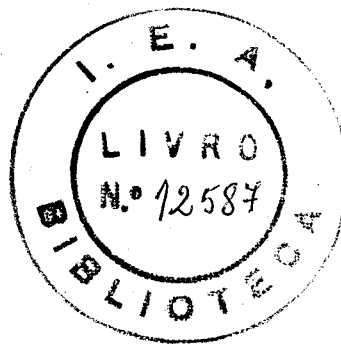


GEORGI LUCKI

Influência da irradiação com neutrons sobre as propriedades magnéticas da liga FeNi pura e com impurezas de Si e Mo.

orientador: Watanabe, S. (Shiguo)

A meus pais



A minha esposa
e filho

AGRADECIMENTOS

O Grupo "GRESIL" de estudo da Física do Estado Sólido, criado em consequência do Acôrd de Cooperação Técnica entre Brasil e França, tem por objetivo o estudo dos sólidos sob irradiação no reator do Instituto de Energia Atômica. Durante as suas atividades o Grupo sempre contou com o amparo material na forma de equipamentos e amostras, e principalmente orientação do Laboratório de Física dos Sólidos e Ressonância Magnética de Grenoble (França), ao cujo titular Professor Dr. D. Dautreppe exprimo o meu reconhecimento.

Quero igualmente consignar o meu reconhecimento ao Professor Dr. R.R. Pieroni, Diretor do Instituto de Energia Atômica, pelas facilidades oferecidas para a realização dos trabalhos.

Devo registrar o meu profundo agradecimento ao Professor Dr. Shigueo Watanabe pela efetiva contribuição que, durante as profícuas discussões, ajudou a tornar o presente trabalho mais claro e completo.

Não poderia deixar de agradecer aos Senhores Philippe Brosson e François Barruel pela colaboração de vital importância, prestada na fase inicial do projeto, e ao Engº André de Combarieu pelas construtivas sugestões durante a redação do trabalho.

Agradeço ao Engº Azor Camargo Penteado Filho e todos os componentes da DOMR pelo constante e desinteressado apôio prestado durante as minhas atividades no reator.

Pela dedicada assistência agradeço aos técnicos Roger Argoud, J.L. Ragazzoni, bem como às equipes técnicas da Oficina e da Gráfica.

R E S U M O

Foram medidos os seguintes parâmetros sobre a liga FeNi 50-50% at. pura e com impurezas de Si e Mo: curva de histerese, permeabilidade inicial e temperatura de Curie. No intervalo de temperatura, entre 259C e 6509C foram realizados recozimentos isócronos, sobre cada composição, de três modos diferentes:

- a) amostras temperadas (anisotrópicas)
- b) amostras temperadas e irradiadas
- c) amostras temperadas, irradiadas e recozidas com campo magnético saturante.

As experiências evidenciaram uma nítida diminuição em todos os parâmetros das ligas com impurezas. As amostras irradiadas com neutrons rápidos mostraram que as propriedades magnéticas são afetadas pelos defeitos criados durante a irradiação. Os efeitos da irradiação e de recozimentos isócronos com ou sem campo magnético são mais pronunciados em ligas desordenadas (anisotrópicas). Um tratamento térmico com campo magnético introduz uma anisotropia uniaxial que tende a aumentar a indução remanente, produzindo uma quadratização da curva de histerese; entretanto houve quadratizações tanto na indução remanente como no campo coercitivo mesmo durante os recozimentos sem campo magnético.

Foi detetado o Efeito Magnético Posterior e num modelo simples da difusão de defeitos é proposto. Foram apresentados diversos modelos para explicar as propriedades resultantes, sendo os mais viáveis aqueles baseados na ordem direcional propostas por Néel /7/ e Taniguchi /19/, considerados em conjunto com a hipótese de Heidenreich e Nesbitt /63/.

R E S U M É

On a mesuré sur l'alliage FeNi 50-50% at. soit pur soit contenant des impuretés de Si ou Mo les paramètres suivant: cycle d'hysteresis, permeabilité initiale et température de Curie. Dans l'intervalle de température entre 259C et 6509C on a effectué des recuits isochrones sur un échantillon de chaque composition et de trois manières différentes.

- a) Echantillons trempés (anisotropes)
- b) Echantillons trempés et irradiés
- c) Echantillons trempés, irradiés et recuits sous champ magnétique saturant.

Les mesures ont montré une nette diminution de tous les paramètres pour les alliages contenant des impuretés. Les échantillons irradiés avec des neutrons rapides ont montré que les propriétés magnétiques sont affectées par les défauts créés durant l'irradiation. Les effets de l'irradiation et des recuits isochrones avec ou sans champ magnétique sont plus prononcés dans les alliages désordonnés (anisotropes). Un traitement thermique avec champ magnétique introduit une anisotropie uniaxiale qui tend à augmenter l'induction rémanente, produisant une quadratisation du cycle d'hystérésis; cependant il y a eu quadratisation aussi bien pour l'induction rémanente que pour le champ coercitif même durant les recuits sans champ magnétique.

Du trainage magnétique a été décelé et on propose un modèle simple de diffusion des défauts. On présente divers modèles pour expliquer les propriétés résultantes, les plus valables étant ceux basés sur l'ordre directionnel proposés par Néel /7/ et Taniguchi /19/, et considérés au même temps que l'hypothèse de Heidenreich et Nesbitt /63/.

ABSTRACT

Hysteresis loop, initial permeability and Curie Temperature measurements were conducted on several pure and polluted (with Si and Mo) FeNi 50-50% at. alloys. Isochronal annealings were performed between 250°C and 650°C, on each composition in three different ways:

- a) quenched (anisotropic) samples
- b) quenched and irradiated samples
- c) quenched irradiated samples annealed with saturating magnetic field.

The experiment showed a sharp decrease in all parameters of the polluted alloys. Fast neutron irradiation results indicated that the magnetic properties are affected by the defects created during irradiation. The

effect of thermal treatment, magnetic annealing and irradiation is greatest in anisotropic alloys. It is considered that magnetic annealing introduces a uniaxial anisotropy that tends to increase the remanence and hence the squareness of the hysteresis loop; but an increase in both remanence and coercitivity was measured even in absence of the magnetic field.

Magnetic after effect has been detected and a simple model for the diffusion of defects is presented. Many models have been proposed to explain the resultant properties, the most feasible being that based upon short-range ordering, proposed by Néel /7/ and Taniguchi /19/, together with the interesting hypothesis of Heidenreich and Nesbitt /63/.

Í N D I C E

Introdução	1
CAPÍTULO I - <u>FENÔMENOS MAGNÉTICOS NO ESTADO SÓLIDO</u>	
I.1 - Generalidades	3
I.2 - Interações no Estado Sólido	4
I.3 - Estrutura Cristalina	4
CAPÍTULO II - <u>FERROMAGNETISMO</u>	
II.1 - Conceito da Imantação Espontânea e Domínio Magnético ...	7
II.2 - Ciclo de Histerese - Processo de Imantação	9
II.3 - Temperatura de Curie - Variação da Imantação Espontânea. com a Temperatura	12
II.4 - Temperatura de Curie, ferro e Paramagnética	19
II.5 - Considerações Quânticas sobre Características Magnéticas	20
II.6 - Defeitos em Cristais Metálicos	24
CAPÍTULO III - <u>EFEITOS DA RADIAÇÃO SÔBRE MATERIAIS MAGNÉTICOS</u>	
III.1 - Influência dos Defeitos sobre Materiais Magnéticos	30
III.2 - Ordem-Direcional - Anisotropia Magnetocristalina	30
III.3 - Efeito Magnético Posterior (EMP)	31
III.4 - Ordem-desordem em Ligas Ferromagnéticas	34
III.5 - Interação entre Ordem FeNi, FeNi ₃ e Ordem Direcional Súperestrutura de Orientação)	37
CAPÍTULO IV - <u>DISPOSITIVOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</u>	
IV.1 - Descrição do Equipamento	42
IV.2 - Recozimento Isócrono - Medidas Magnéticas	48
CAPÍTULO V - <u>EXPERIÊNCIAS REALIZADAS</u>	
V.1 - A Solução Sólida FeNi	49
V.2 - Tratamentos Recebidos pelas Amostras	51
CAPÍTULO VI - <u>RESULTADOS DAS EXPERIÊNCIAS</u>	
VI.1 - FeNi 50-50%	56
VI.2 - FeNiMo 49-49-%	61
VI.3 - FeNiMo 48-48-4%	66

VI.4 - FeNiSi 49-49-2%	71
VI.5 - FeNiSi 48-48-4%	76
VI.6 - Valores Notáveis	81
VI.7 - Conclusão	82

CAPÍTULO VII - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

VII.1 - Finalidade das Experiências	83
VII.2 - Influência da Forma da Amostra	83
VII.3 - Quadratização da Curva de Histerese	85
VII.4 - Influência das Impurezas	92
VII.5 - Não Retorno de H_c , B_r e μ aos valores iniciais após Recozimento Acima da Temperatura de Curie	96
VII.6 - Temperatura de Curie	96
VII.7 - Permeabilidade Inicial - EMP	98
VII.8 - Energia de Ativação	102
VII.9 - Influência das Impurezas, Irradiação e Campo Magnético nos Valores da Integral de Troca e Imantação à Saturação	105
CONCLUSÃO	110
APÊNDICE I	112
APÊNDICE II	116
BIBLIOGRAFIA	119

I N T R O D U Ç Ã O

O trabalho que ora apresentamos, realizado paralelamente com trabalhos análogos feitos em Grenoble, tem por finalidade contribuir para o conhecimento das propriedades magnéticas da liga FeNi. Para tanto, foi realizado um estudo comparativo entre ligas FeNi puras e com impurezas de Si e Mo, com e sem irradiação neutrônica. Evidentemente, este é um assunto por demais vasto para ser exaurido em um único trabalho, e é ao mesmo tempo do interesse do físico, do químico e do metalurgista.

As numerosas propriedades dos sólidos, principalmente as propriedades plásticas e eletromagnéticas, não podem ser explicadas supondo que um sólido é constituído de uma configuração perfeitamente regular de átomos. Os defeitos criados pelos tratamentos mecânicos, termo-magnéticos, pela irradiação e as impurezas, têm um papel preponderante na difusão e na mudança estrutural da rede cristalina.

Há duas maneiras de se empenhar numa pesquisa experimental:

- estudar simultaneamente vários metais e ligas com um só método ,
ou,
- estudar um determinado material por meio de todos os métodos à disposição.

Seguindo a orientação e as técnicas experimentais do Laboratório de Física do Estado Sólido do Centro de Estudos Nucleares de Grenoble, o nosso grupo (GRESIL) concentrou-se no estudo da liga FeNi pura e com impurezas, com todos os meios à nossa disposição, ou seja, resistividade curva de histerese, permeabilidade, tratamentos térmicos fora e dentro do caroço do reator do IEA, efetuando um trabalho paralelo ao lá realizado com métodos tais como, medida da energia de anisotropia, microsopia, efeito Mossbauer, etc., sobre a mesma liga com diversas composições e graus de pureza. O intercâmbio de informações, feito através de publicações e diversas comunicações pessoais, revelou ser de grande importância na interpretação dos nossos resultados.

Para êste estudo o físico possui um número de meios bastante limitados. Resultados significativos foram obtidos a partir de medidas de resistividade e microscopia eletrônica, O presente trabalho trata do estudo da difusão dos defeitos criados pela irradiação neutrônica, e das impurezas, através de medidas da permeabilidade e do efeito magnético posterior (EMP). Esta técnica há muito conhecida pelos especialistas em magnetismo, só há pouco tempo tem sido utilizada no estudo sistemático dos danos causados pela irradiação em materiais ferromagnéticos. A vantagem principal desta técnica é detetar defeitos anisótropos suscetíveis à reorientação. As medidas da permeabilidade são complementadas pelas medidas simultâneas da curva de histerese, e temperatura de Curie o que nos forneceu informações adicionais sôbre a anisotropia magnetocristalina (ordem direcional), a facilidade de reorientação, processo de criação e aniquilação de defeitos e a própria difusão.

Os três capítulos iniciais formam a introdução teórica fornecendo os conceitos, a nomenclatura necessários para a compreensão e interpretação dos resultados experimentais.

Dos capítulos IV e V, constam, uma descrição sumária da aparelhagem e das técnicas empregadas, bem como, as experiências realizadas.

Os resultados experimentais estão descritos no capítulo VI, acompanhados de gráficos experimentais e tabelas.

No capítulo VII, os resultados são discutidos, terminando com uma tentativa de interpretação através de cálculos e apresentação de modelo de criação e aniquilação de defeitos.

Concluimos o trabalho, dando uma indicação de como êste se integra num conjunto mais amplo de pesquisas e expondo em linhas gerais diversas sugestões de experiências futuras, algumas das quais em vias de realização.

INFLUÊNCIA DA IRRADIAÇÃO COM NEUTRON SÔBRE AS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DA LIGA FE-NI PURA E COM IMPUREZAS DE SI E MO

CAPÍTULO I

FENÔMENOS MAGNÉTICOS NOS SÓLIDOS

1.1 - Generalidades

O estudo e a explicação das propriedades magnéticas do estado sólido são recentes pois neste o conhecimento da estrutura cristalina tem um papel primordial e esta só foi evidenciada após os primeiros estudos de Von Laue em 1912. Um fato importante na físico-química dos sólidos é que um sólido é um meio triplamente periódico apresentando um arranjo regular de átomos a grandes distâncias (em relação às distâncias interatômicas.). Esta definição não é exata, a não ser em primeira aproximação, porque numa estrutura há defeitos, tais como: lacunas, deslocações, paredes antifases, etc. Esta estrita organização faz com que os átomos portadores dos momentos, os átomos magnetógenos tenham uma influência mútua. Weiss , (5) para dar uma interpretação à lei de Curie-Weiss, admitiu que os portadores de momentos não constituem partículas magneticamente independentes; há interações entre os portadores, interações que equivaleriam ao campo molecular preexistente que se superporia ao campo exterior aplicado. Estas interações podem atingir grandes intensidades provocando o aparecimento de novos fenômenos.

Agora podemos propor uma classificação sumária dos sólidos:

- 1) As partículas constitutivas têm momento nulo: o sólido é diamagnético.
- 2) Quando um certo número de partículas constitutivas possuem um momento não nulo, temos duas possibilidades:
 - a) - interações fracas ou nulas; não há ordem magnética entre os momentos. É o caso de paramagnetismo variável.

- b) - interações fortes: existe uma ordem magnética entre os momentos, o que conduzirá as particularidades da estrutura ao ferromagnetismo, ao antiferromagnetismo, ao ferrimagnetismo ou ao helimagnetismo. (3).

1.2 - Interações no Estado Sólido

Os fatores que determinam a estrutura eletrônica e cristalina são:

a) - Estrutura Eletrônica do Portador de Momento

As partículas magnetógenas possuem um ou vários elétrons não compensados, que existem em:

- um metal de transição (Fe, Ni, etc.)
- + um metal das terras raras (lantanídeos)
- um metal da família dos actinídeos-curídeos.

b) - Mecanismo de Ligação

1º) ligação não localizada:

- metálica. Este tipo de ligação existe em metais, soluções sólidas (ligas), fases intermetálicas, e nas fases semimetálicas. Nesta sequência há o aparecimento da ligação covalente com uma participação crescente.
- iônica. Este tipo de ligação existe, pelo menos parcialmente em um certo número de compostos, tais como, halogêneos (NiF_2), óxidos (MnO , Fe_2O_3) e carbonatos (FeCO_3).

2º) ligações localizadas

É o caso da estrutura covalente encontrada nos óxidos superiores dos metais de transição, tais como MnO_2 .

As ligações nos sólidos são portanto extremamente complexas pois neles encontramos participação simultânea dos três tipos de ligações acima mencionadas. Evidentemente isto é uma maneira de descrever a realidade física; é necessário chegar à concepção única da ligação, tendo em vista a densidade eletrônica dos diferentes átomos através do modelo das bandas (2).

1.3 - Estrutura Cristalina

É a estrutura cristalina que impõe o modo de interação bem como as intensidades. As interações podem ser de vários tipos:

- Diretas - quando são exercidas sem intermediários entre os portadores de momento magnético. Estas ocorrem principalmente no estado metálico, mas também nas fases intermetálicas e semi-metálicas.
- Indiretas - quando exercidas por intermédio de outro tipo de partículas. É o caso das interações por meio do oxigênio nos ferrites e do enxôfre em alguns sulfatos.

As interações acima podem ser exercidas a curtas e médias distâncias, e têm por origem o acoplamento eletrônico entre átomos vizinhos; suas intensidades dependem da distância interatômica. Esta dependência é particularmente nítida nos casos de interações diretas, conforme a curva de Bethe (1) da Fig. 1. A classificação dos diversos compostos originários dos metais de transição da série do ferro em ferro, antiferro e paramagnéticos põe em evidência o fato de que, quando os portadores se encontram a curta distância aparece o antiferromagnetismo, a uma certa distância maior temos o ferromagnetismo, e quando os portadores se afastam aparece o paramagnetismo variável.

CAPÍTULO II

FERROMAGNETISMO

Os materiais ferromagnéticos possuem um certo número de propriedades características entre as quais podemos citar:

- 1) São fortemente atraídos em zonas de campo magnético.
- 2) Possuem uma suscetibilidade, permeabilidade e ciclo de histerese, os quais dependem do campo magnético aplicado e dos tratamentos térmico e mecânico.
- 3) Tem uma saturação absoluta que é a soma dos momentos magnéticos dos portadores.
- 4) Tornam-se paramagnéticos a uma determinada temperatura - Ponto de Curie. Pertencem a esta categoria elementos metálicos como o ferro,

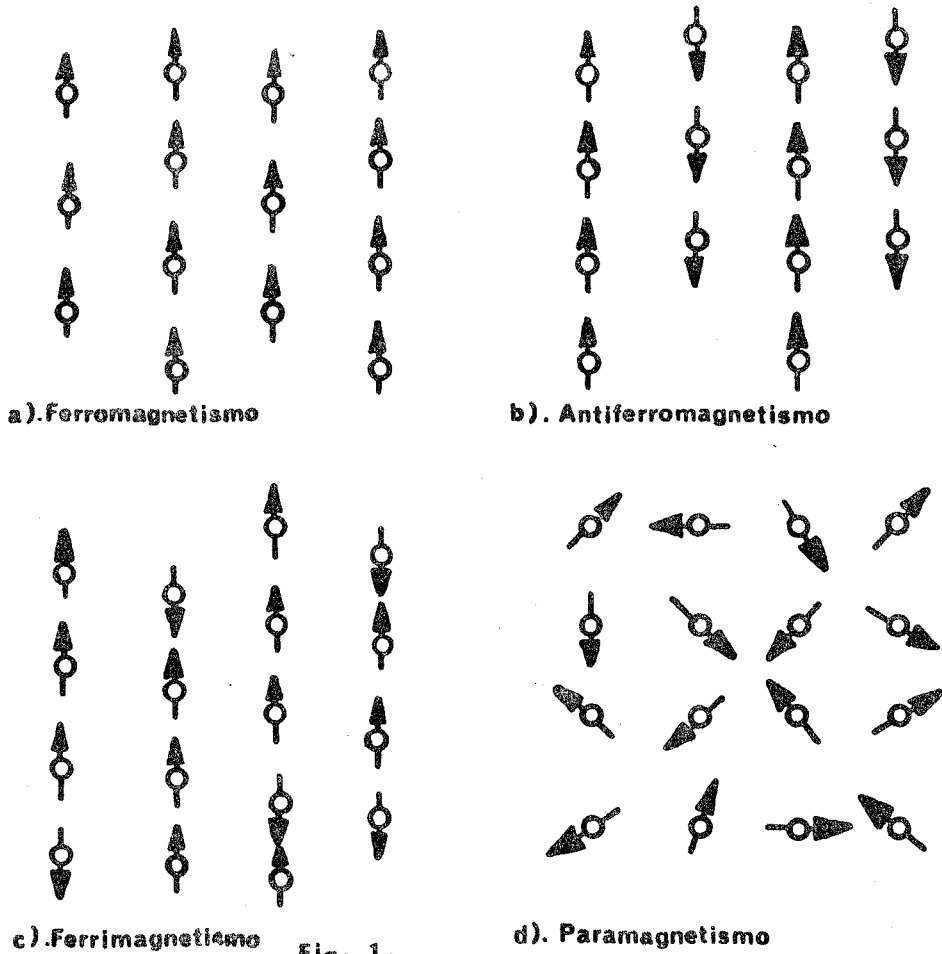
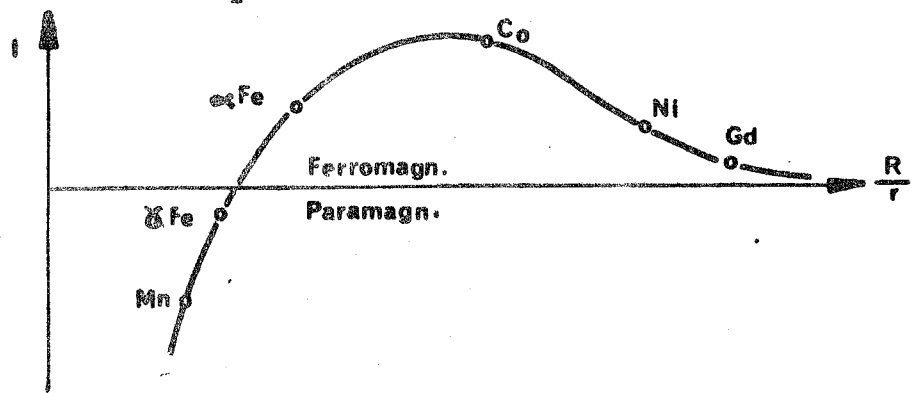


Fig. 1.



e) Curva de Bethe.

$$\frac{R}{r} = \frac{\text{dist. interatômica.}}{\text{diam. da camada não preenchida.}}$$

Fig. 2

o cobalto, o níquel e suas ligas; fases de ligações metálicas (soluções sólidas, fase intermetálica), e substâncias semi-metálicas tais como Fe_3C e Fe_4N .(2).

II.1 - IMANTAÇÃO ESPONTÂNEA E O DOMÍNIO MAGNÉTICO

A noção do domínio magnético foi criada por Weiss, /5/. Admite-se a hipótese de que um cristal ferromagnético é dividido em pequenas regiões chamadas domínios de Weiss, ou domínios magnéticos, dentro dos quais um campo interno tende a orientar (mesmo na ausência do campo externo) os momentos magnéticos de cada átomo. Destarte, cada domínio possuiria uma imantação espontânea. Esta hipótese foi desenvolvida, e hoje sabemos que o campo interno (da ordem de $10^7 Oe$) é a expressão das forças magnetocristalinas /7/, que serão abordadas mais adiante. As forças magnetocristalinas dependem da rede cristalina e da estrutura de um ferromagnético; em cada domínio elas se evidenciam pela existência da imantação espontânea. Conforme a simetria cristalina há uma ou mais direções privilegiadas para a imantação espontânea: estas são as direções de fácil imantação. Na ausência de campo magnético exterior, a uma certa temperatura, cada domínio está espontaneamente imantado à saturação, numa direção determinada, devido ao intenso campo magnético interno. Por outro lado, a agitação térmica tende a se opor a esta ordem magnética: a orientação dos momentos magnéticos só seria perfeita a 0°K quando cada domínio teria uma imantação igual à saturação absoluta. Macroscopicamente, sem campo exterior, a imantação total de um ferromagnético (não ordenado) é nula. Isto implica a compensação mútua da imantação espontânea dos diversos domínios, devido à distribuição aleatória dos momentos magnéticos vetoriais. Os domínios e estas compensações puderam ser melhor compreendidos depois de fotografados pela técnica de Bitter /2/ /8/.

A Fig. 3 mostra a organização dos domínios bem como as direções das imantações espontâneas, as quais podem ser determinadas pela aplicação de um campo magnético. A organização em "grandes" domínios com imantação paralela e de sentidos opostos, e em domínio de "fechamento" menores onde a imantação espontânea está 90° em relação aos domínios grandes, explica porque um material ferromagnético pode não apresentar macroscopicamente uma imantação espontânea. Quando um material ferromagnético não for de alta pureza, os limites entre os domínios apresentam descontinuidades irregulares; que são causadas por: átomos de substituição, lacunas e deslocamentos.

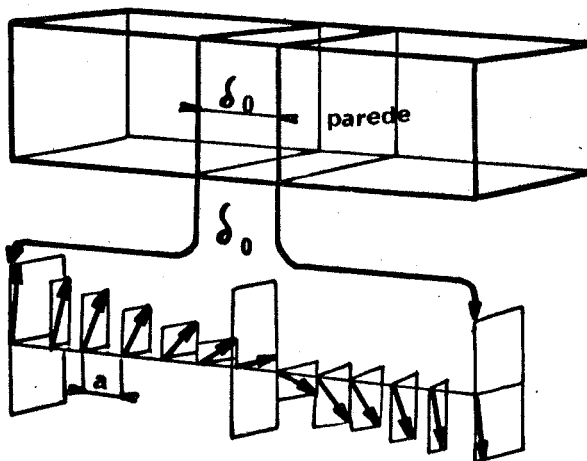
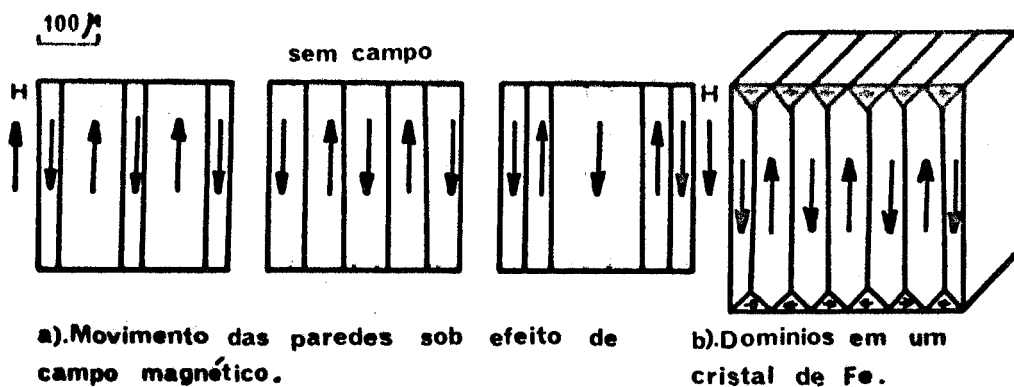


Fig.3. c). Rotação da magnetização numa parede de Bloch

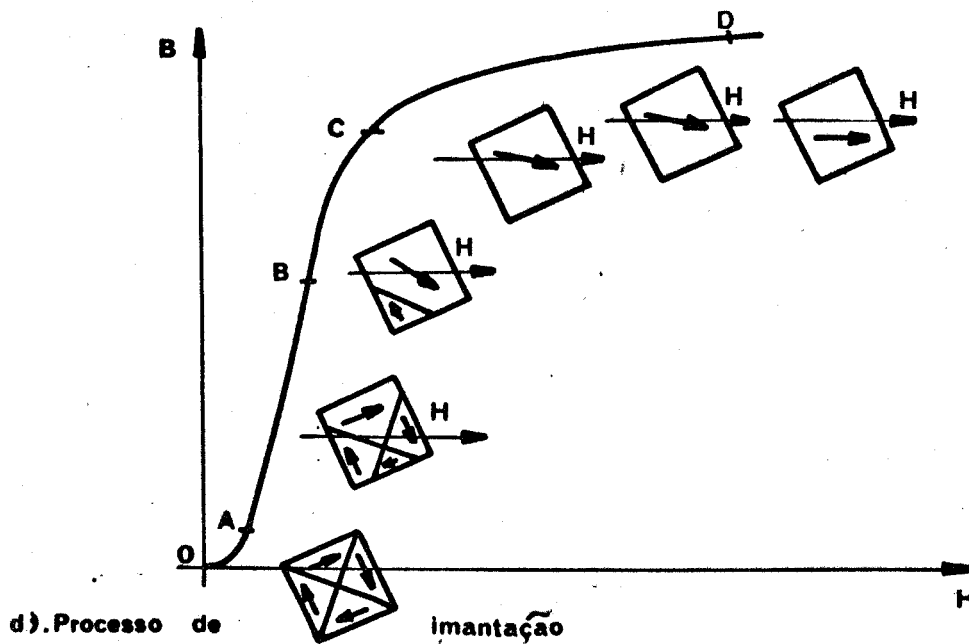


Fig. 4 .

No caso de um material policristalino de pureza média, que é o caso da nossa liga Fe-Ni dopada com Si e Mo, os domínios se fecham dentro de uma região denominada grão. Os limites intergranulares são na realidade um filme de defeitos, contendo impurezas e um grande número de deslocamentos que se opõem à passagem dos domínios de um grão a outro. Já nos materiais de alta pureza, em particular no Fe de fusão por zonas, os domínios podem atravessar os limites intergranulares desde que as direções, dos domínios nos grãos contíguos, sejam vizinhas.

Os traços paralelos observados pela técnica de Bitter são os limites dos domínios, denominados paredes de Bloch. Estas paredes separam domínios com orientações da imantação espontânea diferentes. No Fe, as direções espontâneas são paralelas aos eixos quaternários, o que significa que em um monocristal as direções da imantação espontânea formam ângulos de 90° e 180°, conforme pode ser visto na Fig. 3 b. No caso do Ni, as direções da imantação espontânea são perpendiculares ao plano $|111|$.

A parede de Bloch possui uma certa espessura da ordem de algumas centenas de camadas atômicas (de 500 a 2.000 Å) /9/. Estudos de energia magneto cristalina mostram que dentro da parede há uma variação contínua da direção da imantação espontânea; para Fe, no caso de uma parede a 90° a energia armazenada é da ordem de 0,8 erg/cm². A passagem de um domínio a outro da imantação espontânea, está esquematizado na Fig. 3 c. Ao passar de um domínio a outro, onde os sentidos da imantação espontânea são opostos, o vetor imantação gira em torno de uma perpendicular à parede de uma maneira progressiva e contínua.

II.2 - Ciclo de Histerese - Processo de Imantação

Considerando que um policristal é um agregado de um grande número de monocristais, analisaremos primeiramente o caso da imantação de um cristal único a fim de compreendermos o mecanismo do ciclo de histerese. A seguir veremos o processo de imantação de um policristal, o que nos permitirá interpretar os ciclos de histerese observados durante os nossos experimentos com a liga Fe-Ni 50-50% pura e dopada.

a) Imantação de um monocristal. Em campos magnéticos fracos (algumas frações de oersted) a imantação é reversível e proporcional ao campo; nesta

região também denominada zona de Rayleigh, vale:

$$\frac{dB}{dH} = \mu \quad (1)$$

onde: μ é a permeabilidade inicial. A imantação de um ferromagnético, nesta região, corresponde ao deslocamento reversível das paredes de Bloch, salvo uma eventual retenção das paredes pelas impurezas. Este fenômeno pode ser observado por meio das figuras de Bitter ao microscópio: pequenos deslocamentos das paredes acompanhando as variações de um campo magnético fraco.

Acima do ponto A (Fig. 4), que limita a zona de Rayleigh, a curva AC não é mais reversível. Na parte AC da curva ocorrem variações bruscas da imantação que passa de uma posição privilegiada a uma outra posição na qual forma um ângulo menor com a direção do campo magnético aplicado. O fenômeno de Barkhausen, como é chamado, é essencialmente irreversível: a imantação espontânea dentro de um domínio não consegue retornar a sua direção inicial pela simples cessação do campo externo. Como consequência temos, uma vez cessado o campo externo, uma imantação global não nula: é a imantação remanente. Acima do ponto C, com o campo crescente, a imantação também cresce porém mais lentamente. Na região CD a curva é novamente reversível: o processo responsável desta evolução reversível é a rotação do vetor imantação espontânea. Em um campo infinito, a uma determinada temperatura, um material ferromagnético fica imantado à saturação, isto é, o vetor imantação fica paralelo ao campo magnético aplicado.

A imantação espontânea de um monocristal está ligada a uma particular direção cristalográfica; isto faz com que as curvas da primeira imantação sejam completamente diferentes conforme as direções relativas entre o campo aplicado e o vetor imantação espontânea, o que equivale a dizer, da direção cristalográfica. Portanto, segundo a orientação do monocristal, o mesmo pode ser imantado com maior ou menor dificuldade. Existe uma forte anisotropia magnética mesmo em monocristais de simetria cúbica. Uma anisotropia magneto-cristalina ou direção de fácil imantação, ou ordem magnética, pode ser induzida também em policristais submetendo-os a um tratamento térmico apropriado (recozimento seguido de têmpera) imersos em um campo magnético.

Quando aplicamos um campo magnético alternativo as características mag

néticas são descritas por uma curva (ciclo de histerese) onde podemos interpretar os fenômenos magnéticos utilizando as noções de deslocamento (e retôr no no campo oscilatório) das paredes de Bloch e da rotação do vetor imantação que assegura a saturação. A anisotropia magnetocristalina manifesta-se através dos valores de H_c (campo coercitivo) e B_r (indução remanente), os quais dependem da orientação do campo externo em relação aos eixos de fácil imantação, da pureza do metal ou liga, das dimensões dos domínios e dos tratamentos (térmicos, magnéticos e mecânicos) anteriores.

Nos agregados policristalinos, os fenômenos são análogos com uma diferença fundamental; os domínios têm tôdas as direções possíveis em relação ao campo aplicado. Anàlogamente ao monocristais, nos policristais os valores de H_c e B_r são extremamente sensíveis às impurezas e todos os tratamentos anteriores. Na realidade todos os fatores, tais como, impurezas, inclusões, soluções sólidas, deslocções, lacunas, estrutura cristalina, orientação dos domínios e tratamentos físicos influem em tôdas as características magnéticas e ficam gravadas neste tipo de materiais. Esta "memorização" dos tratamentos recebidos é uma particularidade importante dos ferromagnéticos.

Do expôsto acima e pela experiência sabemos que a desimantação de um material ferromagnético não é possível pela simples cessação do campo magnético exterior, a não ser que o material não tenha sido levado além da zona de Rayleigh. Existem dois métodos principais de desimantação:

- 19) - Consiste em fazer com que o material descreva ciclos de histerese de amplitudes decrescentes; é o método por nós utilizado e será descrito no capítulo IV.
- 20) - Consiste em levar a amostra acima da temperatura de Curie, isto é, desordená-la magneticamente, e temperá-la na ausência do campo magnético exterior. Este método exige o conhecimento prévio da temperatura de Curie.

Durante o ciclo de histerese um material dissipa uma certa energia que pode ser calculada:

- a) Lei de Steinmetz /1/, que exprime a energia W como sendo proporcional à indução magnética B e à viscosidade magnética η , a qual



resuma a influência de todos os fatores, acima citados, que modificam o ciclo de histerese.

$$W_h = \eta B^{1,6} \quad (2)$$

- b) Lei de Warburg /1/ que associa a perda de energia com a área da superfície limitada pela curva de histerese.

$$W_h = (1/4 \Pi) \oint HdB = \oint HdI \quad \text{erg/cm}^3 \text{ por ciclo} \quad (3)$$

onde B e H são dados em gauss e oersteds, respectivamente.

- c) O campo magnético alternativo provoca o aparecimento de correntes induzidas de Foucault, que circulam no material condutor, contribuindo para aumentar as perdas de energia durante o ciclo de histerese. Essa energia pode ser expressa por unidade de massa como: (2).

$$W_F = \frac{(\Pi 2a f B_{\max})^2}{6 \rho d} \quad (4)$$

onde: f - frequência

2a - espessura da amostra laminada

B_{\max} - indução máxima atingida (5)

d - densidade

ρ - resistividade

Perdas totais:

$$W = W_h + W_F \quad (5)$$

II.3 - Temperatura de Curie - Variação da Imantação Espontânea com a Temperatura.

A experiência nos mostra que tôdas as propriedades magnéticas variam com a temperatura; destas vão nos interessar principalmente, a permeabilidade, o campo coercitivo e a indução remanente. Estas últimas variam de maneira aproximadamente parabólica, decrescendo com a temperatura. (Figs. 28, 32, 37, 40 e

44). A uma certa temperatura dita de Curie - H_c e B_r se anulam. Isto significa o seguinte: a imantação espontânea dos domínios desapareceu. O efeito das forças magnetocristalinas é tanto mais sensível quanto menor a agitação térmica dos átomos. A agitação térmica se opõe à ordem magnética que tende a criar o campo molecular. Na temperatura de Curie a agitação térmica suplanta as forças de ordem magnética e temos então um conjunto de portadores magnético, praticamente independentes uns dos outros distribuídos aleatoriamente. O ciclo de histerese (que pode ser usado tanto para monocristais como para agregados policristalinos) marca esta evolução com razoável nitidez. Foi o método experimental utilizado no presente trabalho para medir a temperatura de Curie ferromagnética (Fig. 6 a). Esta é uma transformação de segunda ordem: isto é, as características físico-químicas obedecem uma lei que depende das derivadas primeiras /16/.

A temperatura de Curie é caracterizada por um certo número de anomalias que permitem a sua determinação:

- A temperatura de Curie pode ser determinada a partir da análise termomagnética da curva de histerese (desaparecimento de B_r e H_c).
- O calor específico sofre uma brusca diminuição na temperatura de Curie.
- Segundo alguns autores /2/, quando da passagem do ponto de Curie a difusão é acelerada o que modifica a reatividade química e catalítica.
- A temperatura de Curie é acompanhada de anomalia dilatométrica: há uma dilatação para o Fe e uma contração para o Ni.
- A evolução térmica da condutividade ou resistividade também pode ser usado na determinação desta temperatura crítica.

Analisemos o caso de um ferromagnético na vizinhança da temperatura de Curie. Em um ferromagnético o aparecimento da imantação espontânea é ligado principalmente à interação de troca (exchange) dos átomos, a qual é um efeito quântico que aparece em consequência de uma certa simetria da função de onda do sistema de partículas, relacionada com as suas permutações. A simetria de permutação das funções de onda e a interação de troca dependem do

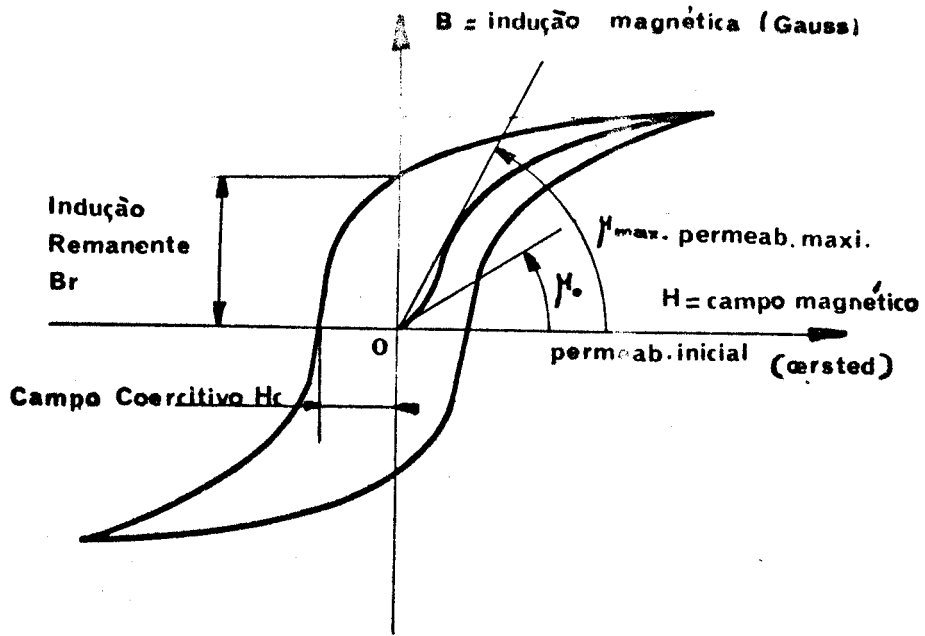
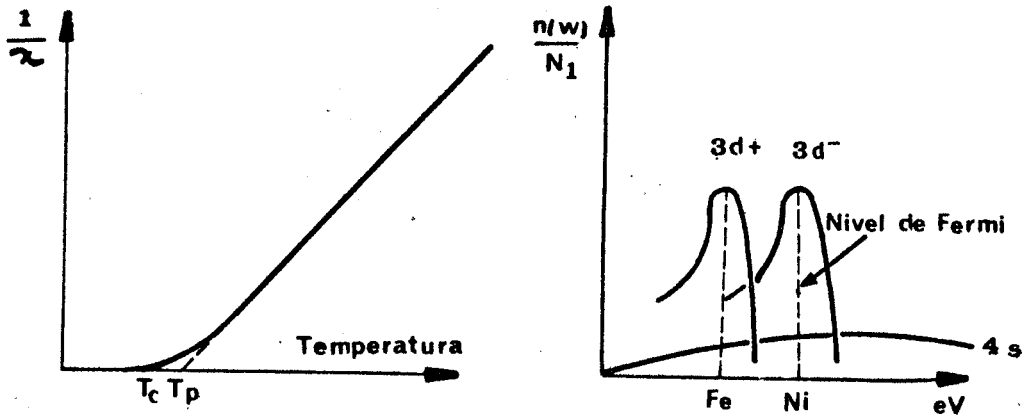


Fig. 5. Curva de histerese típica.



a) Variação térmica da suscetibilidade magnética acima do pto. de Curie.

b) Estrutura das bandas de Fe e do Ni.

