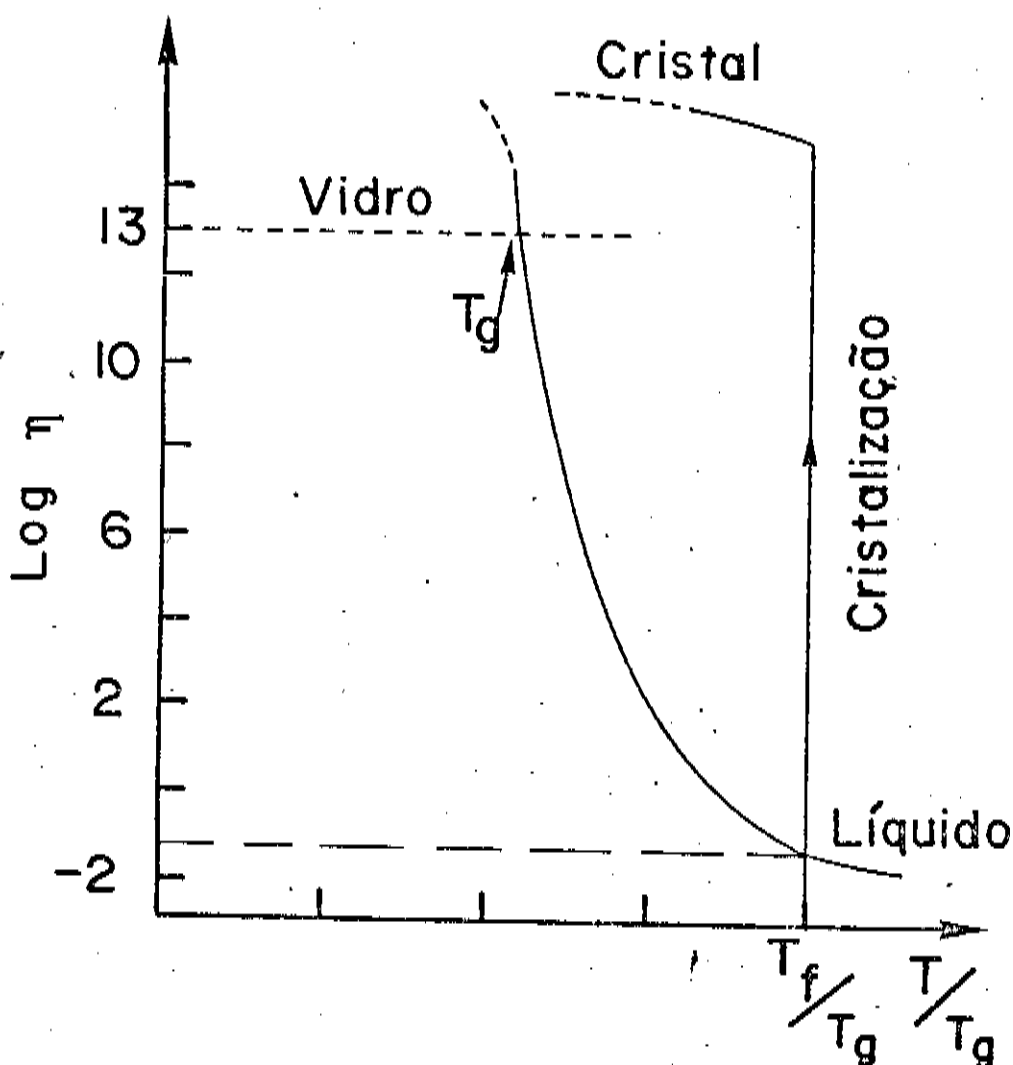


Figura 2: Variação da viscosidade η em relação a temperatura para sólidos cristalinos e amorfos.

Além do comportamento da viscosidade com a temperatura, a temperatura T_g é um parâmetro importante na caracterização dos vidros metálicos. O valor de T_g é supostamente dependente da relação η/G , onde η representa a viscosidade e G a tensão de cisalhamento do material. Essa relação é conhecida como tempo de relaxação do material.⁽¹³⁾ Esse tempo é comparável ao tempo medido experimentalmente que é necessário para con

gelar um líquido. Nessas condições esse líquido congelado comporta-se como um sólido. Observa-se que o valor de T_g aumenta para ligas metálicas que tem viscosidade mais estável em relação às variações de temperatura no processo de solidificação com transformação para o estado amorfo. Observa-se também que a transição ocorrida na formação dos vidros metálicos não é transição de fase termodinâmica, mas uma transformação cinética de mudanças estruturais. (14) Essa transformação não permite ao material atingir o equilíbrio nas condições normais. Nessas condições o valor da relação T_g/T_f de uma determinada liga serve de indicador do grau de facilidade que essa liga tem de se tornar amorfa. A facilidade de se tornar amorfa ocorre com ligas para as quais o valor da relação T_g/T_f é aproximadamente de 75%. Nessas condições a taxa de resfriamento torna-se adequada e o tempo de solidificação é muito pequeno. Essa magnitude do tempo de solidificação permite a inibição de formação de cristais por nucleação e crescimento. A cristalização é um processo termicamente ativado de nucleação e crescimento que pode ser representado pela simples lei de Arrhenius. Através de cálculos baseados na cinética de cristalização é possível estimar qualitativamente a possibilidade de formação dos vidros metálicos em função de taxas mínimas de resfriamento R_C . Essas taxas permitem a existência de estados amorfos pressupondo que a vitrificação de qualquer material seja possível desde que a taxa de resfriamento seja suficiente em cada caso.

A cristalização, para uma dada temperatura, inicia-se com a formação de um núcleo estável e com o seu crescimento para formar o cristal. Como a nucleação ocorre em uma fase pura e a probabilidade de sua ocorrência é a mesma em qualquer parte dessa fase, temos então um processo de nucleação homogênea.

A formação de um núcleo de cristal em uma fase líquida envolve a transformação de fase líquida-sólida com a formação de interface sólida-líquida. Um dado sistema poderá tornar-se completamente amorfo se a fração de cristais não for superior à 10^{-6} : Esse valor refere-se ao critério adotado.⁽¹²⁾

Para analisar o comportamento dos sólidos durante o processo de solidificação no estado amorfo, usam-se as curvas de transformação, tempo e temperatura⁽¹²⁾, (TTT) que é característica de cada liga.

Essa curva (TTT) é mostrada na figura 3, pela curva SS. Nessa figura, a linha pontilhada (2) indica a velocidade crítica com que o líquido deve ser resfriado para ser completamente amorfo (a fração de núcleos cristalinos não supera 10^{-6}), a linha (1) representa a velocidade de resfriamento menor que a representada pela linha (2), nesse caso apresenta alguns núcleos cristalinos na solidificação do material e acima (linha (3)) o sistema será solidificado num estado completamente amorfo e esse estado apresenta uma fração de volume livre maior.

II.2. Técnicas de Preparação de Ligas Metálicas Amorphas

As técnicas existentes de preparação das ligas metálicas amorfas podem ser divididas em:

2.1. Técnicas de Laboratórios

Entre essas técnicas destacamos:

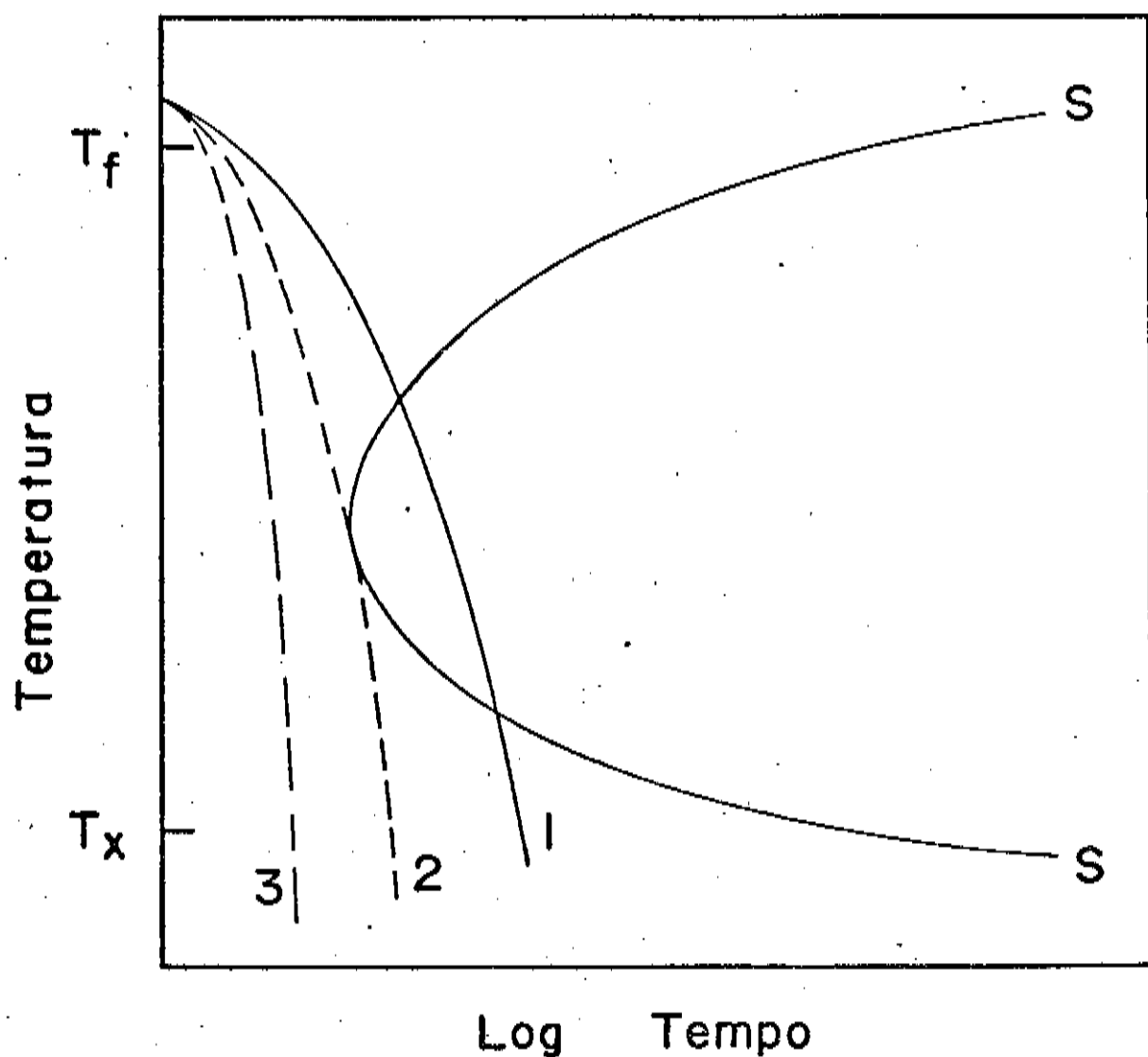


Figura 3: Curva (TTT) para preparação de uma liga metálica no estado amorfo, a partir da fase líquida

T_f : temperatura de fusão

T_x : temperatura de cristalização

2.1.1. Implantação de Íons

Essa técnica é usada na preparação de pequenas quantidades de materiais amorfos. É considerada como uma técnica de modificação de superfície até alguns angstroms de espessura.

ra. Essa modificação se dá devido a perda da energia provocada pelas colisões sucessivas dos íons penetrantes com os átomos da superfície do material, Nesse processo a taxa de resfriamento R_c pode atingir até 10^{14} K/s.

2.1.2. Deposição e Eletrodeposição Química

Essas técnicas são usadas na obtenção de filmes finos com espessuras ≤ 100 Å. As condições de deposição e a composição do banho influem na obtenção do material com composição precisa.

2.1.3. Splat Cooling

Essa técnica consiste em jogar uma gota de material fundido em duas placas maciça de metal com alta condutividade térmica em colisão. Obtêm-se lâminas amorfas com espessuras que não superam 50 μ m com taxa de resfriamento R_c de 10^5 a 10^6 K/s.

2.2. Técnicas de Produção de Ligas Amorfas em Escala Industrial

As técnicas com base no resfriamento rápido da fase líquida são usadas na produção de grande quantidade de metais amorfos em forma de fitas ou filamentos contínuos com comprimentos praticamente ilimitado.

Entre essas técnicas destacamos:

2.2.1. "In Rotating Liquid Spinning"

Esse método é usado na produção de filamentos amor^{fo}s por ejeção de ligas fundidas através de um orifício circular no interior de um tambor em rotação onde existe uma camada de líquido refrigerante. A camada é formada em toda superfície interna do tambor quando este está em rotação.

2.2.2. Método "Melt Spinning"

Esse método é muito usado na fabricação de grandes quantidades de fitas metálicas amorfas contínuas devido as possibilidades de aplicações tecnológicas e ao seu baixo custo de fabricação. O método consiste em ejetar uma liga fundida sobre uma superfície resfriadora em movimento. Essa superfície pode ser formada por um ou dois discos de metal com alta condutividade térmica. As figuras (4) e (5) são esquemas ilustrativos do método acima descrito.

Esse método será discutido detalhadamente mais adiante, pois será o método utilizado na produção de fitas ferromagnéticas amorfas para o estudo de sua estabilidade através do fenômeno de after effect da permeabilidade magnética. Para isso foi construída uma máquina "Melt Spinner" contendo um disco de cobre.

Nesse método, a fusão da liga é feita em um cadinho, com uma pequena abertura na sua parte inferior, através de um forno de rádio frequência. O material fundido é lançado sobre uma roda em movimento de rotação por meio de um gás inerte.

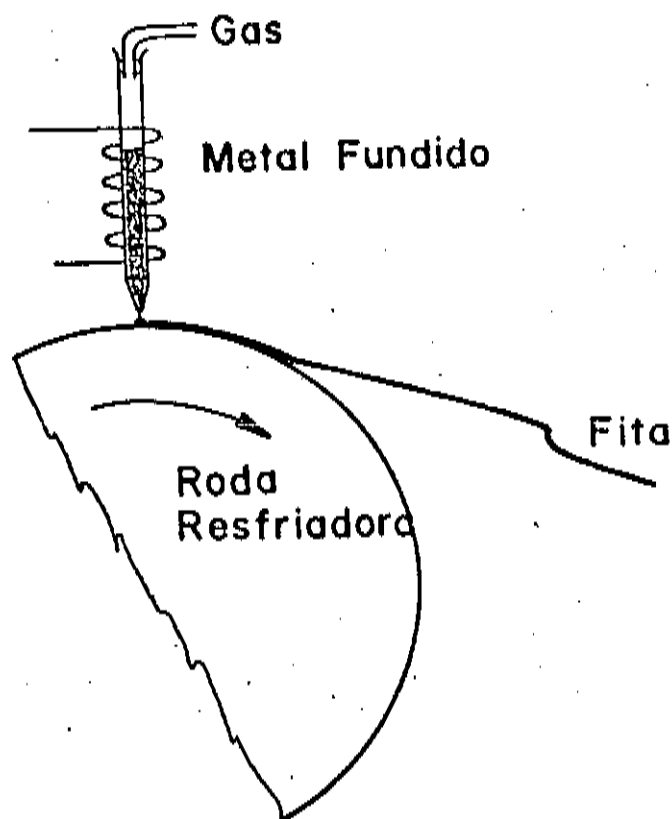


Figura 4: Representação esquemática do método "melt-spinning" com uma roda resfriadora.

O contato do material com o disco provoca a solidificação rápida pela troca térmica entre os dois corpos. Uma das vantagens desse método é que ele permite controlar a geometria das fitas produzidas através dos parâmetros do "melt spinner".

II.3. Propriedades e Aplicações dos Vidros Metálicos

Os metais amorfos ou vidros metálicos apresentam comportamentos químicos, mecânicos, magnéticos e elétricos, modificados em relação aos cristalinos correspondentes devido à

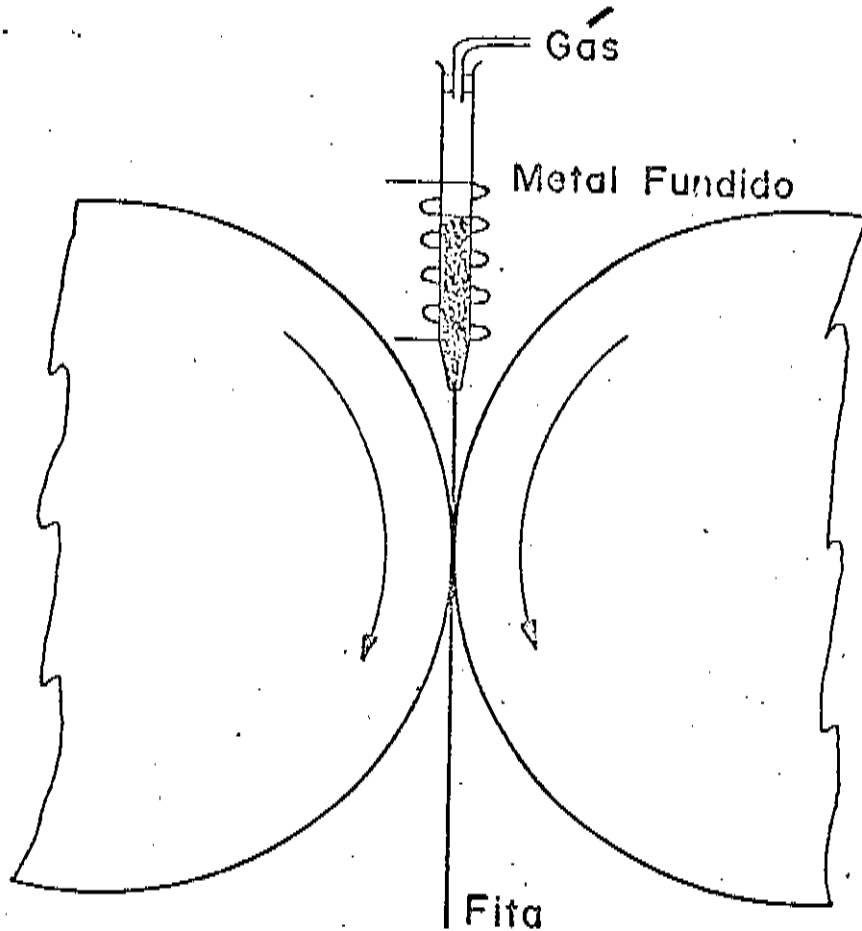


Figura 5: Representação esquemática do método "melt spinning" com duas rodas resfriadoras.

sua estrutura amorfa.

Por exemplo, as ligas metálicas amorfas apresentam resistência alta à corrosão, principalmente, as que contêm P em sua composição. A resistência à corrosão desses materiais é superior à do aço inoxidável, o que possibilita a sua aplicação nas indústrias químicas, de alimentos e de materiais cirúrgicos.

As tensões de tração e compressão dos vidros metá

licos são maiores que as verificadas nos sólidos cristalinos correspondentes, apresentam durezas altas e a relação do módulo de elasticidade e a tensão de tração ou compressão é próxima ao valor verificado nos sólidos cristalinos correspondentes. Devido a essas propriedades mecânicas temos a possibilidade de aplicação desses materiais na fabricação de cabeçotes de gravadores e para os metais amorfos em forma de lâmina ou fita temos a possibilidade de utilização em cabos metálicos, lâmina de barbear e superfícies resistentes.

As ligas metálicas amorfas que contêm alta concentração Fe, Co ou Ni em suas composições apresentam propriedades de ferromagnetismo doce devido aos efeitos microestruturais livres à deslocamentos. Esses materiais poderão ser usados como núcleos de transformadores de potência devido à significativa redução de perdas de energias por histereses, comparadas com os cristalinos. Por outro lado, a presença de metalóides nas ligas metálicas amorfas faz com que a temperatura de Curie diminua. O momento de saturação medido à baixa temperatura é próximo aos valores dos sólidos cristalinos correspondentes. A determinação da temperatura de Curie é importante na obtenção da temperatura de tratamento térmico das ligas. Em geral são usadas temperaturas inferiores à de Curie para minimizar a anisotropia magnética dos vidros metálicos que facilita a sua aplicação em blindagem magnética e em componentes de altas frequências.