Fig. 6.

spin total do sistema e não da sua direção/16/. Frenkel, Dorfman e Heisenberg, foram os primeiros (1928) a estudar as interações de troca nos ferromagnéticos. Na realidade, além das interações de troca existem as interações magnéticas diretas entre os átomos, contudo estas são da ordem de v^2/c^2 , onde v é velocidade dos átomos. As interações dos momentos magnéticos atômicos com o campo da rede cristalina também são efeitos desta ordem de grandeza. Todos estes efeitos (que contêm o fator $1/c^2$) são fracos comparados com as interações de troca. A ordem de grandeza da relação entre as interações fracas desprezadas e as interações de troca é dada pela equação seguinte:

$$U_{an}/nT_c = 10^{-5} \quad (6)$$

onde: U_{an} = energia de anisotropia magnética por unidade de volume.
 n = número de átomos por cm^3
 T_c = temperatura de Curie

Portanto, em primeira aproximação, podemos considerar a imantação como uma grandeza conservativa em relação à interação de troca. Isto dá um sentido mais profundo à teoria termodinâmica, onde a imantação I é considerada variável independente cujo valor verdadeiro (em função da temperatura e do campo) é fixado pelas condições do equilíbrio térmico. Seja ϕ_0 o potencial termodinâmico por unidade de volume, considerado como função da variável independente I , com $H = 0$. Consideremos apenas as interações de troca que são as mais efetivas. Neste caso ϕ_0 será função apenas do valor absoluto de I e não da sua direção. Podemos calcular as grandezas magnéticas e termodinâmicas/16/ a partir da equação:

$$\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial H} = - \frac{\vec{B}}{4\pi} = - \frac{\vec{H} + 4\pi \vec{I}}{4\pi} \quad (7)$$

integrando, $\int \partial \tilde{\phi} = - \frac{1}{4\pi} \int (\vec{H} + 4\pi \vec{I}) \partial \vec{H} = - \frac{H^2}{8\pi} - \vec{I}\vec{H} - \phi_0 \quad (I)$

$$\tilde{\phi} = \phi_0 \quad (I) - \vec{I}\vec{H} - \frac{H^2}{8\pi} \quad (8)$$

Levando em conta que, $I = \frac{B}{4\pi} - \frac{H}{4\pi}$

$$\frac{H}{4\pi} = \frac{B}{4\pi} - I + \frac{H^2}{4\pi} = \frac{BH}{4\pi} - IH \quad (10)$$

e sabendo-se que:

$$\begin{aligned} \phi &= \tilde{\phi} + \frac{HB}{4\pi} = \phi_0(I) - IH - \frac{H^2}{8\pi} + \frac{HB}{4\pi} = \phi_0(I) - \frac{H^2}{8\pi} + \frac{H^2}{4\pi} = \\ &= \phi_0(I) + \frac{H^2}{8\pi} \end{aligned} \quad (11)$$

mas

$$H^2 = (4\pi I + B)^2 \therefore \phi = \phi_0(I) + \frac{1}{8\pi} (B - 4\pi I)^2 \quad (12)$$

Na vizinhança do ponto de Curie, a imantação I é fraca. Logo, pela teoria das transições de segunda ordem /18/, podemos desenvolver ϕ_0 em série de potências de I ; como I é uma grandeza vetorial isotrópica, seu desenvolvimento só contém potências pares.

$$\phi = \phi_{00} + \frac{a}{2} I^2 + \frac{b}{4} I^4 - IH - \frac{H^2}{8\pi} \quad (13)$$

onde: ϕ_{00} , a e b , são funções apenas da temperatura e pressão.

Para $a > 0$ temos $T > T_c$ para $a < 0$ temos $T < T_c$ e no ponto de Curie $T = T_c$, $a = 0$. Esta é a disposição térmica de fases válida para todos os corpos ferromagnéticos. No entorno da temperatura de Curie a função $a(T)$ pode ser desenvolvida em série de potências da diferença $(T - T_c)$, logo podemos escrever,

$$a = C (T - T_c) \quad (14)$$

onde C é função da temperatura. O coeficiente b é positivo, na vizinhança da temperatura de Curie. Para $H = 0$ temos $I = 0$, o que corresponde ao mínimo do potencial termodinâmico acima do ponto de Curie onde $a > 0$, ou seja, não há imantação espontânea. Abaixo do ponto de Curie, o valor de I pode ser calculado a partir de:

$$\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial I} = [C (T - T_c) + bI^2] I = 0 \quad (15)$$

Para calcularmos o mínimo de ϕ , fazemos $C(T - T_c) + bI^2 = 0$ donde,

$$I = \sqrt{\frac{c}{b} (T_c - T)} \quad (16)$$

Em analogia com as transições de segunda ordem, a passagem do ponto de Curie, para $H=0$, é acompanhada de uma descontinuidade do calor específico (Fig. 7). Considerando só os dois primeiros termos, a entropia pode ser escrita da seguinte forma:

$$S = - \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial T} = S_{00} - \frac{I^2}{2} \frac{\partial a}{\partial T} = S_{00} - \frac{CI^2}{2} \quad (17)$$

Na fase ferromagnética, I é dada pela equação (16), ao passo que na fase paramagnética temos $I=0$ e $S=S_{00}$, de modo que podemos equacionar

$$S = S_{00} + \frac{C^2}{2b} (T-T_c) \quad (18)$$

O salto do calor específico, $C_p = T \frac{\partial S}{\partial T}$ pode ser representado por:

$$\Delta C_p = \frac{C^2 T_c}{2b} \quad (19)$$

Calculemos a imantação espontânea para $H \neq 0$. Neste caso a condição $\partial \tilde{\phi} / \partial I = 0$ nos dá a relação,

$$C (T - T_c) I + b I^3 = H \quad (20)$$

a partir da qual podemos determinar a suscetibilidade magnética pela expressão,

$$\chi = \left(\frac{\partial I}{\partial H} \right)_{H \rightarrow 0} \quad (21)$$

Das duas últimas expressões, obtemos:

$$\frac{\partial I}{\partial H} \left[C (T - T_c) + 3bI^2 \right] = 1 \quad (22)$$

Acima da temperatura de Curie $I = 0$ e $H = 0$, e temos assim a lei de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{1}{C(T-T_c)} \quad (23)$$

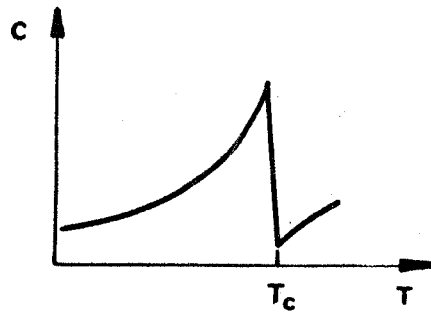


Fig. 7. Variação do calor específico com a temperatura

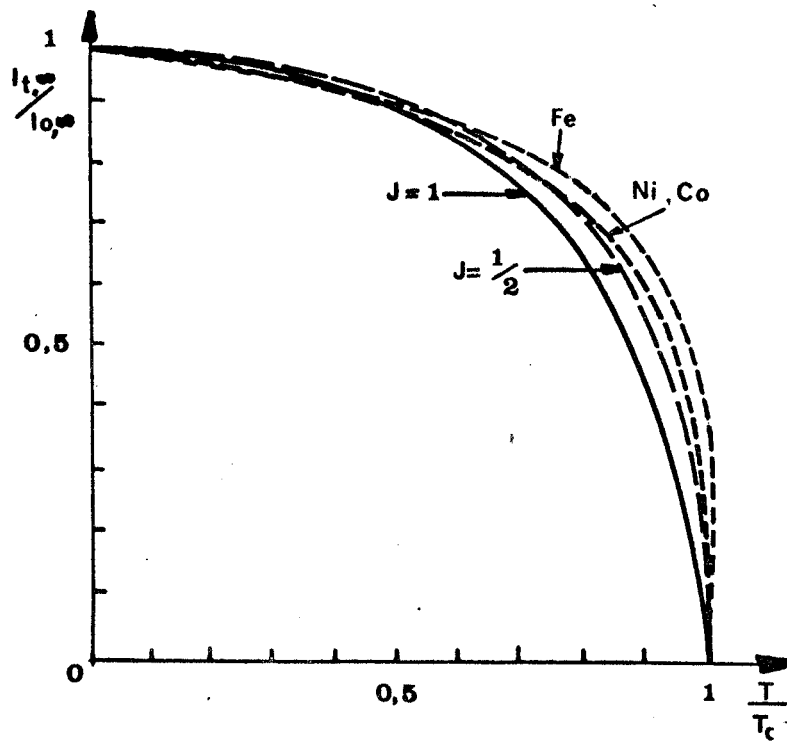


Fig. 8. Variação da imantação relativa com a temperatura.

Abaixo da temperatura de Curie, para $H = 0$, I é dada pela equação (16) sendo a suscetibilidade expressa por:

$$\chi = \frac{1}{2C(T-T_c)} \quad (24) \quad \text{e} \quad \chi = \frac{I}{H} \quad (25)$$

As equações (23) e (24) juntamente com a equação (9) e (25), permitem-nos calcular a permeabilidade na vizinhança da temperatura de Curie. Devemos notar que, do ponto de vista quantitativo, as equações (23) e (24) são válidas apenas para cristais cúbicos como Fe-Ni e na região onde $\chi \approx 1$. Portanto esta grandeza não é a suscetibilidade no sentido habitual da definição (eq. 25) por que mesmo com $H = 0$ temos $I \neq 0$. De fato, a suscetibilidade assume valores próximos da unidade somente na vizinhança da temperatura de Curie. Admite-se em geral que a imantação espontânea varia pouco com o campo e para uma dada temperatura ela pode ser considerada constante.

II.4 - Temperatura de Curie Ferro e Paramagnética

Conforme pode ser visto na Fig. 6a, a suscetibilidade magnética, acima da temperatura de Curie segue a lei de Curie-Weiss representada pela equação (23); a extrapolação da parte linear da função $1/\chi = f(T)$ fornece o ponto de Curie paramagnético T_p , que difere do ponto de Curie ferromagnético, definido como a temperatura em que desaparece a imantação espontânea. As duas temperaturas críticas T_c e T_p distam entre si de 10 a 20°C, sendo talvez esta a explicação da divergência encontrada entre os nossos resultados e os de Barruel /12/ e Hansen /20/ para Fe-Ni 50-50%, puro. Neste trabalho foi medida a temperatura de Curie ferromagnética.

É interessante analisarmos o comportamento dos componentes principais da nossa liga, na vizinhança da temperatura de Curie. Para o Fe, cuja $T_c = 770^\circ\text{C}$ (1), dispomos de uma amplitude de estudo, acima de θ , relativamente pequena pois este elemento sofre uma transformação alotrópica a 906°C . Os momentos magnéticos à saturação são: $3,18 m_B$ no estado paramagnético e $2,20 m_B$ no estado ferromagnético. O Ni permite um perfeito estudo acima da sua temperatura de Curie que é $T_c = 358^\circ\text{C}$ (1): sua constante de Curie $2C$ corresponde a um momento magnético de saturação de $1,60 m_B$ por átomo no estado paramagnético ($T > T_c$) e $0,60 m_B$ no estado ferromagnético ($T < T_c$). Este fato ainda espera a sua interpretação /47/.

II.5 - Considerações Quânticas sobre as Características Ferromagnéticas

/1/ /3/ /19/ /21/ /22/ /23/

A teoria de Weiss, na qual é introduzido o conceito do campo molecular ou campo interno, é uma extensão da teoria clássica do paramagnetismo de Langevin. Supõe-se um conjunto de ímãs elementares (átomos) com momento magnético m_A , imersos no campo magnético H . O campo tenderá a ordenar (alinhar) os momentos na sua direção, contra o que se oporá a agitação térmica. Desprezando-se as interações atômicas, a energia devida ao campo H , pode ser escrita,

$$W = -m_A H \cos \theta \quad (26)$$

para cada dipolo formando um ângulo θ com H . Contudo o conjunto é sujeito à agitação térmica, sendo necessário aplicar métodos estatísticos. A estatística de Boltzmann nos diz que a uma temperatura T , o número de dipolos orientados no ângulo sólido $d\omega$ em torno da direção θ , é proporcional a:

$$e^{-W/kT} d\omega = e^{(m_A H \cos \theta)/kT} d\omega \quad (27)$$

O valor médio do momento \bar{m}_A dividido pelo momento total à saturação (quando todos os ímãs elementares estão paralelos a H) dá:

$$\frac{\bar{m}_A}{m_A} = \coth \left(h \frac{m_A H}{kT} \right) = \frac{kT}{m_A H} \quad (28)$$

O que pode ser escrito como:

$$\frac{I}{I_{0,\infty}} = \text{idem (28)} \quad (29)$$

onde: $I_{0,\infty}$ - imantação à saturação absoluta ($T = 0^\circ K$, $H = \infty$)

A equação (29) foi deduzida tendo-se em vista duas hipóteses:

- 1) Em um determinado instante os ímãs elementares podem ter qualquer orientação em relação ao campo H .
- 2) Os átomos estão suficientemente separados de modo que podemos desprezar as forças mútuas entre eles.

Por considerações quânticas podemos ver que existe um número limitado de orientações possíveis, e no caso mais simples apenas duas; uma paralela e outra antiparalela ao campo. Neste caso a equação (29) fica:

$$\frac{I}{I_{0,\infty}} = \operatorname{tgh} \frac{m_A H}{kT} \quad (30)$$

Sabemos, outrossim, que os átomos exercem influência sobre os seus vizinhos, contrariamente à hipótese simplificadora de Langevin. Esta influência se traduz como campo molecular interno. Portanto H pode ser escrito como:

$$H = H_{\text{ext}} + NI \quad (31)$$

onde: H_{ext} = campo externo aplicado

N = coeficiente do campo molecular

Em geral H_{ext} é muito menor que NI . Podemos, portanto, considerar $H_{\text{ext}} = 0$ nos cálculos posteriores. A equação (30) fica:

$$I/I_{0,\infty} = \operatorname{tgh} m_A (H_{\text{ext}} + NI)/kT \quad (30,a)$$

seja,

$$T_c = m_A NI_{0,\infty} / k = \frac{Sg m_B NI_{0,\infty}}{k} \quad (32)$$

Dividindo-se e multiplicando-se o argumento da tangente hiperbólica de (31) por (32) vem:

$$I/I_{0,\infty} = \operatorname{tgh} m_A N I k / m_A NI_{0,\infty} k (T/T_c) = \operatorname{tgh} \frac{I/I_{0,\infty}}{T/T_c} \quad (33)$$

A expressão acima se aplica em particular ao caso em que a amostra está tecnicamente saturada a uma dada temperatura T;

$$I_{T,\infty} / I_{0,\infty} = \operatorname{tgh} \frac{I_{T,\infty} / I_{0,\infty}}{T/T_c} \quad (34)$$

Enfim, a saturação relativa é uma função de (T/T_c) independente do ferromagnético; isto pode ser observado a partir das curvas experimentais do Fe, Ni e Co, conforme a Fig. 8. As duas últimas expressões nos mostram que na ausência do campo externo existe uma imantação espontânea desde que $T < T_c$: sendo T_c a temperatura de Curie.

A Teoria Quântica nos fornece uma unidade natural do momento magnético, que é o momento magnético de um elétron, denominado Magneton de Bohr,

$$m_B = 9,27 \times 10^{-21} \text{ erg/gauss}$$

O momento magnético de um átomo é a resultante do spin eletrônico e do movimento orbital de suas componentes; a sua definição é

$$m_A = Sg m_B$$

onde: S - número quântico que assume valores semi-inteiros.

g - fator de Landé

Quando o momento é devido apenas a spin de elétrons, temos $g = 2$, quando é devido ao movimento orbital (com os spins se compensando) $g = 1$. Em ferromagnéticos quase todo o momento é devido ao spin de modo que podemos adotar $g = 2$. Por exemplo, para Fe $g = 1,94$, Ni $g=1,93$ e FeNi $g=1,91$. Sabemos, por outro lado, que o número de orientações do momento magnético em relação ao campo magnético é $2J + 1$; levando isto em consideração a equação clássica de Langevin pode ser escrita na forma quântica (função de Brillouin);

$$\frac{I_{T,\infty}}{I_{O,\infty}} = \frac{2J + 1}{2J} \coth \frac{(2J + 1)a}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{a}{2J} \quad (35)$$

onde:

$$a = \frac{Jg m_B (H + NI)}{kT}$$

Pela equação (32) vemos que N pode ser calculado, se todas as outras grandezas forem conhecidas (T_c é determinado experimentalmente). Fazendo cálculos para vários valores de J, verifica-se que a expressão (34) é muito bem repre-

sentada para $J = 1/2$, (Fig. 8) $g = 2$ e $m_A = m_B$ reduzindo-se a expressão (32) a,

$$T_c = \frac{m_B N I_{O, \infty}}{k} \quad (36)$$

a partir da qual pode-se obter os seguintes valores de N para,

$$\text{Fe} - N = 8.950$$

$$\text{Ni} - N = 18.500$$

$$\text{FeNi} - (50-50\%) N = 8.460$$

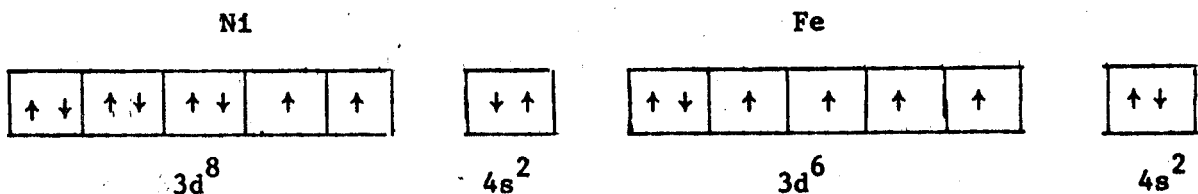
Estes valores de N justificam o fato de termos desprezado H_{ext} , diante de NI (que é da ordem de 28 oe).

A energia de interação W é relacionada com o coeficiente do campo molecular, pela seguinte expressão /1/, /2/ e /75/.

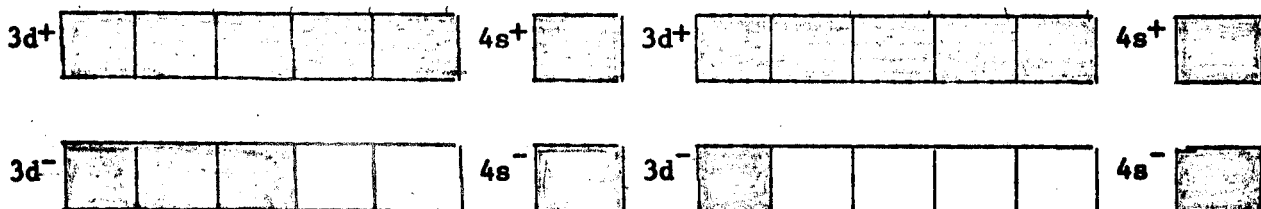
$$W = \frac{N I_{O, \infty} m_B}{Z} = \frac{k T_c}{Z} \quad (37)$$

onde: Z - número de vizinhos mais próximos.

O agrupamento de átomos no estado sólido é acompanhado de um rearranjo eletrônico. Para compreendermos o que ocorre, devemos fazer intervir as densidades do estado eletrônico em função da energia de cada elétron. Tentemos agora a interpretação do momento à saturação, utilizando o Ni e Fe como exemplo. No estado fundamental o níquel e o ferro têm as seguintes estruturas:



Podemos decompor esquematicamente o agrupamento dos spins, atribuindo-se o sinal + para o grupo de spin dirigido para cima, e sinal - ao outro grupo.



A Fig. 6(b), representa a densidade de estado, ou seja, o número de eletrons $n(W_{tr})$ tendo uma energia de troca W_{tr} em relação ao número total de átomos N_1 em um volume dado, em função de W_{tr} a 0°K. A figura mostra as bandas $3d^+$ e $3d^-$ recobertas pela banda $4s$. O preenchimento dos níveis eletrônicos se faz até um certo nível de energia de troca, que é o nível de Fermi. Portanto, para o Ni temos ($n=10$):

$3d^+$	5	$4s^+$	0,3
$3d^-$	$\frac{4,4}{0,6}$	$4s^-$	$\frac{0,3}{0}$

Analogamente, para o Fe ($n=8$) temos:

$3d^+$	4,8	$4s^+$	0,3
$3d^-$	$\frac{2,6}{2,2}$	$4s^-$	$\frac{0,3}{0}$

Logo, os momentos magnéticos à saturação, para Ni e Fe são $0,6 m_B$ e $2,2 m_B$ respectivamente. Segundo cálculos de Barruel /12/, que utilizou a hipótese do Smoluchowski /42/, para FeNi 50-50%, o momento à saturação no estado desordenado é de $1,17 m_B$ e no estado ordenado de $1,39 m_B$. Este último valor coincide com a média aritmética dos valores de cada elemento. Contudo, deve-se notar que os valores calculados são inferiores em 25% aos valores medidos, devido a não consideração dos pares Fe-Fe na teoria de Smoluchowski.

II.6 - Defeitos em Cristais Metálicos

À temperatura de 0°K, em um cristal perfeito, os centros dos átomos compõem uma distribuição geométrica de pontos, denominada rede cristalina. Independentemente da agitação térmica, em um cristal real, várias imperfeições rompem a periodicidade do cristal. As imperfeições serão descritas, usando-se como referência a rede de um cristal perfeito, chamando de posição a todo lugar possível de ser ocupado. Diremos que uma imperfeição é pontual se ela tiver a ordem de grandeza da célula (ou malha) elementar. Considerando que o defeito pontual tem dimensões, esta nomenclatura somente será usada para diferenciá-los dos defeitos lineares e superficiais.

a) - Defeitos Elementares, simples, dissociados e associados

O mais simples dos defeitos é uma lacuna, isto é, uma cavidade criada pela ausência de um átomo. (Fig. 9). Admite-se geralmente que a lacuna atrai os átomos vizinhos, e que êstes se deslocam ligeiramente, conservando a simetria do cristal. Segundo Moser /10/, é por esta razão que uma lacuna não pode dar origem ao Efeito Magnético Posterior (EMP, ou trainage magnétique ou magnetic after effect) o qual consiste num decréscimo da permeabilidade inicial após a desmantação, conforme proposto por Snoek /24/. Em 1960, Dietze /25/ propôs um novo modelo pelo qual as lacunas isoladas contribuiriam para o EMP, contudo os efeitos parecem ser desprezíveis /10/. Um átomo em posição substitucional também constitui um defeito pontual, que possui a mesma simetria do cristal e portanto não deve contribuir para o EMP. Já um átomo em posição intersticial, constitui um defeito anisótropo, como por exemplo, um átomo de carbono na rede cúbica de corpo centrado do ferro, numa posição que se encontra no meio de uma aresta ou no centro de uma face da célula elementar (Fig. 8 a e b). Um intersticial possui uma anisotropia cristalográfica orientada na direção de um dos eixos quaternários, que sob certas condições pode resultar numa anisotropia magnética uniaxial do tipo $|100|$ /26/ /27/.

Embora não tenhamos conhecimento de nenhuma prova experimental devemos citar dois modelos de defeitos pontuais dissociados. O primeiro, devido a Klein /28/ (Fig. 9 a), propõe que em vez dos oito vizinhos próximos, apenas um átomo se deslocaria de uma distância maior, ficando na posição $(1/4, 1/4, 1/4)$, deixando duas semilacunas uma em $(0,0,0)$ e outra em $(1/2, 1/2, 1/2)$, considerando-se assim a lacuna como um defeito anisótropo na direção 111. No segundo, proposto por Johnson, o intersticial desloca um átomo da rede aparecendo assim um defeito constituído de dois átomos indistinguíveis, dando origem a uma anisotropia orientada na direção 110 (Fig. 9b).

Por outro lado, é razoável admitir a existência de forças entre os defeitos elementares que seriam responsáveis pela aglomeração dos defeitos em grupos de diversas dimensões. Os grupos mais simples são os pares tais como bi-lacunas, bi-intersticiais, impureza-intersticial, impureza-lacuna (Fig.12); podendo se formar grupos de defeitos cada vez mais complexos, até se tornarem aglomerados, os quais foram revelados pela microscopia. Os pares de defeitos, em geral, apresentam um comportamento anisótropo, (conforme pode ser visto na Fig.10 /10/30/.

Embora aglomerados de conformação esférica não dêem lugar ao EMP, não podemos excluir de antemão a possibilidade da reorientação magnética de pe-

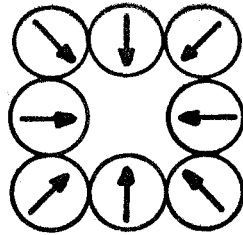
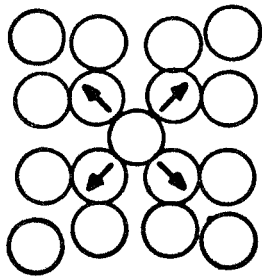
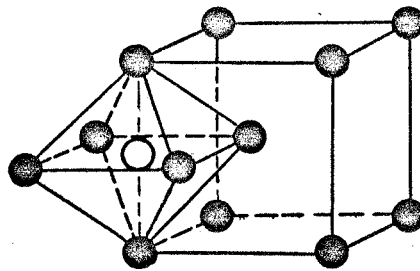


Fig. 9 - Lacuna .



a) . Interstitial .



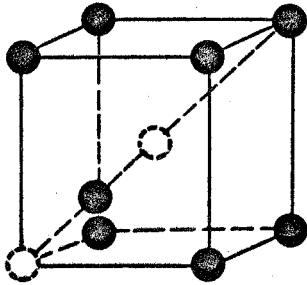
○-átomo de C. ●-átomo de Fe.

b) . Interstitial de C no Fe.

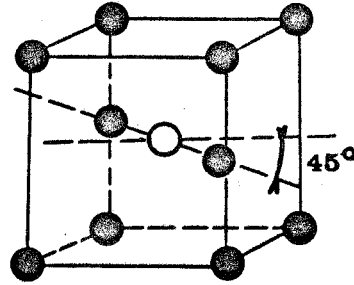
Fig. 10.

○ Lacuna

● Átomo da rede



a) . Lacuna dissociada



b) . Interstitial dissociado

Fig. 11.

quenos grupos de impurezas ordenados ao longo de linhas e planos.

b) Criação de Defeitos Pontuais

Existem três processos principais de criação de defeitos:

- 1) Deformação Plástica
- 2) Têmpera
- 3) Irradiação

Em uma liga ou metal, mesmo à temperatura ambiente, existem defeitos pontuais em pequenas concentrações. Essas concentrações devem ser aumentadas e mantidas em equilíbrio metaestável, se quisermos estudar os defeitos e a sua influência nas propriedades físicas do material. Em nossas experiências foram utilizados os dois últimos métodos.

1) Deformação Plástica - consiste em um trabalho mecânico (cold work) sobre o material, tal como laminação, tração, torção, etc. o que provoca um aumento nas deslocamentos e conseqüentemente de lacunas e intersticiais. Este processo causa também o aparecimento de tensões internas que dificultam o estudo da difusão dos defeitos pontuais.

2) Têmpera - baseia-se no fato de que o número de defeitos pontuais, principalmente lacunas, em uma liga ou metal c.f.c., aumenta com a temperatura atingindo 0,1% na vizinhança do ponto de fusão /33/. Se o material não sofre mudança de fase, como é o caso do Fe-Ni, então a têmpera permite conservar a maior parte das lacunas na temperatura ambiente.

3) Irradiação - Uma concentração de defeitos elementares pode ser introduzida nos materiais por meio de bombardeamento com partículas de grande energia (- 1 Mev.), tais como eletrons e neutrons rápidos. Num modelo simplificado, suficiente para interpretar as nossas experiências, admitimos que uma partícula incidente desloca um átomo da rede se a energia E transmitida estiver compreendida entre a energia de deslocamento E_d e a energia de ionização E_i do mesmo. (Para Fe temos $E_d = 56\text{keV}$). Se E exceder E_d , o átomo deslocado não retorna à sua posição inicial mas fica numa posição intersticial a algumas distâncias atômicas da lacuna-mãe, formando um par de Frenkel próximo (Fig. 13) existindo entre eles uma forte interação. Se $E \gg E_d$, o átomo pára a

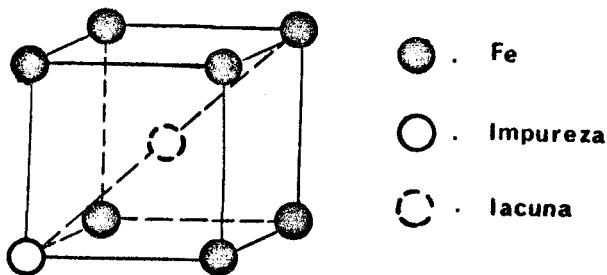


Fig.12. Par lacuna-impureza

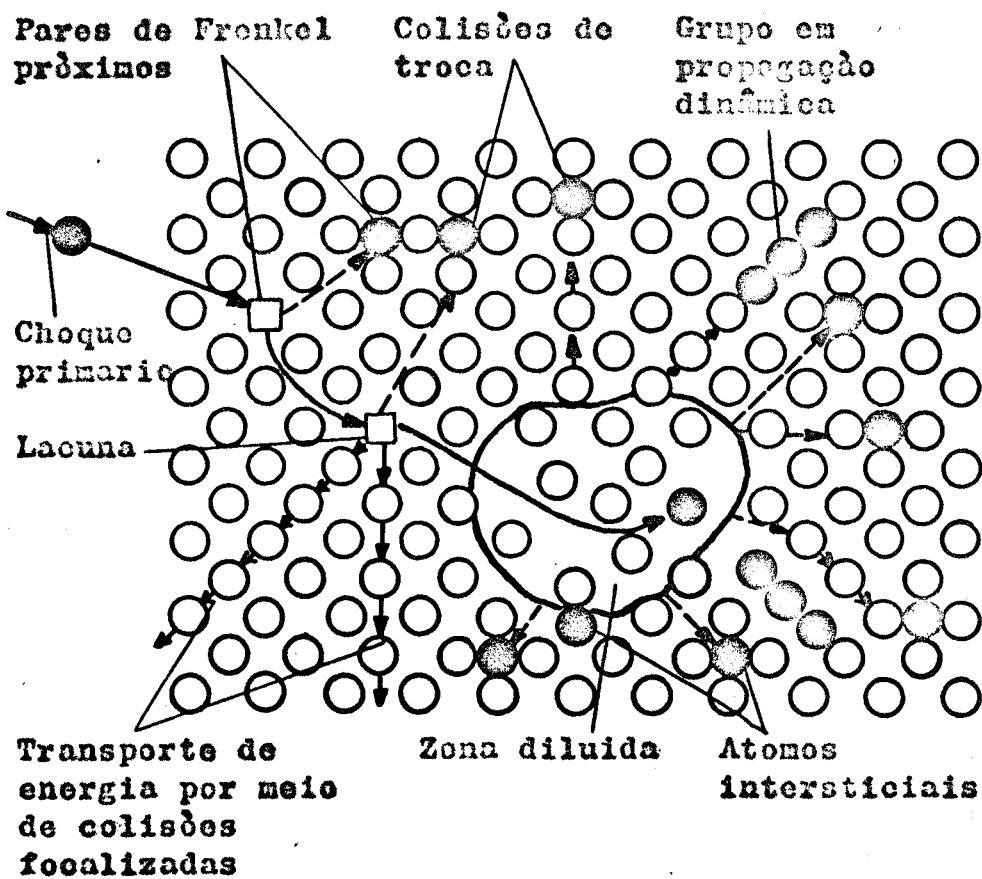


Fig.13. Defeitos criados por um neutron em um metal

uma distância tal que deixa de haver interação formando-se um par de Frenkel longíquo. /10/. Existe também a possibilidade de uma avalanche de deslocamentos, se a partícula incidente tiver energia suficientemente grande para provocá-la. Um neutron rápido cria em média de 400 /31/ a 1.000 /34/ pares de Frenkel, sendo que um cálculo por nós efetuado em (35) mostra que teríamos $\approx 10^{15}$ lacunas por cm^3 criadas por segundo, com fluxo de $5 \cdot 10^{12}$ n/cm.sec a uma potência de 2 MW do reator do IEA. As lacunas tendem a acumular na vizinhança do primeiro ~~deslocamento~~ choque criando uma zona diluída com uma concentração de até 3% de lacunas. Havendo uma focalização (ou canalização) de choques, os intersticiais percorrem grandes distâncias acumulando-se ao redor da zona diluída.

c) Mobilidade, Captura e Aniquilação dos Defeitos Pontuais

O aumento da agitação térmica favorece a migração dos defeitos; porém há materiais como o FeNi em que só esta não é suficiente, sendo necessário irradiar a amostra com neutrons rápidos a fim de acelerar a difusão e torná-la mensurável na prática. /11/ /35/. Um defeito pontual, após um certo número de saltos, ao passar na vizinhança de um outro defeito (deslocação, limite de grãos, superfície do metal ou mesmo um outro defeito pontual) pode se associar ao mesmo, se entre eles existir uma força atrativa. Esta associação chama-se captura, se for reversível, e aniquilação se for irreversível.

A velocidade de desaparecimento de uma concentração c de defeitos é dada pela lei /10/.

$$\frac{dc}{dt} = -K(T) \cdot f(c) \quad (38)$$

onde:

K - é um fator proporcional ao coeficiente de difusão

$f(c)$ - depende do fenômeno em questão; em alguns casos particulares reduz-se a c^γ , sendo γ denominado ordem da reação. Ex.: $\gamma = 1$ para defeitos aniquilados na superfície $\gamma = 2$ para recombinação entre intersticiais e lacunas.

O fator K é função da temperatura, definido pela seguinte lei (Arrhenius):

$$K = K_0 e^{-E_a/kT}$$

onde K_0 - constante que depende do tipo de captura

E_a - energia de ativação do processo de aniquilação (energia de migração na vizinhança imediata do local de captura).

O estado atual das pesquisas consiste na existência de numerosos modelos para os quais foram calculadas propriedades como, cinética do recozimento, concentração de defeitos após uma irradiação, direção da anisotropia, etc./7/ /10/ /19/ /37/. Para verificar a validade destes modelos experimentalmente, utilizam-se três técnicas clássicas de recozimento; isócrono, isotérmico e linear, que são essenciais no estudo das cinéticas de difusão dos defeitos e impurezas bem como das suas orientações com campo magnético. No presente trabalho foi utilizada técnica do recozimento isócrono.

III - EFEITOS DA RADIAÇÃO SÔBRE MATERIAIS MAGNÉTICOS

III.1 - Influência dos Defeitos sôbre Propriedades Magnéticas

Não existe uma relação simples entre a natureza dos defeitos ou sua concentração e a maneira pela qual a curva de histerese fica afetada pela introdução dos defeitos através da irradiação. Admite-se que as quantidades mais sensíveis sejam a permeabilidade inicial μ e o campo coercitivo H_c ; acrescentamos B_r , devido a grande variação desta grandeza durante as nossas experiências, causada pelos tratamentos físicos e as impurezas. A fim de bloquear a parede de Bloch os defeitos devem formar agregados com dimensões da ordem espessura da parede (500 a 2.000 Å) /9/, pois os defeitos pontuais praticamente não influem sôbre as grandezas acima citadas. Logo é de se esperar que a variação de μ , H_c e B_r , após a irradiação, nos possa dar informações a respeito das dimensões e da distribuição dos aglomerados de defeitos e zonas diluídas. Em ligas magnéticas, irradiadas à temperaturas suficientemente altas para tornar móveis os defeitos que aceleram a difusão, podem ocorrer outros fenômenos: as propriedades magnéticas podem variar com a mudança da estrutura relacionada com a difusão e não devido aos defeitos de per si. Mesmo o ponto de Curie, conforme veremos adiante, pode variar em vista da alteração do estado de ordem introduzida pela irradiação.

III.2 - Ordem Direcional - Anisotropia Magnética Introduzida

Sabemos que uma liga ferromagnética, após um tratamento térmico em um

campo magnético é mais facilmente magnetizável na direção do campo aplicado. /1/ /3/ /9/ /10/ /12/ /51/. Este fenômeno foi pela primeira vez observado em ligas FeNi por Kelsall em 1934. Néel /7/ em 1954 e Taniguchi /19/ em 1955, propuseram independentemente um modelo matemático (baseado na teoria de anisotropia cúbica de Van Vleck) que concorda com os resultados experimentais. Supõe-se que a anisotropia magnetocristalina é devida à interação spin-órbita e à interação de troca entre órbitas vizinhas. Segundo Néel, a energia associada com a anisotropia magnetocristalina pode ser expandida em polinômio de Legendre, cujo primeiro termo, o mais importante, é:

$$W = \ell(\cos^2 \theta - \ell/3)$$

onde: ℓ - coeficiente que depende da distância entre dois vizinhos próximos
 θ - ângulo entre a imantação espontânea e linha de união de um par atômico.

A hipótese principal da teoria de Néel e Taniguchi consiste em considerar ℓ diferente para as diversas ligações AA, AB e BB de uma liga binária.

Durante um resfriamento com campo magnético suficientemente forte para alinhar todos os momentos atômicos, a difusão dos átomos A e B tende a rearranjar os vizinhos próximos de modo a minimizar a energia livre. Em consequência disto, forma-se uma distribuição cilíndrica de pares de átomos em torno da direção do campo aplicado. Temperando-se a amostra esta distribuição anisotrópica fica congelada; dando origem a um eixo de fácil imantação.

A liga pode ter uma transição ordem-desordem, havendo abaixo da temperatura crítica a formação da ordem de longo alcance, a qual as vezes pode se opor à formação da ordem direcional /9/ /15/. Para uma liga binária (50-50%) c.f.c. do tipo CuAu (é o caso do FeNi) a ordem direcional é possível, pois este tipo de ordem a longo alcance tem simetria quadrática.

III.3 - Efeito Magnético Posterior - EMP

Conforme fôra visto nos capítulos anteriores, quando aplicado um campo magnético externo H, alguns momentos magnéticos irão se reorientar num sentido favorável ao H. Se H fôr fraco a reorientação só irá afetar os momentos magnéticos próximos às paredes dos domínios, dando origem a um deslocamento das paredes no sentido que aumenta o volume dos domínios bem orientados,

em detrimento dos domínios vizinhos. As paredes são impelidas sob a ação de uma pressão magnética P /10/, deduzida a partir da expressão da energia W necessária para deslocar uma parede de Bloch de uma distância du :

$$dW = - H \cdot (I_{s2} - I_{s1}) \cdot du \quad (40)$$

$$P = - \frac{dW}{sdu} = \frac{H}{s} (I_{s2} - I_{s1}) \quad (41)$$

onde: I_{s2} e I_{s1} - imantações de dois domínios adjacentes

s - superfície da parede

O deslocamento da parede é freado por todos os obstáculos como impurezas, defeitos, tensões internas e outras imperfeições da rede cristalina. Englobando o efeito de todas as perturbações supomos que a parede está submetida a um potencial $F(u)$, a sua posição sendo dada pela abscissa u do seu plano médio (Fig. 14). Uma parede situada inicialmente no fundo de um poço de potencial, na ausência de um campo magnético, desloca-se na presença deste até que a pressão magnética seja equilibrada pela pressão de origem interna denominada de oposição.

$$R(u) = - \frac{dF}{sdu} \quad (42)$$

Logo, no equilíbrio temos:

$$H \cdot (I_{s2} - I_{s1}) + R(u) = 0 \quad (43)$$

A medida do deslocamento não nos era acessível, no entanto medimos a indução remanente, o campo coercitivo e a permeabilidade inicial, que são grandezas relacionadas com u .

A teoria geral do EMP (ou trainage magnetic ou magnetic aftereffect) foi criada para explicar o comportamento magnético de soluções sólidas com intersticiais de C e N no Fe, e verificada experimentalmente /9/, /24/, /10/, /26/.

A teoria é válida para todos os defeitos pontuais anisótropos suscetíveis de se orientarem em relação à imantação espontânea da rede cristalina, mostrando outrossim que os fenômenos magnéticos observados dependem das caracte-

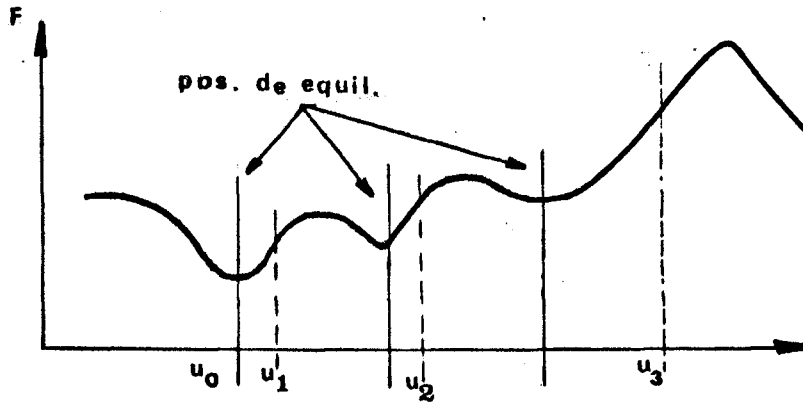


Fig.14 . Potencial exercido sôbre a parede de Bloch

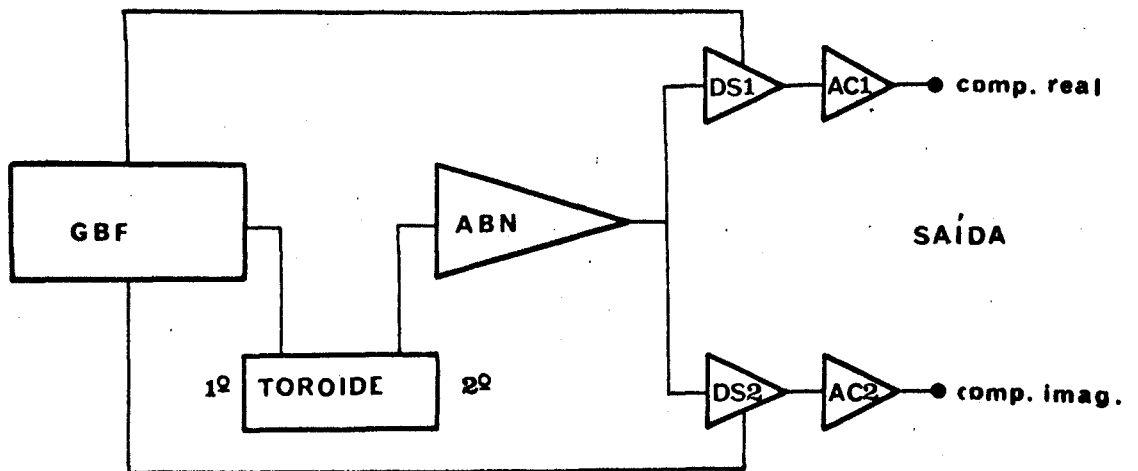


Fig.15 . Representação esquemática da detecção síncrona

rísticas de cada defeito, da divisão do material em domínios de Weiss e da natureza da parede de Bloch.

III.4 - Ordem-Desordem em Ligas Ferromagnéticas

As informações sôbre o efeito da ordenação nas propriedades magnéticas descritas até agora, não esclarecem a natureza da ordenação embora sejam úteis para a compreensão destas propriedades. Se atentarmos para a dependência com a temperatura destas propriedades magnéticas, veremos que é necessária uma teoria estatística da superestrutura magnética a fim de entendermos o comportamento anômalo das diversas ligas ferromagnéticas durante a transição ordem-desordem.

Sejam os átomos i e j com spins \vec{s}_i e \vec{s}_j , cuja energia de interação contém o seguinte termo da energia de troca: (modelo de Heisenberg)

$$W_{tr} = - 2J \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (44)$$

onde J representa a integral de troca e está relacionado com a superposição das distribuições de carga i e j . Consideraremos apenas o caso em que a distribuição de carga tem simetria esférica e onde J é válido apenas para vizinhos mais próximos. A energia total de troca associada com o spin i pode ser escrita:

$$W_{tr} = - 2J_z \vec{s}_i \cdot \overline{\vec{s}_j} \quad (45)$$

onde $\overline{\vec{s}_j}$ é o valor médio sôbre z vizinhos (mais próximos) em torno de i . O momento magnético associado com \vec{s}_i será:

$$m_i = g m_B \vec{s}_i \quad (46)$$

onde: g - fator de Landé

m_B - magneton de Bohr

Supondo, em primeira aproximação, que m_i não exerça influência sôbre os spins vizinhos, a imantação pode ser escrita como:

$$I = n g m_B \vec{s}_j \quad (47)$$

onde, n representa o número de ímãs elementares por unidade de volume. Por outro lado, podemos encarar a energia de troca como resultante da ação do campo magnético efetivo (campo molecular de Weiss) sobre \vec{m}_i

$$W_{tr} = - \vec{m}_i \cdot \vec{H}_{ef} \quad (48)$$

Igualando as equações (45) e (48), vemos que o campo molecular é proporcional à imantação

$$\vec{H}_{ef} = \frac{2J}{n(gm_B)} \cdot \vec{I} \quad (49)$$

Vemos portanto que o campo efetivo que tende alinhar os momentos magnéticos elementares em oposição à agitação térmica, é proporcional ao grau de alinhamento já existente destes momentos.

A hipótese feita na dedução da equação (47) é semelhante à aproximação de Bragg-Williams /68/. De fato, aplicando a equação (49) no modelo ferromagnético de Ising (i.é um ferromagnético com spin escalar $s=1/2$) obteremos

$$\frac{I}{I_{0,\infty}} = \tanh \left(\frac{JZI}{2I_{0,\infty}kT} \right) \quad (50)$$

que é formalmente análoga a sua similar da aproximação de Bragg-Williams

$$S = \tanh \left(\frac{SZu}{kT} \right)$$

onde: S - parâmetro de ordem de longo alcance (OLA)

u - energia de ordenação (corresponde a J em (50))

Para ligas binárias, no lugar da equação (5) teremos:

$$W_{tr} = - 2 \left\{ \begin{array}{c} J_{AA} \\ J_{BB} \\ J_{AB} \end{array} \right\} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (51)$$

onde J_{AA} é a interação de troca associada com o par AA e assim por diante. Do exposto acima podemos ver que a energia de troca (45) e o campo magnético efetivo (49) dependem ambos do número relativo de pares atômicos, o qual por sua vez depende do grau da ordem.

Se todos os spins estiverem alinhados paralelamente então o potencial mútuo dos pares atômicos pode ser escrito como:

$$W_{AA} = J_{AA}; -W_{BB} = J_{BB}; -W_{AB} = J_{AB} \quad (52)$$

que em média pode ser aproximado para

$$-W_{AA}, -W_{BB}, -W_{AB} \quad (53)$$

quando há números iguais de spins paralelos e antiparalelos.

Por sua vez a energia de ordenação depende da imantação, o que equivale a dizer que a temperatura crítica de ordenação depende da existência ou não do alinhamento espontâneo dos spins. A interação dos dois fenômenos através dos potenciais mútuos e das energias de troca é um problema de natureza deveras complexa cujo tratamento rigoroso ainda não existe.

Entretanto existem vários métodos aproximados para tratar do problema a partir da equação (51). Num deles, Sato /69/ simplifica a expressão (51) supondo

$$W_{tr} = -2\bar{J}z \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (54)$$

$$\text{onde: } \bar{J} = (Q_{AA} J_{AA} + Q_{AB} J_{AB} + Q_{BB} J_{BB}) / (Q_{AA} + Q_{AB} + Q_{BB}) \quad (55)$$

Q_{AA} - número de pares AA, etc.

Utilizando o modelo de Ising e a aproximação de Bragg-Williams, obtém-se resultados com boa concordância com a experiência, para Fe_3Al . A comparação com resultados experimentais mostra que uma variação rápida do parâmetro da ordem S afeta a saturação magnética e vice versa, dando origem a vários picos na curva do calor específico. Os resultados qualitativos podem ser sumariados como segue /68/; se

$$J_{AA} + J_{BB} - J_{AB} > 0 \quad (56)$$

então a imantação (ordem direcional) e OLA se opõem (caso de Fe_3Al); se

$$J_{AA} + J_{BB} - J_{AB} < 0 \quad (57)$$

a ordem direcional e a OLA ajudam-se mutuamente (FeNi, Ni₃Mn).

III.5 - Interação entre as Ordens FeNi, e Ordem Direcional (Superestrutura de Orientação).

a) Ordem FeNi

Este estudo comparativo baseia-se na variação da anisotropia magnética de esferas monocristalinas tratadas termicamente em um campo magnético com irradiação de neutrons. Uma vez orientado o monocristal, as medidas são feitas nos planos da rede cúbica por meio de uma balança de torção registrando-se as variações do conjugado

$$\Delta\Gamma = - \frac{\partial W}{\partial \theta} \quad (58)$$

onde W é a energia magnetocristalina, e θ o desvio angular entre a direção do campo magnético de medida e a direção do plano de medida.

Para uma anisotropia cúbica, a energia magnetocristalina, segundo Néel /7/, pode ser escrita sob a seguinte forma:

$$W = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (59)$$

onde: $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ - cossenos diretores da imantação em relação aos eixos do cristal.

K_0, K_1, K_2 - constantes de anisotropia.

Designando-se por $|hkl|$ os planos cristalográficos em estudo e por $|h_0 k_0 l_0|$ o plano de medida (ou plano de referência), a partir de (58) e (59) podemos obter as expressões do conjugado para os diversos planos cristalográficos para uma irradiação neutrônica na direção $|111|$.

$ hkl $	$ h_o k_o l_o $	$\Gamma(\theta)$
$ 001 $	$ 100 $	$\Gamma = - \frac{K_1}{2} \text{sen } 4\theta$ (60)
$ 110 $	$ 001 $	$\Gamma = - \frac{K_1}{8} (2 \text{sen } 3\theta + 3 \text{sen } 4\theta) - \frac{K_2}{64} (\text{sen}2\theta+4\text{sen}4\theta- 3\text{sen}6\theta)$ (61)
$ 111 $	$ 110 $	$\Gamma = - \frac{K_2}{18} \text{sen}6\theta$ (62)

Os valores K_1 e K_2 são obtidos a partir de medidas do conjugado nos planos $|001|$ e $|111|$, que substituídos na expressão (61) nos dão a confirmação destes valores.

Numa irradiação na direção $|001|$ (anisotropia quadrática) e energia magnetocristalina pode ser escrita na seguinte forma:

$$W = k_o + k_1 \text{sen}^2\theta + k_2 \text{sen}^4\theta + k_3 \cos^2\alpha \cos^2\beta \quad (63)$$

onde: θ - ângulo entre a direção do campo aplicado e o eixo 001

α, β - ângulos que os eixos $|100|$ e $|010|$ fazem com esta direção

k_o, k_1, k_2, k_3 - constantes de anisotropia

Analogamente ao procedimento anterior, podemos escrever:

$ hkl $	$ h_o k_o l_o $	$\Gamma(\theta)$
$ 001 $	$ 100 $	$\Gamma = - \frac{k_3}{2} \text{sen}4\theta$ (64)
$ 010 $	$ 001 $	$\Gamma = - (k_1 + k_2) \text{sen}2\theta + \frac{k_2}{2} \text{sen}4\theta$ (65)
$ 110 $	$ 001 $	$\Gamma = - (k_1+k_2+k_3/4)\text{sen}2\theta + 1/2(k_2+k_3/4)\text{sen}4\theta$ (66)

Observação:

O arranjo particular dos átomos segundo planos (Fig.23) durante ordem

FeNi destrói a simetria cúbica que caracterizava o estado desordenado e confere a cada monocristal (cristallite) que compõe o policristal, um forte anisotropia uniaxial com o eixo perpendicular aos planos atômicos. A orientação mutuamente perpendicular dos três tipos de arranjos de planos poderia levar-nos a pensar que a direção do vetor imantação local varia consideravelmente de um ponto a outro do cristal. Mas tal não acontece; medidas magnéticas realizada por Paulevè /70/ vêm apoiar a teoria de Néel /7/ na qual os monocristais (cristalites) são fortemente acoplados entre si, embora a imantação local flutue ligeiramente em torno da direção de imantação macroscópica.

Este modelo permite explicar a simetria cúbica da anisotropia magneto cristalina para uma irradiação na direção $|111|$ apesar da forma uniaxial da energia de cada um dos arranjos de planos tomados isoladamente. Para uma irradiação na direção $|001|$ a proporção majoritária dos planos que contém o eixo 001 dá ao monocristal uma energia uniaxial, mas a presença dos outros dois tipos de planos justifica o valor elevado da anisotropia no plano de base $|001|$ em consequência do acoplamento magnetocristalino.

Uma liga binária AB tratada em altas temperaturas com campo magnético adquire uma nova distribuição das ligações AA, AB e BB, ou seja, uma anisotropia magnetocristalina uniaxial (ordem direcional). De fato, as integrais da energia de troca associadas aos diversos pares não são equivalentes e toda a simetria da distribuição dos pares está contida na expressão da energia magnética do cristal.

Em resumo, dependendo da direção do campo de tratamento, observamos que a ordem FeNi induz uma anisotropia cúbica ou quadrática. Por outro lado, a ordem direcional cria sempre uma anisotropia uniaxial.

b) Ordem Direcional

Partindo de considerações de simetria cristalina Néel /7/ deduziu a densidade da energia de anisotropia da superestrutura de orientação:

$$D_u = C (1/9 - \cos^2 \phi \cos^2 \phi') \quad (67)$$

onde: ϕ - ângulo entre a direção de um par atômico e o campo magnético de tratamento H_0 .

ϕ' - ângulo entre a ligação de um par e a direção do campo de medida H.
 C - constante que depende das características da liga.

O mesmo autor desenvolveu a última expressão para diversos tipos de rede, entre os quais,

$$D_u = C (2/45 - 2/15 \sum \beta_i \gamma_i) \quad (68)$$

para uma substância policristalina (distribuição isotrópica dos pares), e

$$D_u = C (1/36 - 1/12 \sum \beta_i^2 \gamma_i^2 - 4/12 \sum \beta_i \beta_j \gamma_i \gamma_j) \quad (69)$$

para estrutura c.f.c., onde:

β_i - cossenos diretores do campo de tratamento H_o

γ_i - cossenos diretores do campo de medida H.

A partir destas expressões podem ser calculados os conjugados em um plano que contém o campo de tratamento H_o :

$$\Gamma = (2/15) C \text{ sen}2\theta = B_p \text{ sen}2\theta \quad (70)$$

onde, B_p - anisotropia induzida em um policristal

θ - desvio angular entre a direção de H(hkl) e o plano de referência $(h_o k_o l_o)$ (representa fisicamente o ângulo entre as direções da anisotropia magnetocristalina e o campo H).

Para uma estrutura c.f.c. temos /7/, /12/:

Irradiação da direção |001|

$ h_o k_o l_o $	$ hkl $	$\Gamma(\theta)$
010	100	$\Gamma = (1/12) C \text{ sen}2\theta = B_o \text{ sen}2\theta$
100	001	$\Gamma = 0$

(71)

Irradiação na direção $|111|$

$ h_o k_o l_o $	$ hkl $	$\Gamma(\theta)$
$ 001 $	$ 100 $	$\Gamma = (1/9) C \text{ sen}2\theta = B_1 \text{ sen}2\theta$ (72)
$ 110 $	$ 111 $	$\Gamma = 0$

onde: θ - ângulo entre a direção $(h_o k_o l_o)$ e o campo de medida.

A partir das expressões (70), (71) e (72), podemos escrever:

$$12 B_o = 9 B_1 = 7,5 B_p \quad (73)$$

Observemos que os conjugados são nulos quando as direções do campo aplicado H coincidem com a direção da anisotropia magnetocristalina induzida pelo campo de tratamento H_o e para irradiação: o fenômeno pode ser interpretado como devido à distribuição isotrópica das ligações AA, AB e BB em torno destas direções.

As expressões dos conjugados nos diversos planos cristalográficos, induzidos pela ordem FeNi e ordem direcional permitem-nos deduzir as curvas teóricas dos conjugados, representando a soma dos dois fenômenos. Se representarmos por A o coeficiente relativo à ordem FeNi por B aquele da ordem direcional e convencionarmos que os índices 1 e 0 representam irradiações nas direções $|111|$ e $|001|$ respectivamente, podemos escrever:

Campo de tratamento H_o $|111|$
 Planos de medida: $|100|$ $|010|$ $|001|$
 Ordem FeNi: $\Gamma = A_1 \text{ sen}4\theta$ (74)

Ordem Direcional: $\Gamma = B_1 \text{ sen}2\theta$ (75)

O.FeNi + O.D.: $\Gamma = A_1 \text{ sen}4\theta + B_1 \text{ sen}2\theta$ (76)

Campo de tratamento H_o $|001|$
 Planos de medida: $|100|$, $|010|$
 Ordem FeNi: $\Gamma = A_o \text{ sen}4\theta + B_o' \text{ sen}2\theta$ (77)

Ordem Direcional: $\Gamma = B_o \text{ sen}2\theta$ (78)

O.FeNi + O.D.: $\Gamma = A_o \text{ sen}4\theta + (B_o + B_o') \text{ sen}2\theta$ (79)

Campo de tratamento $H_o: |001|$

Plano de medida $|001|$

$$\text{Ordem FeNi: } \Gamma = A_o \text{ sen}4\theta \quad (80)$$

$$\text{Ordem Direcional: } \Gamma = 0 \quad (81)$$

$$\text{O.FeNi + O.D.: } \Gamma = A_o \text{ sen}4\theta \quad (82)$$

Observe-se que no caso de uma irradiação $|111|$ os dois tipos de ordem têm expressões diferentes (eq. 76) significando que neste caso a irradiação não contribui para a ordem direcional, havendo uma separação das contribuições dos dois tipos de ordem, No caso de uma irradiação $|001|$ ambos os tipos de ordem contribuem com um termo $\text{sen}2$ nos planos 100 e 010 que contém a direção $|001|$ (eq. 79). No plano de medida 001 só temos a contribuição da ordem FeNi.

Esta discussão permite-nos mais uma vez contestar a afirmação de Schindler /15/ de que ordens FeNi e direcional sempre se opõem.

CAPÍTULO IV

DISPOSITIVOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

IV.1 - Descrição do Equipamento

A aparelhagem utilizada consiste de:

- Osciloscópio TEKTRONIX mod. 561 A - medida de histerese
- Detecção Síncrona Transistorizada (Fig. 15):- DS
 - GBF - Gerador de Baixa Frequência (35 Hz)
 - ABN - Amplificador de Baixo Nível
 - AS - Amplificador de Sinal Contínuo
- 3 Registradores, a saber:
 - SEFRAM-GRAPHISPOT - medida da permeabilidade inicial
 - MECI-SPEEDOMAX - medida da temperatura da amostra
 - MECI-MINIPONT - medida e regulagem da temperatura do forno
- Dispositivo de Regulagem de Temperatura
- Circuito de Desimantação

- Forno de Recosimento
- Suporte de irradiação à temperatura ambiente
- Estabilizador Eletrônico de CA Brasele.

Com exceção do suporte de irradiação, que serviu só para irradiar as amostras no caroço do reator, os aparelhos eram interligados entre si por um comutador reversível que nos permitia realizar as medidas na sequência esquematizada na Fig. 19.

A montagem da amostra toroidal era feita em três etapas (Fig. 16):

- 1) Limpeza da amostra e solda por ponto ao termopar de NiCr-Ni com $\phi = 0,10$ mm.
- 2) Colocação da amostra no suporte de Al e enrolamento do conjunto com fio de Cu com $\phi = 0,3$ mm.
- 3) Montagem da amostra enrolada, no forno, sobre uma haste móvel.

Durante a montagem observou-se o máximo cuidado para não sujeitar a amostra a nenhum esforço mecânico, pois isto poderia alterar o estado inicial da mesma.

a) Detecção Síncrona

A detecção síncrona, cujo esquema simplificado está representado na Fig. 15 é um gerador de corrente senoidal de 35 Hz ligado ao enrolamento primário (60 espiras) da amostra toroidal podendo fornecer uma corrente de 50 a 1.500 A; no enrolamento secundário (100 espiras) aparece um sinal, defasado em relação ao campo, da ordem de 1 a 20 μV , que é amplificado e filtrado. O sinal do secundário é detetado por duas detecções síncronas, uma em fase e outra defasada de 90°, sendo a seguir integrado. As duas componentes da tensão são respectivamente proporcionais às componentes real e imaginária da permeabilidade inicial.

A detecção síncrona tem dois objetivos:

- 1º) minimizar o ruído de fundo.
- 2º) medir separadamente as duas componentes da indução magnética.

A componente em fase é proporcional à permeabilidade real e a componen

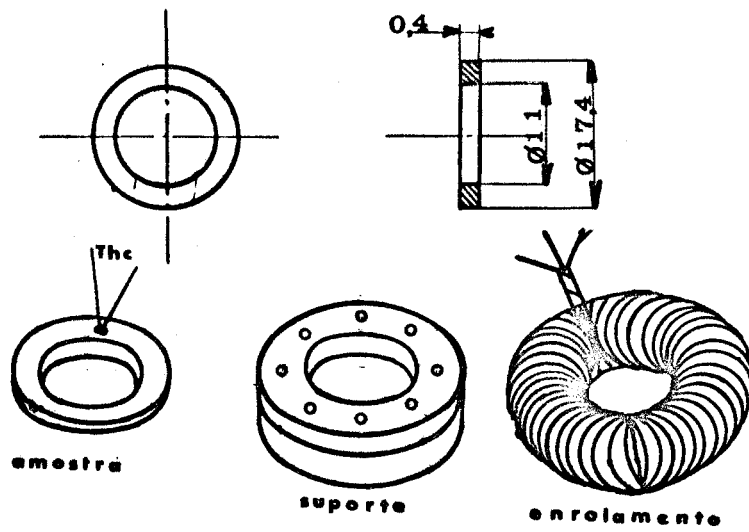


Fig. 16 - FASES DE MONTAGEM

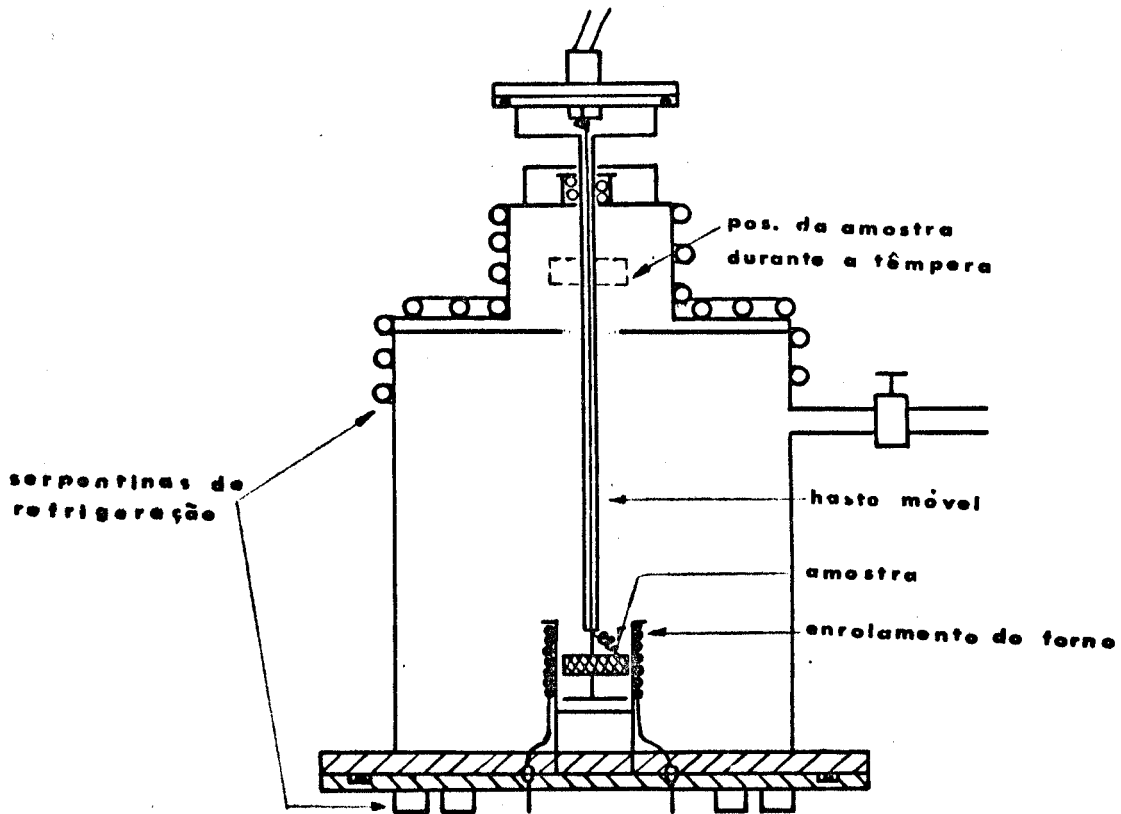


Fig. 17 - FÔRNO DE RECOSIMENTO

te em quadratura à permeabilidade imaginária. Em nossas medidas a permeabilidade imaginária carece de significado físico por apresentar variações muito pequenas (da ordem de 1/100 da permeabilidade real), não sendo por este motivo levada em consideração.

b) Regulagem de Temperatura

Este dispositivo é um aparelho eletromecânico comandado pela f.e.m. enviada por um termopar de NiCr-Ni, cuja ponta quente está encostada ao enrolamento do forno para minimizar a inércia térmica, e a extremidade fria está numa caixa termostática Mecí mantida a 36,59C.

A temperatura da experiência é fixada no registrador Mecí-Minipont por meio de um cursor que comanda dois motores elétricos acoplados a um transformador variável (Variac): este faz aumentar ou diminuir a tensão do forno no sentido de anular as oscilações de temperatura do sistema forno-amostra.

Levando em consideração que sempre existem gradientes de temperatura, um termopar adicional foi soldado à amostra (Fig. 16) a fim de melhorar o contato térmico e permitir o conhecimento mais exato da temperatura da mesma.

Além disto, a amostra toroidal cuja forma geométrica já é favorável a uma distribuição uniforme de temperatura, foi colocada no plano médio do forno onde a temperatura é mais estável. Para evitar introdução de gradientes de temperatura por correntes de convecção do gás Argônio, o fundo do forno é fechado.

Desta forma pudemos medir a temperatura da amostra com um precisão de $\pm 0,19C$.

c) Forno de Recosimento

A Fig. 17 representa a secção transversal do forno. Este consiste essencialmente de um tubo de latão hermeticamente selado no qual estão contidos, o enrolamento do forno propriamente dito e a amostra presa a uma haste móvel que nos permite temperar a liga após cada recosimento isócrono (Fig.21), extraíndo-a do forno e levando-a para a parte superior que estava sempre à temperatura ambiente.

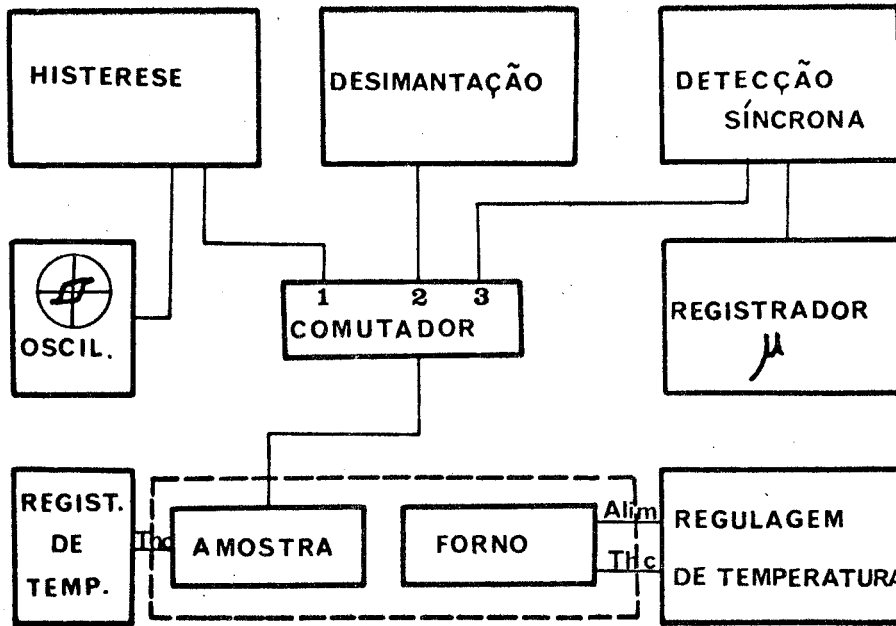


Fig.18 . Esquema do dispositivo de medidas magnéticas .

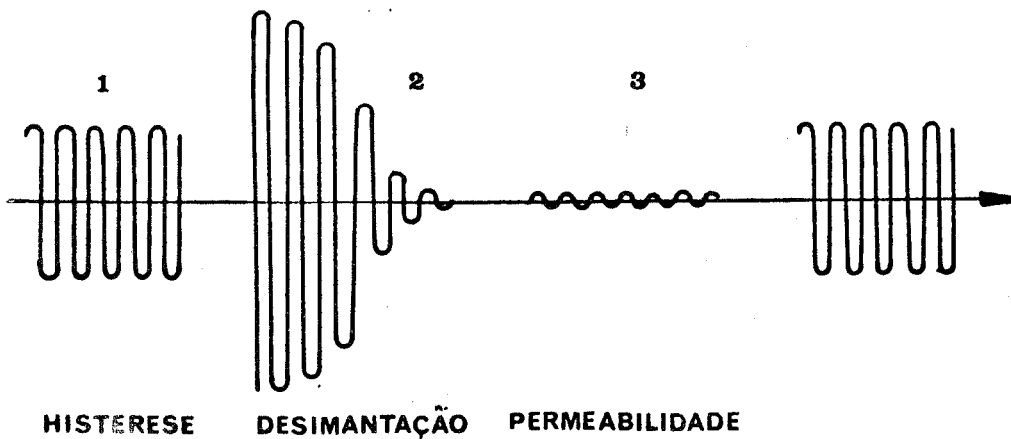


Fig.19. Sequência de medidas .

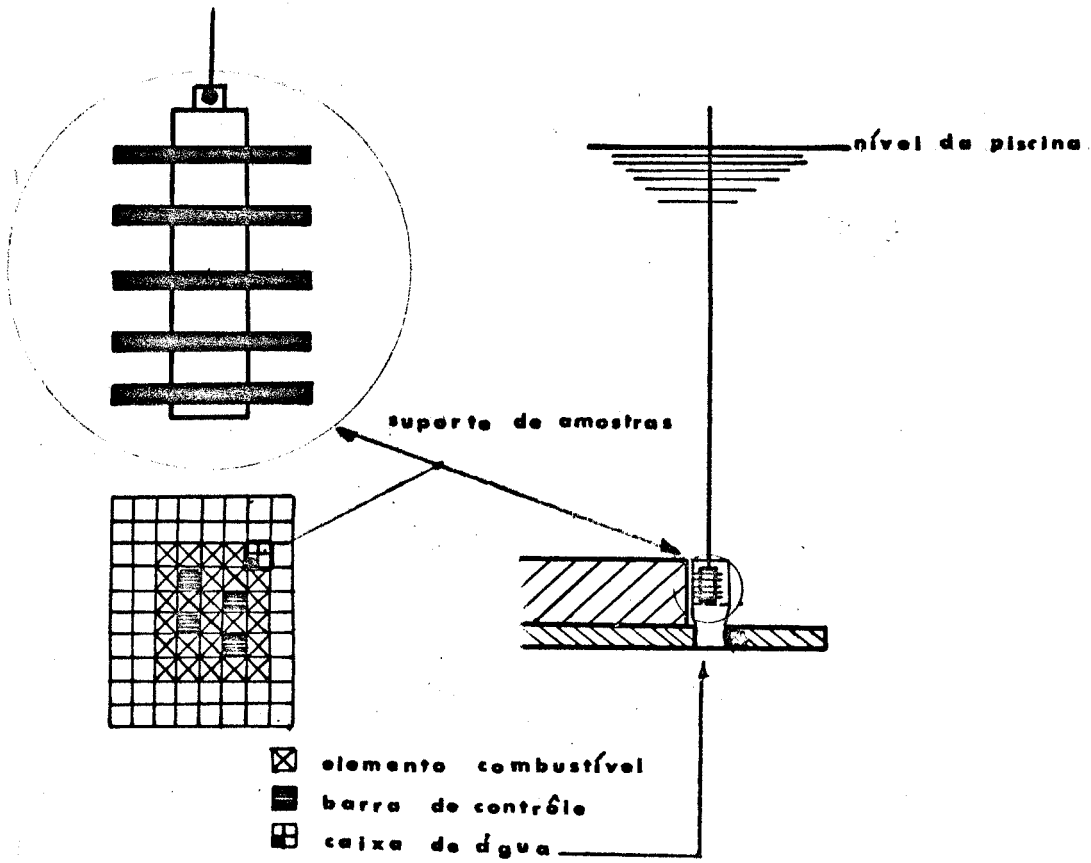


Fig. 20. DISPOSITIVO DE IRRADIAÇÃO

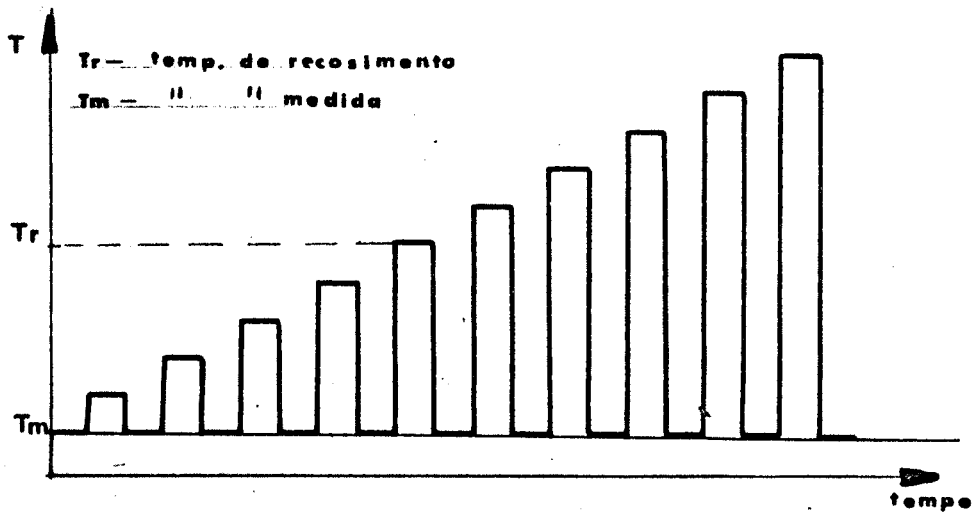


Fig. 21. RECOSIMENTO ISÓCRONO

Não podemos deixar de observar que a t \hat{e} mpera era lenta devido a aus \hat{e} ncia de refrigera \tilde{c} o for \tilde{c} ada no interior do f \hat{o} rno, fato que p \hat{o} de ter permiti \tilde{d} o a forma \tilde{c} o de dom \hat{i} nios magn \hat{e} ticos durante o esfriamento. Isto ser \hat{a} levado em considera \tilde{c} o na interpreta \tilde{c} o dos resultados.

Para evitar oxida \tilde{c} o da amostra em altas temperaturas, ap \hat{o} s fazer o v \hat{a} cuo, o forno era enchido com g \hat{a} s Arg \hat{o} nio a uma press \hat{a} o ligeiramente supe \tilde{r} ior \hat{a} atmosf \hat{e} rica.

d) Circuitos de Histerese e Desimanta \tilde{c} o

O circuito de histerese \hat{e} um circuito cl \hat{a} ssico em que o sinal do prim \hat{a} rio da amostra \hat{e} injetado na abscissa e o do secund \hat{a} rio na ordenada, por \hat{e} m com uma melhoria /44/. No circuito foram intercalados dois porta-amostras vazios enrolados em sentidos opostos a fim de eliminar a permeabilidade a in \hat{d} ut \hat{a} ncia residuais. A calibra \tilde{c} o era feita com os porta-amostras vazios em oposi \tilde{c} o; durante a medida um d \hat{e} les era substituido pelo porta-amostra com toroide possibilitando, desta maneira, medir s \hat{o} as caracter \hat{i} sticas do material em quest \hat{a} o.

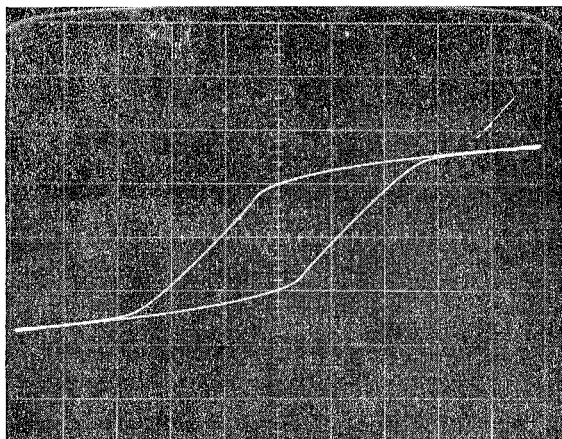
A desimanta \tilde{c} o, conforme referido em II.2, consiste na aplica \tilde{c} o de um campo magn \hat{e} tico decrescente (Fig. 19). O campo decrescente \hat{e} obtido a partir de uma descarga capacitiva. Tanto \hat{e} ste aparelho como a detec \tilde{c} o s \hat{i} ncrona foram construidos no Laborat \hat{o} rio de Eletr \hat{o} nica do CENG na Fran \hat{c} a.

e) Dispositivo de Irradia \tilde{c} o

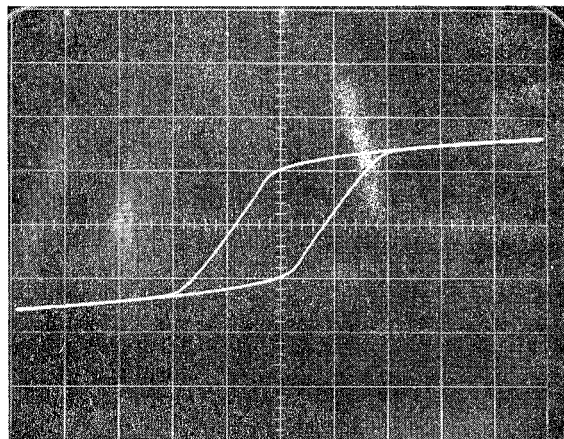
\hat{E} o mais simples dispositivo do nosso trabalho. Consiste num suporte de Al, podendo conter at \hat{e} cinco amostras toroidais. O conjunto era imerso na piscina do reator na posi \tilde{c} o ilustrada na Fig. 20. A irradia \tilde{c} o era feita \hat{a} temperatura ambiente (aproximadamente 30 \hat{C}) o que permitiu a estocagem de defeitos, por ser quase nula a difus \hat{a} o a esta temperatura.