Outra característica dos vidros metálicos é o valor de sua resistividade elétrica que é aproximadamente quatro vezes maior que o valor verificado no sólido cristalino correspondente. Essa relação é altamente dependente da composição dos vidros metálicos.

II.4. Produção de Fitas Amorfas de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ pelo Método "Melt Spinning"

II.4.1. Construção da "Máquina Melt Spinner"

Foi construído um aparelho para a produção de fitas metálicas amorfas pelo processo de resfriamento rápido da fase líquida (melt spinning). A idéia básica desse processo já foi descrita na secção II.2.2.

O esboço da máquina construída é mostrada na figura 6.

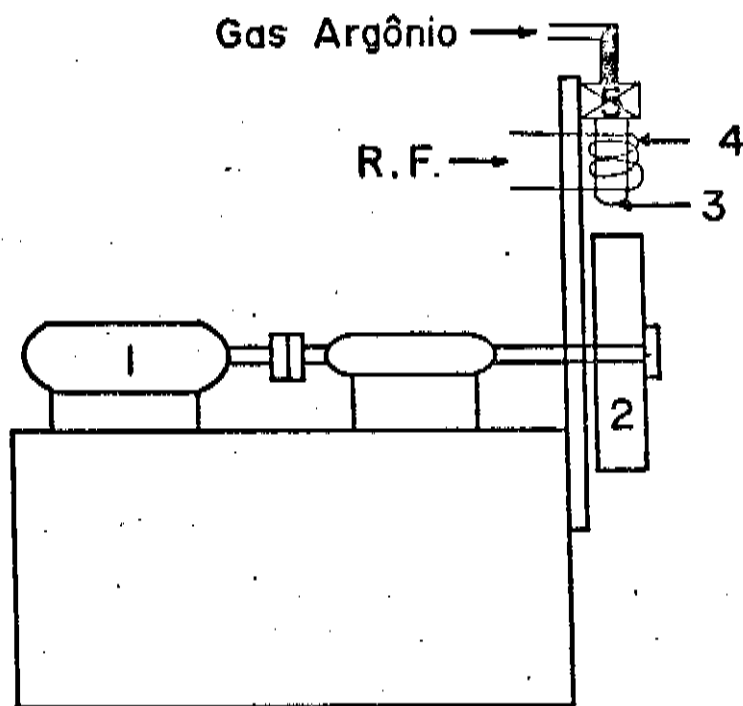


Figura 6: Esboço da máquina "melt spinner"

- 1) Motor elétrico
- 2) Disco de cobre
- 3) Cadinho de quartzo
- 4) Bobina de fusão
- 5) Suporte do cadinho e válvula solenoide.

A máquina é formada de duas partes principais:

- a) Superfície resfriadora constituída por uma roda de cobre com 20 cm de diâmetro e 2 cm de espessura que é impulsionado por um motor elétrico A.C. tipo universal com potência igual a 1/2 Hp e com frequência máxima de 7.000 rotações/minuto.
- b) Sistema de fusão do material é constituído de um forno de rádio frequência com potência igual a 8 Kw acoplado ao cadinho por uma bobina de indução que o envolve. O cadinho é um tubo de quartzo com um pequeno orifício situado na sua parte inferior. É por meio desse orifício que o material fundido, é lançado na superfície da roda girante através da ejeção de gás argônio.

Os principais parâmetros de controle desse método são a velocidade tangencial da roda de cobre, o fluxo do material fundido, o seu ângulo de incidência, isto é, o ângulo formado entre o eixo do tubo de quartzo e a normal da superfície do disco no seu ponto de impacto.

A variação da velocidade tangencial permite a obtenção de fitas metálicas amorfas com diferentes espessuras mantendo fixos os outros parâmetros. As espessuras são inversamente proporcionais às velocidades tangenciais do disco de cobre, fixadas durante as suas confecções.⁽⁵⁾ A variação da velocidade tangencial da roda de cobre é conseguida pela variação da frequência do motor elétrico por meio da variação da sua corrente elétrica através de um variador de tensão.

O controle do fluxo do material é feito controlando a pressão de ejeção do gás argônio, introduzido no interior,

do cadinho para estabelecer um gradiente de pressão ΔP entre as secções (1) e (2) da figura (7).

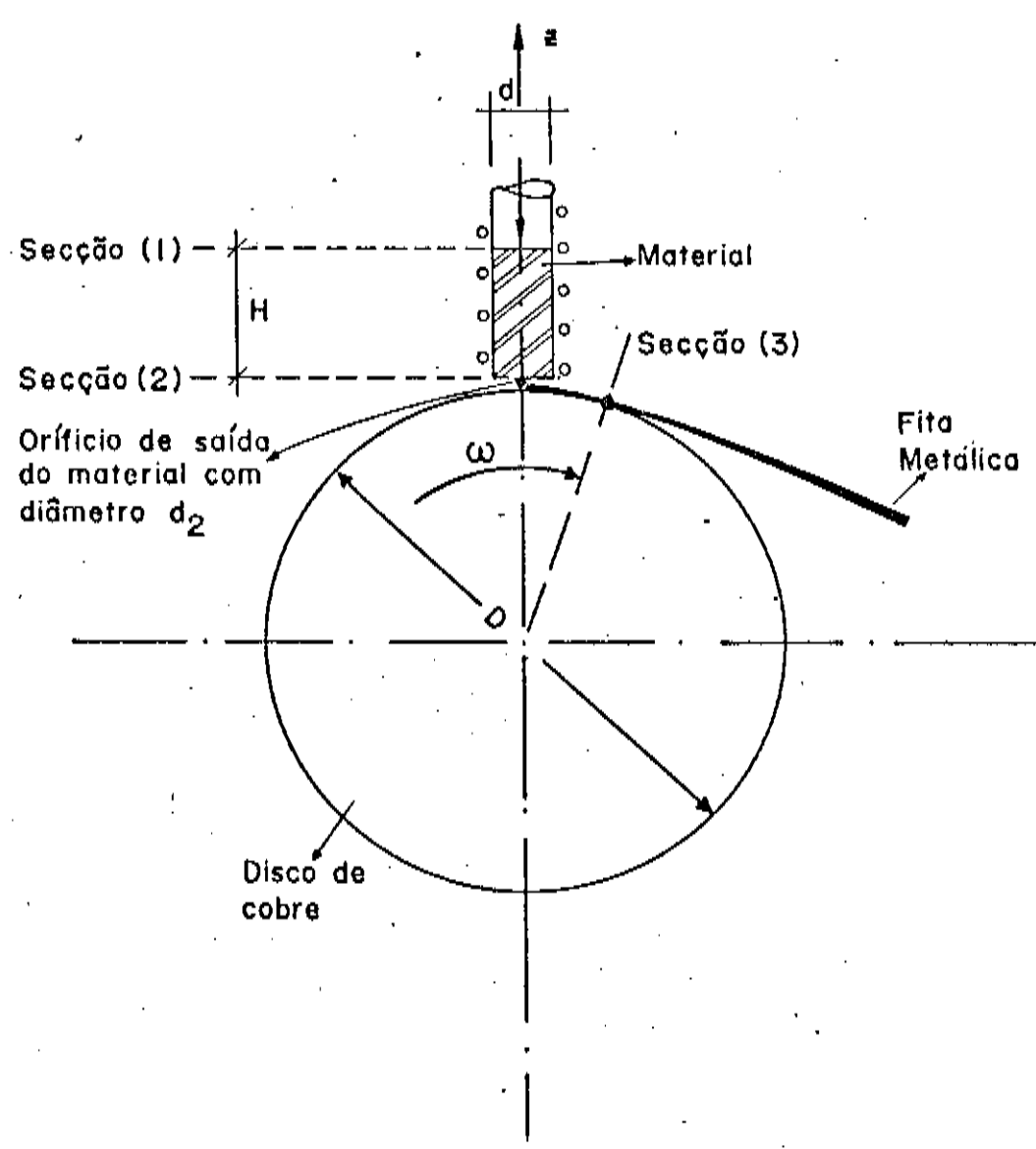


Figura 7: Representação esquemática do mecanismo de formação das fitas metálicas amorfas no método "melt spinning".

A variação do fluxo do material é dada pela variação da pressão de ejeção do gás argônio. As fitas com espessuras diferentes também podem ser produzidas variando a pressão de ejeção e mantendo os outros parâmetros constantes. A espessura da fita é diretamente proporcional à pressão de ejeção estabelecida durante as suas confecções. (6)

O ângulo de incidência relativo à normal à superfície do disco de cobre no ponto de impacto influi na área de troca de calor entre o líquido e a superfície do disco de cobre. O contato entre o líquido (metal fundido) e o disco de cobre é feito por meio de uma poça do líquido. (15) Essa poça tende a se esparramar mais facilmente quando o líquido incide formando um determinado ângulo com a normal no ponto de impacto. Como consequência temos uma maior área de contato entre o líquido e o disco de cobre.

No presente trabalho, utilizou-se velocidades tangenciais do disco de cobre no intervalo de 20 a 40 m/s e gradiente de pressão para controle de fluxo de material no intervalo de 1.30 a 2.20 kgf/cm². O ângulo de incidência foi fixado aproximadamente em 10°.

II.4.2. Obtenção de Fitas Amorfas

Utilizando o aparelho descrito anteriormente foram obtidas várias fitas amorfas a partir de ligas italianas já preparadas de Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆. A distância entre cadinho e a superfície da roda de cobre foi fixada em torno de 2 mm.

O diâmetro do orifício do tubo de quartzo utilizado foi de 0.5 mm. A largura e a espessura da fita estão relacionados com a abertura do orifício.^(5,6) Para obter fitas com espessuras diferentes (resfriamento rápido da fase líquida diferentes) foram produzidas duas séries de fitas de 4 amostras.

As fitas da primeira série foram obtidas variando o gradiente de pressão Δp no intervalo de 1,30 a 2,20 kgf/cm² e mantendo a velocidade tangencial do disco de cobre em 31 m/s; enquanto que na segunda série, foi mantido o gradiente de pressão igual a 1,80 kgf/cm² e variou a velocidade tangencial do disco de cobre no intervalo de 22 a 36 m/s.

Em todas as fitas produzidas foram utilizadas a mesma quantidade de liga, aproximadamente 1 g, e foi mantida a mesma corrente na bobina de indução para manter a mesma temperatura na liga fundida em intervalo de tempos equivalentes.

II.5. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos estão apresentados nas tabelas 1 e 2 onde t e l são espessuras e larguras das fitas, Δp é o gradiente de pressão, ω e v são as velocidades angulares e tangenciais do disco de cobre. A espessura da fita em função do gradiente de pressão Δp , mantendo a velocidade tangencial do disco v constante é mostrado na figura (8). A espessura da fita em função da velocidade tangencial v , mantendo o gradiente de pressão constante é mostrado na figura (9).

Faremos agora algumas considerações teóricas para obter uma relação entre a espessura da fita amorfa e a pressão do gás argônio, onde $\bar{p}$ é expressa indiretamente por Δp . Para isso assumimos que o metal fundido é um fluido perfeito sem vis-

$(t \pm 0,5)$ μm	$(\ell \pm 0,1)$ mm	$(\Delta p \pm 0,1)$ kgf/cm^2	ω (rpm) $\pm 1\%$	v (m/s) $\pm 1\%$
20,0	2,0	1,3	3.000	31,0
22,0	2,0	1,6	3.000	31,0
26,0	2,0	2,0	3.000	31,0
31,0	2,0	2,2	3.000	31,0

Tabela 1: Dados da 1ª série de fitas confeccionadas pelo método "Melt Spinning".

$(t \pm 0,5)$ μm	$(\ell \pm 0,1)$ mm	$(\Delta p \pm 0,1)$ kgf/cm^2	ω (rpm) $\pm 1\%$	v (m/s) $\pm 1\%$
18,0	1,5	1,8	3.400	36,0
21,0	1,5	1,8	3.000	31,0
24,0	1,5	1,8	2.500	26,0
31,0	1,5	1,8	2.100	22,0

Tabela 2: Dados da 2ª série de fitas confeccionadas pelo método "Melt Spinning".

cosidade.

As notações no cálculo são as mesmas das tabelas 1 e 2 e as outras estão representadas na figura 7.

Supondo a liga no estado líquido um fluido incompressível, podemos escrever a equação de Bernoulli, entre as secções (1) e (2) da figura 7 por:

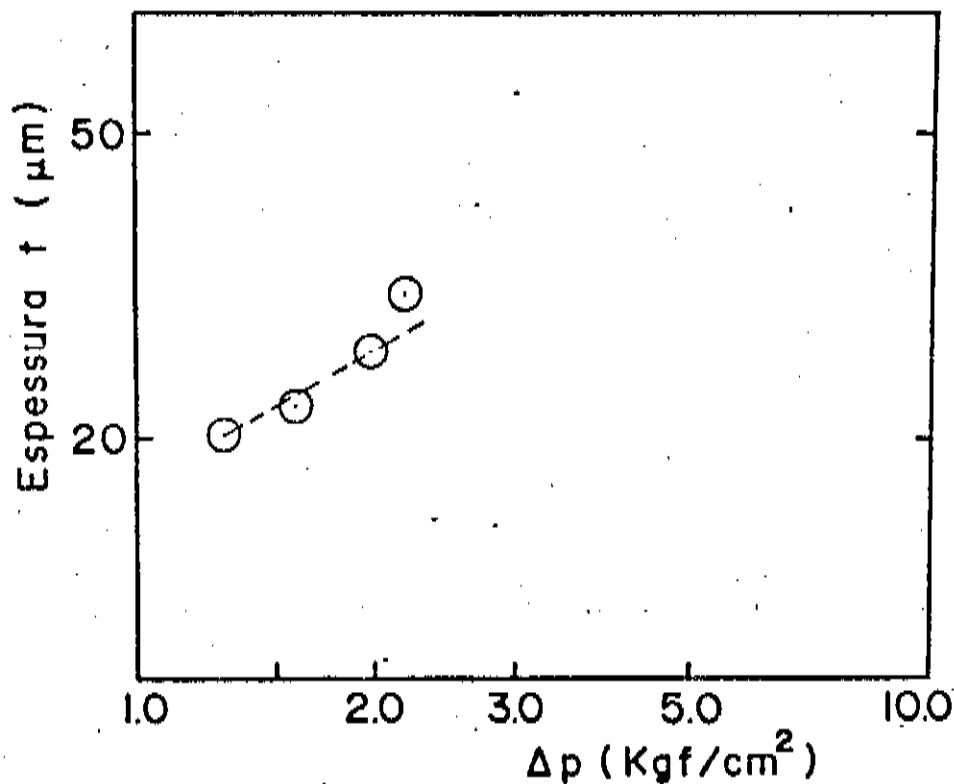


Figura 8: Gráfico da espessura t em função de Δp para a 1ª série de fitas.

$$\frac{v_2^2 - v_1^2}{2g} = \frac{p_1 - p_2}{\rho g} + z_1 - z_2 \quad (1)$$

onde p_1 e p_2 , v_1 e v_2 , z_1 e z_2 são pressões, velocidades do fluido e coordenadas das secções (1) e (2) respectivamente, ρ é a densidade do líquido e g é a aceleração local da gravidade.

Escrevendo $\Delta p = p_1 - p_2$, onde $p_1 = p_E$ pressão de ejeção do gás, $p_2 = p_o$, pressão atmosférica local e escrevendo $z_1 - z_2 = H$ e da condição da nossa investigação $v_1 \ll v_2$, temos:

$$v_2^2 = \frac{2}{\rho} (\Delta p + \rho g H) \quad (2)$$

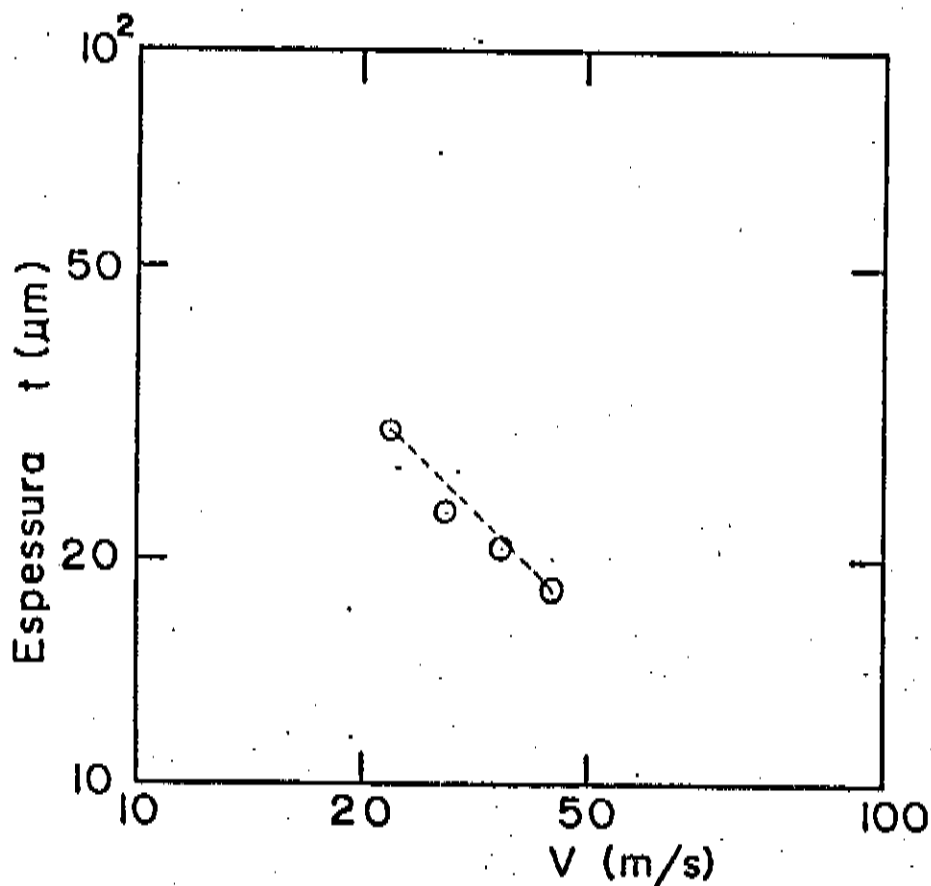


Figura 9: Gráfico da espessura t em função de v para a 2ª série de fitas.

Como $\Delta p \gg \rho g H$, Δp é a ordem de 1 kgf/cm^2 e $\rho g H$ da ordem 10^{-5} kgf/cm^2 então

$$v_2^2 \sim \frac{2}{\rho} \Delta p \quad (3)$$

Escrevendo a equação da continuidade entre as seções (2) e (3) da figura 7, supondo a fita contínua e uniforme e tomando a velocidade da fita igual à velocidade da roda temos:

$$v_2 \frac{\pi d_2^2}{4} = v \cdot t \cdot l \quad (4)$$

onde d_2 é o diâmetro da secção (2), t e l são a espessura e largura da fita respectivamente e v é a velocidade tangencial do disco de cobre.

Comparando (3) com (4) obtemos:

$$t \sim \pi/4 \frac{d_2^2}{lv} \cdot \left(\frac{2}{\rho}\right)^{1/2} \cdot (\Delta p)^{1/2} \quad (5)$$

Para v constante, temos:

$$t = \kappa_1 (\Delta p)^{1/2} \quad (6)$$

Mantendo, Δp constante, temos:

$$t = \kappa_2 \cdot \frac{1}{v} \quad (7)$$

ou

$$t = \kappa_2 v^{-1} \quad (8)$$

Do gráfico da figura (8) observamos que a espessura t é proporcional a $(\Delta p)^{1/2}$ quando a velocidade v é mantido constante. Esse resultado é coerente com a expressão (6) obtida da análise teórica.

Do gráfico da figura (9) observamos que a espessura t é proporcional a v^{-1} quando Δp é mantida constante, o que concorda com a equação (7).

Essa análise teórica tem o objetivo estimar previamente a relação entre as espessuras das fitas e os parâmetros controláveis do "Melt Spinner" como a pressão de ejeção do gás

e a velocidade tangencial da roda, o que concorda com os resultados da referência (5).

Tanto na primeira como na segunda séries de fitas produzidas notou-se a presença da instabilidade de Kelvin-Helmholtz, isto é, as fitas apresentam as bordas serrilhadas, como mostradas na figura (10). Esse fenômeno provavelmente é provocado pela vibração e distorção da poça de material fundido, a partir da qual a fita se solidifica e do coeficiente de resfriamento em toda interface da fita e disco. (15)

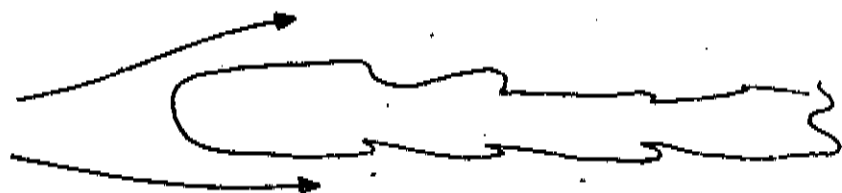


Figura 10. Esboço ilustrativo da instabilidade de Kelvin-Helmholtz.

A cinética de formação das estruturas amorfas nas fitas metálicas produzidas pelo método "melt spinning" depende da velocidade de solidificação em relação a taxa de crescimento de cristais nos materiais usados nas confecções dessas fitas. A velocidade de solidificação está relacionada com a troca de calor entre a liga fundida e o disco de cobre. Essa dependência estabelece os limites superior e inferior das espessuras das fitas quanto a existência dos estados amorfos em suas estruturas. (6,16)

Por outro lado, as espessuras das fitas são inversamente proporcionais às velocidades tangenciais da roda de cobre e essas velocidades estão relacionadas com as taxas de resfriamento pelo tempo de contato entre a liga fundida e o disco de cobre. Então a velocidade de solidificação, que é diretamente relacionada à taxa de resfriamento da liga fundida, torna-se provavelmente inversamente proporcional às espessuras das fitas produzidas. (16) Então, há grande probabilidade da influência das condições de fabricação na formação das estruturas amorfas nessas fitas.

Para comprovar que as fitas produzidas no presente trabalho estão no estado amorfo, foram tirados espectros de raio X. Alguns exemplos são mostrados na figura 11.

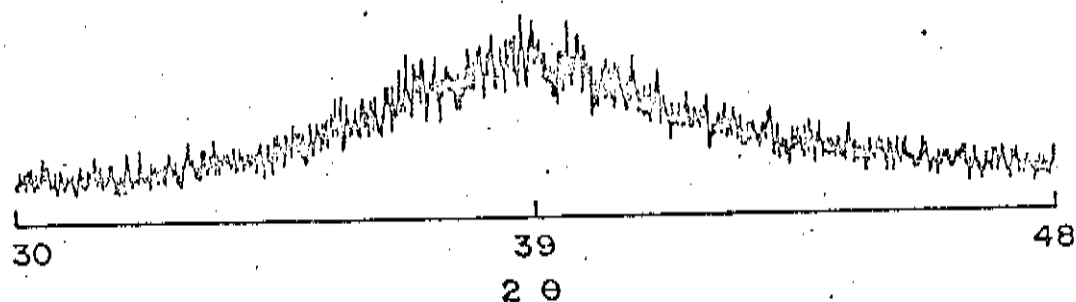


Figura 11.a: Espectro de raio X para fita de 22 μm da 1^a série.

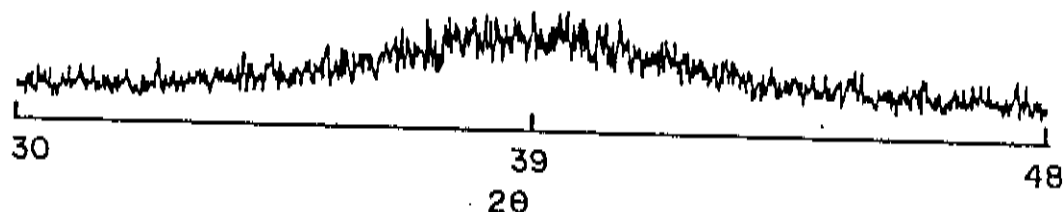


Figura 11.b. Espectro de raio X para fita de 21 μm da 2^a série.

O espalhamento de raios X é uma das principais fontes de informações da estrutura microscópica dos vidros metálicos.

A grande vantagem desse método é o fato do comprimento de onda da radiação incidente ser comparável ao diâmetro de um átomo. Então a intensidade da radiação espalhada é função do ângulo de espalhamento, o que permite determinar a distribuição atômica a partir de um padrão de espalhamento. Para os cristais este método permite determinar com precisão as coordenadas dos átomos. Para os sólidos amorfos essa precisão não existe e o método permite determinar apenas a distância entre os átomos. Isso fica evidenciado pela presença das bandas largas das figuras 11(a) e 11(b).

III. Estudo da Estabilidade das Ligas Ferromagnéticas Amorfas por Meio de "After Effect" da Permeabilidade Magnética

III.1. Introdução

As ligas metálicas amorfas apresentam um estado metaestável, portanto sob ação de tratamento térmico elas sofrem uma modificação nas suas propriedades. É razoável considerar, a princípio, que as ligas amorfas produzidas pelo método de resfriamento rápido ("melt spinning") com diferentes condições de fabricação são caracterizadas pelas diferentes estruturas atômicas. Essas diferenças nas estruturas afetam as propriedades físicas e as estabilidades térmicas dos materiais amorfos com o tempo. De fato, algumas discrepâncias entre resultados de vários pesquisadores podem ser devidas a tais efeitos. É importante salientar que variação de parâmetros de fabricação não são usadas somente para otimizar a produção, mas também para fazer estudos fundamentais dos vidros metálicos. Por exemplo se a variação das propriedades causada pelas diferentes condições de produção fosse semelhante àquelas causadas pelas mudanças composicionais, implicaria numa grande dificuldade na interpretação dos efeitos de composição. Existem vários modos de produzir as ligas metálicas amorfas, mas nesse trabalho elas são somente produzidas pelo método "melt spinning". Como foi visto, em "melt spinning" há vários parâmetros ajustáveis, tais como a temperatura da liga fundida, velocidade da roda de resfriamento, pressão de ejeção, distância entre a extremidade do cadinho e a roda, etc. Entre as experiências controladas, as duas mais utilizadas são:

a) Variar a velocidade da roda e manter os outros parâmetros.

b) Variar a pressão de ejeção e manter o restante constantes.

Experimentalmente a espessura da fita metálica amorfa t varia com a velocidade da roda v e com a pressão de ejeção Δp , isto é, $t \propto v^{-1}$ e $t \propto \Delta p^{1/2}$ e a largura da fita permanece praticamente constante. Temos então que quanto menor a espessura da fita maior é a taxa de resfriamento R . A espessura da fita dá uma idéia da ordem dos valores de R em uma série de amostra de mesma composição produzida pelo "melt spinner".

A mudança das propriedades dos vidros metálicos causada pelo tratamento térmico é devida às relaxações estruturais e às variações das tensões internas. As diferenças das propriedades entre as fitas metálicas amorfas produzidas com baixa e alta velocidade de resfriamento são esperadas ser análogas às diferenças entre com e sem tratamento térmico. Foi verificado que nas fitas de altos valores de R a tensão interna é maior que nas fitas de baixo valor de R e esta pode ser até semi-cristalizada⁽¹⁷⁾.

Na fase amorfa as configurações atômicas das ligas metálicas são determinadas principalmente pela estrutura de curto alcance, com muitos graus de liberdade sem a restrição da ordem de longo alcance. A otimização das características magnéticas das ligas ferromagnéticas amorfas depende muito do conhecimento da técnica de relaxação estrutural sem que haja o processo de cristalização. O estudo da dependência do processo da relaxação com o tempo e com a temperatura é, portanto, de grande interesse tecnológico e científico.

As propriedades magnéticas tais como a temperatura de Curie, força coerciva, magnetização, "after effect" da permea

bilidade magnética, são sensíveis às variações das estruturas dessas ligas ferromagnéticas amorfas. Entre elas podemos destacar o "after effect" da permeabilidade magnética ou desacomodação por ser mais simples e sensível, portanto a medida de "after effect" pode ser efetuada para o controle das condições de fabricação e dos tratamentos térmicos dos metais amorfos. Neste trabalho foram feitos estudos sobre os efeitos das condições da fabricação de fitas ferromagnética amorfa.

III.2. "After Effect" da Permeabilidade Magnética ou Desacomodação

As propriedades magnéticas das ligas ferromagnéticas amorfas e cristalinas são modificadas pela presença de processos ativados por átomos ou por grupos de átomos interagindo com a direção de magnetização local. Esta interação causa um efeito de freamento no movimento das paredes de Bloch. Em consequência disso, quando um campo magnético aplicado é instantaneamente modificado, as quantidades magnéticas como a indução, a força coerciva e a permeabilidade inicial atingem os novos valores de equilíbrio com um significativo retardamento. Este retardamento está relacionado com a constante de tempo dos processos ativados e com a temperatura. Estes efeitos de variações das propriedades magnéticas com o tempo são conhecidos como "after effect" magnético. O after effect da permeabilidade magnética $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ é definido como a diminuição da permeabilidade magnética com o tempo logo após a desmagnetização. O "after effect" $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ é devido ao ordenamento direcional do sistema de átomos ou defeitos interagindo com a magnetização.

Verifica-se que nos materiais ferromagnéticos duros as mudanças da direção de magnetização ocorrem dentro da parede de Bloch de 180° e durante o seu movimento.

O fenômeno de "after effect" da permeabilidade magnética é observável em todos materiais ferromagnéticos amorfos. De fato, existem grandes diferenças entre os fenômenos observados e materiais cristalinos e materiais metálicos amorfos.

Faremos agora uma descrição do "after effect", em materiais amorfos e cristalinos. Primeiramente descreveremos o processo de ordenamento para os cristalinos.

Nos materiais cristalinos, o "after effect" da permeabilidade magnética está relacionado com a presença de átomos de C ou de N em α -Fe ou com pares de átomos solutos (ligas ferromagnéticas à base de Fe e Ni), segundo o modelo de Neel^(18,19), este fenômeno é devido à difusão de átomos ou à rotação de pares de solutos ativados termicamente em materiais ferromagnéticos cristalinos.

O átomo de carbono dissolvido no α -Fe pode se situar intersticialmente (deformando um pouco a rede) em qualquer uma das direções $[1,0,0]$, isto é entre dois átomos de Fe ao longo da aresta do cubo, figura 12. Em uma rede não deformada e sem levar em consideração o efeito da magnetização espontânea do Fe, qualquer um dos sítios (x,y,z) é equivalente do ponto de vista energético. Cada átomo de carbono poderá migrar (a uma dada temperatura) de um sítio ocupado para um não ocupado (livre) segundo uma lei simples, conhecida como lei de Arrhenius, dada por:

$$v = v_0 \exp(-Q/kT) \quad (9)$$

onde ν é a frequência de salto.

ν_0 é uma frequência própria dos átomos de carbono ($\approx$ à frequência de Debye $\approx 10^{13}$ Hz)

Q é a energia livre de ativação, figura 13.

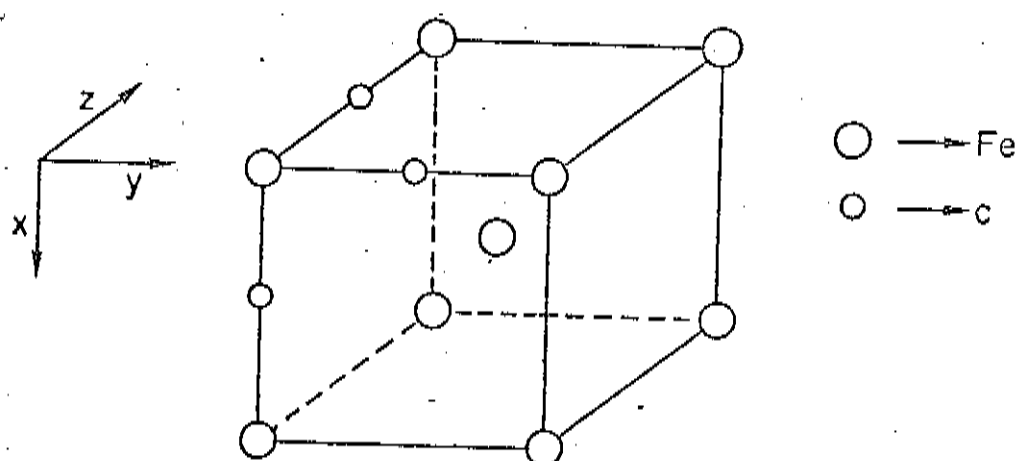


Fig. 12. Configuração intersticial de átomos de carbono em α -Fe.

Vamos considerar agora uma distribuição isotrópica de átomos de C ao longo de três direções (x,y,z) e num dado instante, é provocada uma interação que rompe a simetria. Como exemplo, consideremos uma aplicação do campo magnético na direção x. Neste caso, os átomos tendem a abandonar o eixo dos x e ocupar o eixo dos y e z. O número de átomos x que

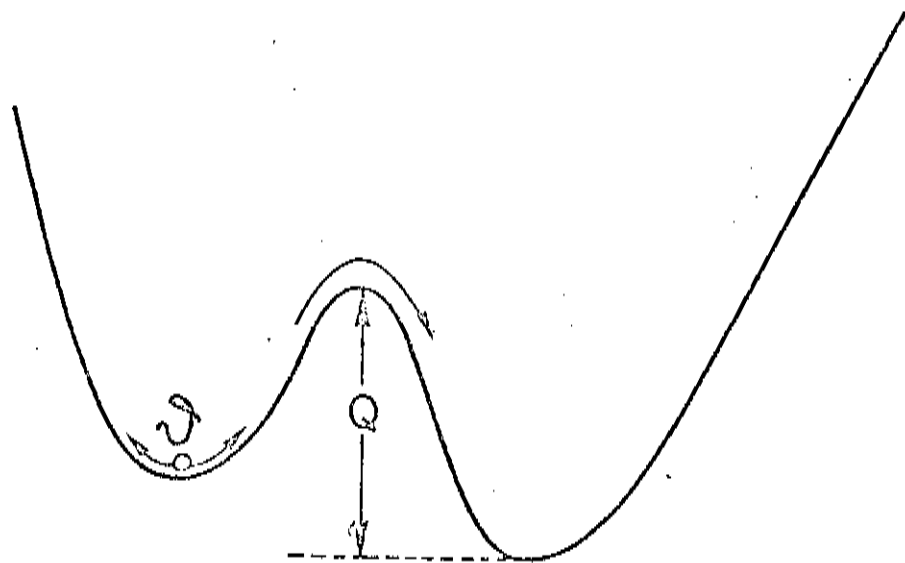


Fig. 13. Representação de uma barreira potencial.

se deslocam para y ou z não é igual ao número de átomos que se deslocam no sentido inverso, devido à variação da anisotropia magnética, ver figura 14.

O átomo de carbono prefere passar de x para y pois as autofunções eletrônicas dos íons de Fe são alongadas paralelamente a $\vec{T}_S$. Portanto haverá um ordenamento direcional de átomos de carbono com o tempo de relaxamento, que é dado por

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \tau_0 \exp \left(\frac{Q}{kT} \right) \quad (10)$$

Observa-se que se a difusão ocorre com uma só energia de ativação, o processo de relaxação macroscópico resulta em uma cinética bem definida, isto é:

$$G(t) = G_0 e^{-t/\tau} \quad (11)$$

onde τ é o próprio tempo de relaxamento.

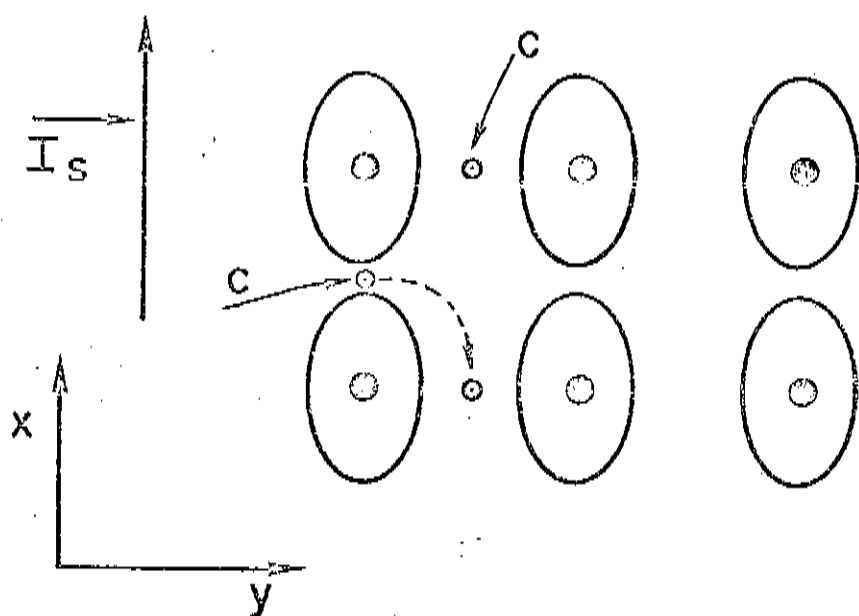


Figura 14. Configuração intersticial e rearranjo de átomos de carbono em α -Fe.

O esboço do decaimento é mostrado na figura 15.

Nos materiais ferromagnéticos amorfos, o "after effect" ou desacomodação da permeabilidade magnética é devido à presença dos defeitos estruturais no material amorfo. O "after effect" está relacionado com o ordenamento direcional de defeitos estruturais interagindo com a magnetização. Tais defeitos são descritos em termos de flutuações locais de pressão hidrostática e da tensão de cisalhamento, definidos a partir da distribuição das tensões internas a nível atômico. (20,21,22)

Será apresentado mais adiante um modelo proposto por Allia e Vinai baseado na relaxação de defeitos estruturais interagindo com a direção de magnetização local.

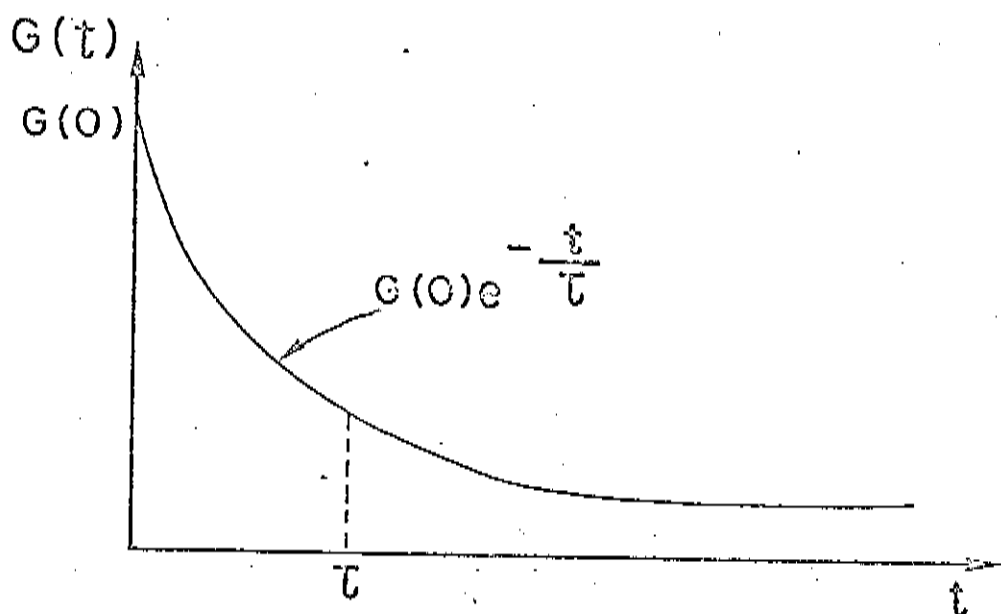


Fig. 15. Curva de relaxação com o tempo.