IV.2 - Recosimento Is \hat{o} crono - Medidas Magn \hat{e} ticas

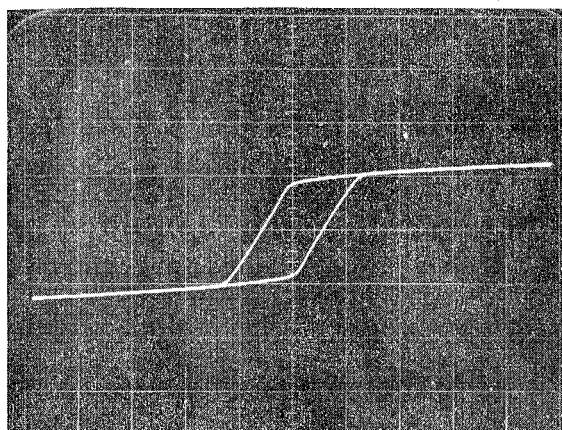
T \hat{o} das as amostras foram sujeitas ao mesmo tratamento t \hat{e} rmico denomina \tilde{d} o, recosimento is \hat{o} crono. A Fig. 21 nos d \hat{a} uma id \hat{e} ia clara d \hat{e} ste particular tratamento. A amostra era recosida durante 10 minutos em cada temperatura,



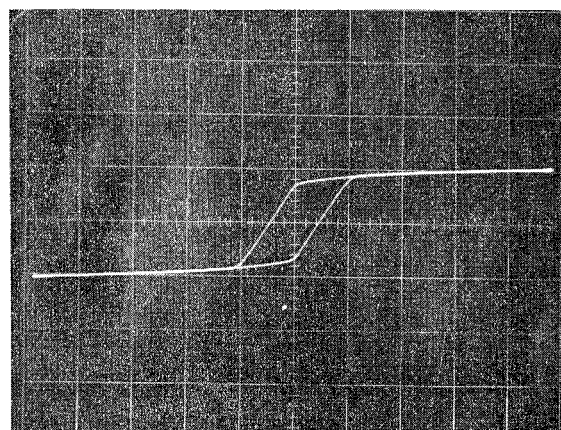
a) 20 °C



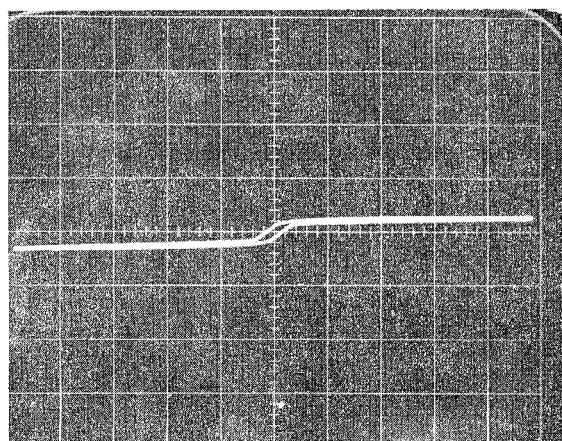
b) 208 °C



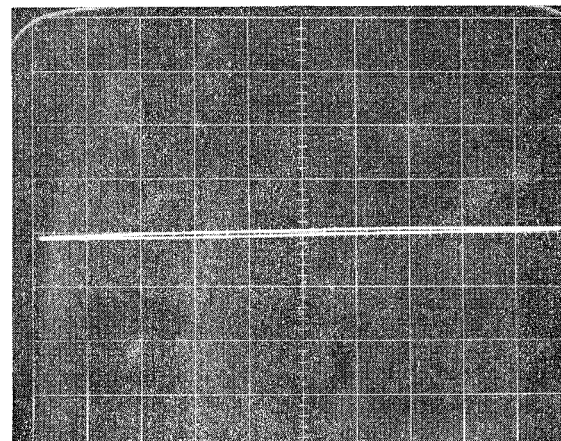
c) 423 °C



d) 472 °C



e) 509 °C



f) 514,5 °C - Temp.de Curie

Fig. 22 - VARIAÇÃO DA CURVA DE HISTERESE COM A TEMPERATURA -
DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE CURIE - Fe Ni (50-50%)

sendo a seguir temperada. Todas as medidas eram feitas à temperatura ambiente.

A sequência de medidas está esquematizada na Fig. 19. Em primeiro lugar eram medidos B_r e H_c , sendo, a liga desmagnetizada em seguida para restaurar parcialmente a permeabilidade, no que findava a segunda operação. A última operação consistia na medida da permeabilidade. Conforme descrito em VI.1.a, aplicava-se no primário da amostra um sinal suficientemente pequeno para mantê-la na região reversível de Rayleigh. O pequeno campo magnético (≈ 1 mOe) permitiria à parede de Bloch assumir a sua posição de equilíbrio, no fundo de um poço de potencial (Fig. 14).

A Temperatura de Curie era medida durante o recozimento, pelo método termomagnético (Fig. 22).

CAPÍTULO V

EXPERIÊNCIAS REALIZADAS

V.1 - A Solução Sólida FeNi

O sistema binário FeNi é um dos materiais mais estudados devido à sua large aplicação tecnológica. Antes de entrarmos em detalhes experimentais que remos enumerar algumas características da liga e seus componentes para posterior análise.

1) A liga FeNi, pura ou com impurezas, utilizada neste trabalho tem por hipótese uma estrutura desordenada e policristalina. As impurezas, Si e Mo foram adicionadas à liga nas proporções de 2 e 4% atômicos.

2) As características dos componentes são:

<u>Nº atômico</u>	<u>estrutura eletrônica</u>	<u>n.e.l.e (*)</u>
Fe-26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3p^6 3d^6 4s^2$	1,14
Ni-26	idem $3d^8 4s^2$	1,19
Si-14	idem $3p^2$	0,01
Mo-42	idem $3p^6 3d^{10} 4p^6 4d^5 5s^1$	1,70

(*) Número de elétrons livres efetivos por unidade de volume.

Tomando n.e.l.e. $\approx 1,5$ para a liga FeNi, podemos ver que o Mo tem n.e.l.e. da mesma ordem de grandeza, ao passo que o do Si é desprezível.

Fe e Ni são metais de transição do triáda do Fe; Mo é um elemento de transição do subgrupo do Cr, sendo que tem o maior volume atômico dos quatro elementos. Si, sendo o segundo elemento do grupo IV da tabela periódica é semelhante ao C em muitos aspectos o que pode nos ajudar a compreender o papel desempenhado por este elemento na rede da liga FeNi /45/.

3) FeNi possui uma rede cúbica de fases centradas (c.f.c.). No estado desordenado os átomos de Fe e Ni estão distribuídos ao acaso sobre a rede. No estado ordenado, cada átomo tem uma posição bem definida na rede cristalina. A ordem FeNi é do tipo AuCu (L_{10}), isto é, os átomos de mesma espécie tendem a se agrupar sobre planos alternados, conforme a Fig. 23.

4) Parâmetro da rede do FeNi. (20): liga ordenada = $3,57 \text{ \AA}$ à temperatura ambiente.
liga desordenada = $3,60 \text{ \AA}$ à 600°C .

5) O diagrama de fases, representado na Fig. 24, mostra que os metais Fe e Ni podem formar solução sólida em qualquer proporção com estrutura c.f.c. Para pequenas porcentagens de Ni (até 10%), abaixo de 900°C , existe estrutura cúbica centrada (c.c.), podendo coexistir uma mistura das duas estruturas entre 10 e 70% at. de Ni. Para FeNi 50-50%, acima de aproximadamente 320°C , temos apenas configuração c.f.c. Visto que as amostras têm sido temperadas a 820°C , podemos dizer que temos a estrutura c.f.c. em todas as temperaturas da experiência. Na proximidade de 75% de Ni, há formação de FeNi_3 com um tipo de ordem característico (Fig. 23). Na realidade é possível a formação de FeNi_3 dentro da liga FeNi 50-50%, em pequenos domínios embrionários devido a inhomogeneidade da amostra ao longo de toda sua extensão.

A curva da transformação magnética nos dá uma temperatura de Curie de aproximadamente 530°C para FeNi 50-50%, havendo um máximo na região compreendida entre 64 e 68% de Ni (20).

6) Três tipos de ordem são suscetíveis a se desenvolverem na liga ferromagnética ora em estudo.

a) Ordem direcional - origina-se durante tratamentos térmicos com campo magnético (7)

- b) Ordem FeNi - foi posta em evidência por ativação do processo de difusão pela irradiação /42/.
- c) Ordem FeNi₃ -aparece durante tratamentos térmicos, sendo estudada por vários autores /45/.

Dependendo do tratamento e da composição da liga, várias das super-estruturas acima podem se estabelecer simultaneamente. Um arranjo particular dos átomos, ou uma determinada distribuição das ligações no cristal, podem modificar a intensidade e a simetria do campo molecular que representa a base do ferromagnetismo. As propriedades magnéticas estão, portanto, estreitamente ligadas aos diferentes tipos de ordem. Interessamos, principalmente, conhecer a influência da ordem direcional, sobre as seguintes propriedades magnéticas:

- Permeabilidade inicial
- Temperatura de Curie
- Campo Coercitivo
- Indução Remanente
- Integral de Troca
- Imantação à Saturação.

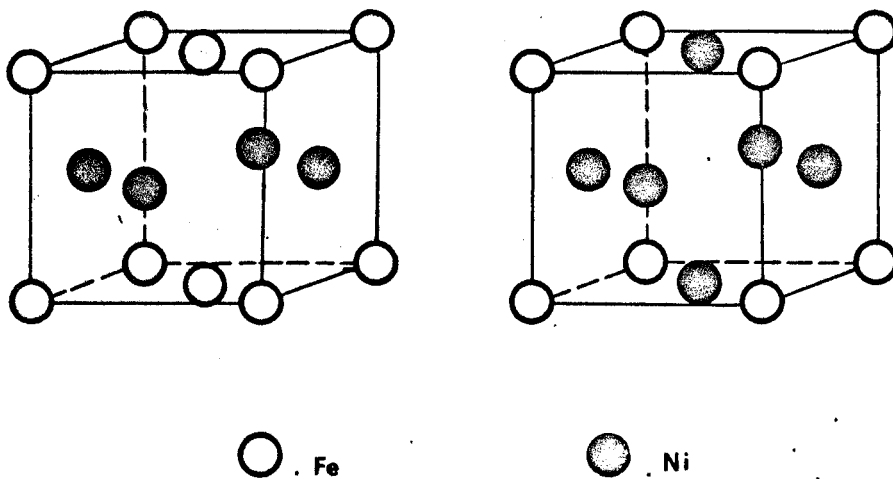
V.2 - Tratamentos Recebidos pelas Amostras

A fim de que pudessemos ter reprodutividade nas experiências, todas as amostras foram sujeitas ao mesmo tratamento inicial. Este consistiu num resfriamento a 820°C durante uma hora, para desordenar a amostra, seguido de uma têmpera para congelar as lacunas criadas termicamente, a estrutura c.f.c. e o estado isotrópico.

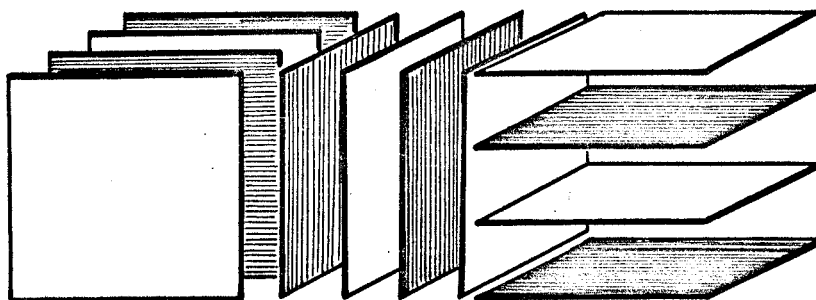
As amostras foram laminadas e prensadas na forma toroidal, no Centro de Estudos Nucleares de Grenoble, a partir do material procedente da Johnson-Matthey, tendo as seguintes composições (em porcentagem atômica):

FeNi	50-50%
FeNiMo	49-49-2% e 48-48-4%
FeNiSi	49-49-2% e 48-48-4%

Análise feita sobre amostras filiformes, no IEA, revelou um desvio da



Estruturas ordenadas de FeNi e FeNi₃



Planos alternados de Fe e Ni em FeNi ordenado

Fig. 23

Fe-Ni

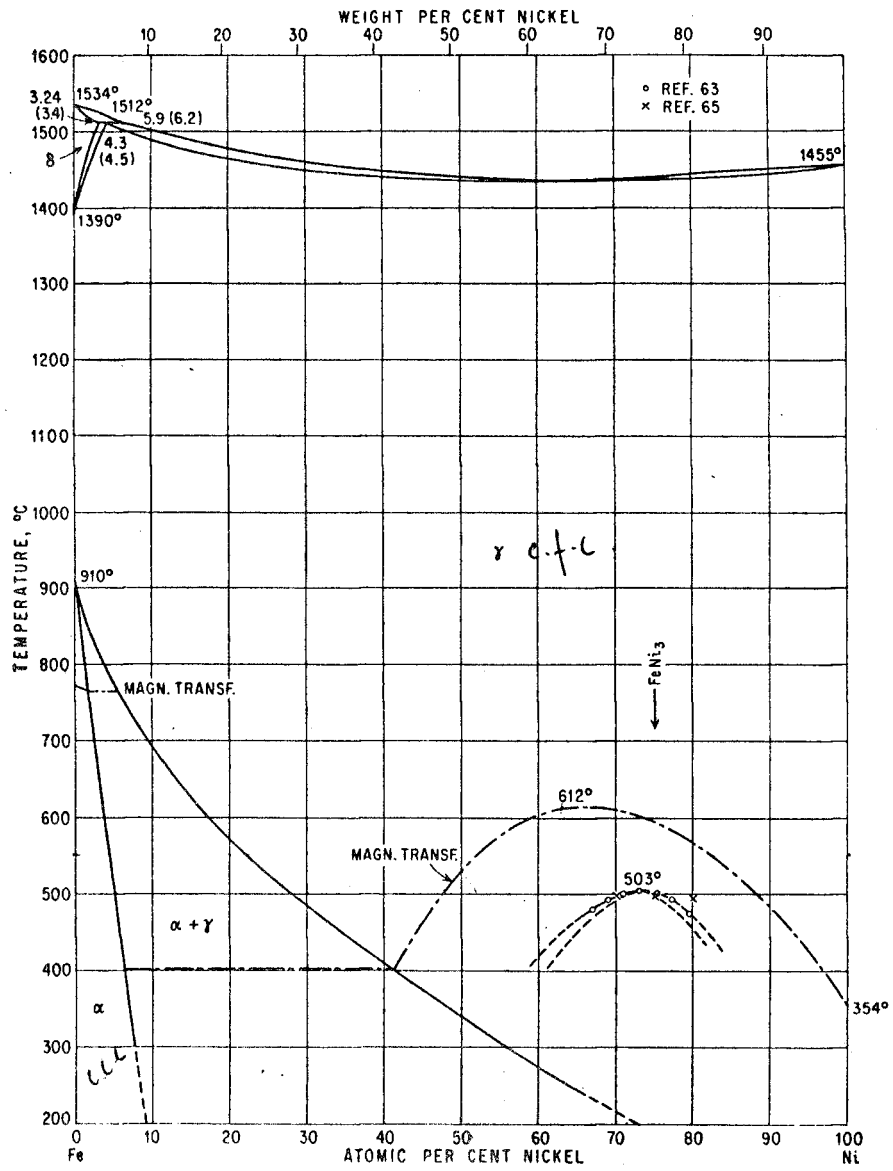


Fig. 24 - Diagrama de fase do FeNi 50-50%

ordem de $\pm 5\%$ dos valores nominais. Daí em diante, cada composição recebeu, para efeito de comparação, três tipos de tratamentos diferentes, na ordem especificada na tabela abaixo.

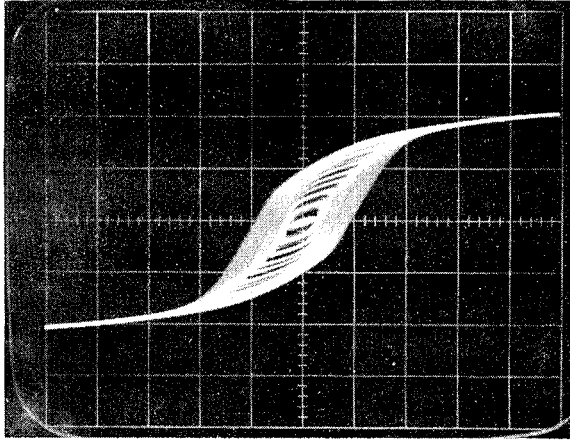
TABELA I

TRATAMENTOS RECEBIDOS PELAS AMOSTRAS

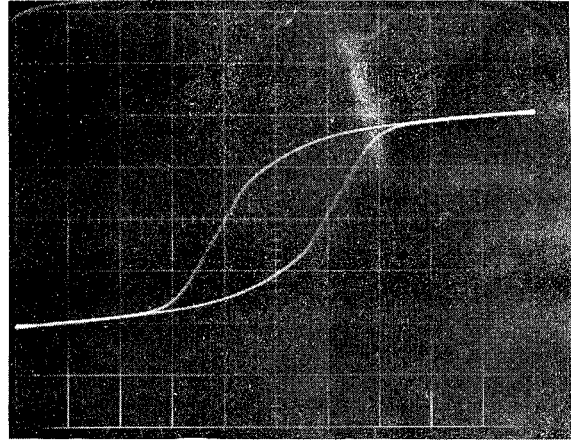
Liga	Irradiada com (n/cm ²)	Recos.Isoc. com H	Recos.Isoc. sem H
FeNi 50-50%			X
	$4,1.10^{17}$		X
	$4,3.10^{17}$	X	
FeNiMo 49-49-2% e 48-48-4%			X
	$4,1.10^{17}$		X
	$4,3.10^{17}$	X	
FeNiSi 49-49-2%			X
	$4,1.10^{17}$		
FeNiSi 48-48-4%			X
	$4,1.10^{17}$		X
	$4,3.10^{17}$	X	

Obs.: 1) $4,1.10^{17}$ n/cm² correspondem a 22:50 h de irradiação
 $4,3.10^{17}$ n/cm² " " 24:00 h " "
 com fluxo instantâneo de 5.10^{12} n/scm²

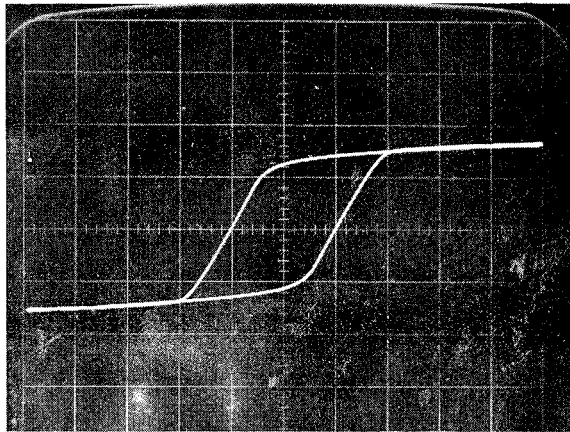
2) A sequência dos tratamentos é a das colunas da tabela



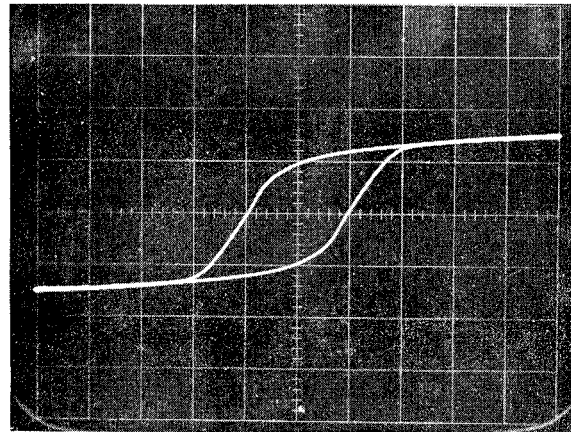
a) Temperatura ambiente - Curva de Primeira Imantação.



b) 192 °C



c) 589 °C



d) 644,5 °C

Fig. 25 - Quadratização da curva de histerese após recosimento isócrono.
(FeNiMo - 49-49-2% - irradiada com $\phi=4,3 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ - Recosida com $H = 28,17 \text{ oe}$)

O recosimento isócrono, pelo fato de ser a espinha dorsal das nossas experiências será adicionado de alguns detalhes. O forno de recosimento tem grande inércia térmica, de modo que, embora o recosimento propriamente dito durasse 10 minutos, a amostra ficava durante o dobro do tempo na temperatura próxima a do recosimento. Por outro lado, a "têmpera" consistia num resfriamento rápido no início ($\approx 50^{\circ}\text{C}/\text{min}$), ficando cada vez mais lento com a aproximação da temperatura ambiente. Evidentemente, durante as lentas subidas e principalmente descidas da temperatura, podem ter ocorrido fenômenos que não são característicos da temperatura de recosimento; isto é, uma perturbação a ser considerada na análise dos resultados.

Duração do recosimento isócrono - Em baixas temperaturas as constantes de tempo de difusão são tão longas que a superestrutura de orientação não consegue se estabelecer durante um recosimento; a -20°C ocorre uma estabilização parcial após cinco minutos. Com o aumento posterior da temperatura o efeito é acelerado, havendo uma estabilização praticamente total em menos de 4 segundos à temperatura ambiente para o Fe. Moser /10/ adotou, após estudos empíricos com curvas de la. imantação, um tempo de estabilização da superestrutura direcional de 300 segundos para Fe puro. Considerando os vários fatores de inibição na difusão e na formação da superestrutura, tais como acréscimo de Ni, Si e Mo, fixamos em 600 segundos o tempo da estabilização.

O campo magnético de exploração do dispositivo da detecção síncrona era da ordem de 1,7 mOe. Segundo Bosman, ficou experimentalmente constatado que o estabelecimento da superestrutura não é alterado quando as paredes de Bloch são agitadas por um campo de pequena amplitude (alguns mOe) e de período suficientemente pequeno diante da constante de difusão k /10/.

O campo saturante aplicado durante os recosimentos foi calculado a partir de /38/:

$$H = \frac{4 N I}{10 r} \quad (83)$$

onde: $N = 100$ espiras

$r = 0,71$ cm - raio médio do toroide

$I = 1$ Ampère

obtendo-se $H = 28,17$ oe. Segundo dados de Bozorth /1/ e Schindler /15/, este valor é suficiente para saturar a amostra.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS DAS EXPERIÊNCIAS

Apresentaremos os resultados segundo as diversas amostras, ressaltando as tendências e variações das grandezas medidas. A exposição relativa a cada amostra será ilustrada por gráficos com curvas experimentais mostrando a variação porcentual da indução remanente B_r , campo coercitivo H_c , da permeabilidade inicial μ , bem como a variação da curva de histerese com a temperatura, determinando a temperatura de Curie T_c de cada composição e tratamento físico. Neste capítulo adotaremos a seguinte nomenclatura abreviada; tendo sempre em vista que o recosimento isócrono foi o tratamento comum a todas as amostras.

Amostra virgem - amostra possuindo apenas o tratamento inicial (recosimento durante uma hora a 820°C e têmpera em hidrogênio) recosida isocronalmente.

Amostra irradiada - amostra virgem, irradiada durante 24 horas aproximadamente, sujeita ao recosimento isócrono.

Amostra Irradiada e Recosida com H - Análoga ao caso anterior, sujeita ao recosimento isócrono imersa num campo magnético constante.

VI.1 - FeNi - 50-50% - Figs. 26,27,28,29

Amostra virgem

a) Histerese: Apresentou uma notável quadratização entre 400 e 500°C. Não mostrou tendência de retorno ao valor inicial, alcançando no final do recosimento o seu valor máximo. Temperatura de Curie = 507°C.

b) Permeabilidade: Tendo perdido as duas primeiras medidas, não pude - mos calcular o seu valor inicial, contudo a partir do terceiro ponto, verificou-se um aumento no seu valor com um máximo a 323°C. A partir daí houve uma nítida tendência de retorno ao seu valor inicial.

Amostra irradiada

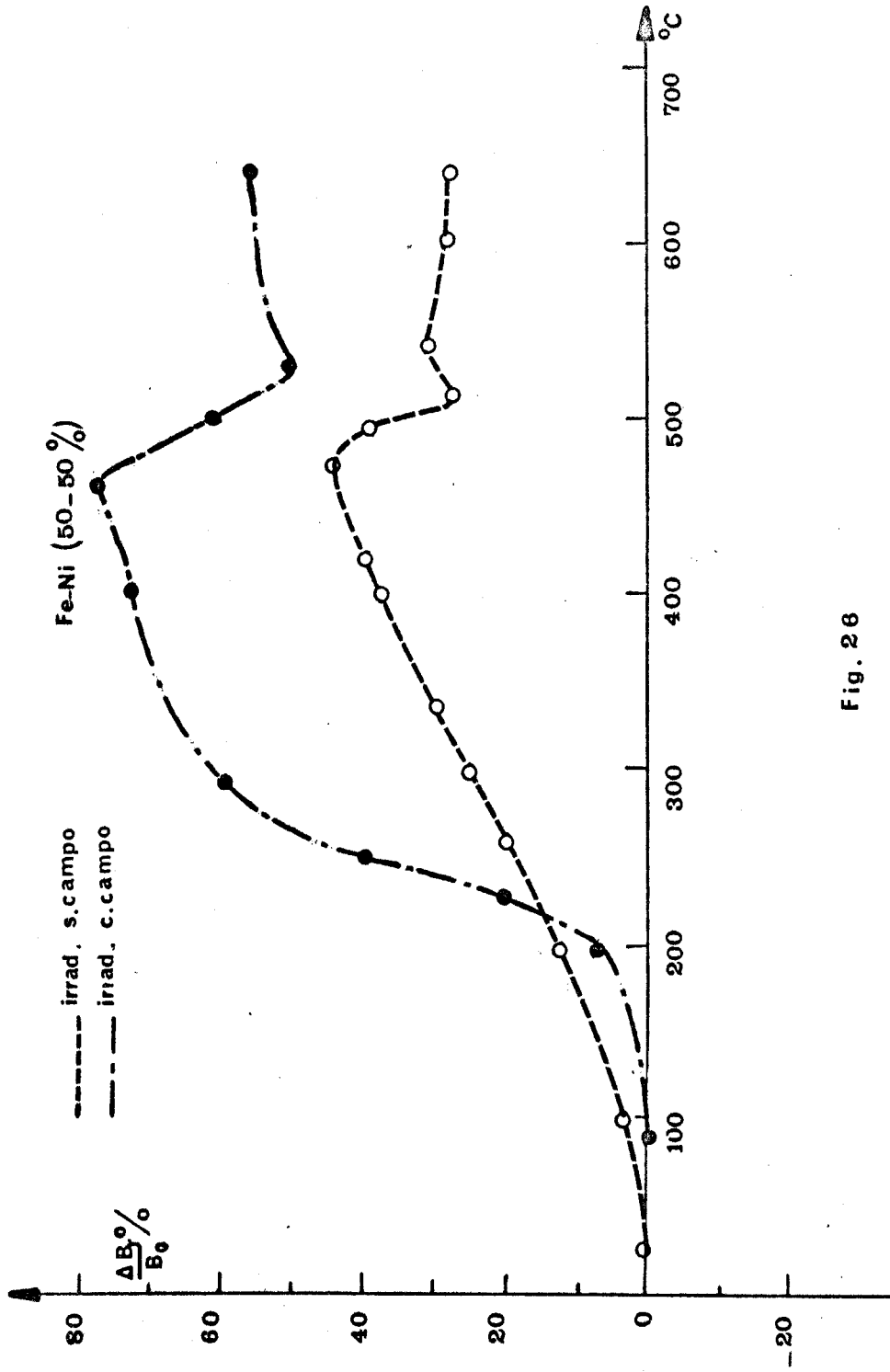


Fig. 26

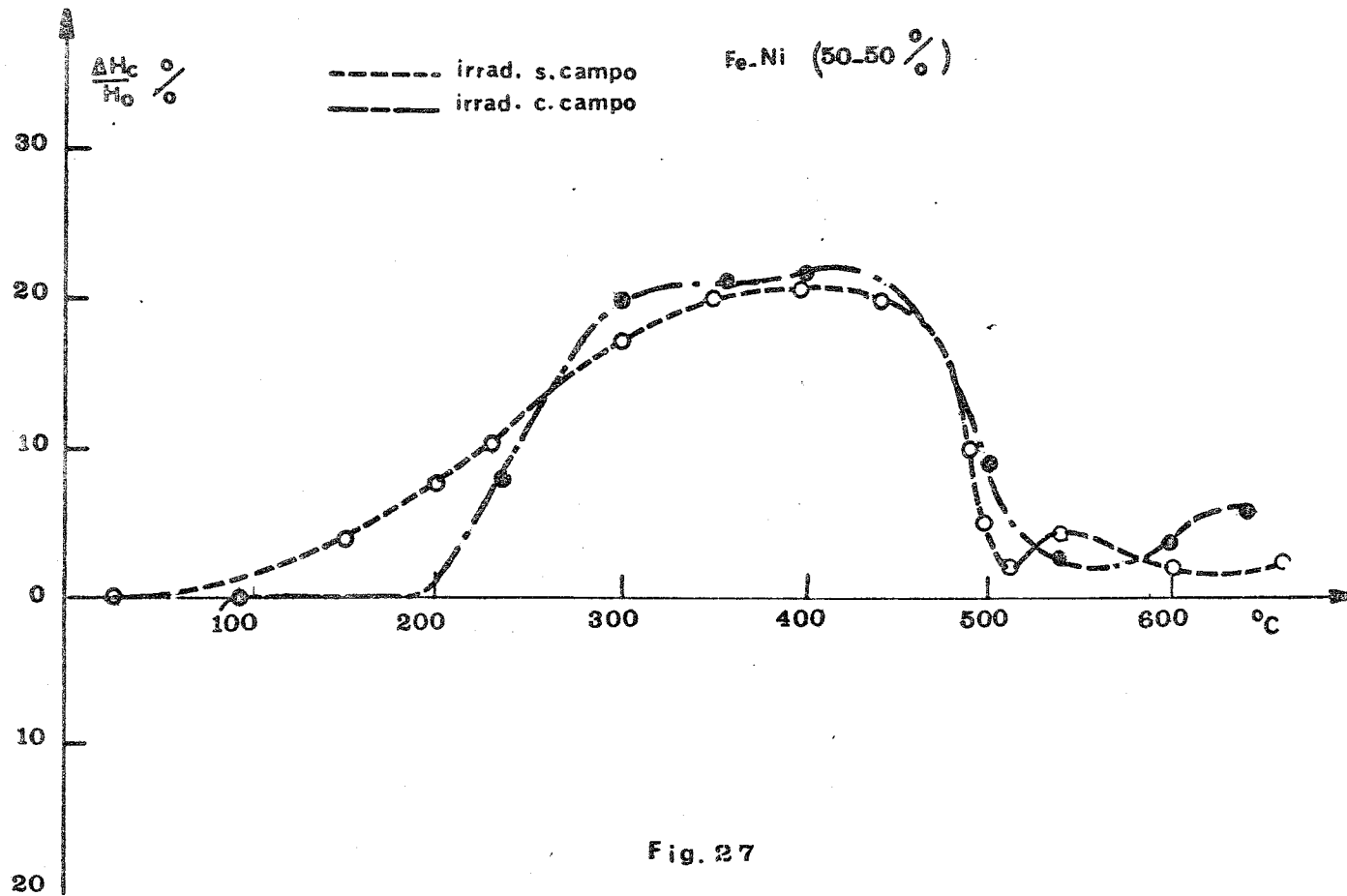


Fig. 27

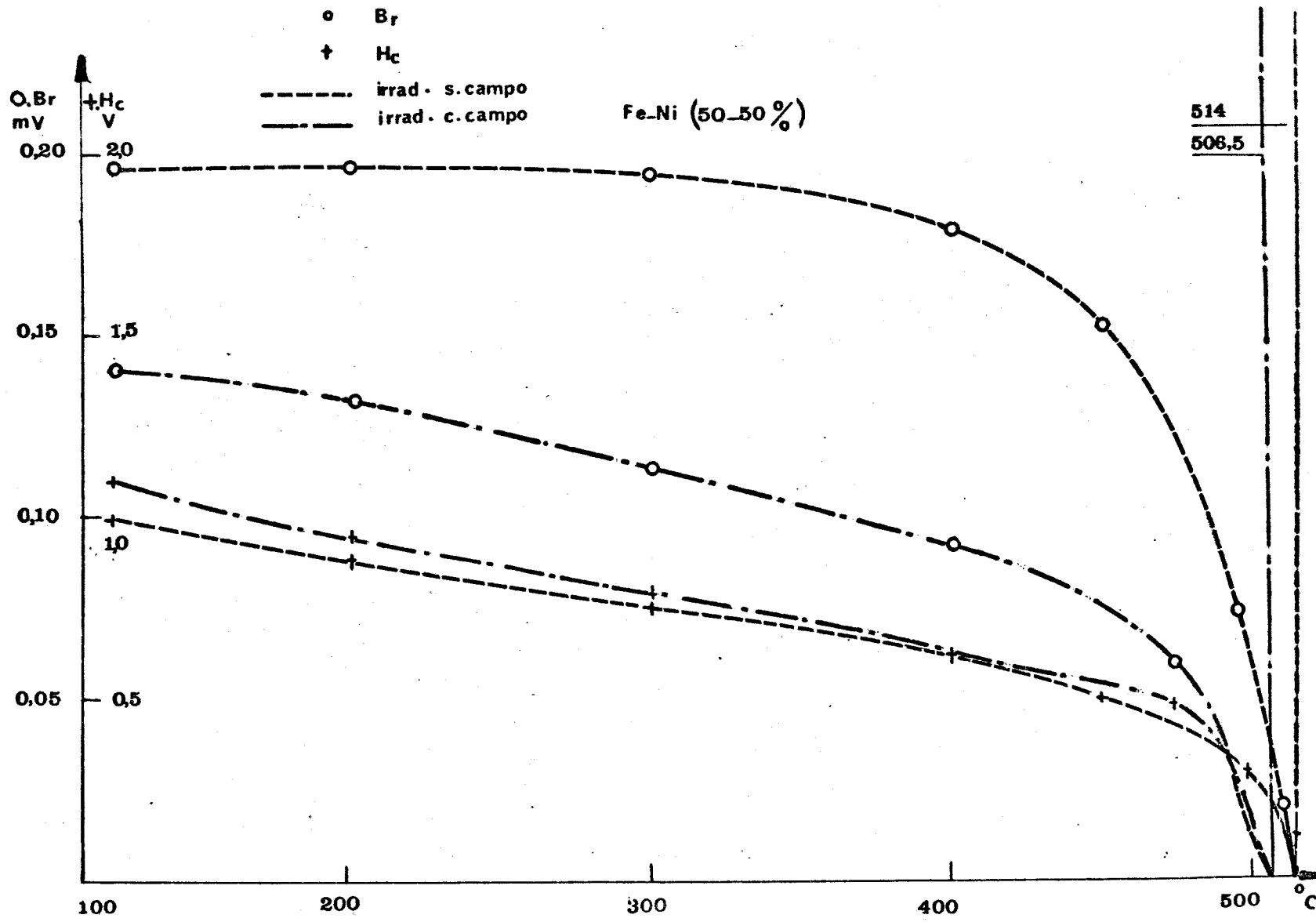


Fig. 28

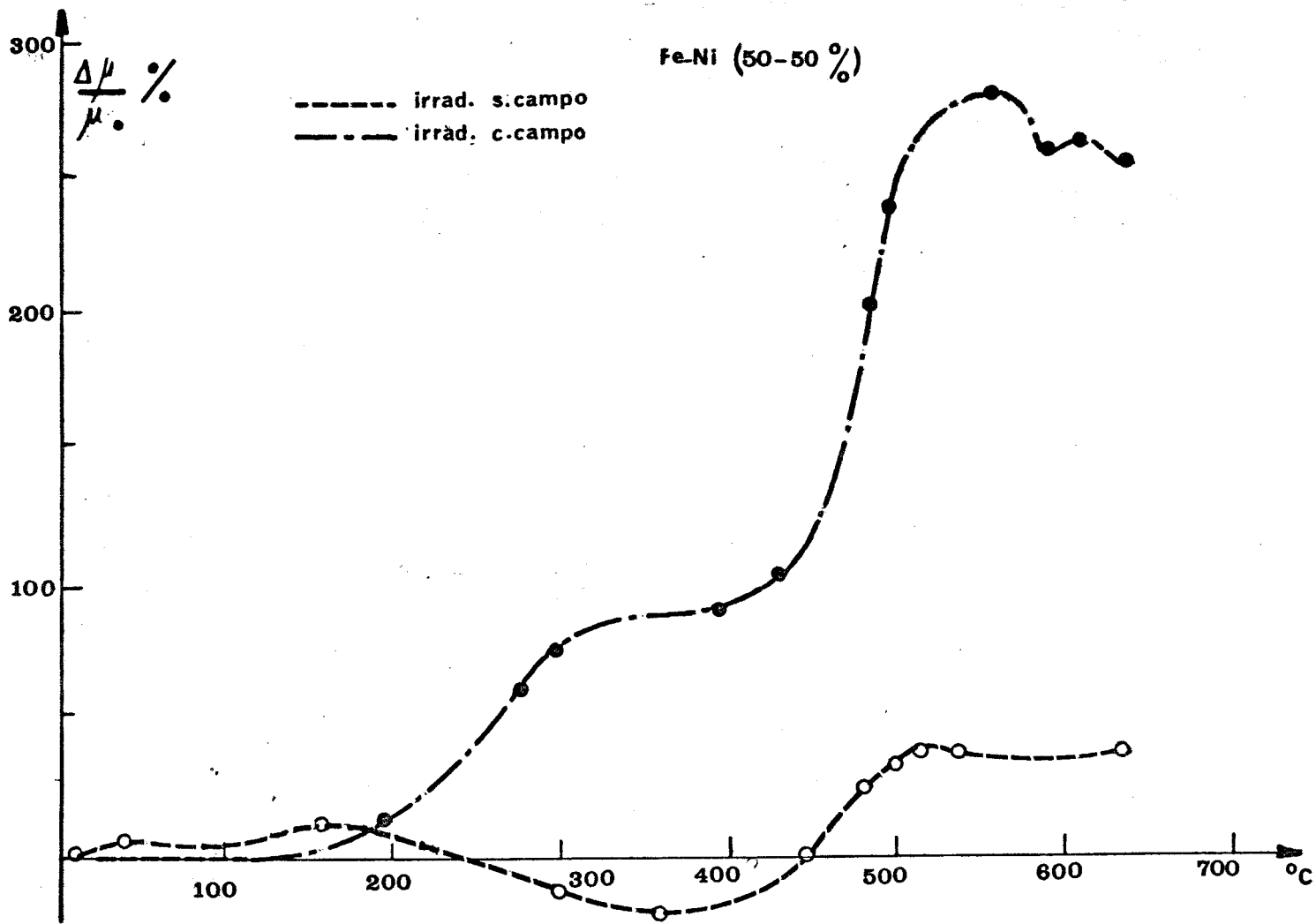


Fig. 29

a) Histerese: apresenta uma variação máxima para B_r e H_c de 45 e 20,5% respectivamente, entre 400 e 500°C, havendo a seguir uma tendência de retôrno aos valores iniciais e verificando-se um mínimo local na temperatura de Curie, $T_c = 514^\circ\text{C}$, determinada pelo método de desaparecimento da histerese (Fig. 28). Com posterior aumento da temperatura de recosimento a tendência é frustrada.

b) Permeabilidade: Teve uma variação oscilante positiva, da ordem de 4% entre a temperatura ambiente e 200°C, e uma variação negativa, da ordem de 16%, entre 200 e 460°C. Cresceu a seguir para atingir uma variação máxima de 32,4% a 644°C, no final do recosimento.