Ao contrário do que acontece com os materiais ferromagnéticos cristalinos, no caso de amorfos, a dependência da desacomodação com o tempo é do tipo $G(t) \sim a - b \ln t$, como representado na figura 16.

Num sistema amorfo, a relaxação da permeabilidade magnética pode ser interpretada como uma superposição de decaimentos elementares com uma larga distribuição de energia de ativação, mostrada na figura 17, e pode ser observada para qualquer temperatura entre 4K e o ponto de Curie do material⁽²³⁾. Portanto o "after effect" serve para testar se o material apresenta um estado (parcial ou total) amorfo ou não.

Nestes materiais a forma do relaxamento $\Delta\mu$ não muda com a temperatura, muda apenas a intensidade. Medir o fenômeno para diversas temperaturas é equivalente a testar diversas

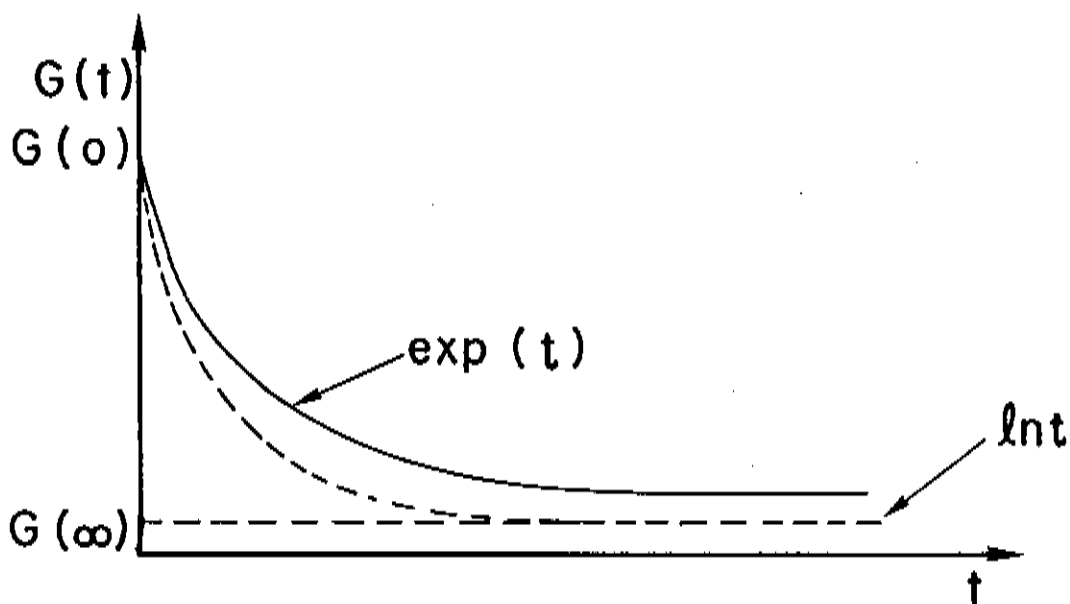


Fig. 16. Comparação entre as desacomodações de materiais cristalininos e amorfos.

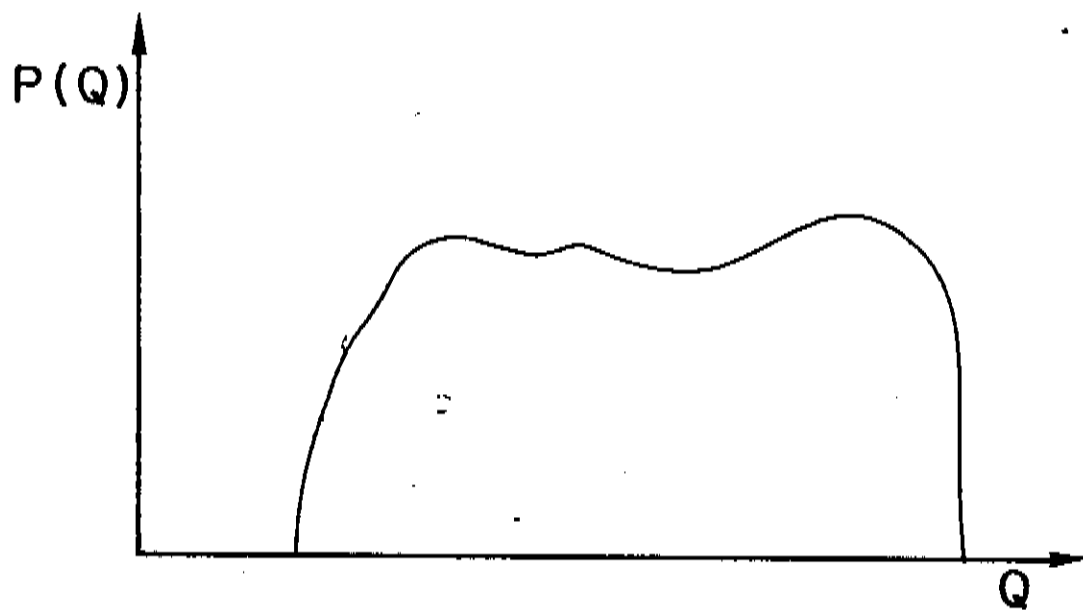


Fig. 17. Esboço da distribuição de energia de ativação em materiais amorfos.⁽²⁾

regiões da distribuição da energia. Para cada temperatura mede-se um relaxamento devido a processos elementares com constantes de tempo compreendidas num certo intervalo de tempo fixo, portanto obtêm-se informações sobre os processos ativados naquele intervalo considerado. É interessante notar que os limites da energia de ativação dependem também do valor da temperatura em questão. Podemos então escrever

$$Q = kT \ln t/\tau_0 \quad (12)$$

O relaxamento do tipo $\ln t$ da permeabilidade inicial magnética $\Delta\mu$ de uma liga ferromagnética amorfa após a desmagnetização pode ser representada pela figura 18.

Podemos então notar que:

Nos materiais cristalinos a cinética é $\exp(-t/\tau)$, portanto o fenômeno é descrito por uma só constante de tempo ligada ao fenômeno de ordenamento bem definido. É óbvio que se existe uma só constante de tempo (uma só energia de ativação). O fenômeno é observado a uma certa temperatura T^* tal que:

$$\tau^* = \tau_0 \times \exp \left[\frac{Q}{kT^*} \right] \quad (13)$$

Esse comportamento é mostrado esquematicamente na figura 19(a).

Nos materiais amorfos, o processo de relaxamento é observável em qualquer temperatura, desde que o material seja ferromagnético. (ver figura (19(b)))

$$H_e = H_0 \cos \omega t$$

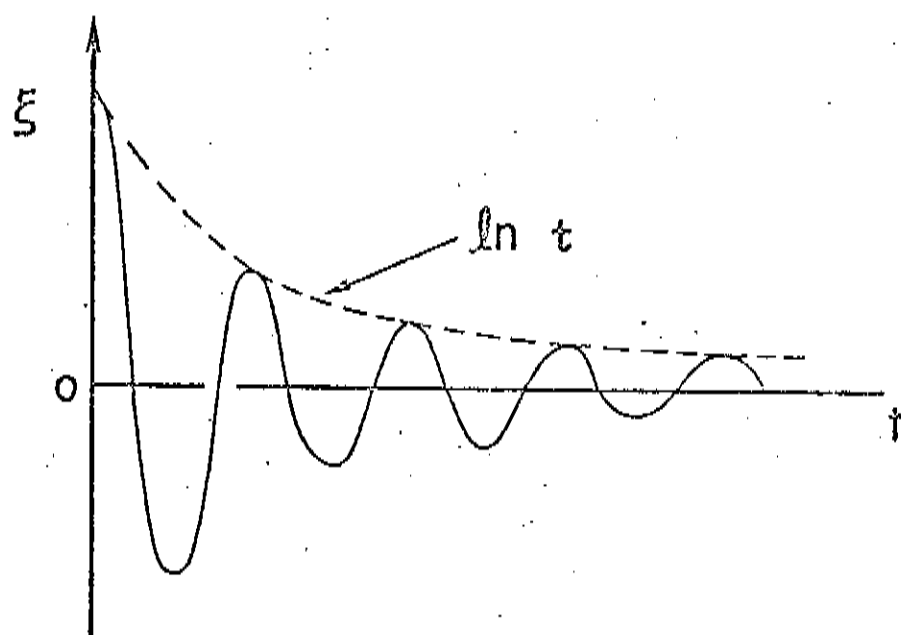
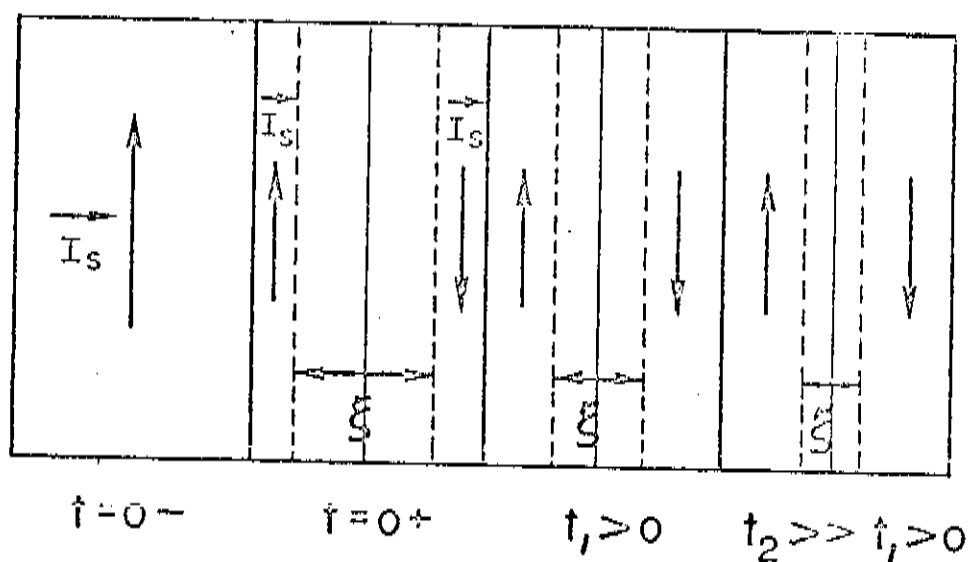


Figura 18. Representação do "after effect" da permeabilidade magnética em ligas ferromagnéticas amorfas após a desmagnetização.

A intensidade do "after effect" para materiais amorfos varia com a temperatura. Em geral, ela cresce com o aumento da temperatura. É possível derivar uma forma aproximada da distribuição da energia de ativação para o "after effect" através do estudo do comportamento de $\frac{\Delta \mu}{\mu}$ em função da temperatura. O com-

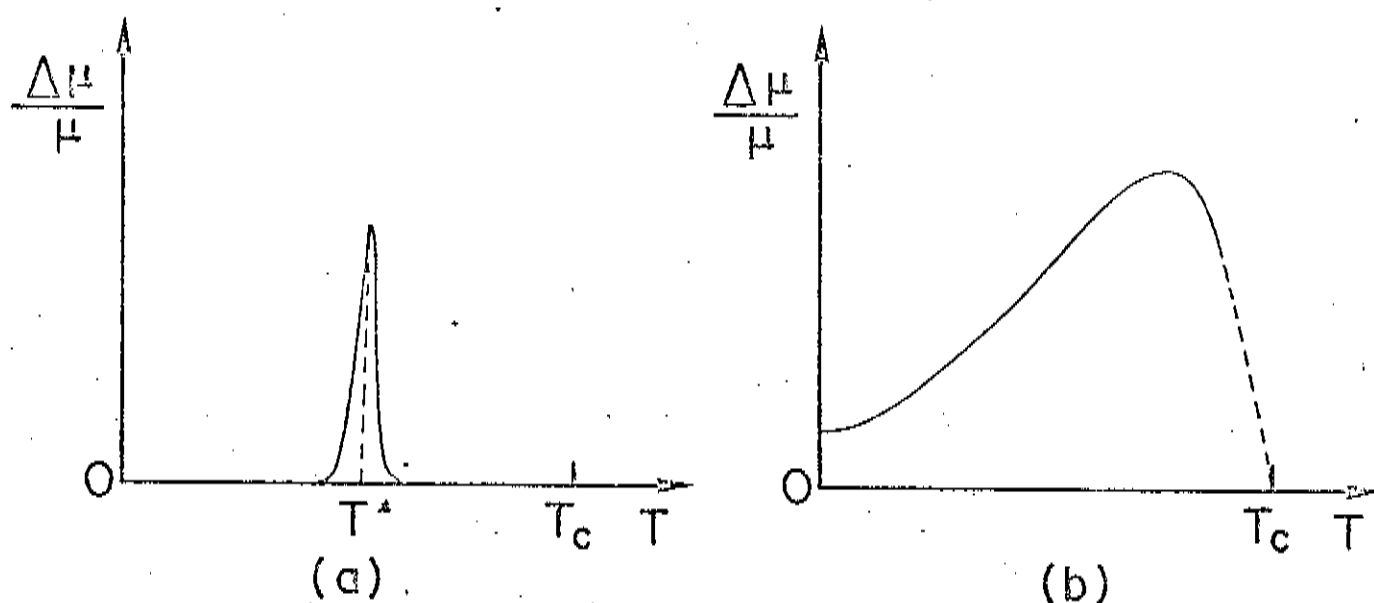


Figura 19. "After effect" da permeabilidade magnética, a) materiais cristalinos, b) amorfos.

portamento de $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ em função da temperatura é semelhante para todas as ligas ferromagnéticas amorfas, independente das suas composições, portanto pode-se considerar que o "after effect" é de origem estrutural. Diversos resultados confirmam este ponto de vista. Primeiro: o "after effect" desaparece completamente quando o material cristaliza, mesmo que este permaneça ferromagnético. Segundo: se o material sofre uma relaxação estrutural irreversível, isto é, mudanças topológicas a curto alcance, o "after effect" $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ sofre uma variação irreversível. (24)

Estes resultados indicam que o grau do estado amorfo (diferentes estruturas) dos metais amorfos tem um papel importante na determinação da intensidade do "after effect" para

uma dada temperatura.

III.3. Modelo de "After Effect" da Permeabilidade Magnética em Sistema Amorfo

Descrevemos aqui o modelo de "after effect" proposto em 1982 por Allia e Vinai⁽²⁵⁾ que é baseado na interação magnetoestrutural entre os defeitos e a direção de magnetização local. O conceito de defeito usado aqui é aquele introduzido por Egami e colaboradores como foi mencionado na secção anterior. Segundo Egami, os defeitos são identificados como regiões onde a pressão hidrostática p e ou a tensão de cisalhamento τ tem os valores locais diferente dos seus valores médios $\langle p \rangle = 0$ e $\langle \tau \rangle \neq 0$. Através dos resultados obtidos por simulação, concluiu-se que existem regiões onde os valores locais de p e τ são espacialmente correlacionadas (na média, em torno de 10-20 posições atômicas) e são estáveis no material amorfo. Então os defeitos estruturais são definidas como pequenas regiões onde os valores das tensões do esforço são correlacionados. Existem três tipos de defeitos, p , n e τ , onde os tensores atômicos dominantes são respectivamente de compressão, tração e cisalhamento. Neste modelo, a relaxação estrutural é descrita como recombinação dos defeitos do tipo p e n e que ocorre devido à difusão irreversível destes defeitos a curto alcance. Essa relaxação resulta na aniquilação de volumes livres. Os valores das energias de ativação para o movimento desses defeitos estão entre 1.7 a 2.5 eV.⁽²⁶⁾

Nos materiais ferromagnéticos amorfos, existe uma distribuição contínua de constante elásticas de cisalhamento

local cujos valores podem atingir valores muito pequenos. Por isso, pode-se afirmar que o movimento dos defeitos de tipo τ pode ser caracterizado por pequenos valores de energia de ativação ($Q_\tau < Q_{p,n}$) e neste caso, tem-se a relaxação reversível de cada defeito como um todo. O fenômeno de relaxação reversível ocorre sem a difusão atômica entre as posições de equilíbrio metaestável vizinhas.

O modelo teórico de Allia e Vinai para o "after effect" da permeabilidade magnética está baseado nestes conceitos.

Os tensores atômicos de tensão σ_{ij} são definidos em cada posição atômica da matriz amorfa em termos das forças entre os pares de átomos. A partir deles duas quantidades invariantes são calculadas: pressão hidrostática p e a tensão de cisalhamento $\langle \tau \rangle$.

Então temos:

$$p = \frac{1}{3} \sum \sigma_{ii} \quad (14)$$

e

$$\tau = \left\{ \frac{1}{3} \left[\frac{(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2}{2} + \frac{(\sigma_{11} - \sigma_{33})^2}{2} + \frac{(\sigma_{22} - \sigma_{33})^2}{2} \right] + \sigma_{12}^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2 \right\}^{1/2} \quad (15)$$

Pela referência (26), o valor médio dos componentes $\langle \sigma_{ij} \rangle$ é zero para um par ij , tal que $\langle p \rangle = 0$, enquanto que $\langle \tau \rangle \neq 0$. Destas equações se o segundo momento de $\langle \sigma_{ii}^2 \rangle$, $\langle \sigma_{ij}^2 \rangle$, $\langle \sigma_{ii} \sigma_{ij} \rangle$ não são modificados pela rotação de índices, podemos

então obter as seguintes relações:

$$\langle p^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \sigma_{ii}^2 \rangle + \frac{2}{3} \langle \sigma_{ii} \sigma_{ij} \rangle \quad (16)$$

$$\langle \tau^2 \rangle = \langle \sigma_{ii}^2 \rangle - \langle \sigma_{ii} \sigma_{jj} \rangle + 3 \langle \sigma_{ij}^2 \rangle \quad (17)$$

Da condição de invariância dos momentos de 2ª ordem podemos também mostrar que:

$$\langle \sigma_{ii} \sigma_{jj} \rangle + 2 \langle \sigma_{ij}^2 \rangle = \langle \sigma_{ii}^2 \rangle \quad (18)$$

Das expressões (16), (17) e (18) obtemos:

$$\langle \sigma_{ii}^2 \rangle = \langle p^2 \rangle + \frac{4}{15} \langle \tau^2 \rangle \quad (19)$$

$$\langle \sigma_{ii} \sigma_{jj} \rangle = \langle p^2 \rangle - \frac{2}{15} \langle \tau^2 \rangle \quad (20)$$

$$\langle \sigma_{ij} \sigma_{kl} \rangle = \frac{1}{5} \langle \tau^2 \rangle \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (21)$$

onde δ_{ik} e δ_{jl} são as funções delta de Kronecker.

O "after effect" da permeabilidade magnética resulta da interação magnetostriativa entre os defeitos de tensão de cisalhamento e a direção da magnetização local I_s . Por razão de simetria, defeitos devidos à flutuação da pressão (defeitos do tipo p e n) não interagem diretamente com a magnetização I_s , através da magnetostrição linear.

Para um dado defeito caracterizado pela tensão σ_{ij} , podemos escrever a energia magnética como a soma de energia de troca e magnetoelástica, isto é:

$$\epsilon = -g\mu_B \vec{H}_M \cdot \vec{S} - \frac{3}{2} \lambda_S \sum_{ij} \sigma_{ij} \gamma_i \gamma_j \quad (22)$$

onde

$\vec{H}_M$ é o campo de troca, com direção (0,1,0)

$\vec{S}$ é o vetor de magnetização local que é a soma dos vetores de spin do defeito e a sua direção é dada pelos cossenos diretores $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$.

λ_S magnetostrição de saturação.

Nos materiais amorfos, a energia de troca é bem maior que a energia magnetoelástica, portanto a equação 22 pode reduzir-se a:

$$\epsilon = -a \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\lambda_S \sigma_{22}}{a} \right) \quad (23)$$

para aproximação de 1ª ordem de $\lambda_S \sigma_{ii}$ e $a = g\mu_B \vec{H}_M \cdot \vec{S}$.

Vamos agora levar em consideração o movimento dos defeitos de tensão de cisalhamento (defeitos do tipo τ). Para uma determinada direção da magnetização podem existir diferentes configurações atômicas locais com estados metaestáveis de energia quase equivalentes, de modo que pode haver transição entre esses estados, ativados termicamente.

Os defeitos estruturais interagindo com a parede de Bloch (onde a magnetização varia espacialmente) dão origem ao "after effect". Quando a parede é deslocada de uma quantidade ξ , a magnetização de cada elemento de volume sofre um giro de um ângulo igual a α . Da Equação (23), assumindo que uma fração do número total de defeitos excitáveis $\langle N \rangle_T$ (a temperatura T) executa movimento ativado, podemos determinar a varia-

ção total de energia ΔE sobre toda parede de Bloch deslocada de ξ . Chega-se à seguinte expressão para essa variação:

$$\Delta E = \frac{9}{20} \frac{\langle N \rangle_T}{kT} \lambda_s^2 \langle \tau^2 \rangle \sin^2 \alpha \quad (24)$$

A variação da energia ΔE é conhecida como energia de estabilidade da parede. O campo de viscosidade $H_T(\xi, t)$ depende diretamente da derivada desta variação ΔE em relação ao deslocamento de parede ξ e depende também do tempo de redistribuição dos defeitos causados pela variação da direção de magnetização.

Temos então:

$$H_T(\xi, t) = H_T(\xi) G(t) \quad (25)$$

$$H_T(\xi) = \frac{\Delta E}{4I_s} g_p(\xi) \quad (26)$$

onde $G(t)$ é uma função que decresce monotonicamente com o tempo, com os limites $G(0) = 1$ e $G(\infty) = 0$.

$g_p(\xi)$ é uma função de deslocamento de parede ξ , assumindo um valor máximo $g_p(\xi)_{\max} = 2,25$ para $\xi = \xi_{\max} = 0.45\delta$ (δ é a espessura da parede de Bloch) ⁽²⁵⁾. No caso de parede de 180° , o comportamento $g_p(\xi)$ é como mostra a figura 20.

O "after effect" da permeabilidade magnética $\frac{\Delta \mu}{\mu}$ é dependente de $H_T(\xi)$ pois num intervalo de tempo $\Delta t = t_2 - t_1$ podemos escrever:

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = \frac{\Delta B}{B} = \frac{B(t_2) - B(t_1)}{B(t_2)} \quad (27)$$

onde $B(t)$ é a indução magnética medida num instante t para um campo aplicado H_e . A variação do campo induzido ΔB pode ser interpretado como a variação da permeabilidade magnética, pois $\mu(t) = B(t)/H_e$.

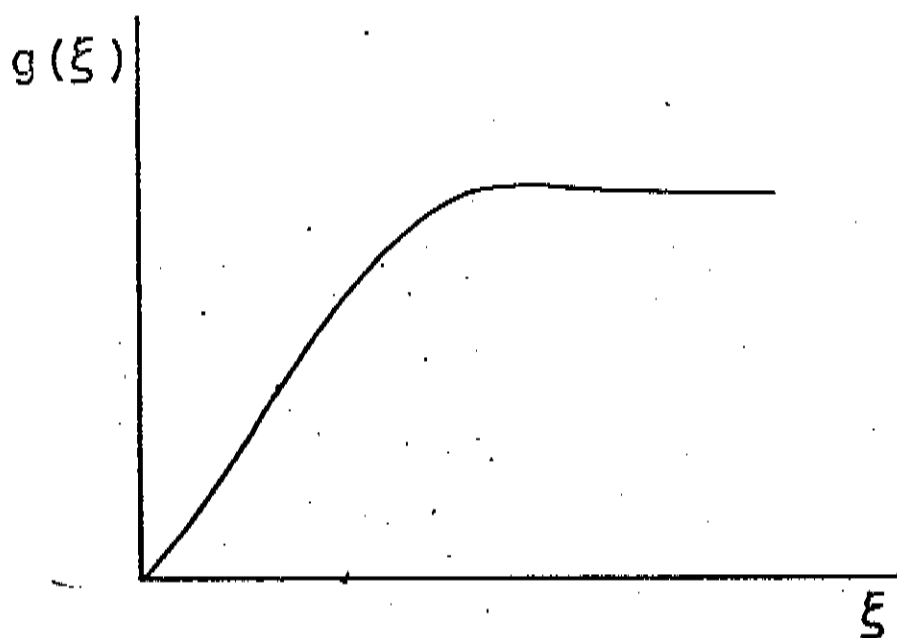


Figura 20. Comportamento da função $G_p(\xi)$ para a parede de 180° .

A dependência de B com o tempo é dada por:

$$B(t) = \mu_0 H_e + \mu_0 H_T(\xi) G(t) \quad (28)$$

Logo,

$$\Delta B = \mu_0 H_T(\xi) \cdot (G(t_2) - G(t_1)) \quad (29)$$

De (28) e (29) obtemos:

$$\frac{\Delta B}{B} = \frac{H_T(\xi) (G(t_2) - G(t_1))}{H_e + H_T(\xi) G(t_2)} \quad (30)$$

A relação acima é válida desde que a condição

$H_T(\xi)_{\max} \ll H_e$ seja válida, que é a condição de nossa experiência.

Usando as equações (24), (26), (30) obtemos:

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = 2,55 \times \frac{9}{80} \frac{\langle N \rangle_T}{kT} \frac{(G(t_1) - G(t_2))}{H_e I_s} \lambda_s^2 \langle \tau^2 \rangle \quad (31)$$

Esta é uma expressão para o "after effect" da permeabilidade magnética. O comportamento reversível de $\frac{\Delta \mu}{\mu}$ em função da temperatura é dominado principalmente pela dependência da temperatura com o número total de defeitos $\langle N \rangle_T$ que pode ser por:

$$\langle N \rangle_T = \int_{Q_1(t)}^{Q_2(t)} p(Q) dQ \quad (32)$$

onde $p(Q)$ é a função de distribuição para as energias de ativação dos movimentos de defeitos. $Q_1(T)$ e $Q_2(T)$ são os limites inferiores e superiores da energia de ativação desses movimentos para a temperatura T e no intervalo de tempo Δt .

III.4. Experiência

O "after effect" da permeabilidade magnética é detectado medindo a variação da permeabilidade $\Delta \mu$ logo após a desmagnetização. Num método convencional, a duração do tempo da desmagnetização τ_d não é menor que 10^{-1} s., portanto podem ser exploradas as regiões de temperaturas em que as constantes de tempo não ultrapassem o valor τ_d . Em ligas amorfas, o "after

effect" é resultante da superposição de processos elementares caracterizados pela larga distribuição de constantes de tempo das que podem atingir os valores até a ordem de 10^{-5} s, qual quer que seja a temperatura considerada. Foi desenvolvida uma nova técnica para medir $\Delta\mu$ para os materiais amorfos, de modo que uma larga distribuição de constantes de tempo pode ser estudada na região $\tau \leq 10^{-1}$ s, onde o método convencional falha.

Esta técnica é impulsiva, ou seja a desmagnetização é realizada num intervalo de tempo muito curto, (largura do pulso = 10^{-5} s.) e o sinal da relaxação B é analisada pelo "lock-in-amplifier". O limite inferior desse sistema é de 10^{-3} s.

Aplica-se um campo magnético senoidal $H_e \ll H_c$ (campo coercivo), com uma frequência $f_e = 9 \times 10^4$ hz e sobreposto a esse campo aplica-se um pulso desmagnetizante de intensidade $H_d \gg H_c$, a cada 13 s. Este intervalo de tempo foi escolhido puramente por conveniência do sistema de medida. Quando se aplica um campo $H_d \gg H_c$, as paredes de Bloch são completamente desordenadas e a duração do pulso corresponde ao tempo de desmagnetização. A fita amorfa é colocada num porta amostra, onde os enrolamentos para H_d , H_e e B são dispostos num modo apropriado. Os sinais de B são mandados ao "lock-in" e depois ao registrador. A representação esquemática do sistema de medida do "after effect" é mostrada na figura 21.

Foram feitas medidas de "after effect" da permeabilidade magnética $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ entre a temperatura ambiente e a temperatura de Curie em duas séries de fitas ferromagnéticas amorfas de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, produzidas pelo "melt spinning" em condições de fabricação diferentes, conforme já citadas no capítulo (II).

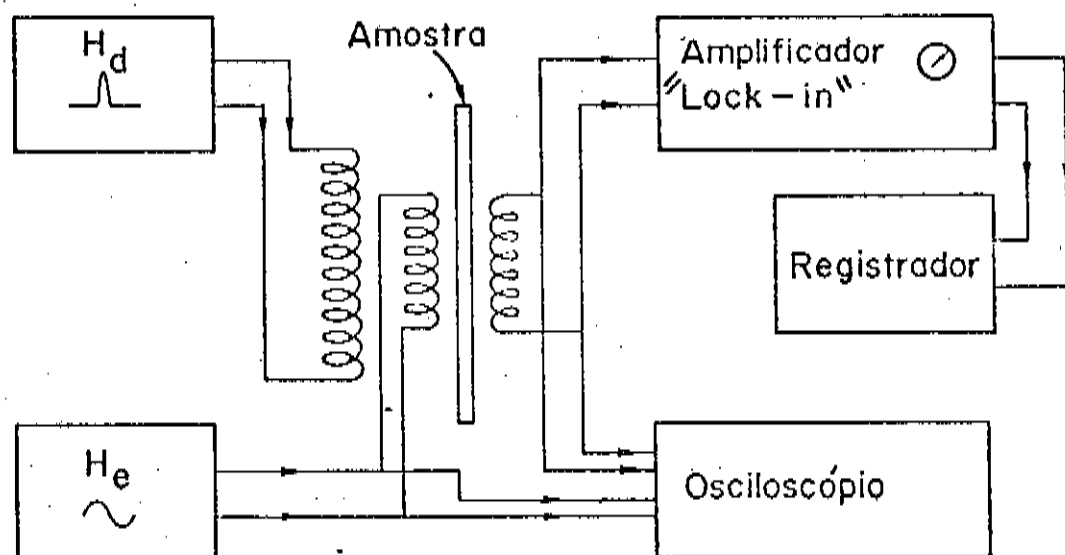


Figura 21. Diagrama de Bloco do aparelho para a medida do "after effect" da permeabilidade magnética.

Em todas as medidas, o $\Delta\mu$ é medido entre dois tempos pré-fixados. Foram escolhidos $t_1 = 1s$ e $t_2 = 13s$, portanto são considerados somente os valores da constante de tempo neste intervalo. A região da energia de ativação a ser examinada é fixada pelo intervalo de temperatura considerado na experiência.

Como foi visto no capítulo anterior, das equações (26) e (30), podemos afirmar que a uma dada temperatura, a intensidade de "after effect" é proporcional ao valor médio do deslo

camento da parede de Bloch. As fitas ferromagnéticas amorfas produzidas com taxas de resfriamento diferentes apresentam magnetização diferentes, portanto para um dado valor de H_e aplicado não apresentam os mesmos valores do deslocamento da parede o que dificulta comparações razoáveis de $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ entre os diversos materiais.

Uma comparação razoável é obtida quando as medidas de "after-effect" são efetuadas nas mesmas condições de deslocamento de parede. Isto é possível quando os valores de $\Delta\mu$ são obtidos traçando-se curvas de $\Delta\mu(\xi)$ e tomando-se os seus valores máximos. Esses máximos ocorrem para $0,45\delta$ e onde δ é a espessura da parede de Bloch⁽²⁹⁾.

Como o valor de δ varia com a magnetostrição da fita amorfa e com a presença das tensões internas, a posição máxima também varia de fita para fita. Portanto o procedimento experimental para as medidas do "after effect" da permeabilidade magnética $\frac{\Delta\mu}{\mu}$, a uma dada temperatura é inicialmente o levantamento da curva ΔB em função de B para determinar a posição do valor máximo B_{max} e o seu valor de H_e correspondente. A posição de B_{max} está relacionada com ξ_{max} e $\Delta B(B_{max})$ com $\Delta\mu(\xi_{max})$. Uma vez determinado o valor de $\Delta B(B_{max})$ obtém-se a relação $\Delta\mu(\xi_{max})/\mu$ efetuando-se diretamente o cálculo $\frac{\Delta B}{B}$ para $B = B_{max}$.

As figuras (22) e (23) mostram os resultados de $\Delta B \times B$ obtidos a temperatura ambiente, em amostras de 1^a e 2^a séries respectivamente. Todas as medidas de "after effect" foram obtidas seguindo o procedimento acima, portanto os resultados são comparáveis.

Para as medidas de $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ em função da temperatura foi construído um forno resistivo de Cantal que permite fazer medi

das até a temperatura de 800°C . Este forno é constituído por um tubo de quartzo com diâmetro interno ≈ 2 cm e com comprimento de 100 cm, enrolado com uma resistência de Cantal, isolado com camada espessa de lã de rocha.

A resistência é enrolado em torno do tubo de modo a anular o campo magnético no seu interior, quando nela é aplicada corrente. Foi verificado que a temperatura é uniforme na parte central do tubo, num intervalo ≈ 15 cm. Foram feitas medidas de $\frac{\Delta H}{T}$ em função da temperatura entre a temperatura ambiente e a de Curie em todas as amostras da 1^a e 2^a séries. A razão de aquecimento foi de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para evitar a oxidação das fitas, as medidas foram efetuadas sob atmosfera de argônio. Os resultados destas medidas são mostradas nas figuras (24) e (25).

A temperatura de cristalização de todas as amostras em estudo foram determinadas pelo método convencional DSC, com a razão de aquecimento de $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Um dos exemplos dessas medidas está mostrada na figura (26). Só foi possível realizar essas medidas graças à colaboração do Prof.Dr. Osvaldo Alves do Instituto de Química da Unicamp.

III.5. Resultados e Discussão

A figura (22) mostra uma série de medidas de $\Delta B \times B$, que é equivalente $\Delta p \times p$, à temperatura ambiente, produzidas com diversos valores de pressão de ejeção do argônio e mantendo os outros parâmetros.

A figura (23) é o resultado de uma série de amostras, onde as fitas amorfas foram produzidas em outra condição

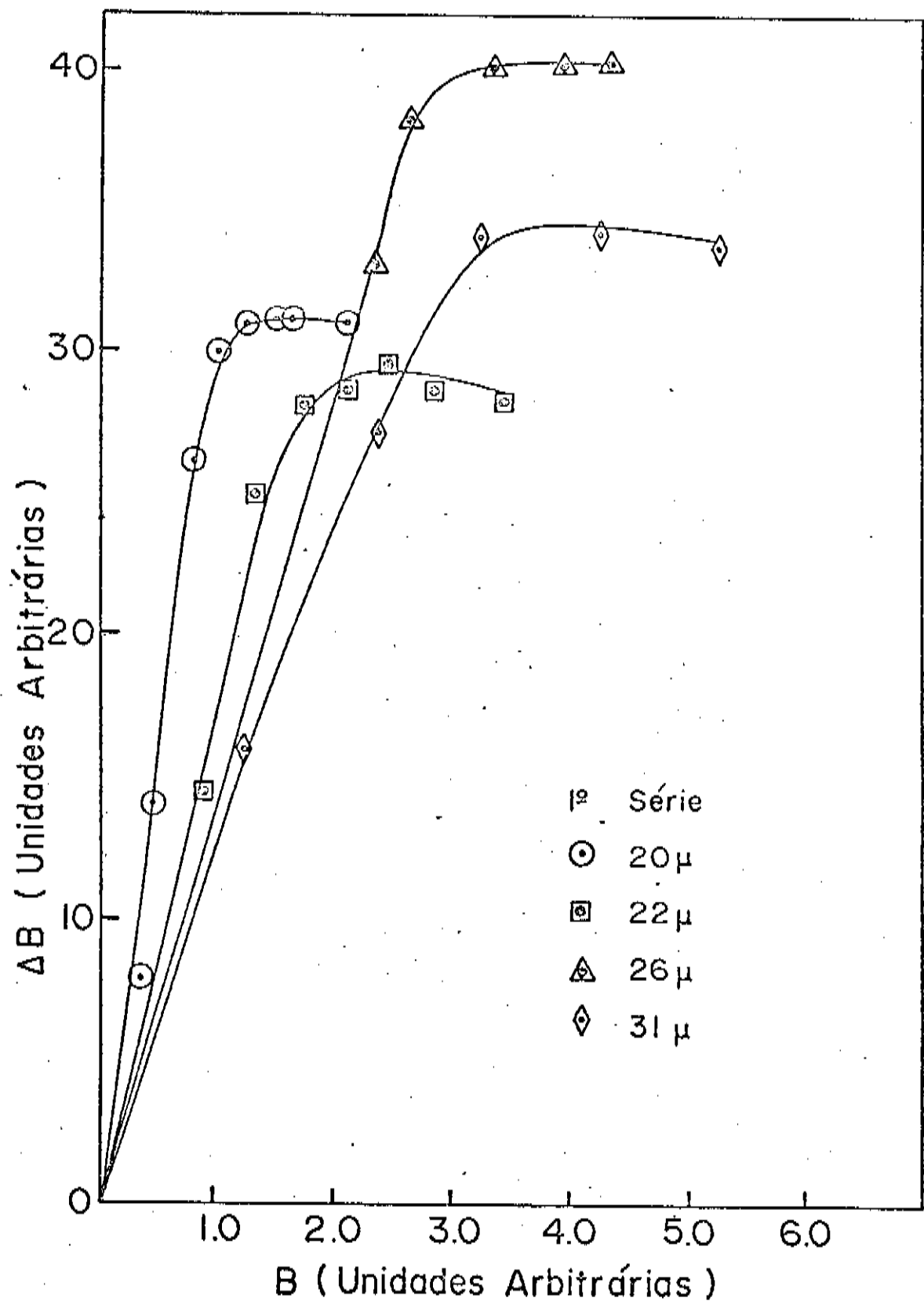


Figura (22). Desacomodação da indução ΔB em função da indução B na 1ª série de amostras.