Amostra Irrradiada e Recosida com H:

a) Histerese: observou-se nesta amostra uma variação máxima de 78,8% a 459°C em B_r e 22,2% a 434°C em H_c . Estas variações em B_r e H_c são as maiores obtidas em tôdas as nossas experiências. Na vizinhança da temperatura de Curie há uma tendência de retôrno aos valores iniciais, havendo porém, com o aumento da temperatura de recosimento, uma nova tendência de quadratização da curva de histerese.

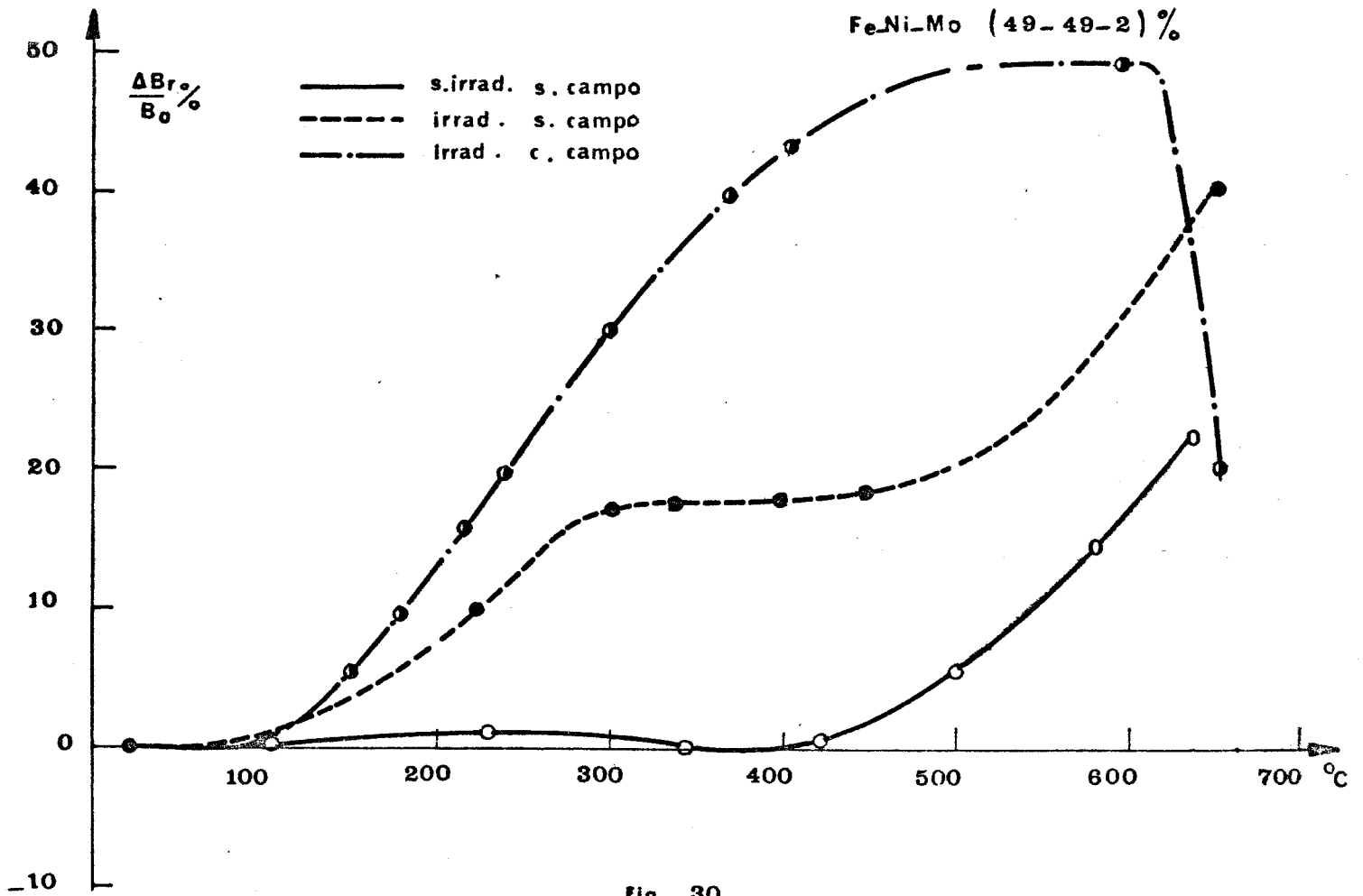
b) Permeabilidade: devemos ressaltar o valor atingido pelo μ desta amostra; houve um incremento de 278% em relação ao seu valor inicial, à temperatura de 565°C.

VI.2 - FeNiMo 49-49-2% - Figs. 30,31,32,33-

Observação: A adição de 2% atômicos de Mo, tem o efeito principal de inibir a variação das propriedades magnéticas da liga; êste fenômeno ocorreu com tôdas as ligas contendo impurezas. No presente capítulo limitar-nos-emos a descrever os resultados, voltando a discutir as possíveis causas dêste comportamento no Capítulo VII.

Amostra Virgem

a) Histerese: B_r ficou praticamente constante até 400°C, apresentando daí em diante um crescimento contínuo até atingir uma variação máxima de 22,8% na temperatura de 646°C. A coercitividade mostrou uma pequena variação negativa, da ordem de 3% entre 230° e 490°C, crescendo a seguir até atingir uma variação máxima de 5,5% no final do recosimento a 646°C. Temperatura de Curie $T_c = 421^\circ\text{C}$.



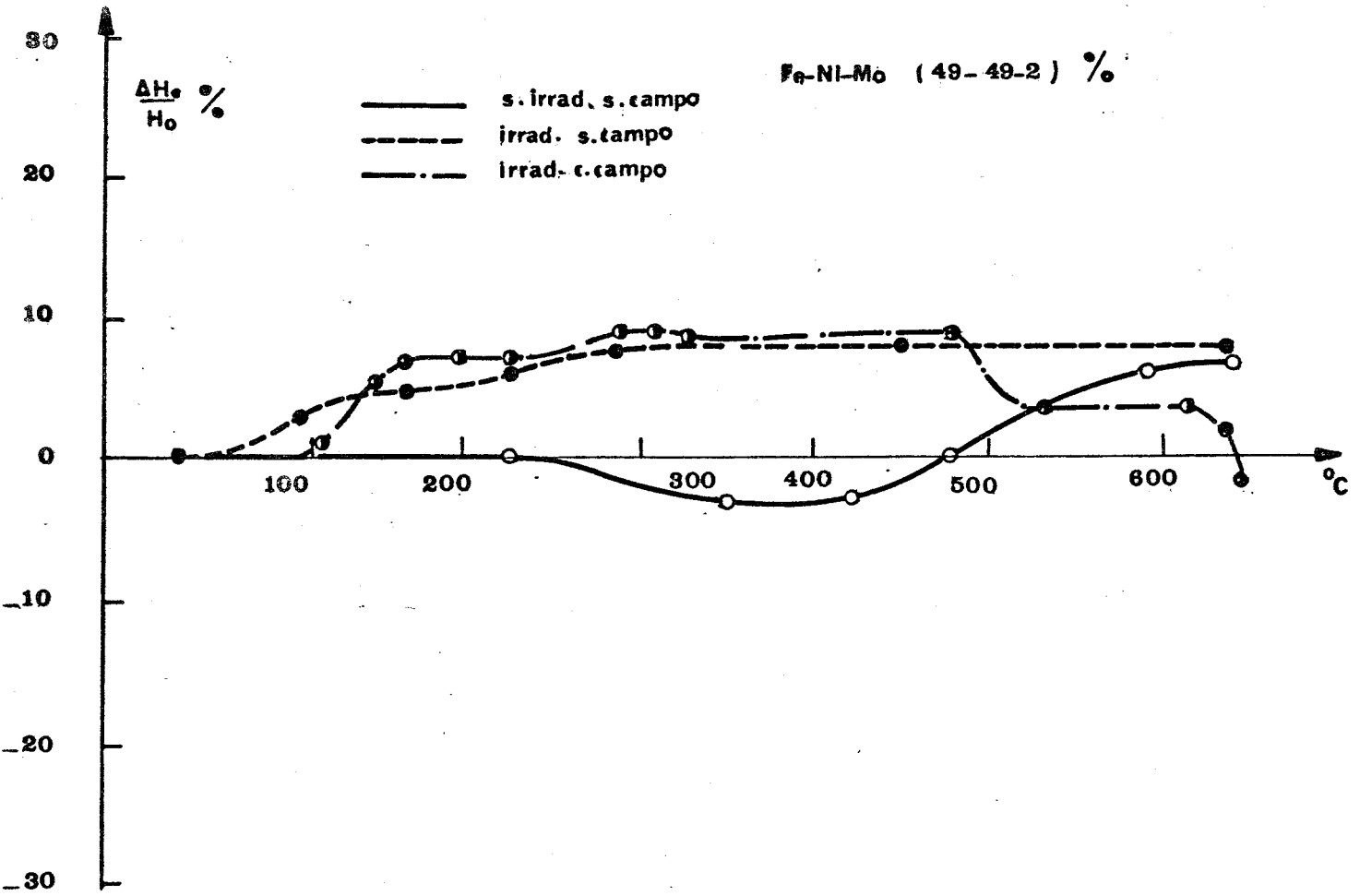


Fig. 31

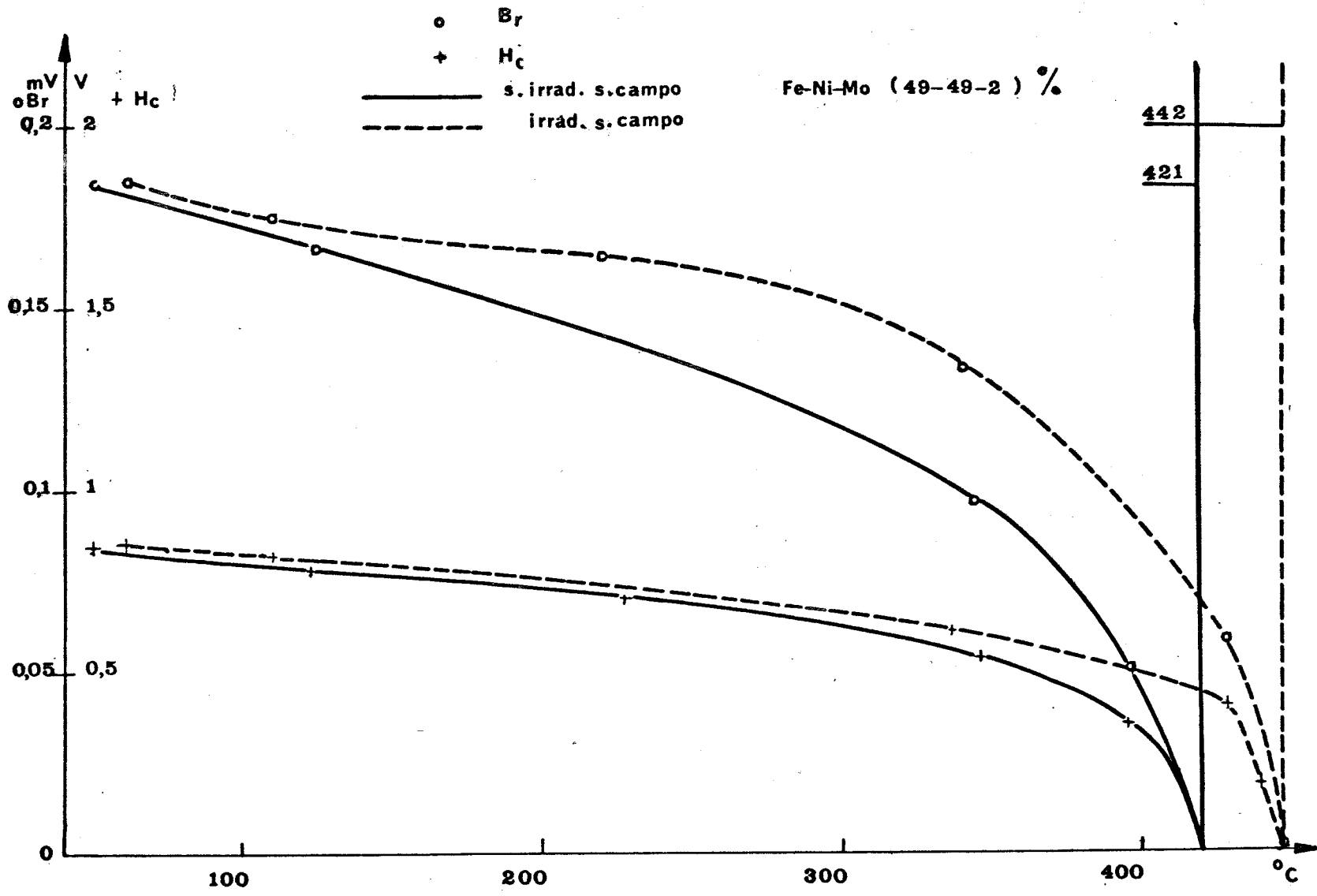
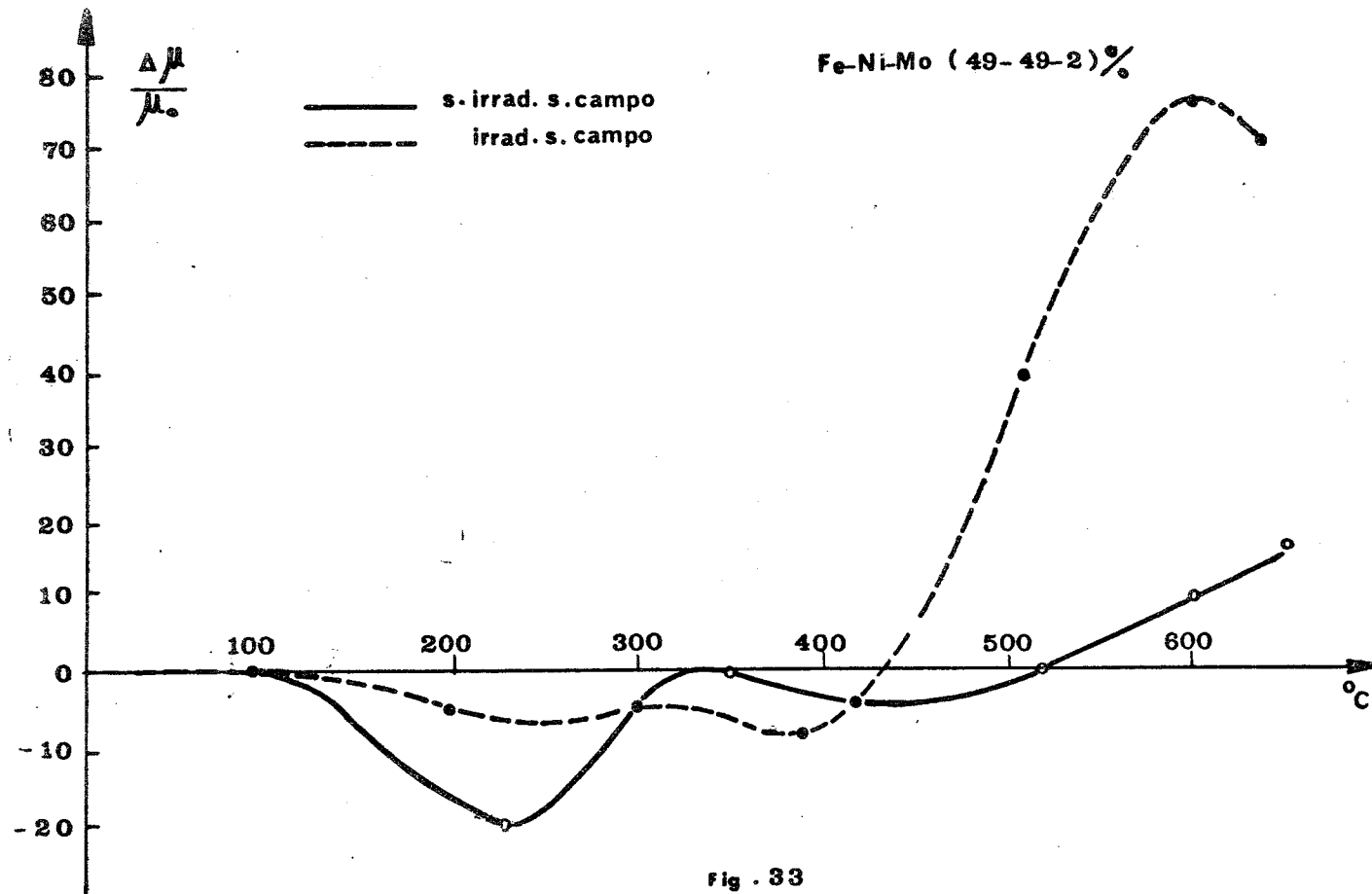


Fig . 32



b) Permeabilidade: teve variações que oscilaram entre um mínimo de -19,6% a 228°C e um máximo de 16,1% a 646°C no fim do tratamento térmico.

Amostra Irradiada

a) Histerese: B_r , após um crescimento inicial, apresenta um patamar de 18% entre 340 e 450°C, havendo em seguida um crescimento até um máximo de 40,5% a 641°C. H_c atinge o máximo de 8,7% a 285°C, mantendo-se constante até o fim do recosimento. B_r e H_c se anulam na $T_c = 442°C$.

b) Permeabilidade: sofreu inicialmente um decréscimo levemente oscilante (até -7,8% a 385%). Cresceu a seguir monotonicamente de 75,6% a 610°C, observando-se a partir desta temperatura uma ligeira tendência de retorno.

Amostra Irradiada e Recozida com H

a) Histerese: Como era de se esperar, a curva de histerese sofreu a maior quadratização em relação às outras amostras da mesma composição, devido a existência do campo magnético saturante durante o recosimento isócrono. B_r apresentou um incremento relativo máximo de 49,2%, a 487%, com uma nítida tendência de retorno após 620°C. H_c teve uma variação modesta, 13,6% a 455°C, com um retorno completo ao valor inicial a 640°C. Temperatura de Curie $T_c = 417°C$:

b) Permeabilidade: não foi medida, pelo motivo exposto no Capítulo V.

VI.3 - FeNiMo - 48-48-4% - Figs. 34,35,36,37

Amostra Virgem

a) Histerese: B_r apresenta um decremento acelerado com o decorrer do recosimento até atingir a variação de -29,4% no final do tratamento a 624°C. H_c também teve variação porcentual negativa da ordem de -5,6%, com uma tendência de retorno no fim do recosimento. Temperatura de Curie $T_c = 349°C$.

b) Permeabilidade: sofreu apenas variações negativas atingindo -27,3% a 624°C.

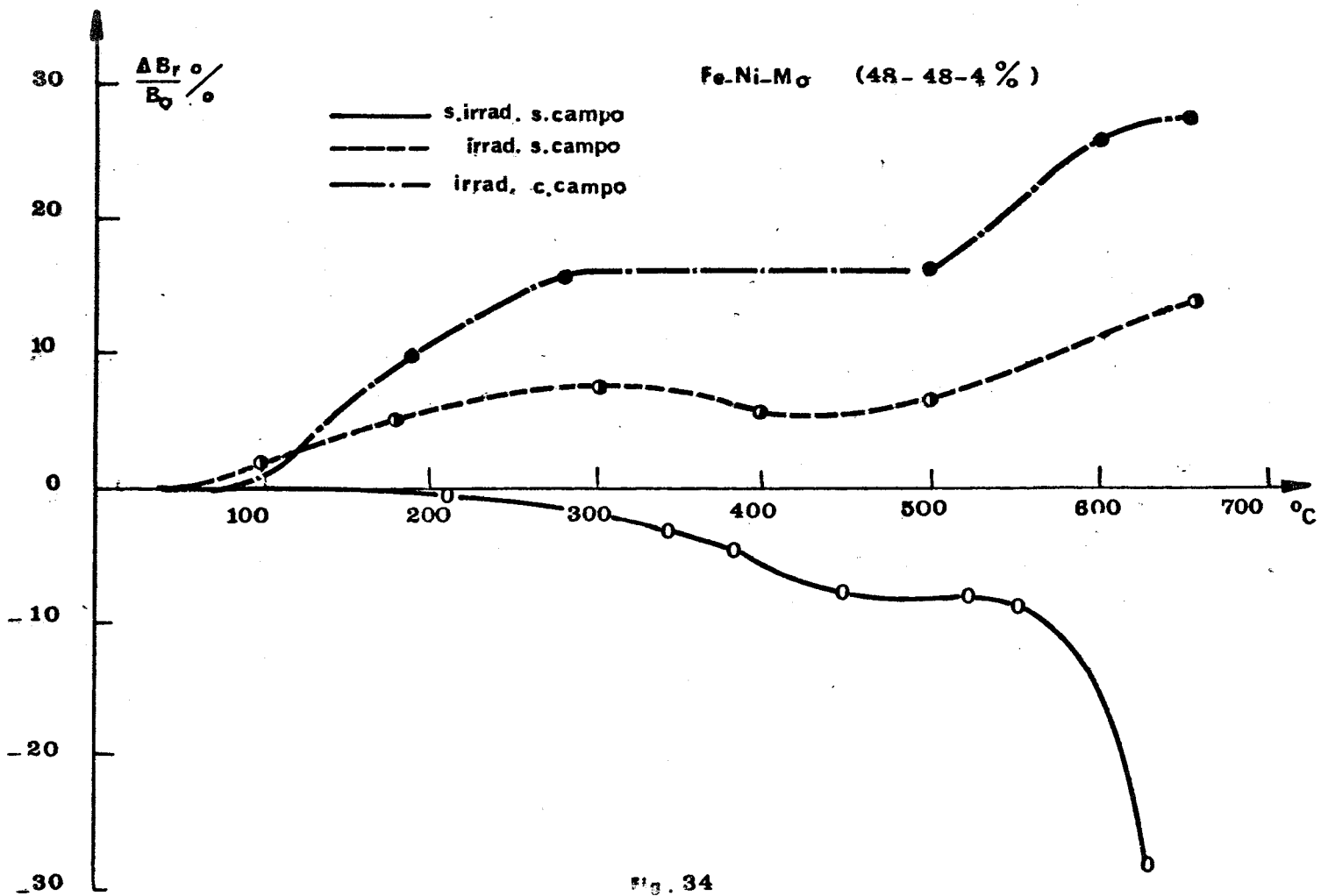


Fig. 34

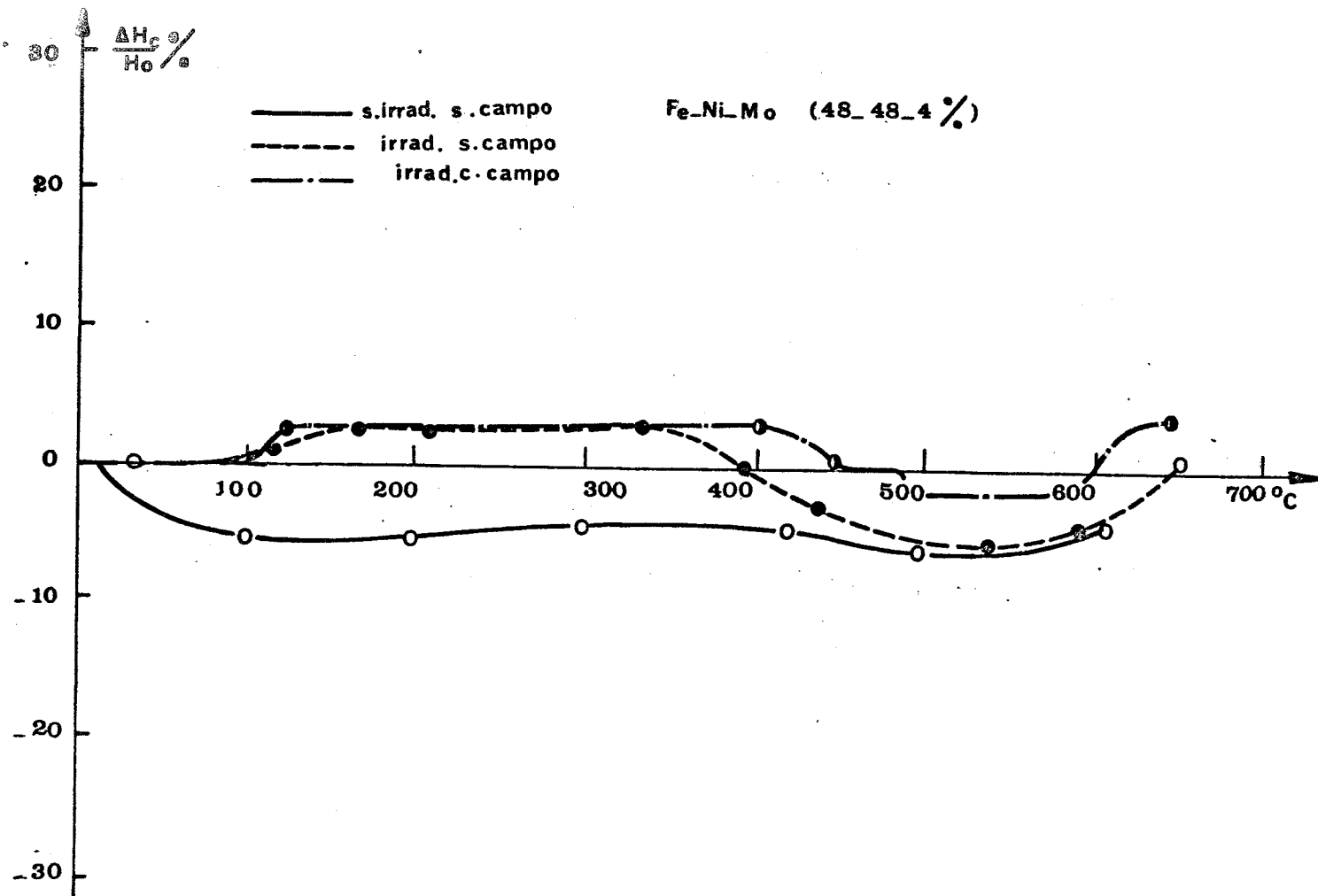


Fig. 35

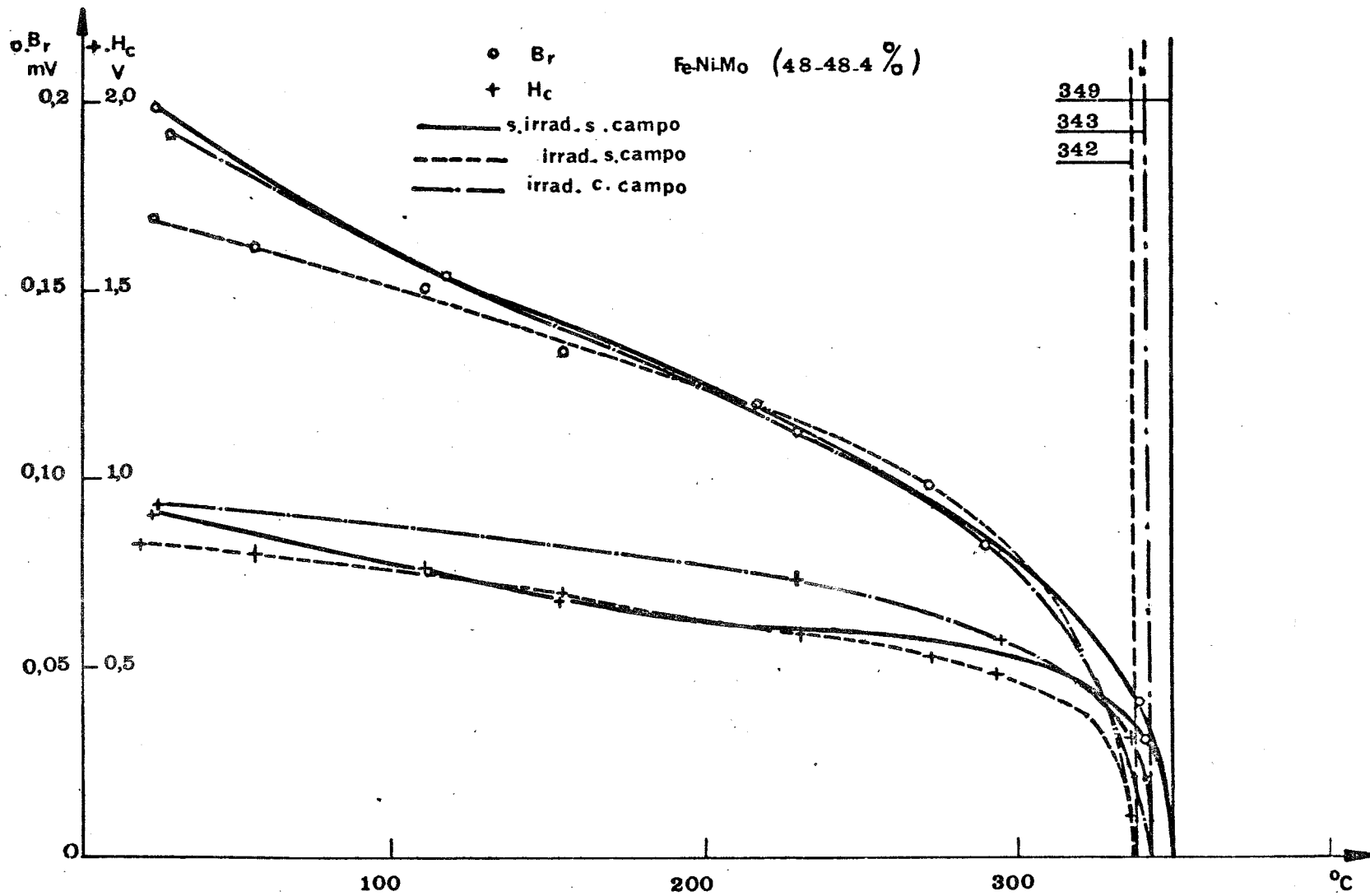
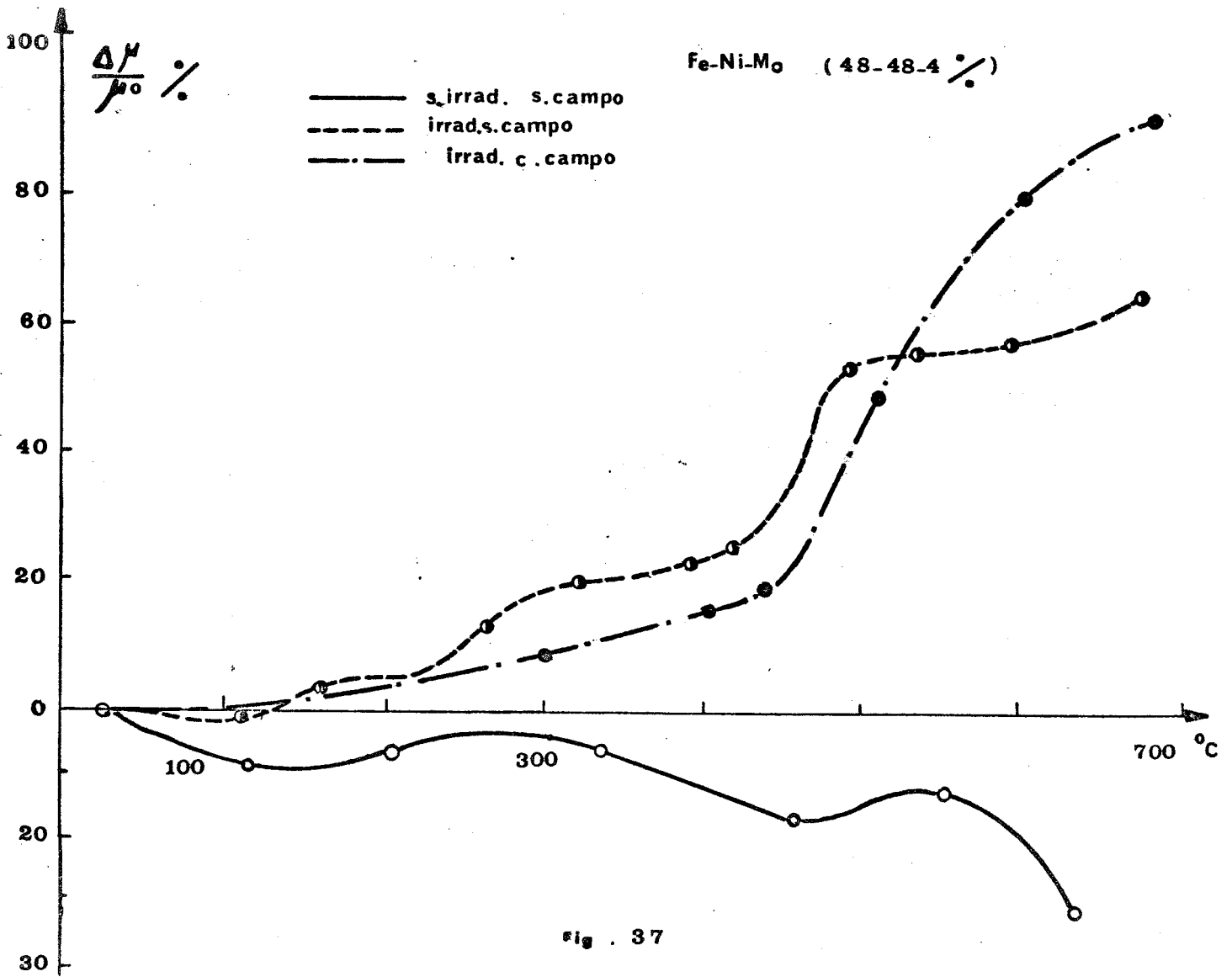


Fig. 36



Amostra Irrradiada

a) Histerese: B_r sofreu uma variação sempre positiva atingindo 16,1% a 665°C. H_c apresentou um patamar de 2,94% entre 164 e 325°C diminuindo em seguida até -5,9% a 541,5°C. Houve um retorno completo ao valor inicial a 591°C. Temperatura de Curie $T_c = 342°C$.

b) Permeabilidade: esta sofreu uma ligeira variação negativa no início do tratamento, - 1,2% a 110°C. Acima desta temperatura houve um incremento oscilante até atingir 63% a 665°C.

Amostra Irrradiada e Recozida com H

a) Histerese: inicialmente B_r cresceu até estacionar a 16% entre 285 e 503°C. A variação máxima ocorreu no fim do tratamento com 28% a 645°C. H_c teve um comportamento quase análogo; houve um patamar de 3% entre 140 e 413°C seguido de um decréscimo de - 42,8%, com um retorno ao valor inicial a 585°C. Temperatura de Curie $T_c = 343°C$:

b) Permeabilidade: cresceu continuamente até atingir uma variação de 86% a 645°C.

VI.4 - FeNiSi - 49-49-2% - Figs. 38,39,40,41

a) Histerese: sofreu uma quadratização pequena, atingindo B_r e H_c uma variação de 5 e 2,6% respectivamente no final do recosimento a 653°C. Temperatura de Curie $T_c = 454,5°C$.

b) Permeabilidade: também apresentou pequena variação, alcançando 9,4% a 548°C e retornando ao valor inicial a 653°C.

Amostra Irrradiada

a) Histerese: esta amostra apresentou uma quadratização de 8,2% para B_r e 10% para H_c com um patamar entre 245 e 408°C. Observou-se um retorno quase completo destas grandezas aos valores iniciais na vizinhança de 500°C. Temperatura de Curie $T_c = 452°C$.