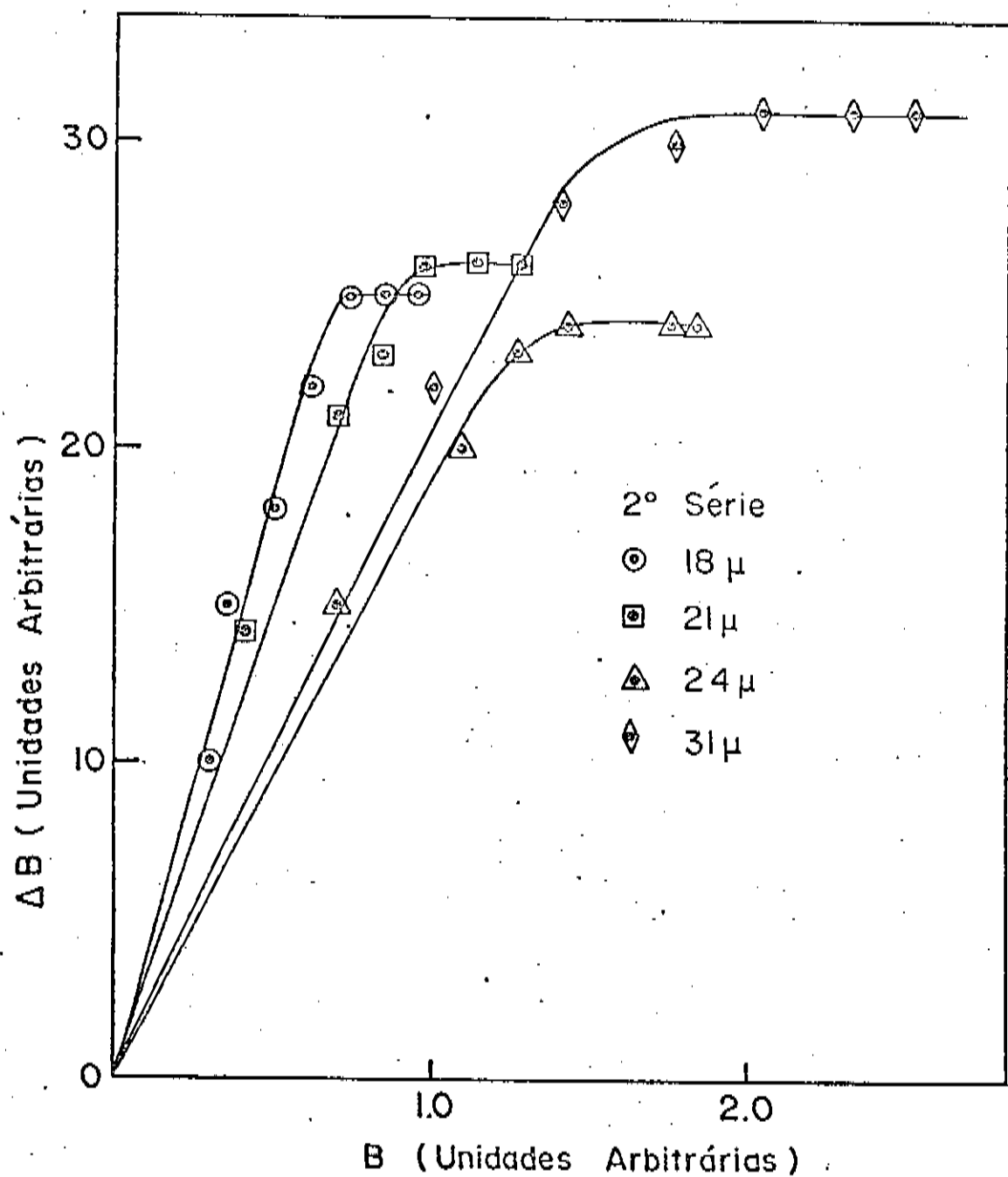


Figura 23. Desacomodação da indução ΔB em função da indução B na 2ª série de amostras.

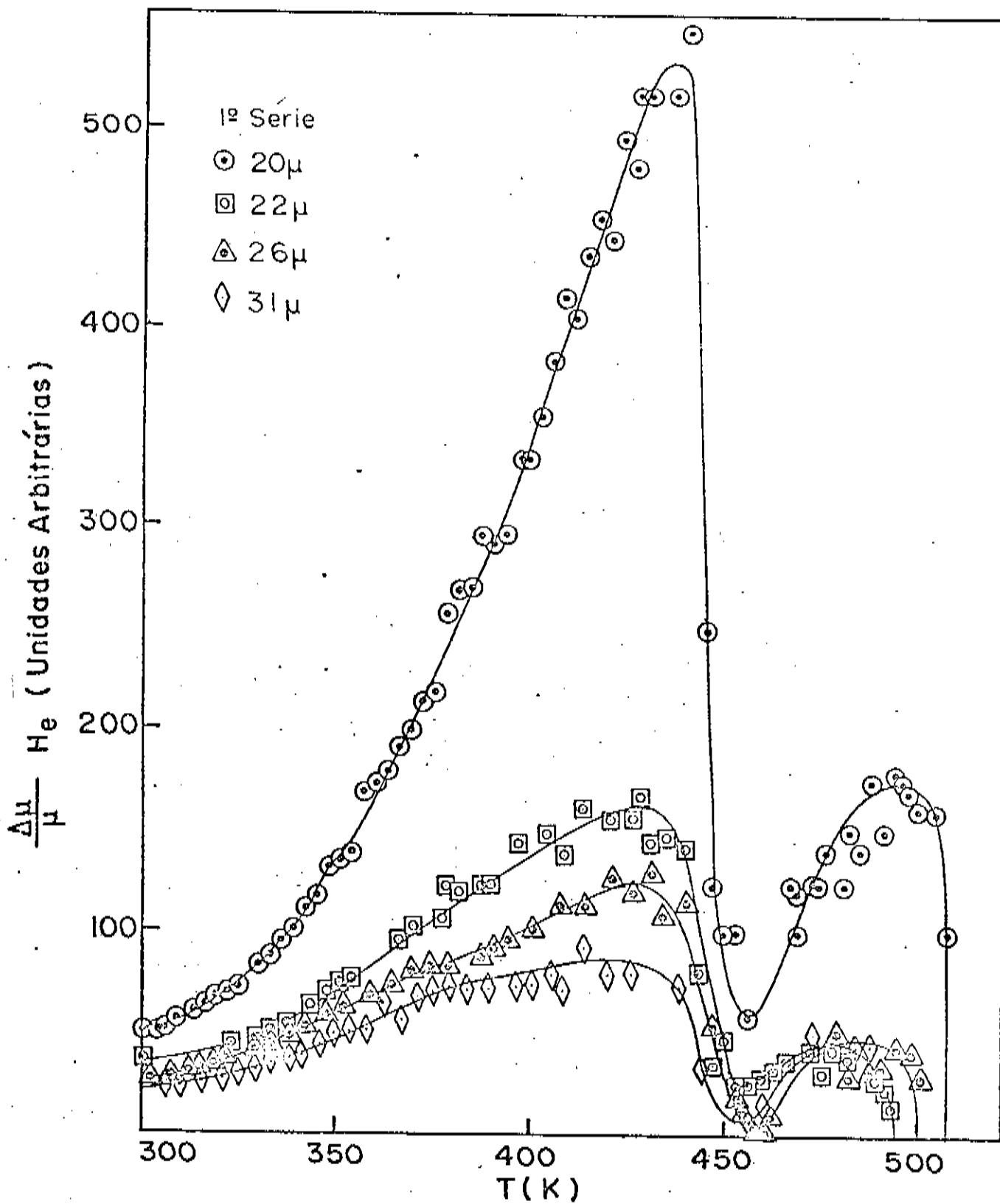


Figura 24. "After effect" da permeabilidade magnética em função da temperatura na 1ª série de fitas..

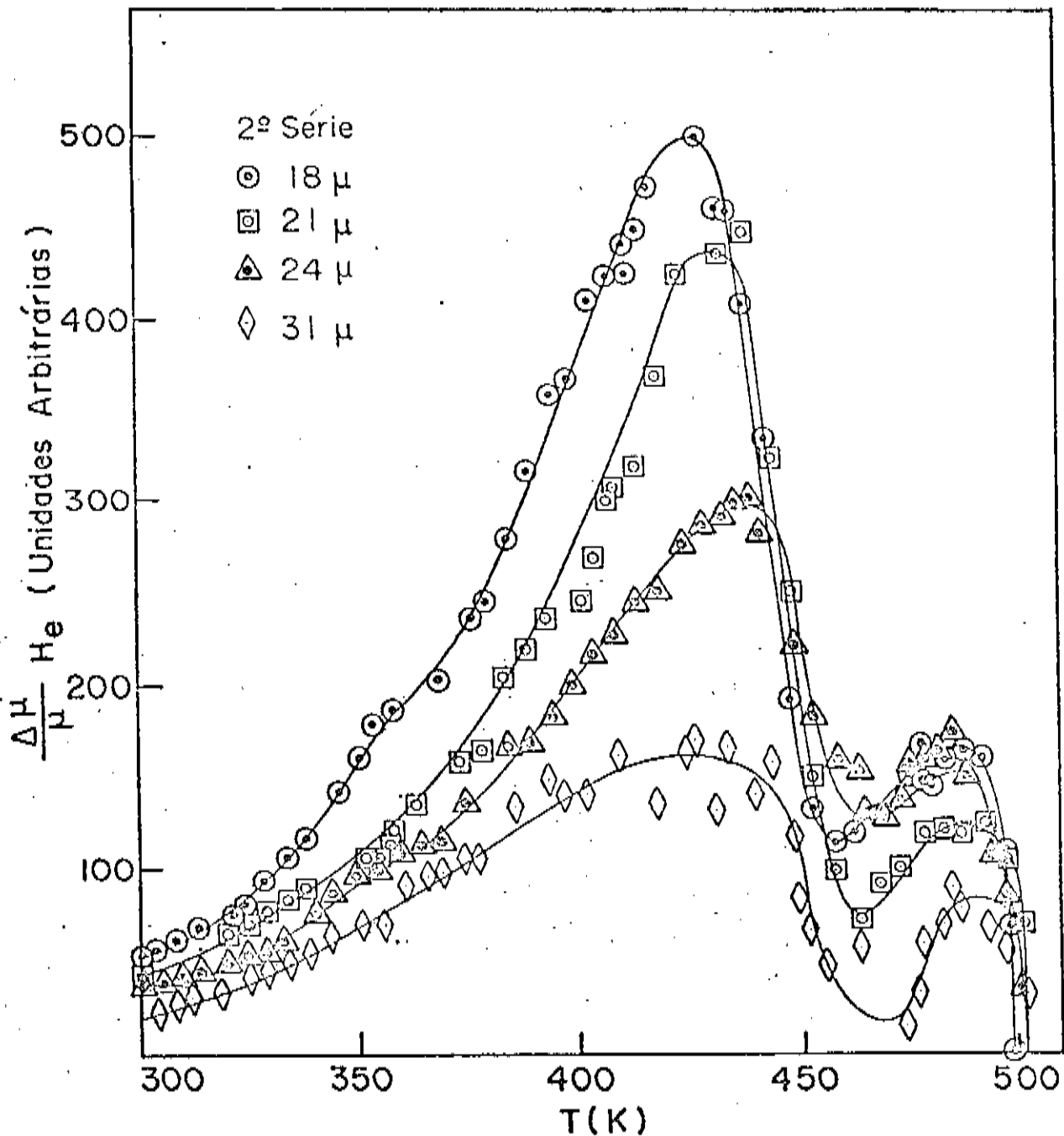


Figura 25. "After effect" da permeabilidade magnética em função da temperatura na 2ª série de fitas.

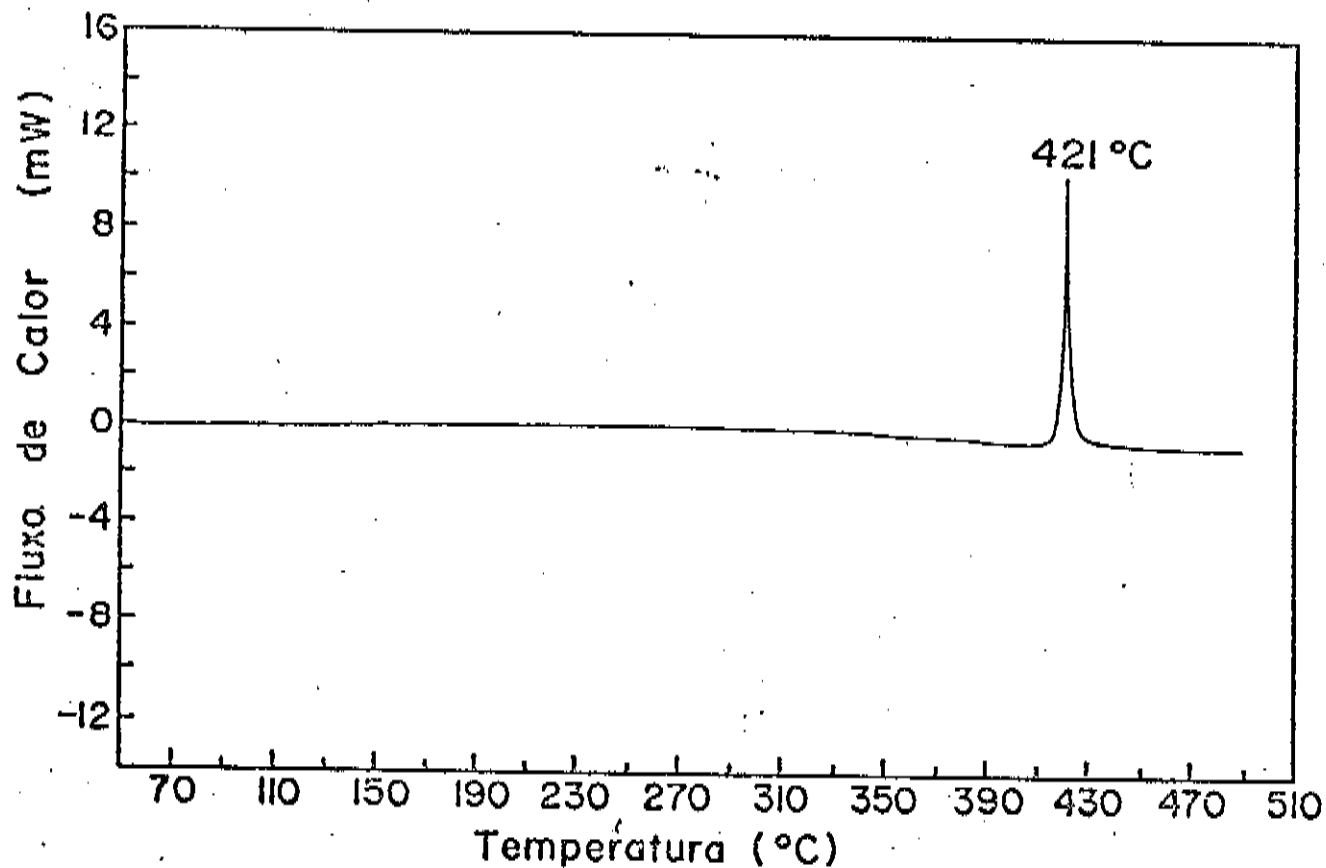


Figura 26. DSC para a amostra de 20 μm da 1^a série.

de experiência, isto é, variando a velocidade da roda e mantendo a pressão e os outros parâmetros constantes. Como já é esperado, com o aumento da espessura das fitas a posição do máximo se desloca para valores altos de B.

A intensidade do "after effect" da permeabilidade magnética $\frac{\Delta\mu}{\mu} H_c$ em função do inverso da espessura das fitas é mostrada na figura (27). Pode-se verificar que $\frac{\Delta\mu}{\mu} H_c$ cresce linearmente com $1/t$,^(28,29) independente dos parâmetros ajustáveis do "melt spinner". Os fenômenos de relaxação observados a baixas temperaturas são reversíveis e estão estritamente li-

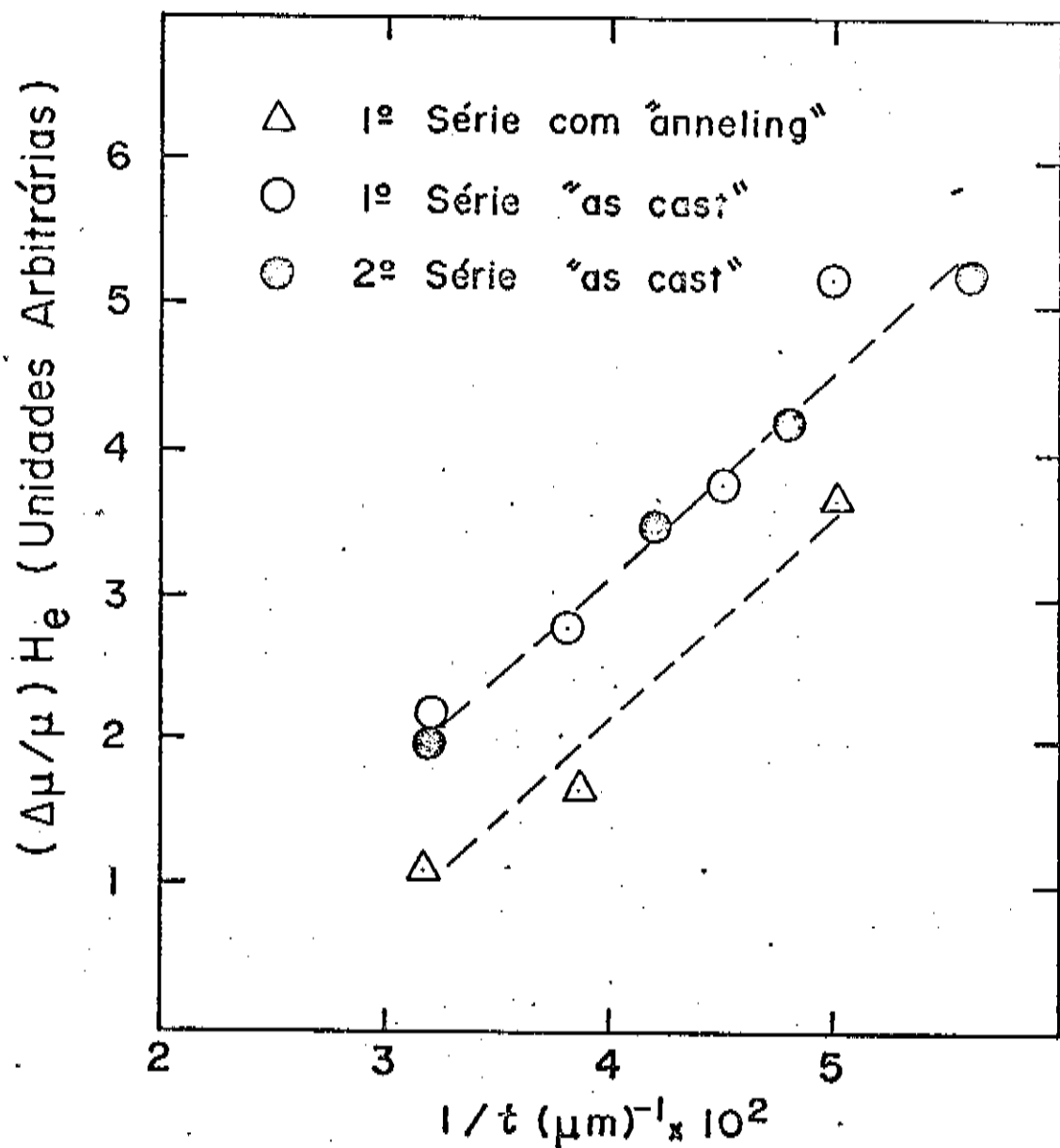
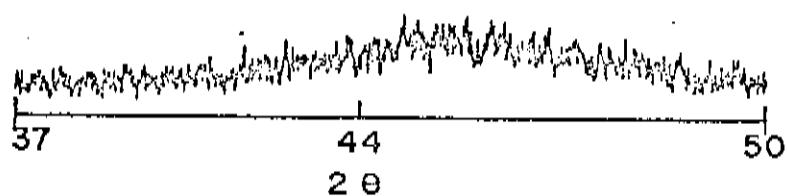


Figura 27. "After effect" em função do inverso da espessura à temperatura ambiente.

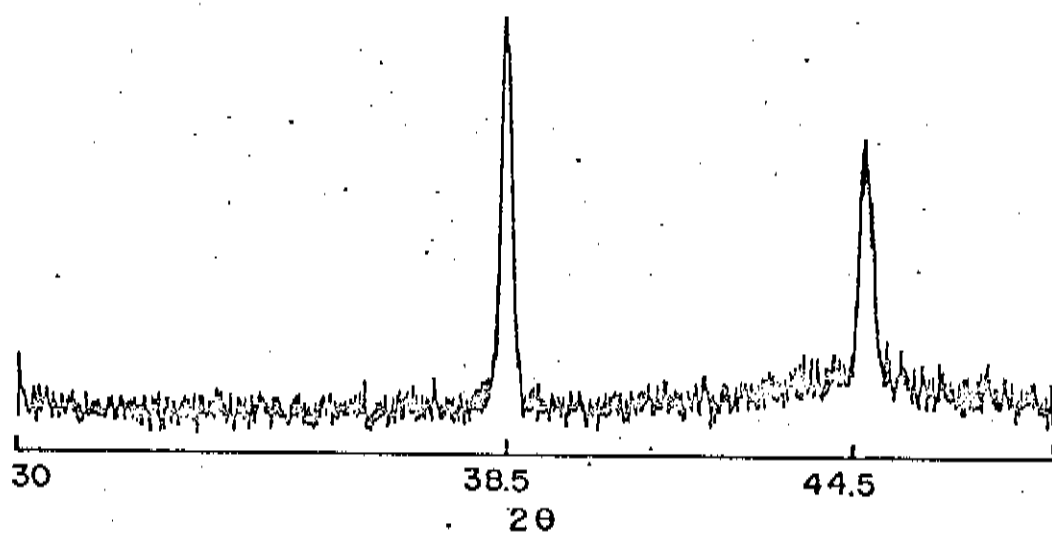
gados aos processos de ativação que dependem do grau de desordem estrutural proveniente das diferentes velocidades de resfriamento. Isto é consistente, pois o efeito do tratamento térmico (neste caso, subida linear de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de Curie) sobre o "after effect" é a diminuição da sua intensidade como mostrada na figura (27), devido à redução da mobilidade e do número total de defeitos $\langle N \rangle_T$, que participam no processo de ativação. A redução de $\langle N \rangle_T$ está associada com a redução de volumes livres⁽²⁹⁾, o que pode ser explicado em termos de reordenamento atômico na matriz amorfa.

O volume livre V_f é diretamente proporcional à velocidade de resfriamento⁽³⁰⁾, portanto $1/t$. Logo $\frac{\Delta\mu}{\mu} H_e$ é proporcional à V_f . Esta proporcionalidade foi provada experimentalmente, através das medidas conjuntas de resistividade e "after effect", na referência (29).

Os valores de "after effect" em função de $1/t$ para fitas com tratamento térmico foram incluídos na figura 27. Note-se que só foram obtidos com algumas fitas da 1ª série, pois as restantes tornaram-se cristalinas após o primeiro ciclo de medidas. Isto foi comprovado através das medidas de raio X mostradas nas figuras 28 e 29, com aparecimento de picos bem definidos nos seus espectros de difratometria. A cristalização dessas fitas se deve ao fato que não foram tomados os mesmos cuidados após o ciclo de medidas $\frac{\Delta\mu}{\mu} \times T$, isto é, para algumas fitas após o desligamento do forno, o fluxo de gás de argônio foi mantido

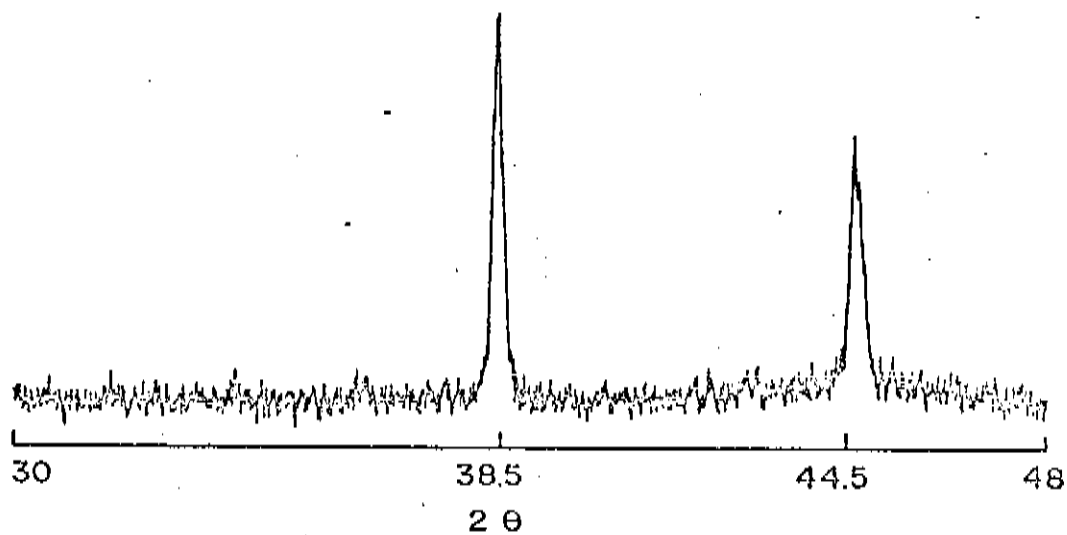


(a)

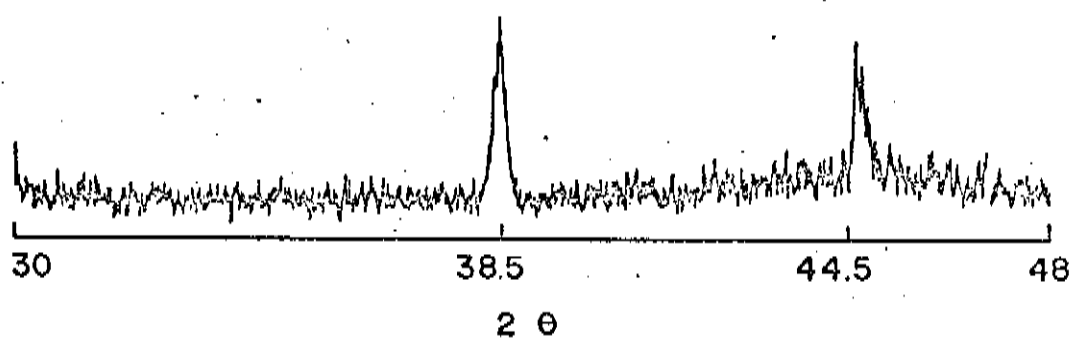


(b)

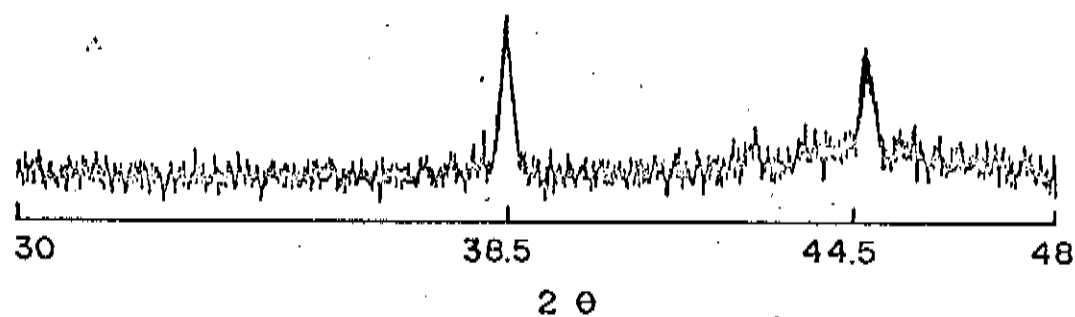
Figura 28. Espectros de raio X para as fitas a) $t = 26 \mu\text{m}$ e $t = 22 \mu\text{m}$, após o tratamento térmico.



(a)



(b)



(c)

Figura 29. Espectros de raio X para as fitas: a) $t = 18 \mu\text{m}$, b) $t = 21 \mu\text{m}$, c) $t = 24 \mu\text{m}$ da 2^a série após o tratamento térmico.

até o seu resfriamento e para outros não.

As figuras (24) e (25) mostram os espectros de "after effect" em função da temperatura no intervalo $T_{amb} < T < T_{Curie}$, para as amostras de 1^a e 2^a série, respectivamente. Ambas apresentam 3 regiões características:

a) A primeira região I: $T < 350$ K

Nesta região o processo de relaxação é reversível e o comportamento $(\frac{\Delta\mu}{\mu})H_e$ em função da temperatura é o mesmo para todas as amostras. A expressão para o "after effect" é dada pela equação (31):

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} H_e \propto \frac{\lambda_s^2 \langle \tau^2 \rangle}{1_s kT} \langle N \rangle_T$$

Nesse caso o processo é dominado principalmente pela distribuição do número total de defeitos $\langle N \rangle_T$ que participam no processo de ordenamento. Esta distribuição é dada pela equação (32).

b) A segunda região II é a região correspondente ao intervalo de $350 \text{ K} < T < 450 \text{ K}$. Nesta região, todas as curvas das figuras (24) e (25) apresentam um máximo em torno de 420 K. O aparecimento do máximo é devido à aniquilação de volumes livres por relaxamento estrutural, causada pelo aquecimento durante as medidas e que acontece para tempos menores que aqueles observados pelo o sistema de medida. Se as condições da experiência são as mesmas para todas as medidas, a localização do máximo está estritamente ligada ao valor efetivo da energia de ativação dos processos responsáveis para o efeito irrever-

sível de relaxação estrutural no estado amorfo.

c) A terceira região III corresponde ao intervalo entre $450 \text{ K} < T \leq T_{\text{Curie}}$. A partir da temperatura $T \sim 450 \text{ K}$, nota-se um aumento na intensidade $(\frac{\Delta\mu}{\mu} H_e)$ até a temperatura de Curie onde o material passa a ser paramagnético. Este aumento da permeabilidade pode estar relacionado com o rearranjo dos átomos de metaloides que ocupam sítios intersticiais de átomos de Fe e Ni, ou então com o estabelecimento de uma desordem das configurações preferenciais de par para altas temperaturas. A não inclusão de P ou de Ni e P nas ligas faz desaparecer este segundo pico como mostram a figura 30(a) e 30(b). A fita de $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ foi produzida em nosso laboratório.

Comparando-se os resultados da figura (24) com os da figura (25), verifica-se que existem algumas diferenças entre as regiões II e III.

Na região I, onde o processo reversível é dominado pela relaxação, como já esperado pelas análises feitas anteriormente, obteve-se um comportamento semelhante para as duas séries, isto é, $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ é proporcional à $1/t$, tendo os mesmos coeficientes angulares. Entretanto, para região de altas temperaturas (II e III), onde já existe o relaxamento irreversível, as duas séries de medidas apresentam resultados diferentes (ver tabelas 3 e 4) que são os seguintes:

a) A intensidade máxima do "after effect" $(\frac{\Delta\mu}{\mu} \times H_e)_{\text{max}}$ em função de $1/t$ (ver figura 31)). O coeficiente angular da representação as intensidades são maiores para as medidas obtidas com fitas da 2ª série.

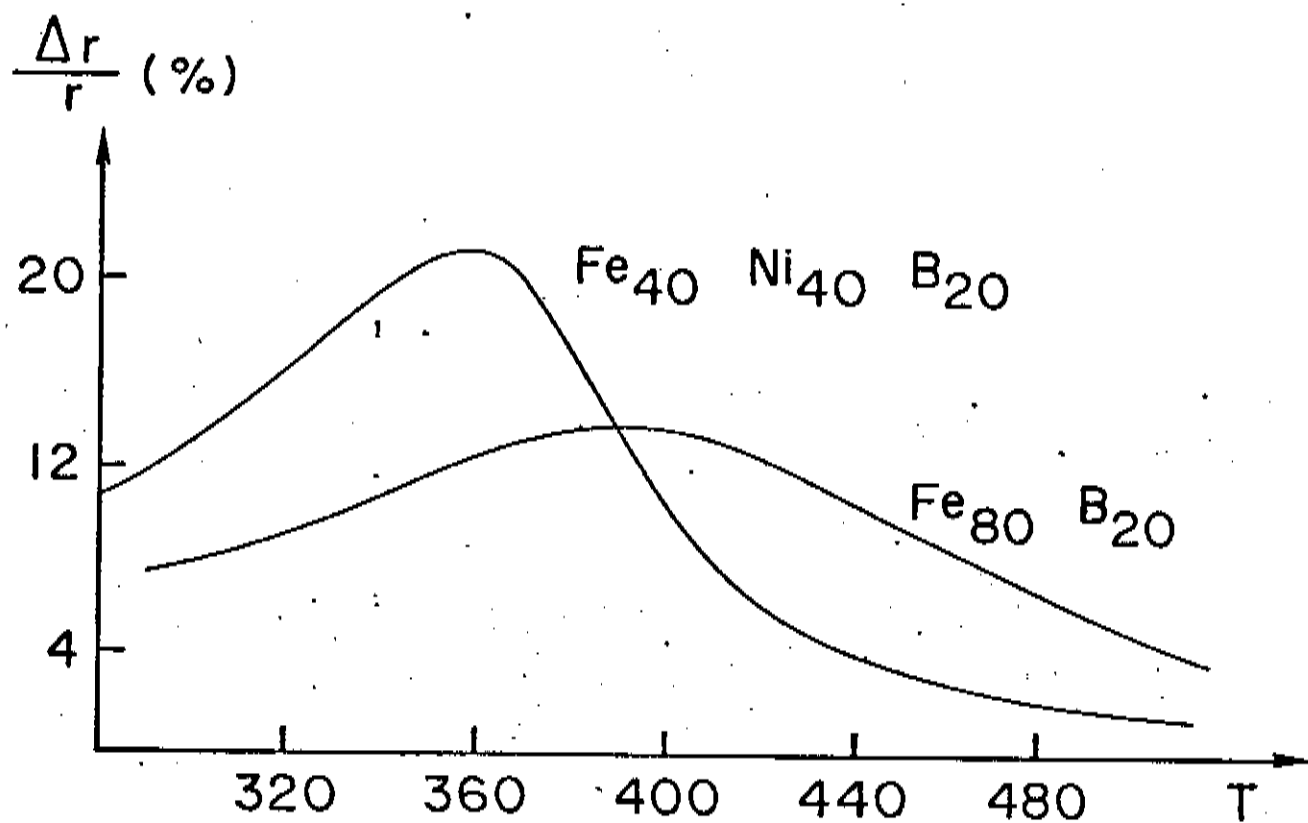


Figura 30a. $\frac{\Delta r}{r}$ ($r = \frac{1}{X}$) em função da temperatura em $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ e $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ para $t_1 = 1$ s e $t_2 = 180$ s. (Referência 31, modificada).

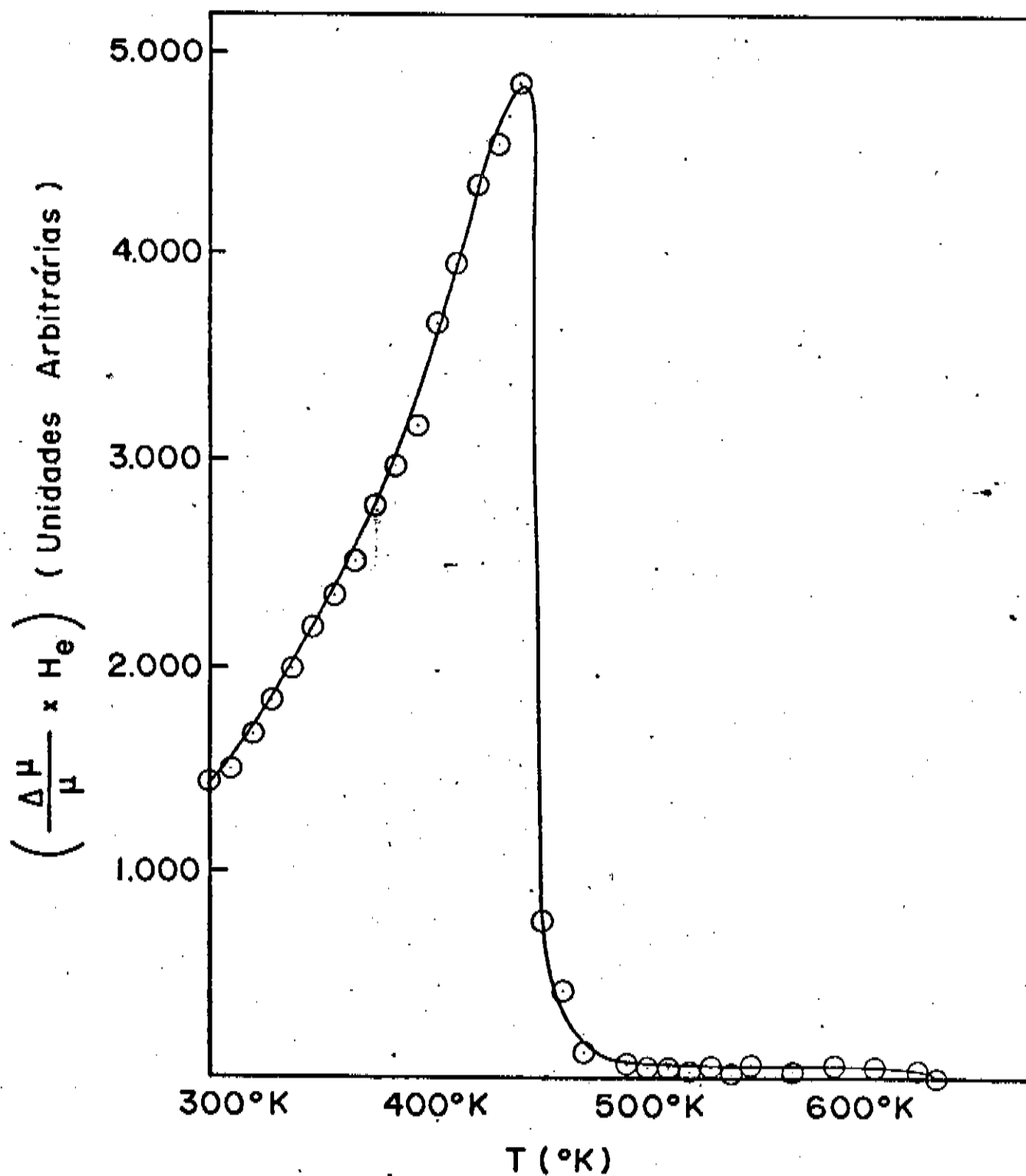


Figura 30b. "After-effect" da permeabilidade magnética em função da temperatura para a fita de $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$.

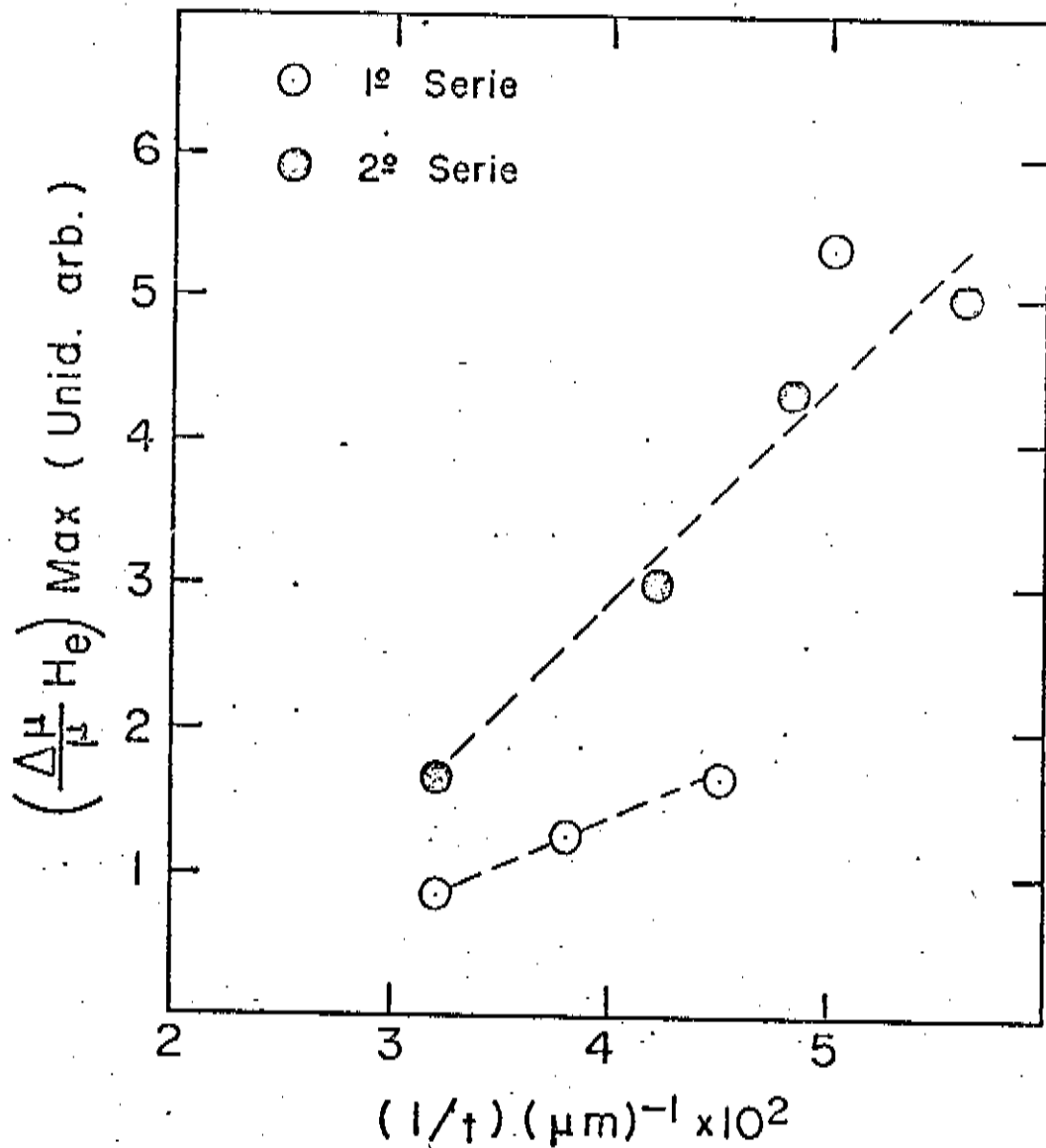


Figura 31. O "after effect" $((\Delta\mu/\mu)H_e)_{max}$ (intensidades máximas das curvas 24 e 25) em função do inverso da espessura das fitas.