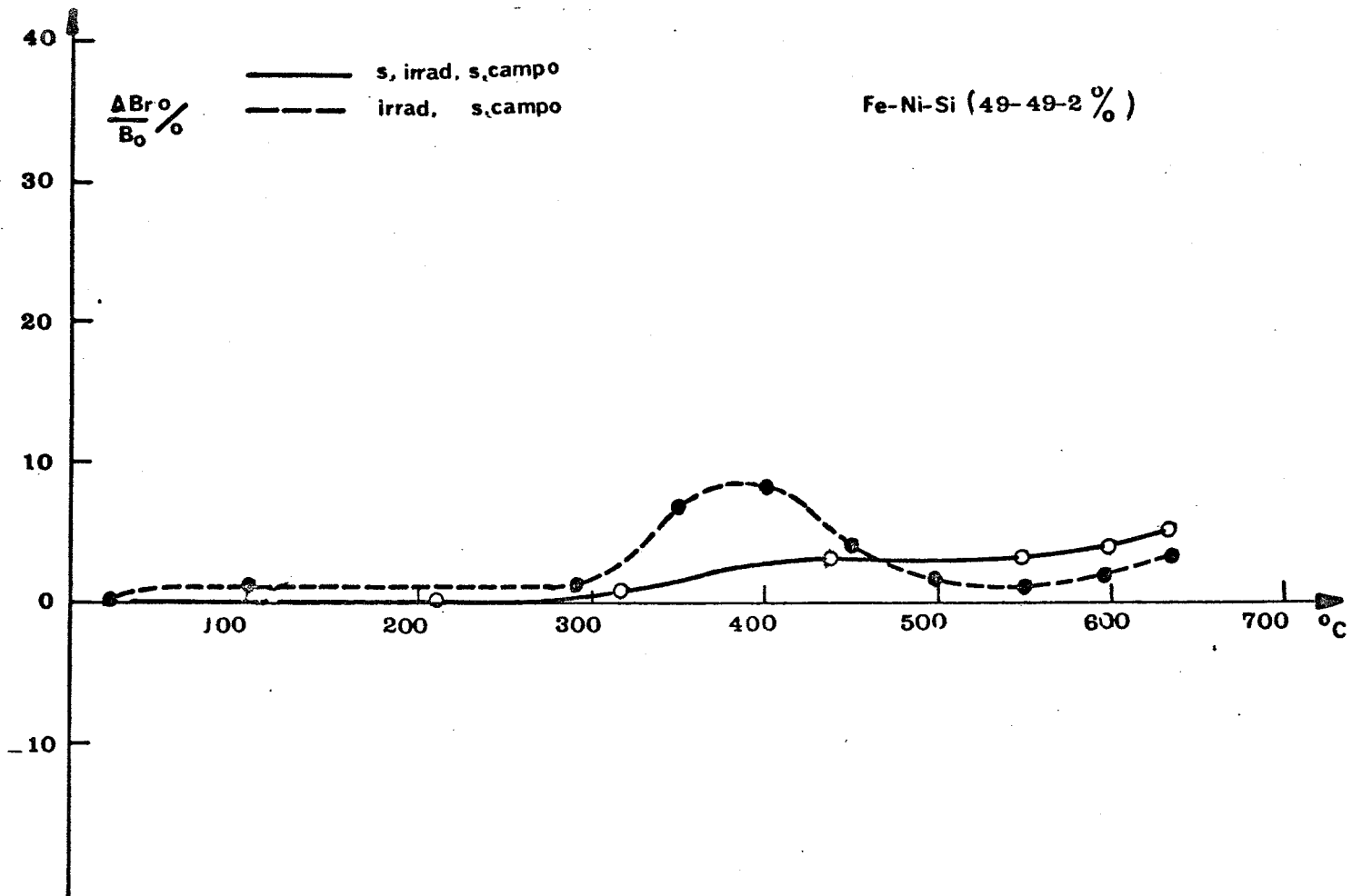


Fig. 38

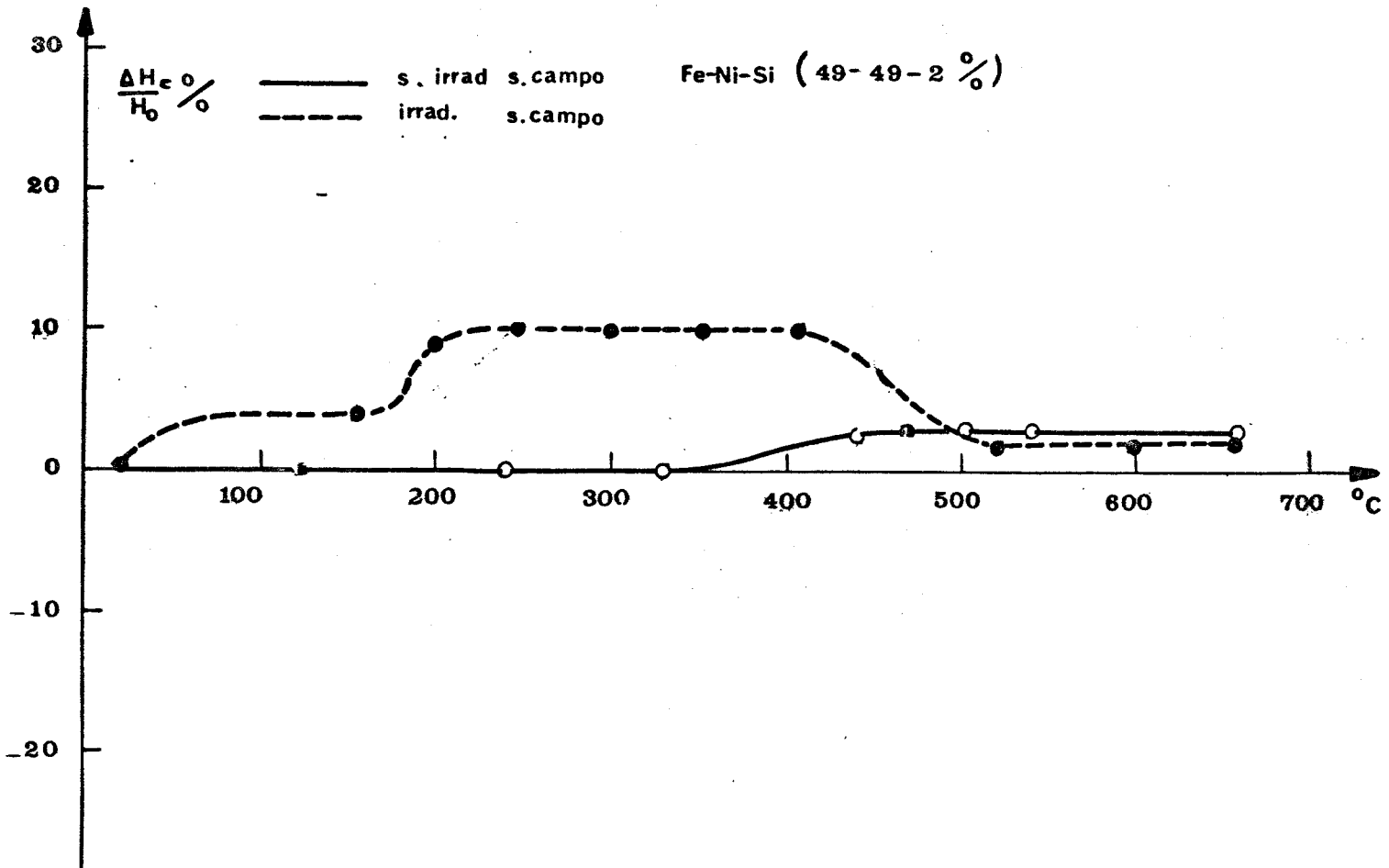


Fig. 39

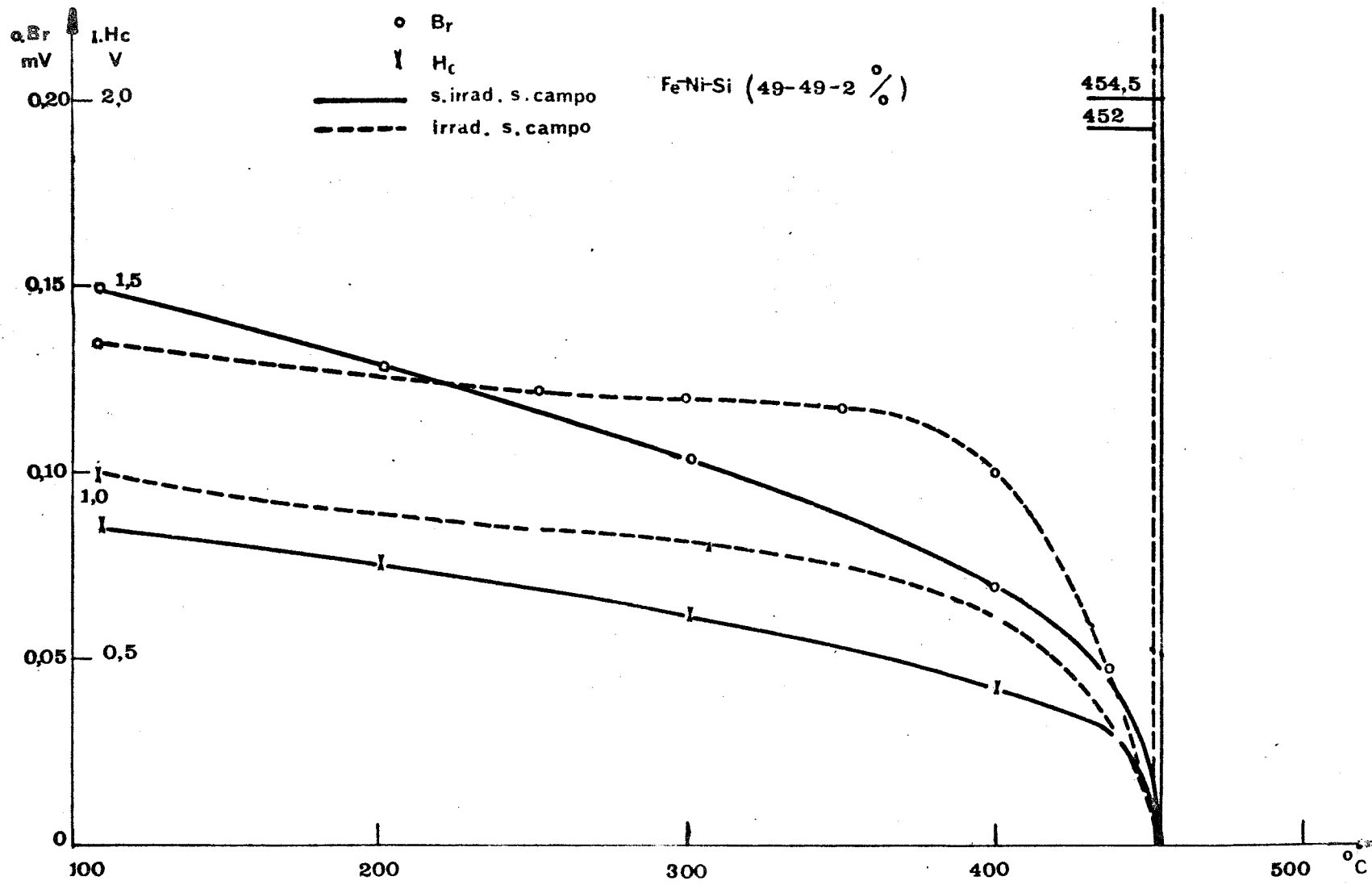


Fig. 40

$\frac{\mu}{\rho}$ %

Fe-Ni-Si (49-49-2%)

— s. irradi. s. campo
- - - irradi. s. campo

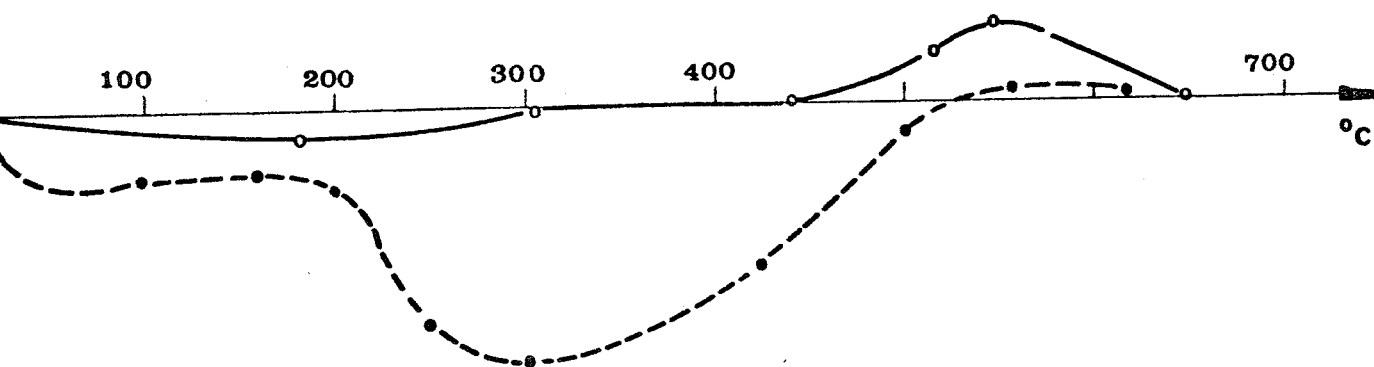


Fig. 41

b) Permeabilidade: apresentou uma variação decrescente máxima de -33,4% a 298°C, retornando ao valor inicial a 524°C.

Amostra Irrradiada e Recozida com H

Observação: não foi realizado trabalho experimental com esta amostra pelo motivo exposto no Capítulo V.

VI.5 - FeNiSi - 48-48-4% - Figs. 42,43,44,45

Amostra Virgem

a) Histerese: B_r permaneceu constante até 212°C havendo em seguida um aumento de 4,4% a 400°C; retoma seu valor inicial a 505°C, decrescendo de -17,8% no fim do tratamento a 656°C. H_c variou pouco, alcançando a variação máxima de 10,3% no fim do tratamento térmico. Temperatura de Curie = 400°C.

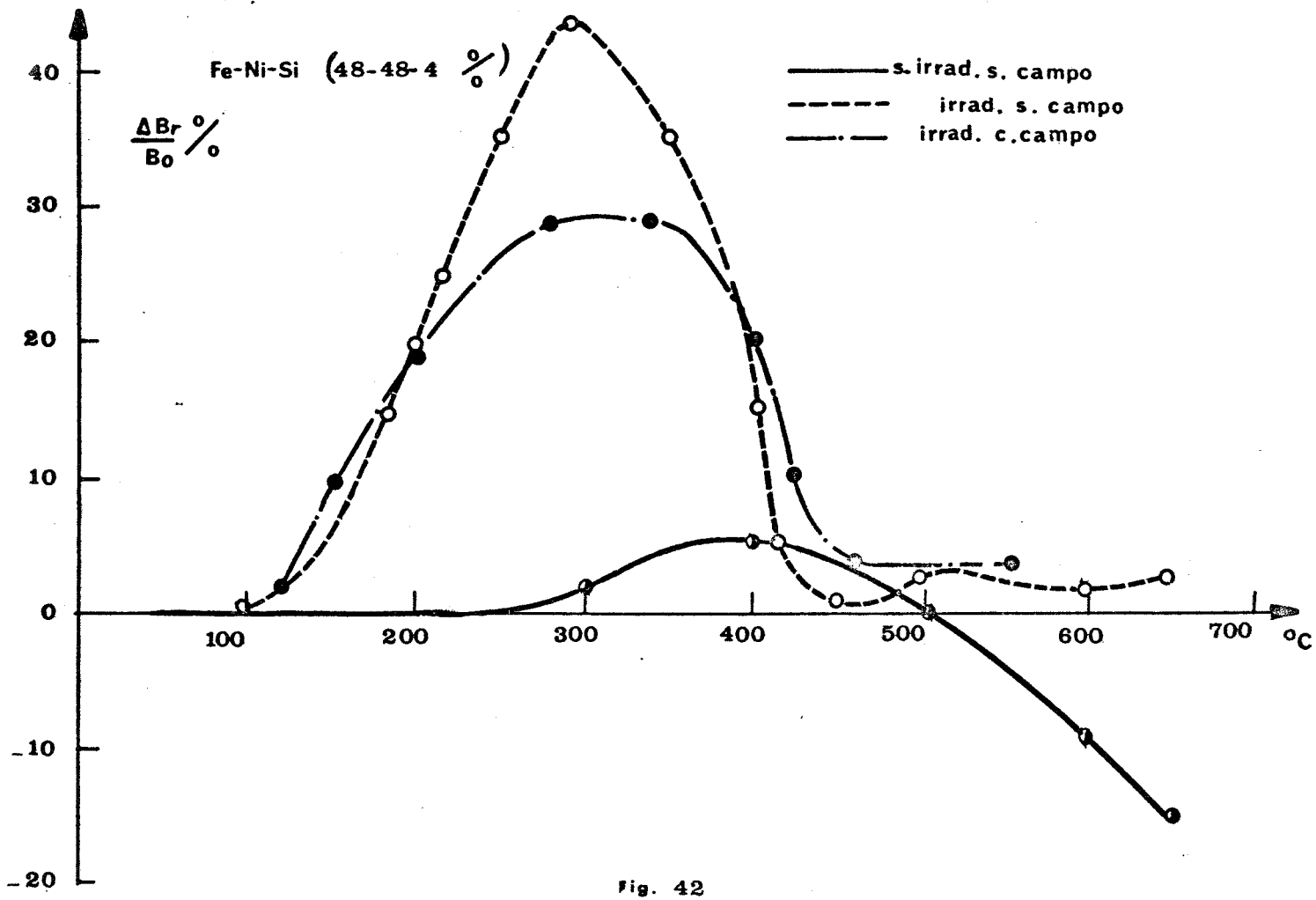
Amostra Irrradiada

a) Histerese: paradoxalmente, esta amostra revelou maior quadratização do que a amostra irradiada e recozida com campo magnético, conforme veremos a seguir. B_r atingiu uma variação de 43,7% a 285°C, retornando praticamente ao valor inicial a 451°C. Observaram-se pequenas oscilações, da ordem de 3% até o final do tratamento a 625°C. H_c apresentou uma variação máxima de 18,7% a 289°C, retornando ao valor inicial a 502°C. Entre 502 e 625°C variou negativamente, da ordem de - 3%, reassumindo novamente o valor inicial no fim do tratamento. Temperatura de Curie $T_c = 400°C$.

b) Permeabilidade: não houve grandes variações, existindo apenas modestas oscilações negativas (-2,7%) e positivas (11,1%).

Amostra Irrradiada e Recozida com H

a) Histerese: sofreu uma quadratização intermediária com valores situados entre os da amostras virgem e irradiada. B_r apresentou uma variação máxima de 29% que ficou constante entre 260 e 344°C, tendendo ao valor inicial na vizinhança dos 500°C. H_c cresceu apenas de 6%, ficando constante entre 260 e 388°C. Retornou ao valor inicial a 455°C apresentando uma variação negati-



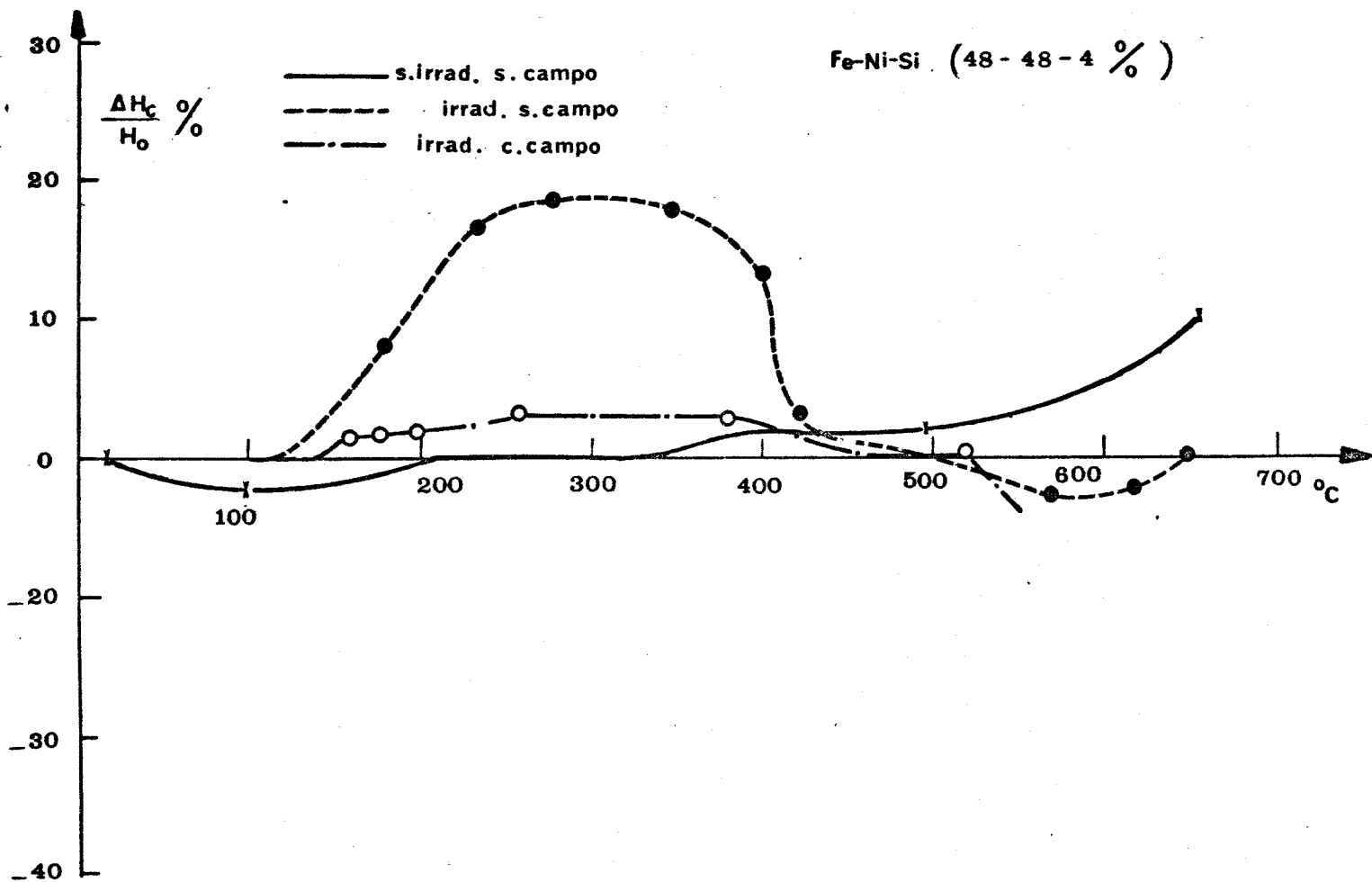


Fig . 43

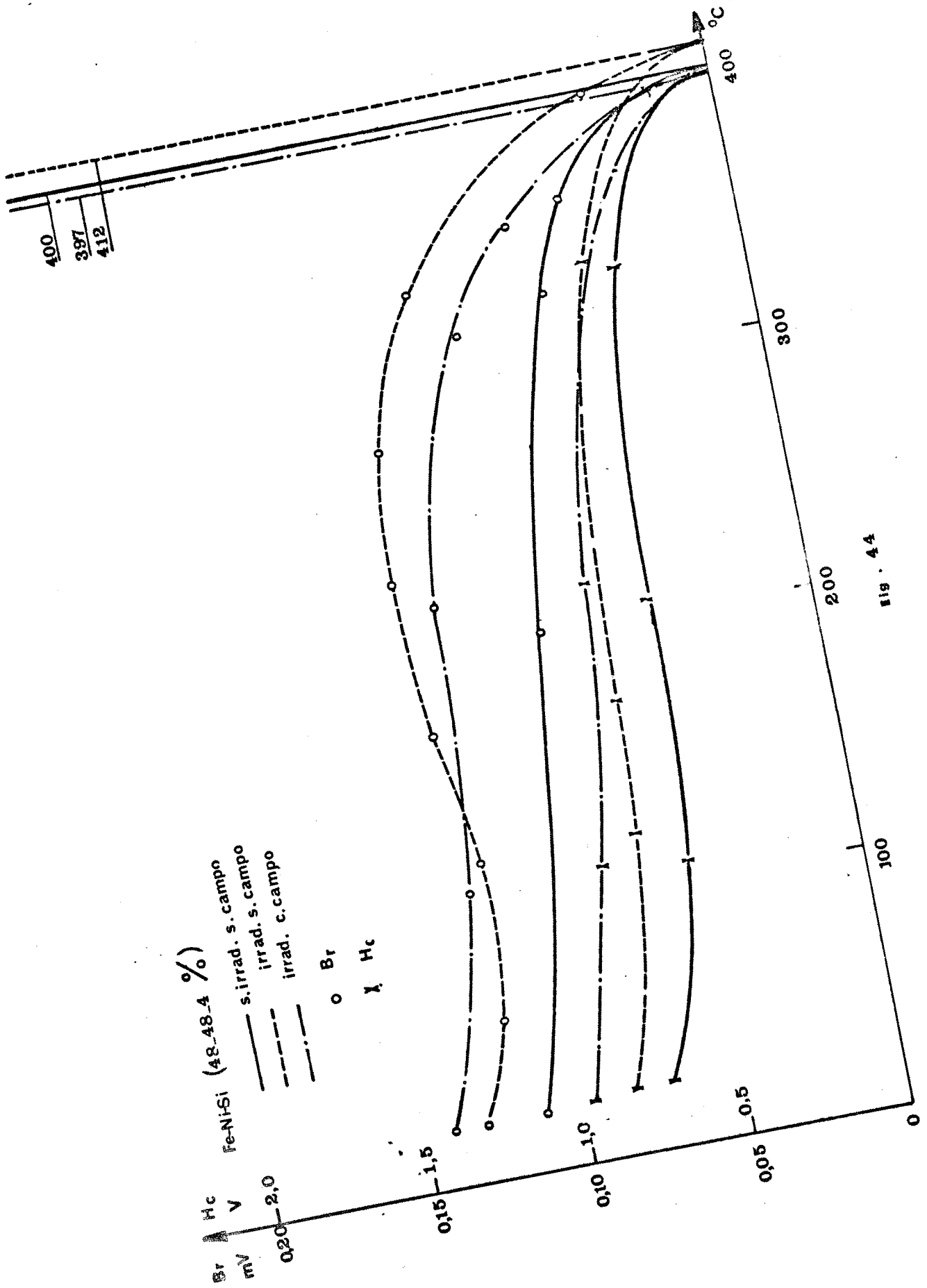


Fig. 4.4

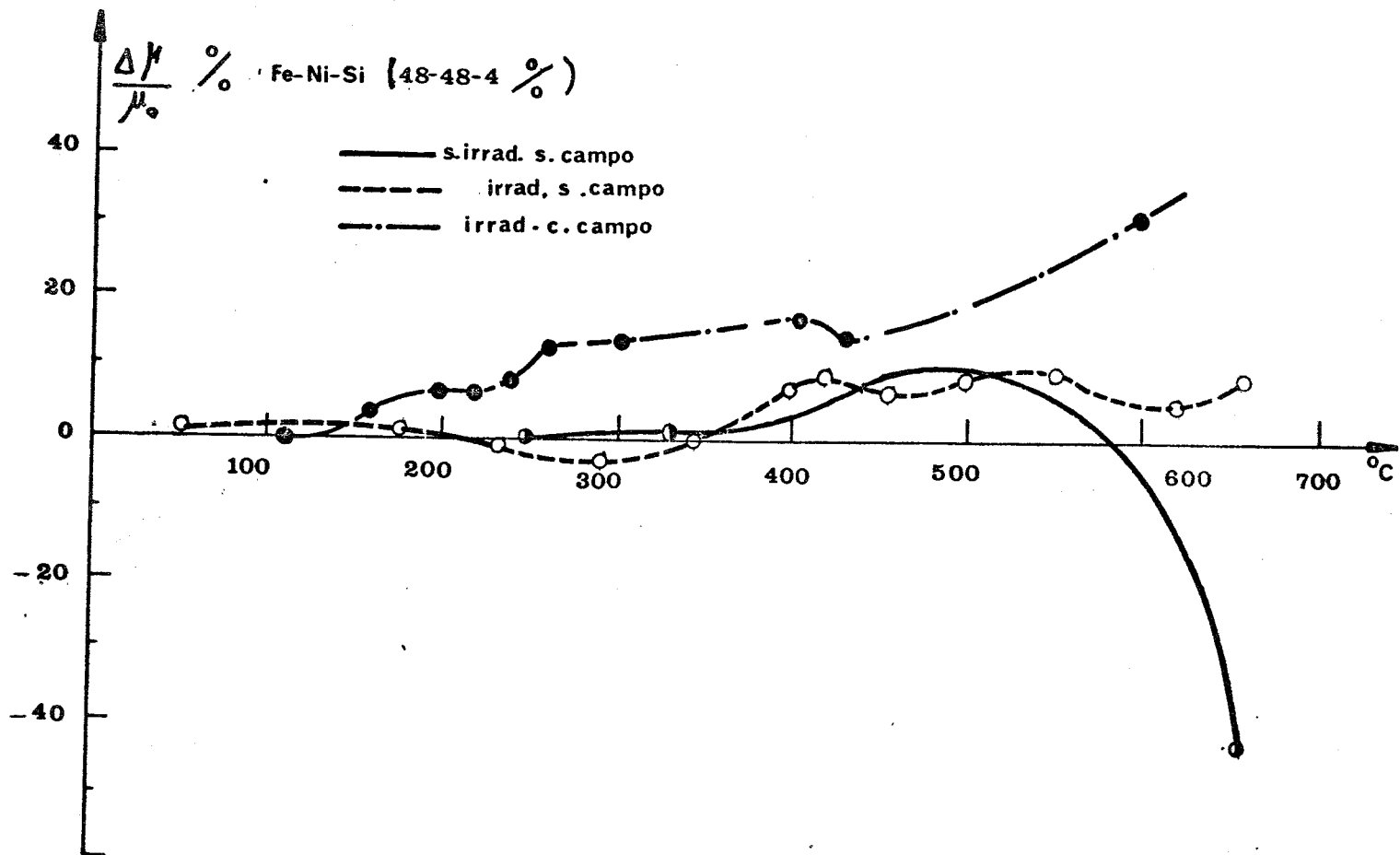


Fig. 45

va a partir de 5389C. No fim do tratamento térmico(6329C) -5,8%. Temperatura de Curie $T_c = 3979C$.

b) Permeabilidade:apesar da histerese ter variado moderadamente, a permeabilidade apresentou a maior variação das três amostras desta composição. Teve um caráter quase sempre crescente, sendo de 35,5% a 6099C a sua variação máxima, com um ligeiro declínio no fim do recosimento.

VI.6 - Valores Notáveis.

TABELA II

VALORES NOTÁVEIS DE B_r , H_c e μ :

L I G A	T_c	B_r min	B_r i	H_c min	H_c i	μ min	μ i
		B_r max	B_r f	H_c max	H_c f	max	f
	(09C)	(Gauss)	(Gauss)	(Oe)	(Oe)	(G/Oe)	(G/Oe)
FeNi 50-50% virgem	507	-	-	-	-	3.808	4.727
		1.420	1.420	1,10	1,01	7.648	4.648
FeNi 50-50% irradiada	514	1.187	1.187	1,11	1,11	912	1.092
		1.698	1.518	1,34	1,14	3.541	3.541
FeNi 50-50% irrad.rec.c/H	506	1.203	1.203	1,37	1,37	1.002	1.002
		2.150	1.877	1,67	2,68	28.912	3.525
FeNiMo - 2% virgem	421	1.188	1.188	0,89	0,91	1.370	1.704
		1.459	1.459	0,96	0,96	1.978	1.978
FeNiMo - 2% irradiada	442	1.113	1.113	0,89	0,89	1.310	1.423
		1.564	1.564	0,96	0,96	2.496	2.413
FeNiMo -2% irrad.rec.c/H	417	1.185	1.185	0,89	0,91	-	-
		1.750	1.420	0,99	0,89	-	-
FeNiMo - 4% virgem	349	849	1.203	0,86	0,91	1.742	2.388
		1.203	849	0,91	0,89	2.388	1.742
FeNiMo - 4% irradiada	342	1.023	1.023	0,81	0,85	1.220	1.231
		1.141	1.141	0,89	0,87	2.013	2.013
FeNiMo - 4% irrad.rec.c/H	343	752	752	0,81	0,84	855	855
		962	962	0,86	0,86	1.596	1.596
FeNiSi - 2% virgem	454	902	902	0,96	0,96	2.138	2.201
		932	944	0,99	0,99	2.409	2.201
FeNiSi - 2% irradiada	452	932	932	1,07	1,07	1.371	2.060
		1.002	963	1,18	1,09	2.096	2.086
FeNiSi - 4% virgem	400	554	674	0,72	0,73	1.227	2.127
		704	554	0,81	0,81	2.344	1.227
FeNiSi - 4% irradiada	412	770	770	0,79	0,81	2.190	2.253
		1.113	794	0,96	0,81	2.492	2.492
FeNiSi - 4% irrad.rec.c/H	397	722	722	0,81	0,86	1.492	1.492
		932	752	0,91	0,81	1.997	1.997

Obs.: - os índices i e f referem-se aos valores iniciais e finais.

- Não foi possível realizar medidas da permeabilidade inicial de FeNiMo-2% irrad. rec.com H, bem como dos valores iniciais e mínimos de B_r e H_c do FeNi 50-50% virgem, devido a avarias no equipamento.

VI.7 - CONCLUSÕES.

Os resultados das nossas experiências podem ser sumariados como segue:

- 1) Em todos os casos, os parâmetros H_c , B_r e μ , das ligas impuras apresentaram variações menores durante o recozimento isócrono em relação à liga FeNi pura.
- 2) Os parâmetros das ligas irradiadas apresentaram variações mais pronunciadas que as ligas virgens.
- 3) Dentre as ligas irradiadas, aquelas recozidas com campo magnético, tiveram, com exceção de H_c e B_r de FeNiSi - 4%, as maiores variações nos seus parâmetros.
- 4) Além de uma determinada temperatura, situada entre a temperatura crítica ordem-desordem e a temperatura de Curie, o campo coercitivo, a remanência e a permeabilidade tendem a retornar aos seus valores iniciais. Segundo Schindler et al. /6/, há indícios de que esta temperatura é menor de 10 a 50°C, para ligas recozidas com campo. O fato ocorreu com as nossas amostras, e poderia explicar a falta de tendência de retorno de algumas amostras virgens.
- 5) Houve em todos os recozimentos, notadamente nas amostras irradiadas, uma quadratização (Fig. 25) da curva de histerese, mostrando a presença da ordem direcional e um posterior retorno à forma primitiva com a destruição desta ordem acima da temperatura de Curie.
- 6) Salvo as amostras irradiadas FeNiMo-2% e FeNiSi-4%, as amostras virgens evidenciaram uma temperatura de Curie maior que as amostras irradiadas.

CAPÍTULO VII

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

VII.1 - A Finalidade das Experiências.

Os defeitos (lacunas e suas associações) produzidos pela irradiação neutrônica e congelados à temperatura ambiente por meio da têmpera a partir de 820°C. Aquecendo-se as amostras durante os recozimentos isócronos, origina-se a difusão dos defeitos o que favorece um rearranjo particular dos átomos, dando lugar ao aparecimento de estruturas ordenadas. Tratando-se de amostras irradiadas (com fluxo integrado $\phi \approx 4.10^{17}$ n/cm²), dependendo da temperatura, temos ordem do tipo FeNi e ordem direcional, sejam os tratamentos térmicos efetuados com ou sem a presença do campo magnético, /12/,/15/.

No decorrer dos trabalhos tornou-se evidente que as medidas de H_c e B_r a partir da curva de histerese são pouco sensíveis (frequentemente a variação é da ordem da espessura do traço no osciloscópio) e portanto pouco indicadas ao estudo da difusão dos defeitos. Logo não iremos argumentar sobre o processo da difusão a partir destes parâmetros; faremo-lo ao analisarmos o EMP.

Entretanto, este estudo constitui um método básico para se iniciar nos problemas das propriedades magnéticas das ligas metálicas. Ele nos permite compreender que o estado ordenado, o qual aumentadentro de um intervalo de temperatura do recozimento, se estabelece graças à difusão dos defeitos acumulados durante a têmpera e a irradiação, e liberados durante os sucessivos aquecimentos isócronos.

VII.2 - Influência da Forma da Amostra /48/.

Conforme a Fig.16, as amostras são troidais, obtidas por laminação e prensagem, tratamentos que lhes introduzem defeitos e tensões internas. Para desordená-las, tornando-as isotrópicas, é necessário recozê-las à uma temperatura mais próxima possível da temperatura de fusão (que é da ordem de 1.400°C /20/). Em trabalhos anteriores com a mesma liga filiforme, obtivemos bons resultados aquecendo-a até 1.100°C. Por isso acreditamos que apesar do aquecimento até 820°C das amostras, os domínios de Weiss não estão distribuídos completamente ao acaso /35/,/49/. Podemos supor que o vetor imantação espontânea I_e , no interior dos domínios, ten-

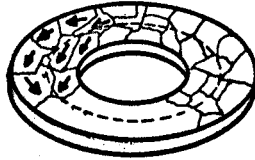
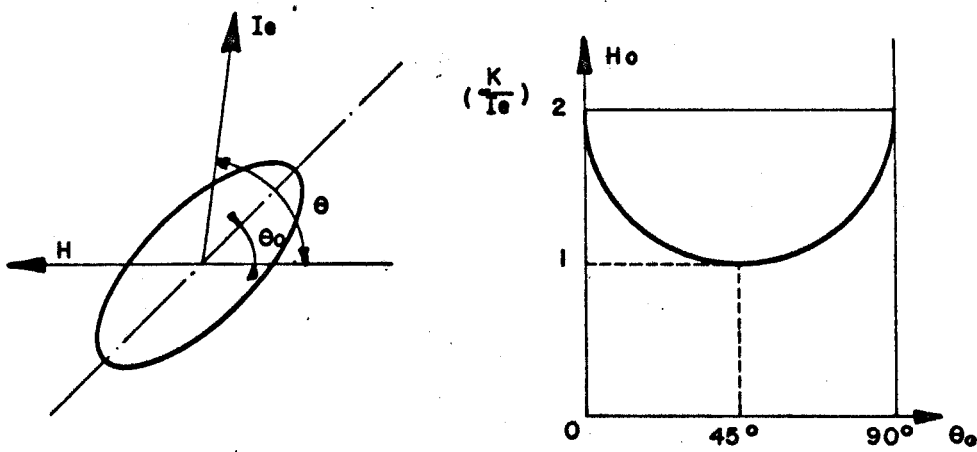


Fig.46 - Influência da forma na ordem direcional



a) Rotação de I_0 num domínio

b) Variação de H_0 com a orientação do campo aplicado

Fig.47

de a se aproximar da direção circular do toroide. Esta hipótese permite explicar porque, mesmo na ausência do campo magnético durante os recozimentos (caso das ligas virgens) havia quadratização do ciclo de histerese devido à ordem direcional (Fig. 46).

VII.3 - Quadratização da Curva de Histerese.

As imantações dos domínios são em geral modificadas pelo deslocamento irreversível da parede de Bloch (parte AB da curva da Fig.4) antes de ocorrer a rotação irreversível do vetor imantação espontânea I_e (trecho BC da curva da Fig. 4), pois a rotação deste último contra a anisotropia magneto-cristalina requer um campo mais forte.