Espessura (μm)	T_M (K)	T_C (K)	T_x (K)
20,0 $\pm$ 0,5	437 $\pm$ 3	509 $\pm$ 2	694 $\pm$ 1
22,0 $\pm$ 0,5	427 $\pm$ 3	492 $\pm$ 2	698 $\pm$ 1
26,0 $\pm$ 0,5	432 $\pm$ 3	502 $\pm$ 2	696 $\pm$ 1
31,0 $\pm$ 0,5	425 $\pm$ 5	492 $\pm$ 2	698 $\pm$ 1

Tabela 3. Temperaturas relevantes em fitas amorfas produzidas com ΔP diferentes (1^a série).

Espessura (μm)	T_M (K)	T_C (K)	T_x (K)
18,0 $\pm$ 0,5	427 $\pm$ 3	498 $\pm$ 2	695 $\pm$ 1
21,0 $\pm$ 0,5	435 $\pm$ 3	501 $\pm$ 2	694 $\pm$ 1
24,0 $\pm$ 0,5	435 $\pm$ 3	502 $\pm$ 2	694 $\pm$ 1
31,0 $\pm$ 0,5	435 $\pm$ 3	502 $\pm$ 2	694 $\pm$ 1

Tabela 4. Idem para fitas produzidas com V diferentes (2^a série). As temperaturas de Curie T_C foram obtidas através das medidas de $\Delta u/u$ e as de cristalização T_x , através de DSC.

b) A temperatura T_M (que corresponde a posição do máximo da permeabilidade magnética) em função da espessura da fita. Na primeira série T_M varia arbitrariamente com a espessura t e na 2^a série, T_M cresce com o aumento da espessura (ver figura 32) e os seus valores são em geral maiores para a 2^a série.

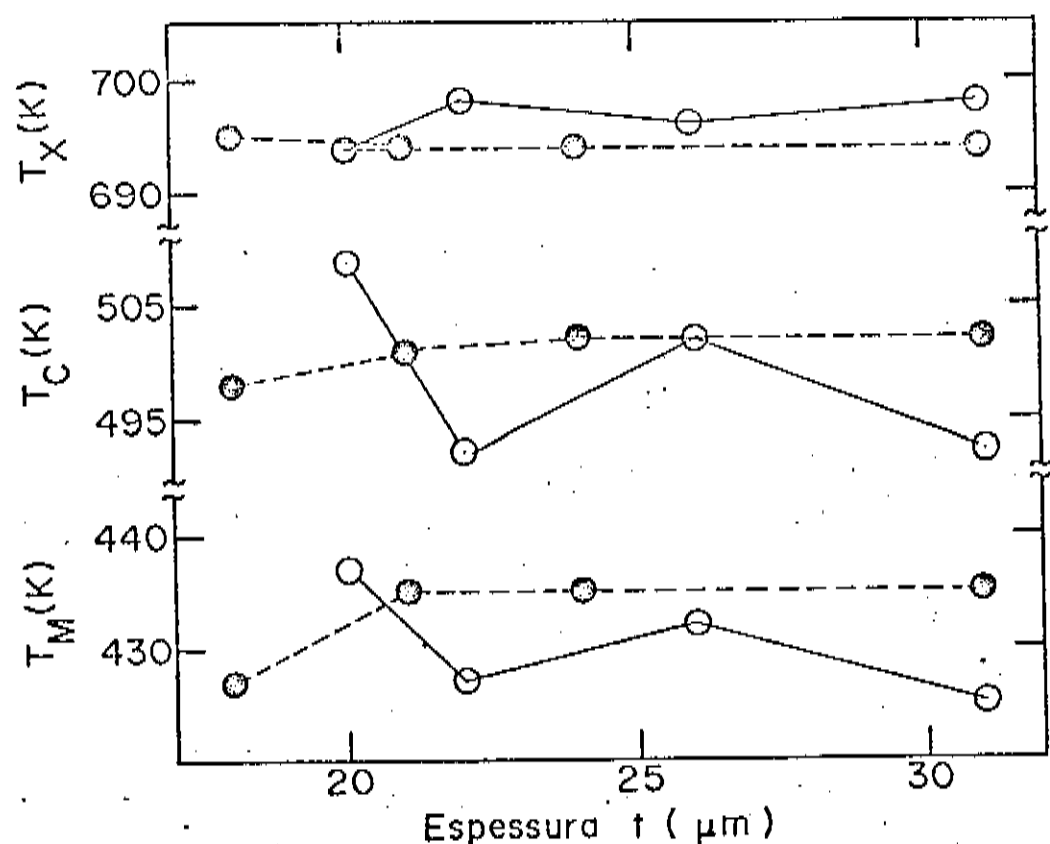


Figura 32. Variação de T_M , T_C , T_X com a espessura para fitas produzidas em condições diferentes (1ª série; 2ª série). As linhas contínuas e tracejadas apenas ligam os pontos.

c) As temperaturas de Curie T_C em função da espessura para as amostras produzidas com diferentes velocidades da roda, portanto da 2ª série, foi observado o mesmo comportamento obtido por T. Misoguchi e seus colaboradores (31), isto é T_C cresce com a espessura. Para a 1ª série a variação de T_C com t é arbitrária, o comportamento semelhante ao observado por S. Takayama e T. Oi (32) quando estudaram T_C em função da temperatura da liga fundida (ver figura 31).

Para averiguar se o comportamento de T_C em função da espessura é razoável, foram determinadas as temperaturas de cristalização T_X e os seus valores foram incluídos na figura 31. Foi verificado que a dependência entre T_C e T_X está de acordo com a referência (32).

Estes resultados indicam que as propriedades que dependem do processo de relaxação estrutural (irreversível) dependem não somente da razão de resfriamento e de como ela foi variada. Isto pode ser comprovado analisando os resultados obtidos com as duas fitas de mesma espessura, porém produzidas por processos diferentes. Temos como exemplo as fitas de espessura 31 μ m, uma da 1ª série e outra da 2ª série. A temperatura ambiente, onde o processo reversível é dominante, os valores de $\frac{\Delta\mu}{\mu} H_e$ são praticamente iguais para as duas fitas, ver figura (27), porém para altas temperaturas, onde começa a haver contribuição do processo irreversível, os valores de $\frac{\Delta\mu}{\mu} H_e$, T_M , T_C e T_X são diferentes. Verifica-se que a fita que apresenta maior valor de $(\frac{\Delta\mu}{\mu} H_e)_{\max}$, apresenta também maior valor de T_M e T_C e menor valor de T_X . A existência dessas diferenças entre essas duas fitas pode ser atribuída à existência de diferentes

valores de energia de ativação responsáveis pelo movimento dos defeitos estruturais para o estado amorfo mais estável em cada amostra aquecida, devido às diferentes condições de fabricação. A fita produzida com velocidade constante de roda (1ª série), apresenta energia de ativação média menor que a da fita produzida com pressão constante de ejeção (2ª série) pois $(T_M)_{1ª \text{ série}} < (T_M)_{2ª \text{ série}}$ e a estabilidade da 1ª série é maior que a da 2ª série pois sua temperatura de cristalização é maior, adotando esse critério.

Esta interpretação pode explicar os diferentes comportamentos existentes entre as duas séries de fitas, isto é, as dependências entre as espessuras das fitas e T_M , T_C e T_X e as dependências entre T_M , T_C e T_X entre si.

Pela figura 32, podemos verificar que T_C cresce com a diminuição de T_X e isto está de acordo com o resultado obtido na referência (32). Esta figura mostra ainda que quando o valor de T_M cresce, o valor de T_C cresce e o de T_X decresce. Este comportamento é consistente pois quando a amostra é submetida a tratamento térmico, há um deslocamento de T_M para a região de altas temperaturas e a temperatura de Curie também aumenta, como mostra a figura 33. Esta figura mostra também a diminuição dos valores $(\frac{\Delta\mu}{\mu})H_e$ após o tratamento térmico. Destes resultados podemos concluir que os valores de T_M são realmente correlacionados com os valores de T_C e da energia de ativação. Isto é, quando aumentam T_M aumentam T_C e a energia de ativação independentemente da espessura.

Comparando-se as intensidades, por exemplo, das temperaturas de cristalização nas duas séries, verifica-se que as da 1ª série, com exceção da fita com 20 μm , apresentam valores maiores que as da 2ª série, portanto as fitas amorfas produzi-

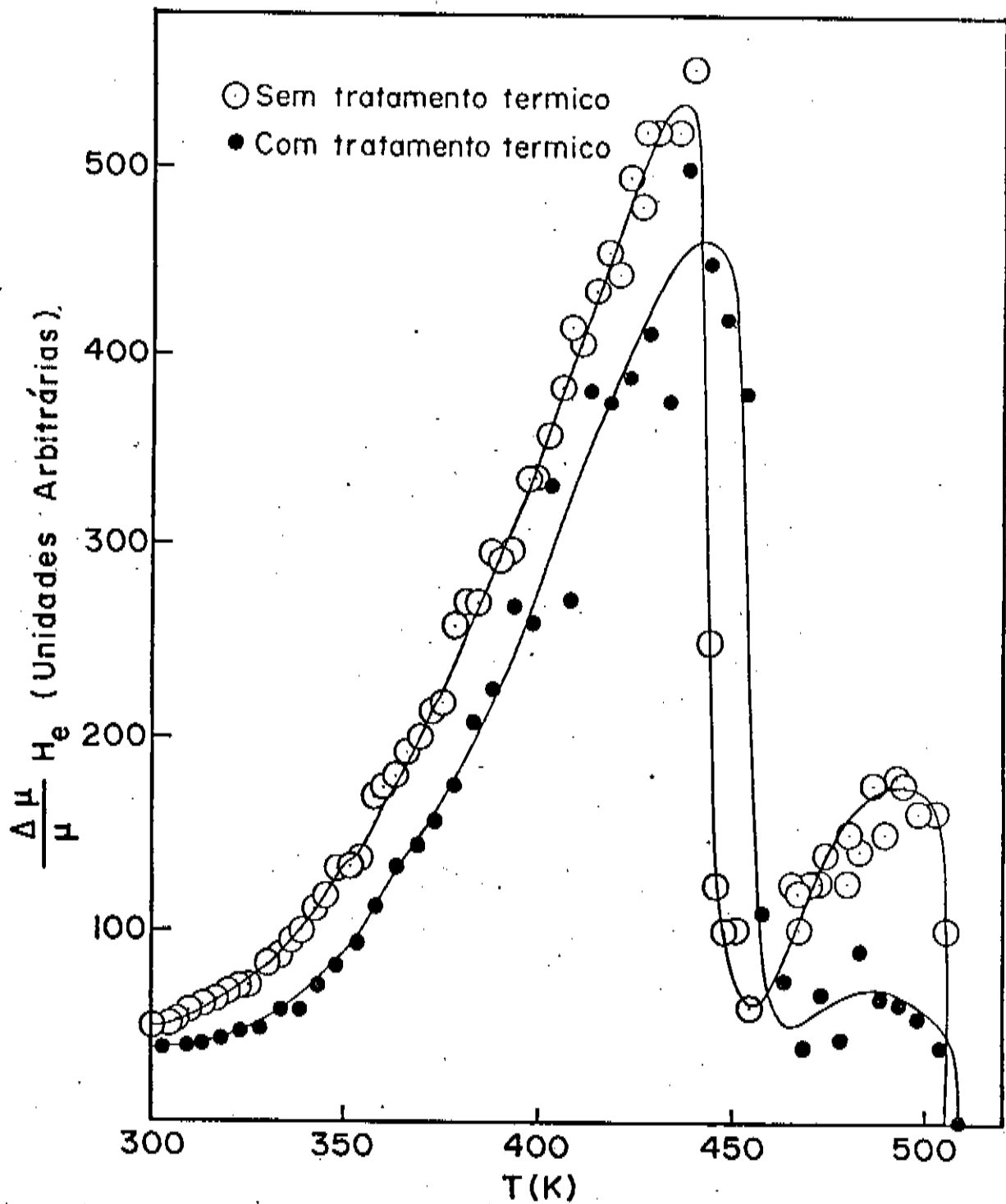


Figura 33. $\frac{\Delta\mu}{\mu} H_e$ em função da temperatura para amostra de 20 μm , (1ª série).

das com pressão de ejeção mais alta em geral são mais estáveis. O grau de estabilidade parece estar relacionado com o grau de oxidação. Como todas as fitas são produzidas em atmosfera normal, o grau de oxidação deve depender da pressão de ejeção, sendo menor para as fitas produzidas com alta pressão de ejeção.

IV. Conclusão

Inicialmente foi construída uma máquina para obtenção de fitas metálicas amorfas pela técnica de resfriamento rápido por ejeção de liga fundida sobre uma superfície resfriadora em movimento, para estudar a sua estabilidade.

A máquina opera em atmosfera normal e foi testada com várias ligas de composições do tipo metal-metalóide. As amostras são obtidas na forma de fitas contínuas com espessuras variando de 16 a 40 μm , larguras de 1 a 2 mm e comprimentos de alguns metros. Estas dimensões são controladas pelos principais parâmetros da máquina: velocidade angular da roda, pressão de ejeção e diâmetro do orifício de ejeção. Para a liga de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, foi verificado que a espessura da fita é diretamente proporcional à raiz quadrada da pressão de ejeção e inversamente proporcional à velocidade tangencial da roda, dentro das investigações consideradas.

Foram analisadas por difratometria as fitas para assegurar a sua amorficidade e foram consideradas amorfas aquelas que não apresentaram picos bem definidos no seu espectro de difração.

Para estudar a estabilidade das ligas ferromagnéticas amorfas de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, foram produzidas duas séries de fitas obtidas em condições diferentes e nelas foram efetuadas medidas de "after effect" da permeabilidade magnética entre a temperatura ambiente e de Curie. Para isso foi construído um forno resistivo que permita fazer as medidas neste intervalo de temperatura.

Os resultados mostram que o "after effect" nas li-

gas amorfas é sensível às mudanças das propriedades estruturais provocadas ou pelos sucessivos tratamentos térmicos, ou pelas diferentes velocidades de resfriamento. Foi verificado que, à temperatura ambiente, a relação entre as intensidades de $\Delta\mu/\mu$ obtidas com a fita de espessura 18 μm e de 31 μm é aproximadamente de 2,5. Foi verificado também que quando a amostra é submetida ao tratamento térmico apresenta uma redução na intensidade de $\Delta\mu/\mu$ de aproximadamente 20%.

Para todas as amostras estudadas, o comportamento da curva $\frac{\Delta\mu}{\mu} \times T$ são semelhantes. Na região de temperaturas $T < 350^{\circ}\text{C}$ onde o fenômeno de relaxação é reversível, o "after effect" da permeabilidade magnética é diretamente proporcional ao inverso da espessura e para as temperaturas maiores que 350°C há diferentes contribuições de processos irreversíveis que dependem não só da velocidade de resfriamento mas também da maneira como foi produzida a amostra e isto resulta nos diversos valores de T_M e T_C . Foi verificado que existe uma certa correspondência no comportamento de T_M e T_C , T_C e T_X , portanto T_M e T_X independente da espessura da fita metálica amorfa. Isto significa que analisando o posicionamento da máxima permeabilidade pode obter informação sobre a temperatura de Curie e de cristalização e consequentemente sobre a sua estabilidade.

1. P. Allia e F. Vinai, Colloque C8, Supplément au n° 8, Tome 41, C8-654, (1980).
2. P. Allia, P. Mazotti, G.P. Soardo, F. Vinai, J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 1361 (1980).
3. P. Allia e F. Vinai, Phys. Rev. B33, 1, 422 (1986).
4. H. Kronmüller, Phil. Mag. B, 48, 2, 127 (1983).
5. H.H. Liebermann e C.A. Grahm Jr., IEEE Trans. Magn. MAG-12, 6, 921 (1976).
6. S. Takayama e T. Oi, J. Appl. Phys. 50, 7, 4962 (1979).
7. G.S. Cargill III, J. Appl. Phys. 41, 2248 (1970).
8. D.E. Polk, Act Met. 20, 485 (1972).
9. D. Turnbull, J. de Physique 35, C 4-1 (1974).
10. S.R. Nagel e J. Tauc, Phys. Rev. Lett. 35, 380 (1975).
11. M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, 250-McGraw Hill Book Company, Second Edition.
12. H.A. Davies, Revue de Chimie Minerale, 16, 349 (1979).
13. A.I. Gubanov - Quantum Electronic Theory of Amorphous Conductors, 71 - Consultants Bureau Enterprises Inc. 1st. Edition (1965).
14. T. Egami - Rep. Prog. Phys. 47, 1601 (1984).
15. T.R. Anthony and H.E. Dine, J. Appl. Phys. 50, 1, 245 (1979).
16. P.H. Shingu e R. Ozaki, Metall. Trans. A, 6, 33 (1975).
17. J.D. Livingston, Phys. Stat. Solid a, 56, 637, 6 (1979).
18. L. Neel, J. de Physique et Radium, 12, 339 (1951).
19. L. Neel, J. de Physique et Radium 13, 251 (1952).
20. T.E. Gami, K. Maeda e V. Vitek, Phil. Mag. 41A, 883 (1980).

21. D. Srolovitz, T. Egami e V. Vitek, Phys. Rev. B24, 6936 (1981).
22. T. Egami e D. Srolovitz, J. Phys. F, Met Phys. 12, 2141 (1982).
23. P. Allia, G. Soardo, F. Vinai, J. Magn. Magn. Mat. 31-34, 1527 (1983).
24. P. Allia, R. Sato Turtelli, F. Vinai, J. Magn. Magn. Mat., 39, 279 (1983).
25. P. Allia e F. Vinai, Phys. Rev. B, 26, 6141 (1982).
26. T. Egami, IEEE Trans. Magn. Mag. 17, 6, 2600 (1981).
27. P. Allia e F. Vinai, IEEE Trans. Magn. MAG-17, 4, 1481 (1981).
28. P. Allia, F.E. Luborsky, R.S. Turtelli, G.P. Soardo e F. Vinai, IEEE Trans. Mag. 17, 6, 2615 (1981).
29. P. Allia, G. Riontino, R.S. Turtelli e F. Vinai, Sol. Stat. Com. 43, 11, 821 (1982).
30. M.G. Scott, Proc. Conf. Rapidly Quenched Metals 3, 198 (1978).
31. H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mat. 41, 366 (1974).
32. T. Misoguchi, S. Hatta, H. Kato, H. Arai, K. Maeda e N. Akutsu, IEEE Trans. Mag. MAG-16, 1147 (1980).
33. S. Takayama e T. Oi, J. Appl. Phys. 50, 1595 (1979).