Consideremos uma parede de domínio plano que se propaga em um meio onde a energia da parede varia conforme na Fig.14. O efeito do campo magnético externo H resulta na aplicação de uma pressão P definida pela eq.41 e que pode ser escrita /17/ como:

$$-\frac{1}{s} \frac{\partial W}{\partial u} = P = 2 I_e H \cos \theta \quad (84)$$

onde.: θ - ângulo entre H e I_e ,

Supondo que o gradiente de energia da parede tem um máximo numa posição u_1 , um aumento da intensidade do campo resultará num deslocamento irreversível da parede, de u_1 até u_2 (Fig.14) onde o gradiente da energia da parede W é maior, podendo equilibrar uma maior pressão. Se o campo for reduzido, a parede não retornará a u_0 mas a um ponto de mínimo de energia mais próximo de u_2 . Logo se o maior dos máximos estiver em u_3 , o campo crítico H_0 para uma parede será:

$$H_0 = \frac{1}{2sI_e \cos \theta} \left(\frac{\partial W}{\partial u} \right)_{\max} \quad (85)$$

Se supusermos que a flutuação da energia W é devida à variação da tensão interna;

$$\sigma = \sigma_0 \cos 2\pi(u/l) \quad (86)$$

onde: l - comprimento de onda da oscilação de σ conforme inicialmente proposto por Kondorsky /71/ e desenvolvido por Kersten /72/, a constante de anisotropia pode ser expressa por:

$$K = K_1 - (3/2)\lambda\sigma_0\cos 2\pi(u/l) \quad (87)$$

onde: K_1 - anisotropia magnetocristalina
 $(3/2)\lambda\sigma_0$ - anisotropia magnetostrictiva
 λ - coeficiente numérico

e a energia da parede fica :

$$W/s = 2\{A(K_1 - (3/2)\lambda\sigma_0\cos 2\pi(s/l))\}^{1/2} \quad (88)$$

supondo que l é maior que a espessura da parede δ , o que significa que K_1 não varia dentro da parede;

A - é um coeficiente relacionado com a energia de troca e definido por

$$A = \frac{4JS^2}{a} \quad \text{para estrutura c.f.c.}$$

onde: J - integral de troca

S - spin total do átomo

a - constante da rede

Neste caso podemos escrever:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\partial W}{s \partial u}\right)_{\max} &= \frac{6\pi\lambda\sigma_0}{l} \left\{ \left(\frac{A}{K_1} - (3/2)\lambda\sigma_0\cos 2\pi(s/l) \right) \right\}^{1/2} \sin 2\pi(s/l)_{\max} = \\ &= \frac{6\pi\lambda\sigma_0}{l} (A/K_1)^{1/2} \end{aligned} \quad (89)$$

$$\text{mas, por definição} \quad \delta = 3(A/K_1)^{1/2} \quad (90)$$

$$\text{donde,} \quad \left(-\frac{\partial W}{s \partial u}\right)_{\max} = \frac{2\pi\lambda\sigma_0\delta}{l} \quad (91)$$

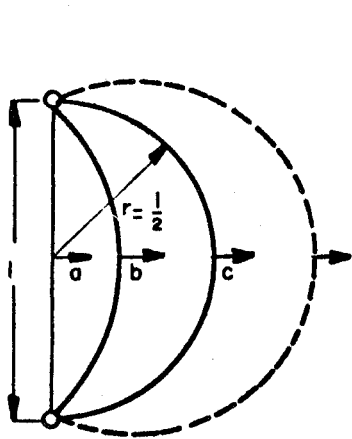
que substituído em (84), dá:

$$H_0 = \frac{\pi\lambda\sigma_0\delta}{I_e \cos \theta} \quad (92)$$

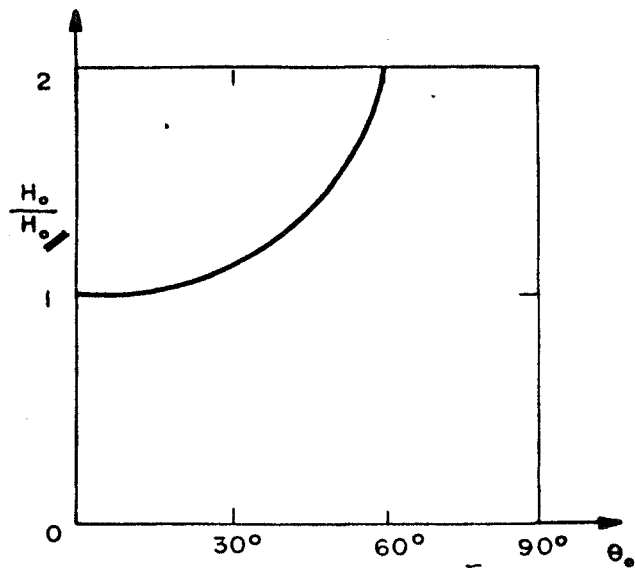
Logo o campo crítico H_0 aumentará com a diminuição do comprimento de onda de oscilação da tensão interna, até um certo limite. Se l se tornar menor que δ o efeito da tensão será atenuado pela interação de troca, de modo a diminuir ainda mais o valor do campo crítico /17/, /72/. Assim, teremos o valor máximo de H_0 quando $l = \delta$, ou:

$$H_0 \max = \frac{\pi \lambda \sigma_0}{I_e \cos \theta} \quad (93)$$

De acordo com o modelo de Kersten /72/, suponhamos que a parede es-



a). Deslocamento de uma parede de Bloch.



b). Campo crítico H_c em função da orientação do campo aplicado

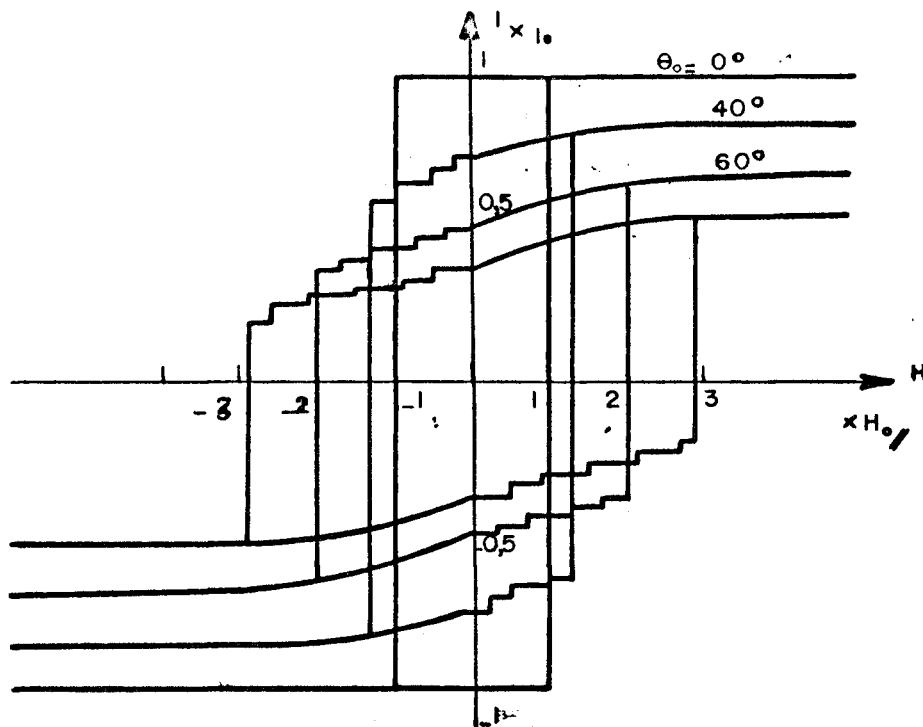


Fig. 47A— Curvas de histerese devidas a rotação reversível e ao deslocamento irreversível das paredes ($H_{0,1} = 0,2 \frac{K}{l_0}$)

teja vinculada em dois pontos e que se expanda sob a ação da pressão causada pelo campo magnético aplicado (Fig. 47 A). O raio de curvatura da parede é dado por,

$$\frac{W}{r} = 2I_e H \cos\theta \quad (94)$$

onde o raio r deve diminuir com o aumento de H até que

$$r = 1/2 \quad (95)$$

(Fig.47A a) a partir de onde r começa a crescer novamente com o posterior deslocamento da parede. Portanto o campo crítico se obtém a partir das equações (94) e (95), dando:

a) para parede a 180° $H_{o180^\circ} = \frac{W}{I_e l \cos\theta} \quad (96)$

b) para parede a 90° $H_{o90^\circ} = \frac{\sqrt{2} W}{I_e l \cos\theta} \quad (97)$

Com o modelo de Kersten /72/, pode-se explicar a dependência de H_c da composição do FeNi, bem como a variação de H_c em função da temperatura para o ferro.

Nesta descrição supõe-se que as origens dos vínculos sejam as lacunas, inclusões paramagnéticas, aglomerados de defeitos (e impurezas) ou deslocamentos. Qualquer que seja a origem, se a força do vínculo for suficientemente intensa, o campo coercitivo é simplesmente determinado pela tensão superficial da parede de Bloch, independentemente do vínculo. Entretanto se a força do vínculo for pequena, a parede desvincular-se-á antes de atingir a deformação crítica (curva c da Fig. 47A a).

Simplificando, consideremos que os pontos de vínculo estejam especialmente distribuídos na forma cúbica simples com constante de rede l e que a parede esteja vinculada pelos pontos pertencentes ao plano 100. Sob a ação do campo H , a parede se expandirá na forma cilíndrica. Suponhamos que a parede avançou uma distância $r=1/2$, estacionando nesta posição; Neste caso a energia do sistema sofrerá um acréscimo :

$$\Delta W = 3 \cdot 10^5 I_e^2 r^3 \quad (98)$$

por vínculo /17/, /72/, ao passo que o trabalho realizado pelo campo magnético é $2I_e H l^2 r \cos\theta$. Se este último for maior que o primeiro, a parede se

libertará dos vínculos. Com o campo crítico, teremos:

$$2I_e H_o l^2 r \cos \theta = \Delta W \quad \text{donde, } H_o = \frac{\Delta W}{2I_e l^2 r \cos \theta} = 1,5 \cdot 10^5 \frac{I_e r^2}{l^2 \cos \theta} \quad (99)$$

Conforme pode ser visto das diversas expressões acima, H_o devido ao deslocamento da parede é inversamente proporcional ao $\cos \theta$; isto é, o campo coercitivo é mínimo, quando o campo aplicado é paralelo ao eixo de fácil imantação. Designando este último por H_o , podemos escrever a expressão geral da dependência angular do campo coercitivo como:

$$H_o = \frac{H_o}{\cos \theta_0} \quad (100)$$

onde, θ_0 é o ângulo entre o H_o e o eixo de fácil imantação e cuja representação gráfica está na Fig. 47A b. Comparando este mecanismo de inversão de I_e com o mecanismo da rotação irreversível (Fig.47), que será analisado em seguida, veremos que eles diferem nos seguintes aspectos:

- a) rotação irreversível começa a partir de $\theta_0 = \pi/4$, ao passo que o deslocamento irreversível, a partir de $\theta = 0$ rad.
- b) a rotação irreversível completa pode ser obtida com um campo de intensidade finita, enquanto que o deslocamento irreversível total requer um campo extremamente intenso para θ_0 grande (eq. 100).

As curvas de histerese da Fig. 47A representam o deslocamento irreversível das paredes para várias orientações da anisotropia uniaxial.

b) Rotação irreversível do Vetor Imantação Espontânea I_e .

Consideremos uma anisotropia uniaxial cujo eixo de fácil imantação forma um ângulo com um eixo cristalino tetragonal (Fig.47a). Aplicando-se um campo na direção do eixo cristalino, produz-se uma rotação de I_e que passa a formar um ângulo com o mesmo. A energia do sistema /17/, pode ser escrita como:

$$E = - K \cos^2(\theta - \theta_0) + I_e H \cos \theta \quad (101)$$

onde: K - constante de anisotropia magnetocristalina

H - campo magnético aplicado.

Diferenciando-se em relação a θ , obtemos a condição de extremo para E e a direção de equilíbrio para I_e :

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = K \sin 2(\theta - \theta_0) - I_e H \sin \theta = 0 \quad (102)$$

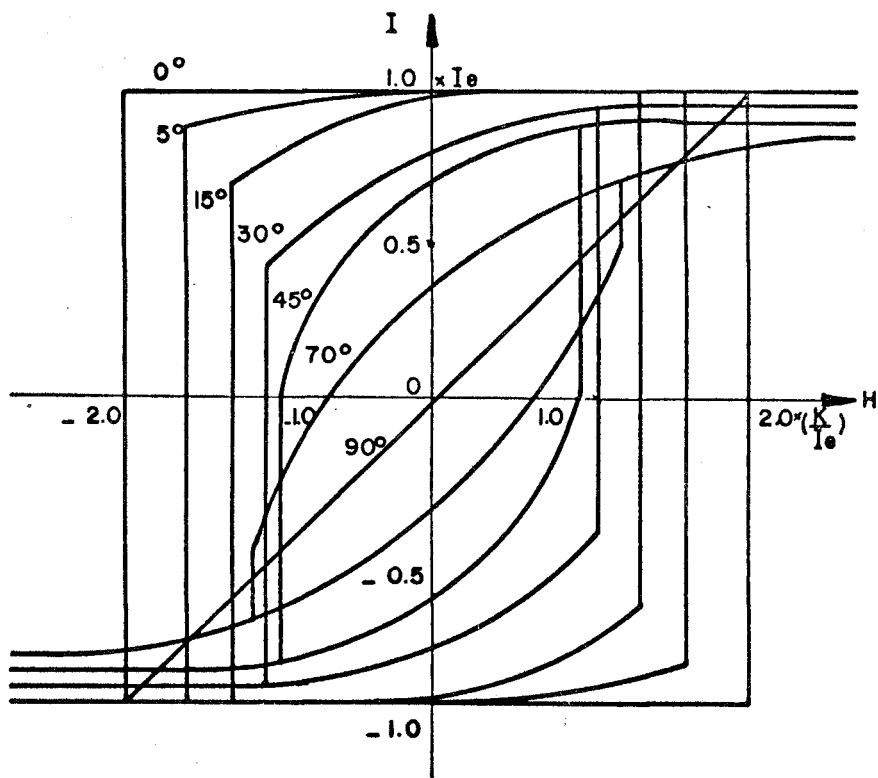


Fig. 48 - Curva de histerese de uma substância com anisotropia uniaxial

para equilíbrio estável temos,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} > 0 \quad (103)$$

e para equilíbrio instável,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} < 0 \quad (104)$$

No início I_e gira gradualmente com o aumento da intensidade de H até o instante em que este atinge o valor crítico H_o , instante em que o equilíbrio torna-se instável e I_e "tomba" na direção do campo. Neste instante de transição temos,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} = 2K \cos 2(\theta - \theta_o) - I_e H_o \cos \theta = 0 \quad (105)$$

A partir das equações (102) e (105) podemos calcular:

$$\text{sen} 2(\theta - \theta_o) = b \text{ sen} \theta \quad (105a) \quad \text{e} \quad \text{cos} 2(\theta - \theta_o) = (B/2) \cos \theta \quad (106)$$

$$\text{onde: } B = \frac{I_e H_o}{K} \quad (107)$$

Eliminando-se $\text{sen} 2(\theta - \theta_o)$ e $\text{cos} 2(\theta - \theta_o)$ nas duas últimas equações, obtemos:

$$\text{sen} \theta = (4-B^2)/3B^2)^{1/2} \quad (107a) \quad \text{e} \quad \text{cos} \theta = 2(B^2 - 1/3B^2)^{1/2} \quad (108)$$

que substituídas em (105a) e (106) nos dão:

$$\text{sen} 2\theta_o = 1/B^2 (4-B^2)/3)^{3/2} \quad (109)$$

cuja representação gráfica está na Fig. 47 b), onde vemos que o campo crítico H_o é mínimo quando $\theta_o = 45^\circ$, isto é, a rotação de I_e é mais fácil quando o campo aplicado forma 45° com a direção de fácil imantação. Nestas condições, em vista da equação (107), temos:

$$H_o = \frac{K}{I_e} \quad (110)$$

Desviando-se deste valor de θ_0 , H_0 aumenta e para $\theta_0 = 0^\circ$ ou 90° , temos:

$$H_0 = \frac{2K}{I_e} \quad (111)$$

Finalmente podemos dizer que a rotação da imantação resulta na quadratização das curvas de histerese para vários valores de θ_0 , conforme a Fig. 48, e que nos permitem interpretar a quadratização das nossas curvas experimentais. Na Fig. 48, a parte curvada corresponde à rotação reversível e as linhas verticais à rotação irreversível /1/ /17/. Em vista disto, podemos concluir que em nossas experiências sempre estiveram presentes os dois tipos de rotação:

VII.4 - Influência das Impurezas

O fato das variações de B_r , H_c e μ em ligas contendo Si e Mo, serem menores que as da liga FeNi pura, nos dá uma clara indicação de que as impurezas atenuam a difusão e a ordem direcional.

Resultados análogos também foram observados no Centro de Estudos Nucleares de Grenoble - França, a partir de medidas da Energia de Anisotropia realizadas por Chamberod /50/ sobre amostras de FeNi muito puras, (fusão por zonas), de pureza média (Johnson Matthey) e amostras contendo impurezas de Si e Mo. Os resultados obtidos para uma irradiação de 10^{17} n/cm² a 250°C, concordam com os nossos e deixam patente a diminuição do caráter ferromagnético da liga devido à presença das impurezas.

FeNi (50-50%) fus. por zonas	- 15×10^3 ergs/cm ³
FeNi (50-50%) Johnson Matthey	- $6,5 \times 10^3$ ergs/cm ³
FeNiSi (49-49-2%)	- $3,5 \times 10^3$ ergs/cm ³
FeNiMo (49-49-2%)	- 2×10^3 ergs/cm ³

Durante as nossas experiências anteriores com resistividade, tivemos a oportunidade de observar que a amplitude de variação da resistividade do FeNi puro era maior que a amplitude de variação da liga com as mesmas impurezas /35/ /49/.

Não pretendemos levantar a questão, neste caso acadêmica, sobre o fato das impurezas ocuparem posições substitucionais ou intersticiais, mesmo por-

que há grande probabilidade das mesmas estarem nos limites intergranulares que são verdadeiros sorvedouros de defeitos e impurezas ou de formarem aglomerados. O problema fisicamente relevante é antes verificar se o Si e o Mo são perfeitamente solúveis na liga ou se formam precipitados. Este trabalho está sendo atualmente realizado no Laboratório de Física do Estado Sólido no CENG - França /48/ /50/.

Tudo o que foi discutido até agora deve ser considerado juntamente com a hipótese de Heidenreich e Nesbitt /63/ segundo a qual somente ocorre recozimento magnético se uma quantidade mínima de oxigênio (aprox. 0,001%) estiver presente. Este de alguma forma promoveria a formação de defeitos orientáveis ao longo de planos $|111|$ durante o recozimento com campo magnético.

Admite-se também a interação entre aglomerados de defeitos e as paredes de Bloch, o que poderia explicar a pequena diferença na temperatura de Curie que aparece nas amostras imantadas e virgens. Quando um cristal ferromagnético cúbico é imantado, a sua rede sofre o fenômeno de magnetostricção (isto é, a sua forma cúbica é levemente distorcida). Esta pequena mudança nas dimensões não induziria tensões mecânicas numa amostra formada de um domínio magnético; porém se a amostra contiver vários domínios de Weiss, surgirão tensões principalmente nas paredes dos domínios.

Em geral, a variação relativa do comprimento L da aresta do cubo devida a magnetostricção é da ordem de 10^{-5} . Assim, tensões da ordem de,

$$Lv \sim 10^{-5} \nu \quad (112)$$

existirão dentro das paredes, onde:

ν - módulo de elasticidade.

Para um módulo da ordem de 10^{12} din/cm², a tensão é da ordem de 10^7 din/cm².

Supondo que a energia da tensão elástica $(1/2)P^2/\nu$ é uma fração não desprezível da energia da parede W , podemos calcular um limite superior para a pressão P dentro da parede.

$$\frac{P^2}{2\nu} = \frac{W}{\delta} \quad \text{ou,} \quad P = \frac{(2W\nu)^{1/2}}{\delta} \quad (113)$$

onde: δ - espessura da parede de Bloch

Segundo /6/ um valor típico da energia $W \approx 2 \text{ erg/cm}^2$ e $d \approx 10^{-5} \text{ cm}$. Nestas condições o limite superior da pressão é $P \approx 6 \times 10^8 \text{ din/cm}^2$. Supõe-se que as tensões existentes dentro das paredes contribuem para a nucleação de aglomerados (dislocation loops) formados por defeitos pontuais, tais como lacunas, intersticiais, impurezas e associações deles. A maior força propulsora destes aglomerados é a pressão química que se origina quando a concentração real de defeitos pontuais C é diferente da concentração de equilíbrio C_0 /65/. A pressão química é definida como

$$P_q = (kT/b^3) \log (C/C_0) \quad (114)$$

onde: k - constante de Boltzmann

T - temperatura absoluta

b - comprimento do vetor de Burger.

A fim de proporcionar a nucleação e o crescimento de um aglomerado, a pressão química e mecânica devem ser maiores que a tensão superficial do aglomerado. A condição para que haja crescimento de um aglomerado é dada por:

$$b(P_q + P) \geq \eta/R \quad (115)$$

onde: η - tensão superficial

R - raio de aglomerado

O valor aproximado da tensão superficial é dado por:

$$\eta \approx (vb^2/4\pi) \log (R/b) \quad (116)$$

Logo, com as equações (60) e (61), podemos escrever:

$$|P + (kT/b^3) \log (C/C_0)| \geq (vb^2/4\pi R) \log (R/b) \quad (117)$$

Daí;

$$N = N_0 \exp \left\{ \left[vb^5 \log (R/b) / 4\pi RkT \right] - (Pb^3/kT) \right\} \quad (118)$$

Portanto, para que a tensão mecânica P tenha uma influência efetiva na nucleação de aglomerados, o termo Pb^3 deveria ser maior ou igual a kT , ou seja, deveria ser da ordem de 10^9 din/cm².

As tensões no interior das paredes de Bloch variam entre 10^7 e 10^8 din/cm² e não deveriam conseguir a nucleação dos domínios. Entretanto, tensões maiores podem ocorrer: há uma concentração de tensão na vizinhança de qualquer impureza dentro da parede o que propicia a nucleação de aglomerados.

Os aglomerados assim formados afetam as propriedades da liga irradiada de duas maneiras.

1) - Conforme os aglomerados crescem, eles atraem o excesso de defeitos pontuais dos domínios de Weiss, causando uma redução na sua concentração o que reduziria a taxa de difusão e conseqüentemente a ordenação. Seria por isso que as amostras irradiadas e recozidas sem campo, que contém muitos domínios e portanto muitos aglomerados, apresentam os efeitos da desordem a uma temperatura maior que as amostras com poucos domínios (recozidas com campo).

2) - Durante o recozimento sem campo mais aglomerados competem pelos defeitos pontuais comprometendo o seu crescimento. a uma dada temperatura. O tamanho ótimo para fixar uma parede (da ordem de espessura da parede § III.1) ocorrerá a uma temperatura maior num recozimento sem campo magnético saturante.

Ambos argumentos nos conduzem a um mesmo resultado, ou seja, amostras irradiadas e recozidas sem campo magnético exibem efeitos de reversão à temperaturas maiores do que as irradiadas e recozidas com campo. O que foi dito acima esclarece a tendência geral da temperatura de Curie das ligas irradiadas e recozidas sem campo serem maior que a das recozidas com campo (Figs.28, 32, 44). (Tab. II)

O tempo de irradiação necessário para atingir quadratização máxima na temperatura entre 100 e 200°C corresponde a um fluxo de neutrons integrado de 10^5 a 10^6 n/cm² /6/. Sendo de 3b a secção transversal de espalhamento σ para Fe e Ni na região de 1 Mev, podemos calcular a aproximadamente a fração de átomos envolvidos na ordem direcional, supondo que cada espalhamento cause o deslocamento de 500 átomos.

$$C/C_0 = 500 \sigma \text{ nvt} \quad (119)$$

o que nos dá:

$$10^{-6} = C/C_0 = 10^{-5} \quad (120)$$

É interessante notarmos que esta fração é da ordem de grandeza da concentração mínima de oxigênio necessária segundo Heidenraich e Nesbitt/63/ para que exista uma variação pronunciada das propriedades magnéticas do FeNi durante o recozimento. Evidentemente isto não implica necessariamente numa relação entre o teor de oxigênio e defeitos de irradiação, mas apenas que mesmo pequenas quantidades de defeitos e impurezas são suficientes para afetar a ordem direcional.

VII.5 - Não Retorno de H_c , B_r e μ aos Valores Iniciais após Recozimento acima da Temperatura de Curie.

Com o decorrer dos recozimentos isócronos acima da T_c , conforme A.T. Schindler /6/ e alguns dos nossos resultados (FeNiSi 48-48-4% Figs. 42 e 43), era de se esperar o retorno de H_c , B_r e μ aos seus valores iniciais ou se aproximar deles. Ao invés disto houve na maioria dos casos apenas uma tendência de retorno.

De fato, o recozimento acima da T_c destrói completamente a ordem e o caráter ferromagnético da liga, de modo que não haveria motivo para observar, após cada recozimento, um ciclo quadratizado e valores razoavelmente elevados das três grandezas medidas, conforme pode ser visto nas Figs. 26,29 - (50-50%), Figs. 45 - FeNiSi (48-48-4%), Figs. 30,31,33 - FeNiMo (49-49-2%) e Figs. 34,37 para FeNiMo (48-48-4%).

Observemos contudo, que após cada tratamento isócrono acima da T_c a amostra não sofria uma têmpera brutal que congelaria o seu estado desordenado, mas um resfriamento rápido com aceleração decrescente (§ V.2). Segundo nossas curvas experimentais, no intervalo de temperatura entre 320°C e 500°C a difusão não é desprezível, fato que permitiria a formação da ordem direcional graças à anisotropia devida à forma da amostra, durante o resfriamento progressivamente mais lento. (Fig. 46).

VII.6 - Temperatura de Curie

A experiência mostra que o mecanismo da imantação depende da estrutura dos domínios. Por exemplo, FeNi na forma filiforme, temperada a partir de alta temperatura, imersa num campo magnético paralelo ao fio contém domínios que são paralelos e antiparalelos ao seu comprimento. Aplicando-se um campo ao longo do fio a sua curva de imantação passa diretamente do estado desimantado ao estado imantado à saturação, mostrando que o processo envolvido é deslocamento de paredes de Bloch de 180° (Fig. 3).

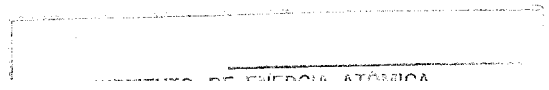
FeNi (50-50%) laminado a frio, adquire um eixo de fácil imantação perpendicular à direção da laminação. Aplicando-se um campo magnético paralelamente à direção da laminação, a imantação varia reversivelmente segundo uma curva de imantação com inclinação constante até a saturação indicando que o mecanismo consiste inteiramente na rotação do vetor I_e // // // . Em substâncias com baixa anisotropia (caso das ligas virgens), ou em qualquer substância aquecida até uma temperatura próxima a T_c , predominam rotações incoerentes da imantação que poderiam ser classificadas entre deslocamento das paredes de Bloch e rotações do vetor imantação. Este fenômeno (Efeito Hopkinson /51/) poderia corresponder ao fato das substâncias ferromagnéticas em geral apresentarem um pico da permeabilidade inicial imediatamente abaixo da T_c .

O tratamento inicial sofrido pelas amostras deste trabalho (com exceção da têmpera a partir de 820°C e prensagem após a laminação) foi idêntico ao descrito acima; considerando que a temperatura da têmpera foi insuficiente para deixar a liga completamente isotrópica, associaremos o comportamento de B_r e μ na vizinhança inferior de T_c , ao efeito acima citado. O fenômeno é bem pronunciado nas amostras de FeNi (Figs. 26,29) tanto para B_r como para μ . Nas outras amostras, o fenômeno ou aparecia muito atenuado (FeNiSi 48-48-4% Figs. 42,45) ou completamente mascarado pelas impurezas.

Comparando alguns dos nossos resultados com os resultados parciais de Chamberod /50/ em ligas FeNi e FeNiSi (49-49-2%) muito puras (obtidas mediante fusão por zonas) vemos mais uma confirmação de que as impurezas diminuem o caráter ferromagnético da liga em estudo.

Temperatura de Curie (0°C)

	<u>Chamberod</u>	<u>Nossas medidas</u>
FeNi (50-50%)	530	507
FeNiSi (49-49-2%)	480	454,5



VII.7 - Permeabilidade Inicial - Efeito Magnético Posterior

Com a descoberta do efeito Wigner /56/ em 1943, os pesquisadores propuseram vários modelos de defeitos e processos de aniquilação dos mesmos/53/. Entre outros, foram feitos cálculos e experiências sobre:

- concentração de defeitos após uma irradiação /34/, /56/.
- cinética de recozimento /37/, /58/.
- energia liberada durante uma aniquilação /59/.
- direção da anisotropia magnetocristalina /29/.

na esperança de verificar a validade dos modelos propostos. Era, e ainda é, de grande interesse o estudo da cinética da aniquilação dos defeitos para o qual utilizam-se as técnicas clássicas de recozimento (isotérmico, isócrono e linear).

No início, os defeitos eram detetados principalmente por medidas de resistividade. Admite-se que diversos tipos de defeitos coexistem num metal ou liga, e que a resistividade é proporcional à concentração parcial de cada um deles /60/. Por exemplo, a experiência mostra que Cobre irradiado a 49K, restaura a sua resistividade inicial após cinco estágios de recozimento /55/, cada estágio correspondendo ao desaparecimento de um tipo particular de defeito. Experiências posteriores revelaram que o fenômeno é muito mais complexo, havendo vários subestágios para cada estágio, apesar disto, conserva-se tradicionalmente esta classificação.

Na prática, a identificação dos cinco estágios mostrou ser bastante difícil, já que diferentes autores propuseram diversos modelos compatíveis com as suas experiências. Conforme pode ser visto na Tabela III, compilada por Van Bueren /53/, reina notável desacôrdo quanto às interpretações.

Tabela III - Modêlos de Recozimento de Defeitos

Modêlo	Estágio I - 160°C	Estágio II - 100°C	Estágio III 30°C	Estágio IV 130°C	Estágio V 330°C
Blewitt e Koehler/55/	Difusão de Crowdions	Recombinação de intersti- ciais com la- cunas	Migração de lacunas	Superposição de diversos processos	
Chamberod /13/	A Recombinação Lacina-int. For- mação de aglomerados de in- tersticiais.		B Difusão das lacunas reme- nentes		C Difusão de lac. provin- das de aglome- rados.
Corbett e Walker/54/	Aniquilação de pares pró- ximos. Migra- ção de inters- ticiais.	Migração de bi-intersti- ciais.	Migração de lacunas ou destruição de aglomera- dos.		Auto-difusão
Moser/10/	Recombinação de pares a- fastados	Associação simples de intersticiais	Aglomerados complexos de intersticiais	Associação de lacunas e lacunas com impurezas	Associação sim- ples de lacu- nas providas da destruição de aglomerados
Seeger /32/	Aniquilação de pares pró- ximos; rear- ranjo em zo- nas diluidas	1º Recombina- ção de pares afastados. 2º Migração de bilacunas	Migração de intersticiais	Migração de lacunas	Auto-difusão
VanBueren/52/	Aniquilação de pares pró- ximos	Migração de intersticiais	Migração de bilacunas	Migração de lacunas	Auto-difusão

Segundo alguns autores (Moser /10/), não existem:

- a) o primeiro estágio, se os defeitos são criados por trabalho a frio (laminação etc.)
- b) os estágios I, II e III, se os defeitos são criados por uma têmpera. Por outro lado, autores como Van Bueren /53/, admitem a existência do estágio III após a têmpera.

Levando em conta que tôdas as nossas medidas de permeabilidade apresentaram pequenos decréscimos da permeabilidade inicial após cada desimantação (que é visualização do EMP), e em virtude do que foi exposto anteriormente (§ II.6 e §III.3), podemos concluir que, entre outros, devemos ter a presença de defeitos anisótropos tais como:-

- a) bilacunas
- b) bi-intersticiais
- c) lacuna-intersticial
- d) Lacuna-impureza
- e) impureza-intersticial
- f) aglomerados orientados de defeitos.

já que os defeitos substitucionais e monolacunas não alterariam a simetria do cristal e não dariam origem ao EMP.

Segundo o esquema proposto na tabela III e considerando a peculiaridade das nossas experiências (principalmente o intervalo de temperatura de recozimento, de 25 a 650°C) evidentemente no nosso caso existirão apenas os últimos três estágios, os quais passaremos a analisar.

ESTÁGIO III.

Um cálculo de Vineyard /61/ para metais c.f.c. sugere a interpretação de que várias formas estáveis de bi-intersticiais com energias de ligação próximas podem coexistir. Os diferentes bi-intersticiais propostos na Fig.49 devem criar uma perturbação que resultaria da combinação das perturbações de cada intersticial.

Em geral, admite-se que o estágio III resulta da reorientação de defeitos intersticiais e que desaparece libertando uma energia apreciável que não poderia ser criada pela têmpera /10/. Podemos também atribuir ao estágio III a reorientação dos intersticiais nas bordas de aglomerados. Seeger /32/ apresenta um modelo deste estágio para metais c.f.c. que nos parece aceitável sem excluir os outros. O modelo consiste na aniquilação de intersticiais dissociados (dump-bells) o que nos parece possível não só devido à presença de defeitos introduzidos pela irradiação mas sobretudo pela grande porcentagem de impurezas. Só poderíamos explicar a complexidade do recozimento, supondo que uma grande variedade de defeitos participa do EMP do estágio III.

ESTÁGIO IV.

Analogamente às ideias formuladas por /10/ e /62/, propomos um mecanismo o qual supõe que a atração de um aglomerado pelos defeitos aumenta em função do número de defeitos já capturados. Além disso, nossa interpretação supõe que as monolacunas são móveis no quarto estágio de recozimento, mas não originam EMP devido à sua grande mobilidade e simetria. Estas devem se associar com átomos de impurezas ou da rede cristalina, de modo a formar complexos assimétricos suscetíveis a reorientação. O estágio IV desaparece durante o tratamento térmico, em consequência do crescimento destas associações em aglomerados não orientáveis de várias centenas de lacunas, segundo o processo admitido para metais c.f.c./10/,/52/.

Essa interpretação concorda com o recozimento do estágio IV das ligas poluídas, que é caracterizado por:

- cinética de recozimento complexa
- ligeiro decréscimo da permeabilidade inicial (entre 100 e 200°C, Figs. 33, 37, 41 e 45).

Propomos a título de sugestão que se o número de lacunas numa associação ultrapassar de cinco (fixado arbitrariamente), o EMP desaparece porque os defeitos se tornam, ou muito simétricos e/ou inertes. O quarto estágio portanto se caracteriza pelo crescimento de aglomerados, onde as associações mais simples, capazes de migrar e se reorientar vão sendo progressivamente imobilizadas em locais de captura fixos. A presença destes aglomerados é revelada por uma diminuição da permeabilidade logo após o desaparecimento do estágio IV.

ESTÁGIO V.

O estágio V, em geral mais pronunciado após uma irradiação neutrônica seria devido principalmente à difusão de lacunas provindas da destruição de aglomerados. Este estágio corresponderia, por motivos inversos, ao EMP observado entre 100 e 200°C no estágio anterior. Não se trata neste caso de EMP nítido, mas de um fenômeno de amplitude quase constante, que é acompanhado, a partir de,

250°C para FeNi

200°C para FeNiSi

e 300°C para FeNiMo

de um decréscimo da permeabilidade, em ligas virgens e irradiadas.

O estágio se explica portanto se supusermos que os aglomerados come-

çam a se desgregar na vizinhança de 300°C e que o defeito deste estágio constitui a penúltima etapa da destruição. A última etapa vem acima de 500°C, onde há uma tendência quase geral de diminuição da permeabilidade e que não se realiza por motivos analisados anteriormente (§VII.5). De fato, se a velocidade de da têmpera (após cada recozimento) é lenta e a liga impura, algumas lacunas têm grande probabilidade de serem capturadas pelas impurezas, o que permite a conservação destes aglomerados à temperatura de medida (temperatura ambiente).

TABELA IV

RESUMO DO MODELO PROPOSTO.

ESTÁGIO	DEFEITO	DISCUSSÃO
III	Formação de: bi-intersticiais intersticiais dissociados aglomerados de interst.	Defeitos criados pela irradiação com nêutrons e pela têmpera.
IV	Associação de lacunas e lacunas-impurezas em aglomerados.	Um tratamento térmico e adição de impurezas convenientes podem aumentar a sua concentração. Podem ser criados por irradiação e têmpera. Desaparecem com o aumento da simetria dos aglomerados.
V	1. Destruição de aglomerados. 2. Associações simples de lacunas e lacunas com impurezas.	A irradiação neutrônica acentua esse estágio, que em alguns casos é acompanhado de tendência de restauração da permeabilidade.

VII.8 - Energia de Ativação.

Os valores da energia de ativação do processo de migração são muito dispersos. Num trabalho anterior /49/ com amostras filiformes encontramos um

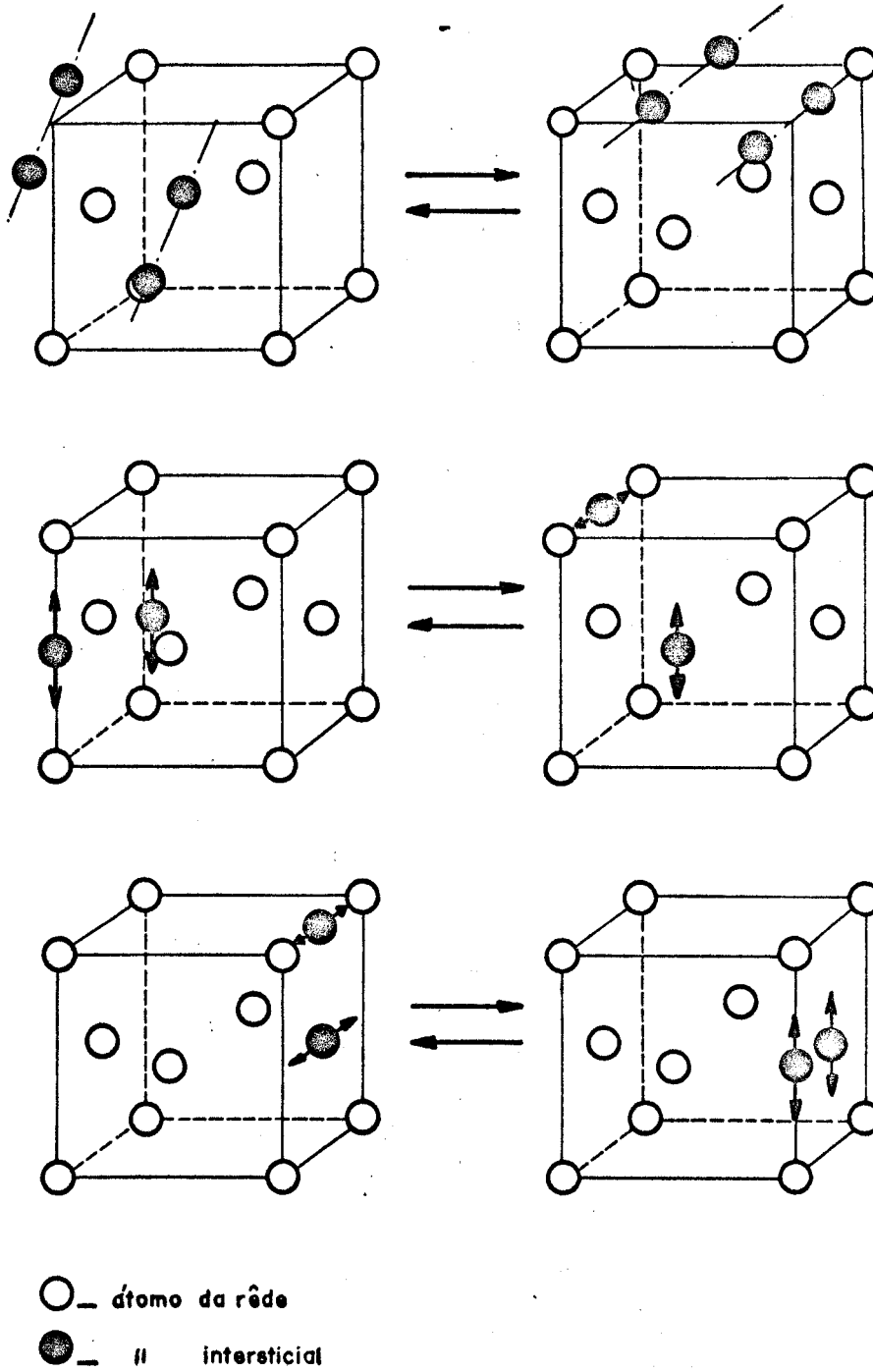
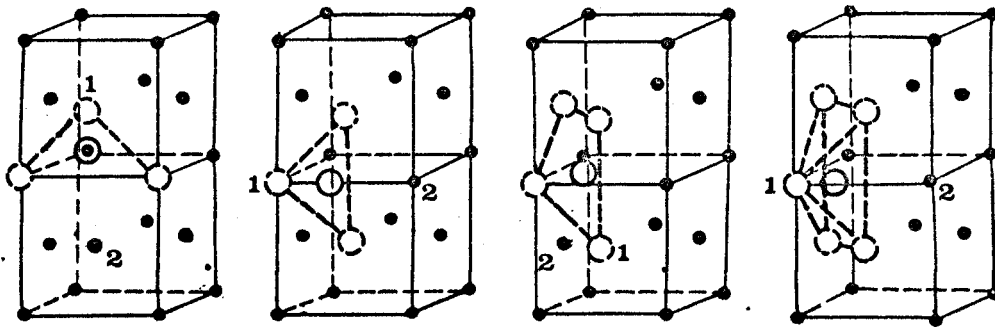


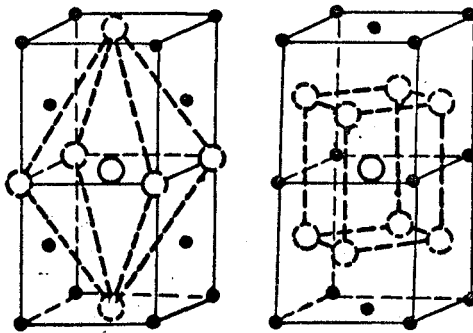
Fig. 49 - Modelos de reorientação de b1 intersticiais



a) ASSOCIAÇÕES REORIENTÁVEIS (1 POSIÇÃO ANTES DA REORIENTAÇÃO)
(2 " A PÓS A ")

○_ÁTOMO DA RÊDE OU DE IMPUREZA

○_LAGUNA



b) ASSOCIAÇÕES NÃO REORIENTÁVEIS

Fig.50.— ASSOCIAÇÕES DE DEFEITOS

valor da ordem de 1 ev, para FeNi 50-50%.

Marchant /11/ nos dá uma energia de 0,47 ev. Moser et al. /66/, estudando EMP fornecem o valor de 1,02 ev. Kernohan e Wechsler /67/ determinaram um valor de 0,55 ev, demonstrando ainda que a energia de ativação para uma difusão acelerada pela irradiação, e medida após a irradiação é aproximadamente o dobro que a energia para o mesmo processo, medida durante a irradiação.

A esta altura, parece-nos certo que defeitos de um certo tipo podem migrar com energias bastante diferentes. De fato, diversos autores /7,10, 28,39,41,53,57/ admitem que num metal puro os mesmo defeitos podem migrar ou se reorientar com um espectro de energia de migração ou reorientação. Numa liga de pureza média (FeNi 50-50%) ou impura (FeniMo e FeNiSi), com mais forte razão, cada defeito necessita de uma energia diferente conforme a sua vizinhança, a qual varia de salto para salto. Consequentemente a constante de tempo varia durante o recozimento, tornando duvidosa a aplicação simples de Arrhenius,

$$E_m = kT \log(K/K_0)$$

(vide §II.6d) que portanto só pode ser utilizada para dar uma noção sumária e aproximada dos fenômenos envolvidos.

VII.9 - Influência das Impurezas, Irradiação e Campo Magnético, nos Valores da Integral de Troca e Imantação à Saturação.

Utilizando o modelo de Heisenberg, discutido no §III.4, podemos a partir da equação (49)

$$H_{ef} = \frac{2JZI_{0,\infty}}{n(gm_B)^2}$$

calcular o valor da integral de troca J.

$$J = \frac{H_{ef} n(g m_B)^2}{2 z I_{0, \infty}} \quad (121)$$

Substituindo a equação (31)

$$H_{ef} = N I_o,$$

e utilizando a definição da constante de Curie

$$N = \frac{T_c}{C} = \frac{3 k T_c}{n S(S+1) (g m_B)^2} \quad (122)$$

em (121), obtemos:

$$J = \frac{3 k T_c}{a z S(S+1)} \quad (123)$$

onde: S - spin eletrônico

n - número de átomos por unidade de volume.

Neste cálculo serão adotados os seguintes valores:

a) S = 1/2 - para se obter melhor concordância com valores experimentais (Fig. 8)

b) $\frac{kT_c}{zJ} = 0,345$ - obtido a partir de cálculos mais precisos efetuados por /73/ para estrutura c.f.c., utilizando o modelo de Heisenberg.

c) $\frac{kT_c}{zJ} = 0,500$ - obtido a partir de (123)

Dos dois últimos itens, vem:

$$J = \frac{kT_c}{z \cdot 0,345} = 2,076 \cdot T_c \quad (\text{eV}) \quad (124)$$

$$J = \frac{kT_c}{z \cdot 0,500} = 1,436 \cdot T_c \quad (\text{eV}) \quad (125)$$

respectivamente.

Os valores calculados de J, bem como as variações relativas destes valores nas ligas irradiadas em relação à liga virgem, constam da tabela abaixo (na mesma ordem das eqs. 124 e 125).

TABELA V

VALORES DA INTEGRAL DE TROCA J, CALCULADOS A

PARTIR DAS EQUAÇÕES 124 e 125.

AMOSTRA TRATAMENTO	Virgem (10 ⁻² eV)	Irrad.s/H (10 ⁻² eV)	Irrad.c/H (10 ⁻² eV)	$\frac{\Delta J_i}{J_v}$ %	$\frac{\Delta J_{iH}}{J_v}$ %
FeNi 50-50%	1,619 1,120	1,633 1,129	1,617 1,118	+0,865	-0,123
FeNiMo 49-49-2%	1,440 0,996	1,484 1,026	1,432 0,990	+3,055	-1,250
FeNiMo 48-48-4%	1,291 0,892	1,276 0,882	1,278 0,884	-1,162	-1,007
FeNiSi 49-49-2%	1,509 1,044	1,504 1,040	-	-0,331	-
FeNiSi 48-48-4%	1,396 0,966	1,421 0,983	1,390 0,961	+1,791	-0,430
Fe	3,470 2,247	-	-	-	-
Ni	1,309 0,905	-	-	-	-

onde:

$$\frac{\Delta J_i}{J_v} = \frac{J_i - J_v}{J_v} ; \quad \frac{\Delta J_{iH}}{J_v} = \frac{J_{iH} - J_v}{J_v}$$

J_v - integral de troca da amostra virgem

J_i - " " " " " irradiada

J_{iH} - " " " " " " e recozida com campo magnético

Conforme citado no §III.4, para ligas binárias, o modelo de Heisenberg (eq. 51) é equacionado em função dos pares FeFe, NiNi e FeNi, de modo que no

nosso caso temos:

$$W_{tr} = - 2Z \begin{Bmatrix} J_{FeFe} \\ J_{NiNi} \\ J_{FeNi} \end{Bmatrix} S_i \cdot S_j \quad (126)$$

Entretanto, a partir das medidas efetuadas (Tabelas II e V) fica patente a grande influência das impurezas na T_c e consequentemente em J . Logo a igualdade acima só vale para FeNi 50-50%, devendo as amostras poluídas ser expressas por:

$$W_{tr} = - 2Z \begin{Bmatrix} J_{FeFe} \\ J_{NiNi} \\ J_{FeNi} \\ J_{ImFe} \\ J_{ImNi} \\ J_{ImIm} \end{Bmatrix} S_i \cdot S_j \quad (127)$$

onde, os três últimos termos da matriz representam a interação de troca associada com os pares Impureza-Ferro, Impureza-Níquel e Impureza-Impureza, respectivamente. Portanto, J é representado pela matriz da eq. (126) para FeNi puro e pela matriz da eq. (127) para FeNi dopado com Silício e Molibdênio.

Retomamos a equação (36).

$$I_{o,\infty} = \frac{k T_c}{m_B N}$$

a partir da qual podemos calcular a imantação à saturação em função da temperatura de Curie das amostras utilizadas neste trabalho. O valor do coeficiente do campo molecular N , para FeNi 50-50% foi calculado a partir do valor da imantação à saturação dado em /1/, que conforme a equação (36a) é:

$$N = \frac{k T_c}{m_B I_{o,\infty}} = 8.460$$

Substituindo este valor na eq. (36), obtemos:

$$I_{o,\infty} = 1,759 \cdot T_c \quad (128)$$

Os valores calculados de $I_{o,\infty}$, juntamente com as variações relativas

dêstes valores nas ligas irradiadas, comparadas com as ligas virgens, estão relacionados na tabela abaixo.

TABELA VI

IMANTAÇÃO À SATURAÇÃO

AMOSTRA TRATAMENTO	Virgem (Gauss)	Irrad.s/H (Gauss)	Irrad.c/H (Gauss)	$\frac{\Delta I_i}{I_v}$ %	$\frac{\Delta I_{iH}}{I_v}$ %
Fe(*)	1.734,3	-	-	-	-
Ni(*)	486,0	-	-	-	-
FeNi 50-50%	1.372,0	1.384,3	1.371,1	+0,823	-0,006
FeNiMo 49-49-2%	1.220,7	1.257,7	1.213,7	+3,031	-1,393
FeNiMo 48-48-4%	1.094,1	1.081,8	1.083,5	-1,124	-0,960
FeNiSi 49-49-2%	1.279,7	1.275,3	-	-0,344	-
FeNiSi 48-48-4%	1.183,8	1.204,9	1.178,5	+1,782	-0,448

(*) - dados obtidos das curvas experimentais do Bozorth (1).

onde:

$$\frac{\Delta I_i}{I_v} = \frac{I_i - I_v}{I_v} ; \quad \frac{\Delta I_{iH}}{I_v} = \frac{I_{iH} - I_v}{I_v}$$

I_v - Imantação à saturação da amostra virgem

I_i - " " " " " irradiada

I_{iH} - " " " " " e recozida com campo magnét.

Da mesma forma que nas tabelas II e V, na última tabela fica claramente visível a influência das impurezas na imantação à saturação, encerrando a nossa discussão.

C O N C L U S Ã O

No estudo dos defeitos criados pela irradiação com neutrons rápidos, foram observados fenômenos muito complexos devidos à presença de impurezas e pelo fato de não dispormos de um dispositivo de irradiação à baixa temperatura para podermos estocar defeitos simples. Contudo, graças à grande sensibilidade dos métodos magnéticos de medida, pudemos precisar alguns mecanismos de difusão, formação e destruição de aglomerados de defeitos, resumidos num modelo simples.

Foram feitas medidas, no intervalo de temperatura de 20 a 650°C, mediante recozimentos isócronos dos seguintes parâmetros; 1) permeabilidade, 2) campo coercitivo, 3) indução remanente e 4) temperatura de Curie. Ficou claramente evidenciada a influência das impurezas e da irradiação sobre as propriedades magnéticas da liga FeNi, da seguinte forma:

- 1) As amostras de FeNi poluídas com Si e Mo, apresentaram um grande abaixamento na temperatura de Curie, em relação às amostras puras. (Tab. II).
- 2) As amplitudes de variação do campo coercitivo indução remanente e permeabilidade inicial são menores nas amostras com impurezas.
- 3) Foi verificada a existência de:
 - a) ordem direcional (quadratura da curva de histerese) em todas as amostras, virgens e irradiadas.
 - b) efeito magnético posterior (EMP), relacionado com a difusão de defeitos.
- 4) Observou-se que as amostras irradiadas e recozidas com campo magnético têm uma temperatura ~~de Curie~~ de Curie ligeiramente inferior à das amostras virgens.
- 5) Foi feito o cálculo da integral de troca e da imantação à saturação a partir de medidas da temperatura de Curie.

Evidentemente restam muitas experiências a serem feitas, pois o assunto é muito vasto. A título de sugestão para futuros trabalhos propomos o seguinte:

1) Irradiação com eletrons e neutrons térmicos, o que permitiria trabalhar com defeitos mais simples e ajudaria na compreensão do problema extremamente complexo ligado à irradiação no caroço do reator.

2) Recosimentos isócronos análogos aos realizados neste trabalho com ligas FeNi de composições diferentes da equiatômica.

3) Recosimentos isotérmicos no caroço do reator das ligas aqui utilizadas, bem como de ligas muito puras obtidas por meio de fusão por zonas com algumas p.p.m. de impurezas. Em particular, com as medidas da permeabilidade durante este tipo de recosimento, pode-se tentar determinar a temperatura crítica ordem-desordem da liga FeNi com 2 e 4% de Si, o que não foi possível ser feito por meio da resistividade devido à pouca sensibilidade deste último meio. Este trabalho será empreendido imediatamente após o término da presente tese.

4) Irradiação no caroço do reator, de amostras em baixas temperaturas a fim de permitir a estocagem e posterior estudo de defeitos elementares tais como lacunas e intersticiais.

5) Medidas da energia de anisotropia magnetocristalina por meio de uma balança de torção em mono e policristais.

6) Estudos por meio da microscopia eletrônica para determinar as formas e as dimensões dos aglomerados de defeitos e impurezas. Determinação da dose de irradiação neutrônica a partir da qual não existe mais acoplamento magnético entre os ímãs elementares (estudo de radiation damage).

APÊNDICE I

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SÔBRE OS MODELOS DE WEISS E STONER.

Os sucessos qualitativos da Teoria de Weiss /74/ são impressionantes, porém existem nela algumas sérias dificuldades quantitativas. Para materiais ferromagnéticos do grupo do Fe estas deficiências são as mais marcantes. Os valores da constante do campo molecular N, deduzida a partir de:

$$T_c = \frac{S(S+1)Nn(gm_B)^2}{3k} = NC$$

e por outro lado, a partir de:

$$\chi = \frac{C}{T-T_c}$$

onde: n - nº de átomos por unidade de volume

C - constante de Curie

não concordam se supusermos que o momento magnético atômico é o mesmo, abaixo e acima de T_c . Por exemplo, para Ni a T_c indica $H=18.500$ com $S=1/2$, ao passo que, o comportamento paramagnético da suscetibilidade nos dá $N=13.400$. Quando utilizada a descontinuidade do calor específico, um terceiro valor é obtido. Abaixo podem ser vistas as divergências nos valores de N, para Ni, conforme o método empregado:

MÉTODO	N
T_c e $S=1/2$	18.500
T_c e $S=1$	13.800
Suscetibilidade acima de T_c	13.400
Ef. magnetocalórico $T > T_c$	11.000
" " $T < T_c$	5.000

Supondo que a constante molecular tem um valor fixo, então os valores medidos indicam que o momento magnético atômico é variável (§II.4). Conclusões semelhantes podem ser adotadas para Fe, Co e FeNi. Uma outra falha é o fato do momento atômico, determinado a partir de $I_{0,\infty}$ (eq.36), não ser um número inteiro de magnetons de Bohr. Cada átomo contribui em média com; $2,2 m_B$ no Fe; $0,6 m_B$ no Ni; e $1,17 m_B$ no FeNi (no estado desordenado).

Era de se esperar valores inteiros porque as medidas giromagnéticas indicam que os momentos atômicos são devidos ao spin eletrônico (supõe-se que as contribuições orbitais são congeladas (quenched) pelo campo elétrico produzido pelos vizinhos mais próximos). Temos portanto, $g \approx 2$ e o spin é um número inteiro para um número par de átomos e semi-inteiro para um número ímpar, donde o momento devido aos spins gS deveria ser sempre um número inteiro de magnetons de Bohr.

O fato do modelo de Weiss não fornecer momentos expressos por números inteiros, não deve ser devido a um particular método estatístico da hipótese do campo molecular, mas à identificação incorreta dos dipolos elementares.

Para eliminar esta dificuldade, existe o modelo dos elétrons itinerantes de Stoner /75/. Contudo, Van Vleck /76/ argumenta a favor de um modelo modificado do elétron localizado, o qual também elimina esta dificuldade. No Ni, por exemplo, Van Vleck sugere que os elétrons "magnéticos" permanecem localizados, mas há uma mistura de átomos com configuração $3d^9$ e $3d^{10}$ com proporção relativa 60:40, dando como resultado o momento magnético médio de $0,6 m_B$ a 00K. Raciocínio análogo pode ser empregado para Fe, Co, e FeNi para se obter a concordância com os resultados experimentais de $I_{0,\infty}$.

Vemos portanto que dois modelos distintos do campo molecular foram desenvolvidos devido à dificuldade de formular uma teoria simples que possa lidar adequadamente com o fato de que os elétrons em metais, embora deslocando-se de átomo para átomo através do cristal, têm os seus movimentos correlacionados em consequência da interação coulombiana entre eles.

O modelo de Stoner permite completa itinerância dos elétrons, mas não considera os efeitos da correlação.

O modelo de Weiss supõe que as correlações são tão importantes que os elétrons efetivamente se distribuem sobre os átomos nos quais ficam localizados sem nenhuma itinerância.

O ideal seria de se esperar que um destes modelos extremos fornecesse uma descrição razoável das propriedades magnéticas mais importantes, ou, de um modo mais geral, seria de se esperar que os modelos de Stoner e Weiss fôssem separadamente mais compatíveis com diferentes propriedades de modo que uma delas pudesse ser melhor descrita por um modelo e outra propriedade pelo outro. É extremamente difícil afirmar a priori qual dos dois pontos de

vista é melhor.

Ao tratarmos dos sucessos e deficiências dos modelos, devemos lembrar que a própria hipótese do campo molecular é uma aproximação de um problema estatístico mais geral, aparte da questão de localização ou itinerância dos elétrons magnéticos. Desta forma, a variação de I_e com T calculada com base num modelo de campo molecular, não poderia ser de inteira confiança, mesmo que a natureza dos momentos magnéticos elementares fôsse perfeitamente conhecida. Contudo ambos os modelos reproduzem as principais características qualitativas do ferromagnetismo.

O modelo de Weiss, além de fornecer números inteiros para os momentos magnéticos atômicos, não é consistente nestes valores acima e abaixo da T_c (§II.4 e §II.5). Acredita-se que os elétrons 4s dêem pequenas contribuições (da ordem de $0,2 m_B / 22/$) mas é pouco provável que isto faça com que os elétrons 3d mostrem valores inteiros. Uma outra dificuldade do modelo de Weiss é a hipótese implícita de que o campo molecular tem a mesma intensidade através do material. Néel /7/ propõe a existência de pequenas flutuações locais do campo e sugere que tais flutuações podem explicar as aparentes diferenças do campo entre os estados ferro e paramagnético.

A sugestão de Van Vleck, de itinerância restrita citada acima, conserva o caráter localizado dos elétrons no campo molecular, mas torna complexo o tratamento analítico do problema.

Por outro lado, o modelo de Stoner em princípio não tem dificuldade em considerar momentos magnéticos não inteiros, bem como relacionar propriedades magnéticas simples acima e abaixo da T_c . De fato, uma escolha de valores para os parâmetros do campo molecular e largura das bandas, pode relacionar várias propriedades térmicas e magnéticas do Ni, Co e suas ligas.

Um teste crucial do modelo do elétron coletivo de Stoner, seria determinar os parâmetros da banda independentemente através de um cálculo ou medi-los diretamente numa experiência. Isto talvez se torne possível; um quadro quantitativo está emergindo através de medidas galvano-magnéticas, magneto-ópticas e da dedução da densidade de estados a partir das curvas do calor específico e medidas da suscetibilidade magnética em ligas /77/, /78/.

Entretanto existem propriedades que o modelo de Stoner não explica e que são facilmente interpretadas a partir do modelo do elétron localizado.

Estas propriedades são:

- 1) Espalhamento crítico de neutrons um pouco acima da T_c .
- 2) Existência e deslocamento das paredes de Bloch.
- 3) Excitação, por meio de microondas, das ondas da imantação precessional em filmes.
- 4) A clara evidência de que a diminuição de I_e com o aumento da temperatura acima de 09K, é devida à excitação térmica das ondas precessionais de spin.

Todos esses efeitos envolvem a variação de direção da ordem magnética (ordem direcional), de ponto para ponto e mostram que a energia magnetocristalina do sistema depende da velocidade desta variação de direção local. O modelo do elétron localizado explica facilmente uma tal estrutura, o que não acontece com o modelo do elétron coletivo que não fixa a posição do elétron no espaço.

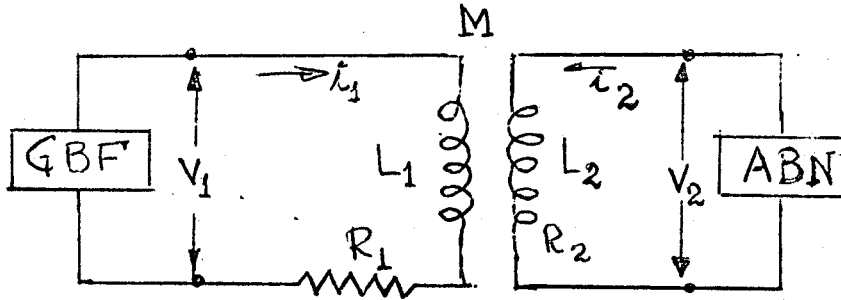
Trabalhos mais recentes /79/, /80/, mostram que o modelo de Stoner pode ser estendido, introduzindo-se as correlações espaciais. Se estas modificações se revelarem quantitativamente satisfatórias, então o modelo itinerante modificado será o mais adequado para os metais do grupo do Fe, embora permaneça a dificuldade no cálculo da constante do campo molecular.

Finalmente, queremos frisar que as dificuldades não resolvidas que acabamos de discutir, não são peculiares apenas ao magnetismo mas fazem parte de um problema mais geral que é o de formular uma teoria do movimento itinerante correlacionado.

APÊNDICE II

Calibração da Detecção Síncrona e Cálculo da Permeabilidade Inicial

Uma vez feita a regulagem de fase (que nos dá o valor máximo para a componente real e o valor mínimo para a componente imaginária da permeabilidade), utiliza-se para a calibração uma mútua indutância compensada de valor conhecido.



As equações de dois circuitos acoplados podem ser escritas:

$$z_1 = R_1 + j\omega L_1 \quad (1)$$

$$z_2 = R_2 + j\omega L_2 \quad (2)$$

Ligando-se uma impedância $z \approx 1 \text{ M } \Omega$ (ABN - Amplificador de Baixo Nível) ao secundário da autoindutância vem:

$$z_1 i_1 - j\omega M i_2 = v_1 \quad (3)$$

$$(z_2 + z) i_2 - j\omega M i_1 = 0 \quad (4)$$

onde:

$$v_2 = (z_2 + z) i_2 \approx z i_2 = j\omega M i_1 \quad (5)$$

$$i_2 = \frac{j \omega M}{z_1 (z + z_2) + (\omega M)^2} \cdot v_1 \quad (6)$$

$$i_1 = \frac{v_1}{z_1} \left(1 - \frac{(\omega M)^2}{z z_1} \right) \quad (7)$$

A eq. (7), em vista do grande valor de z , pode ser escrita:

$$i_1 = \frac{v_1}{z_1} = \frac{v_1}{R_1 + j\omega L_1} \quad (8)$$

Foi escolhido um valor de R_1 tal que $R_1 \gg L_1\omega$, daí:

$$i_1 \approx v_1 / R_1 \quad (9)$$

Portanto i_1 e v_1 estão em fase e v_2 está defasado de $\pi/2$ em relação a i_1 .

Isto é, a mútua indutância M , permite injetar na entrada do ABN um sinal defasado de $\pi/2$ em relação à tensão de GBF (Gerador de Baixa Frequência).

Havendo esta defasagem da Detecção Síncrona, obtemos na saída do AC (Amplificador de sinais contínuos Fig. 15) uma tensão contínua proporcional a $\omega M i_1$, registrada num milivoltímetro potenciométrico apresentando um desvio δ_{cal} , de modo que:

$$\omega M i_1 = K \cdot \delta_{cal} \quad (10)$$

Substituindo-se a mútua indutância pelo toroide enrolado (amostra), mantivemos a mesma corrente no primário (obtem-se isto na prática mantendo a mesma R_1 e a mesma tensão v_1). O campo magnético é dado por:

$$H = \frac{4 \pi N_1 i_1}{10 \ell} \quad (11)$$

Na saída do AC foi obtida uma tensão contínua proporcional a $10^{-8} N_2 S \omega B$, registrando-se no milivoltímetro potenciométrico um desvio δ_{med} tal que:

$$10^{-8} N_2 S \omega B = K \cdot \delta_{med} \quad (12)$$

mas,

$$B = \mu H = \mu \frac{4 \pi N_1 i_1}{10 \ell} \quad (13)$$

que substituído em (12), fica:

$$10^{-8} N_2 S \omega \mu \frac{4 \pi N_1 i_1}{10 \ell} = K \delta_{med} \quad (14)$$

onde:

ℓ = 4,46 cm - perímetro médio do toroide

N_1 = 60 espiras - enrolamento do primário

N_2 = 100 espiras - enrolamento do secundário

w - frequência angular

K - constante de proporcionalidade

M = $2,26 \cdot 10^{-1}$ Henries - Mútua indutância de calibração

S = $1,28 \cdot 10^{-2}$ cm² - superfície da secção transversal do toroide

Fazendo o quociente entre as equações (12) e (10) vem:

$$\mu \text{ (G/oe)} = \frac{10^9 \ell \text{ (cm)} M \text{ (Henry)} \delta_{\text{med}}}{4 \pi N_1 N_2 S \text{ (cm}^2\text{)} \delta_{\text{cal}}} \quad (15)$$

Substituindo os valores dos parâmetros na equação (15) obtemos:

$$\mu = 1,043 \cdot 10^4 \frac{\delta_{\text{med}}}{\delta_{\text{cal}}} \text{ (G/oe)} \quad (16)$$

a partir da qual foram calculados os valores da permeabilidade neste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- /1/ - R.M. BOZORTH Bell System Tech. J. 19, 1-39, 444 (1940).
Ferromagnetism
D.Van Nostrand Co. New York (1964)
- /2/ - A. MICHEL Phénoménos Magnetiques et Structure
Masson e Cie - Paris (1966)
- /3/ - A. HERPIN Theorie du Magnetisme
Presses Universitaires de France - Paris (1968)
- /4/ - H. BETHE Ferromagnetism
Handb. d. Physik 24, pt 2,595-8
- /5/ - P.WEISS J. Phys. 6, 661 (1907)
- /6/ - A.I. SCHINDLER J.Appl. Phys. 9, 2640 (1964)
R.H. KERNOHAN
J. WEERTMAN
- /7/ - L.M. NÉEL J.Phys. Rad. 5, 249 (1952) C.R.Acad. Sc. Paris
" " " 4, 225 (1954) 257, 2 (1963)
Ann. Phys. 11,8,237 (1937)
- /8/ - GUILLARD Coll. Magnetisme (1957)
VAUTIER
- /9/ - D. DAUTREPPE Studies in Radiation Effects in Solids
Gordon and Breach - New York (1969)
- /10/ - P. MOSER Tese de Doutorameto
Faculdade de Ciências da Univ.de Grenoble (1965)
- /11/ - A. MARCHAND Tese de Doutorameto
Faculdade de Ciências da Univ.de Grenoble (1966)
- /12/ - F. BARRUEL Tese de Mestrado
Faculdade de Ciências da Univ. de Grenoble(1968)
- /13/ - A. CHAMBEROD Tese de Doutorameto
Faculdade de Ciências da Univ.de Grenoble (1968)
- /14/ - K. KREBS Tese de Mestrado
Faculdade de Ciências da Univ.de Grenoble (1967)
- /15/ - A.I.SCHINDLER The Effects of Irradiation on Magnetic Properties
of Alloys and Ferrites.
USNRL Report 5686 (1961)
- /16/ - L. LANDAU Electrodynamique des Milieux Continus
E. LIFCHITZ Éditions Mir - Moscou (1969)
- /17/ - S.CHIKAZUMI Physics of Magnetism
John Wiley & Sons Inc. New York (1964)

- /18/ - L. LANDU
E.LIFCHITZ
Physique Statistique
Éditions Mir - Moscou (1967)
- /19/ - S.TANIGUCHI
Sci. Rep. RITU A. Vol. 7 nº 3 (1955)
- /20/ - M. HANSEN
Constitution of Binary Alloys
McGraw-Hill Book Co.Inc. New York (1958)
- /21/ - J.M.ZIMAN
Principles of the Theory of Solids
Cambridge Univ. Press (1964)
- /22/ - D.H.MARTIN
Magnetism in Solids
Iliffe Books Ltd. - London (1967)
- /23/ - E.A. TUROV
Physical Propertie of Magnetically Ordered
Crystals
Academic Press - New York (1965)
- /24/ - J.L. SNOEK
Physika, 5, 663 (1938)
- /25/ - H.D. DIETZE
Techn. Mitt. Krupp, 17, 67 (1960)
- /26/ - P.BRISSENEAU
J.Phys. Chem. Sol. 7, 22 (1958)
- /27/ - G.RICHETR
Ann.Phys. 29, 605 (1937)
- /28/ - M.V.KLEIN
Phys. Stat.Sol. 2, 881 (1962)
- /29/ - R.A.JOHNSON
Phys. Rev. 134, 1329 (1964)
- /30/ - P.PERETTO
Tese de Doutorado
Faculd. de Ciências da Univ.de Grenoble (1967)
- /31/ - G.S. DIENES
G.H.VINEYARD
Radiation Effects in Solids
Interscience Publ. New York (1957)
- /32/ - S. SEEGER
Symposium on Radiation Damage in Solids and
Reactor Materials.
IAEA - Venice 7-11 May (1962)
- /33/ - C. KITTEL
Introduction to Solid State Physics
John Wiley & Inc. New York (1967)
- /34/ - J.FRIEDEL
Défauts Ponctuels et Irradiation. Physique des
Basses Températures, p.554
Presses Universitaires de France - Paris (1961)
- /35/ - P.BROSSON
L.FURNARI
G.KUHN
G.LUCKI
H.RECHEMBERG
R.TIBERGHIE
Transição Ordem-Desordem nas Ligas CuPd e FeNi
Publicação do IEA nº 148 - São Paulo (1967)
- /36/ - J.R.BEELER
J.A. P. 35.7, p. 2226 (1964)

- /37/ - A.C.DAMASK
G.J.DIENES Phys.Rev. 120, 99 (1960)
- /38/ - P.BROSSON Comunicação particular
- /39/ - A.CHAMBEROD
W.CHAMBRON
J. PAULEVE C.R.Acad. Sc. Paris 263, 348 (1966)
- /40/ - P.EURIN
F.VALLA
J. PAULEVE C.R.Acad.Sc. Paris 267, 500 (1968)
- /41/ - W.CHAMBRON
A.CHAMBEROD
J.PAULEVE C.R.Acad. Sc. Paris, 262, 1417 (1966)
- /42/ - J.PAULEVE
D.DAUTREPPE
J.LAUGIER
L.NÉEL C.R.Acad. Sc. Paris, 254, 965 (1962)
- /43/ - R.SMOLUCHOWSKI J.Phys. Rad. 12, 387 (1951)
- /44/ - H.JONES Encyclopedia Of Physics v. XIX, 227 (1956)
- /45/ - M.SIENKO
R.PLANE Chemistry
International Student Edition (1961)
- /46/ - E.JOSSO Proprietés des Alliages Fer-Nickel a Haute Teneur
en Nickel.
Centre D'information du Nickel - Paris
- /47/ - A.R.VONHIPPEL Dielectrics and Waves
John Wiley & Sons Inc. New York (1954)
- /48/ - F.BARRUEL Comunicação particular
- /49/ - P.BROSSON
L.FURNARI
G.LUCKI Ciência e Cultura, 19, nº 2 (1967)
- /50/ - D.DAUTREPPE Comunicação particular
- /51/ - J.HOPKINSON Proc. Roy. Soc. 48, 1-13 (1899)
- /52/ - E.T.FERGUSON C.R.Acad. Sc. Paris, 244 - 2363 (1957)
- /53/ - H.G.VAN BUEREN Imperfection in Crystals
North-Holland Publ. Co. Amsterdam (1960).
- /54/ - J.M. CORBETT
R.M.WALKER J.Phys. Rad. 24.7, 474 (1964)
- /55/ - T.H.BLEWITT
C.C.KLABUNDE
R.R.COLTMAN
J.K.REDMAN ORNL Solid State Div.
Annual Prog.Rep. (1960)

- /56/ - D.S.BILLINGTON Radiation Damage in Solids
 J.H.CRAWFORD Oxford University Press (1961)
- /57/ - G.H.KIRCHIN Rept.Progr. in Phys: 18, 1 (1955)
- /58/ - A.SOSIN Phys. Rev. 122, 1112 (1965)
- /59/ - H.B.HUNTINGTON Phys. Rev. 91, 1092 (1953)
- /60/ - MATHIESSEN ET VOGT Ann. Phys. u. Chem. 122, 9 (1964)
- /61/ - G.H.VINEYARD J.Phys: Soc.Jap., 18, sup.III, 144 (1963)
- /62/ - R.M.WALKER C.R. de l'Ecole Intern. de Phys.
 "E. Fermi" 18^e curso (1960)
- /63/ - R.D.HEIDENREICH J.Appl. Phys. 30, 995 (1959)
 E.A.NESBITT
 R.D.BURBANK
- /64/ - J.BARDEEN Imperfection in Neerly Perfect Crystals
 C.HERRING John Wiley & Sons Inc. New York p. 277 (1952)
- /65/ - P.MOSER C.R. Acad. Sc. Paris 250, 3963 (1960)
 D.DAUTREPPE
 P.BRISSONEAU
- /66/ - H.KRONM ULLER Z. Naturfosch., 150, 740 (1960)
 A.SEEGER
 P.SCHILLER
- /67/ - R.H.KERNOHAN J.Phys. Chem. Solids, 18, 175 (1961)
 M.S.WECHSLER
- /68/ - T.MUTO The Theory of Order-Desorder Transition in Alloys
 Y.TAKAGI Academic Press - New York (1955)
- /69/ - H.SATO Sci. Repts. Research Inst.
 To Univ. A-3, 13 (1951)
- /70/ - J.PAULEVE IEEE Transac. on Mag. 2, 3 (1966)
 A.CHAMBEROD
 K.KREBS
 A.MARCHAND
- /71/ - E.KONDOSKY Phys. Z. Sowjetunion 11, 597 (1937)
- /72/ - M. KERSTEN Phys. Z. 39, 860 (1938)
 Z. Angew. Phys. 7, 313 (1956)
 8, 382 (1956)
- /73/ - G.S.RUSHBROOKE Molec. Phys. 1, 257 (1958)
 P.J. WOOD
- /74/ - P.R. WEISS Phys. Rev. 74, 1493 (1948)

- /75/ - E.C.STONER Phil. Mag. (70) 10, 27-48, 447 (1930).
Proc. Roy. Soc. A-165; 372 (1938)
Proc. Roy. Soc. A-169, 339 (1939)
- /76/ - J.H.VAN VLECK J. Chem. Phys. 9, 85 (1941)
Phys. Rev. 78, 266 (1950)
J. Phys. Radium 12, 262 (1951)
Rev. Mod. Phys. 25, 220 (1953)
- /77/ - N.F.MOTT Advan. Phys. 13, 325 (1964)
- /78/ - J.C. PHILLIPS Phys. Rev. 133, A-1020 (1964)

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS

- 1) Detecção da Ordem Direcional (OD), durante recozimentos isócronos sem campo magnético, em ligas virgens.
- 2) Modelo de difusão de defeitos orientáveis.
- 3) Medida da Temperatura de Curie e cálculos da integral de troca J e da imantação à saturação $I_{0,\infty}$ a partir desta medida.
- 4) Prova experimental da diminuição do caráter ferromagnético das amostras dopadas a partir de medidas da T_c e das variações relativas de H_c , B_r e
- 5) Uma análise crítica da hipótese de Heidenreich e Nesbitt.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Fig. 26 - FeNi 50-50% - B_r

Entre 200 e 450 °C existe difusão direcional (que aumenta a ordem direcional) evidenciada pela rápida quadratização da histerese. Na vizinhança da T_c , há um pico da B_r tanto para a amostra irradiada e recozida com campo, como sem campo. Atribui-se o pico à rotação incoerente da imantação (efeito Hopkinson-§VII.6) A amostra irradiada e recozida com campo magnético, revelou uma variação muito maior (78,8%) que a amostra irradiada e recozida sem campo (45,0%). Isto se deve ao maior alinhamento dos pares e dos defeitos orientáveis na presença do campo, conforme previsto pela teoria de Néel /7/ (§III.2 e §III.5)

Fig.27 - FeNi 50-50% - H_c

No mesmo intervalo de temperatura da figura anterior, ocorre uma quadratização menos pronunciada de H_c para a amostra recozida sem campo em relação à recozida com campo, confirmando a formação da OD.

Fig.28 - FeNi 50-50%

Variação de H_c e B_r com a temperatura. Determinação da T_c . Permite calcular o valor das grandezas em questão em qualquer temperatura compreendida entre 20 e 650°C.

Fica perfeitamente evidenciada a influência do campo magnético aplicado durante o recozimento na formação da OD, através da grande variação da permeabilidade na amostra recozida com campo. A menor variação deste parâmetro na amostra recozida sem campo é devida à existência de grande número de aglomerados que competem pelos defeitos pontuais, conforme foi discutido nos § III.1 e VII.4.

Figs. 30 - FeNiMo 49-49-2% - B_r
34 - " 48-48-4%
38 - FeNiSi 49-49-2%

Analogamente ao caso do FeNi puro, as amostras irradiadas e recozidas com campo mostram a maior quadratização. Nota-se, porém, nestas curvas uma diminuição geral da amplitude de variação em relação ao FeNi puro, que perdura em todos os recozimentos, devido à presença de impurezas e seus aglomerados que bloqueiam as paredes de Bloch. O comportamento das amostras com diversos tratamentos é análogo ao FeNi puro.

Figs. 31 - FeNiMo 49-49-2% - H_c
35 - " 48-48-4%
39 - FeNiSi 49-49-2%

H_c acompanhou a tendência de B_r confirmando a interação das paredes dos domínios magnéticos e os defeitos e seus aglomerados.

Fig. 42 - FeNiSi 48-48-4% - B_r

A experiência mostra uma inversão de comportamento entre a amostra irradiada e recozida com e sem campo. A segunda apresenta uma amplitude de variação maior que a primeira. As causas desta inversão não podem ser explicados pelos nossos resultados e devem ser estudados por outros meios (tais como raios X, microscopia, etc.)

Fig. 43 - FeNiSi - 48-48-4% - H_c

Ocorre uma inversão na variação relativa de H_c , entre as amostras, irradiada e recozida com e sem campo, analogamente à B_r .

Figs. 32 - FeNiMo 49-49-2%
36 - FeNiMo 48-48-4%
40 - FeNiSi 49-49-2%
44 - FeNiSi 48-48-4%

Variacão de B_r e H_c com a temperatura. Determinaco da T_c .

Figs. 33 - FeNiMo 49-49-2% - μ
37 - FeNiMo 48-48-4%
41 - FeNiSi 49-49-2%
45 - FeNiSi 48-48-4%

As curvas de permeabilidade das amostras impuras, mostram a influência das impurezas e seus aglomerados na OD. As amostras irradiadas tiveram variaes maiores da permeabilidade devido  presença de lacunas que aceleram a difusão direcional. A aplicao do campo magnético durante os recozimentos favorece ainda mais a formao da OD.

DISCUSSÃO - RELACIONAMENTO COM A TEORIA

No cap. VI nota-se, nos resultados experimentais, uma tendência geral evidenciada em tôdas as amostras (exceto μ do FeNiSi 2% - Fig.41) pelo maior crescimento da OD nas amostras irradiadas e recozidas com e sem campo, em comparao com as amostras virgens. Nos capítulos I, II e III  introduzida a influência de defeitos tais como impurezas, lacunas criadas pela irradiao, associao entre defeitos; etc., e salvo algumas generalidades, criteriosamente aplicada na discussão dos resultados (Cap. VII).

A difusão direcional e a formao de defeitos orientáveis (§ II.6 e Cap.III) ocorreram no intervalo de temperatura compreendido entre 200 e 450°C em tôdas as amostras.

Um fato surpreendente  a quadratizao das curvas de histerese das amostras virgens. Conforme o que foi discutido nos § II.6 e § III.1, podemos concluir que os tratamentos, mecânico, térmico e a própria forma toroidal, são favoráveis  formao da anisotropia magnetocristalina nestas amostras, dando origem a uma direo de fácil imantao (Figs. 26,27,29).

Conforme a fenomenologia detalhada em § VII.3, a quadratizao das curvas de histerese das amostras (inclusive as dopadas),  atribuída ao deslocamento das paredes de Bloch e rotao do vetor imantao (§II.1 e II.2). Uma comparao entre as curvas teóricas (Figs. 47A e 48) e as experimentais (Figs. 22 e 25), confirma os dois processos.

FeNi com impurezas de Mo e Si.

 difícil, a priori, precisar a influência de impurezas numa soluço sólida binária como FeNi, pois ela depende da capacidade de associao e reorientao das impurezas

em determinadas condições físicas. Conforme §II.6 e o cap.III, existe uma grande variedade de associações entre os defeitos. A fim de distinguir entre eles, submeteu-se o material a três tipos de tratamento e mediu-se o maior número possível de parâmetros relacionados com a mudança de estrutura (§V.2). Obtivemos assim um grande cabedal de informações, todas convergindo para uma conclusão principal: os aglomerados de defeitos interagem com as paredes de Bloch impedindo uma evolução maior das propriedades magnéticas medidas. Embora não se conheça o mecanismo exato, os resultados experimentais de diversos autores /6/,/10/ também sugerem o mesmo tipo de interação. Uma possível interpretação é supor a existência de uma barreira de potencial cuja altura depende da natureza e das dimensões dos aglomerados, que perturba o potencial periódico da rede cristalina (Fig.14, §III.3).

A título de confirmação, solicitamos que fossem realizadas medidas da energia de anisotropia no Centro de Estudos Nucleares de Grenoble, as quais confirmaram a tendência geral da diminuição do caráter ferromagnético, por nós obtida /50/ (§VII.4).

CONSIDERAÇÕES SOBRE A HIPÓTESE DE HEIDENREICH E NESBITT.

1) Um cálculo simples, apresentado no parágrafo VII.4, baseado em fatos experimentais sem nenhuma hipótese prévia quanto à natureza dos defeitos, mostra que o número de átomos envolvidos na difusão é da ordem da concentração mínima de oxigênio necessária para causar uma variação pronunciada das propriedades magnéticas, segundo a hipótese de Heidenreich e Nesbitt.

2) Amostras irradiadas e recozidas com e sem campo magnético (conforme pode ser visto nas Figs. 26,27,29,30,31,33,34,35,37,38,39,42,43 e 45), representam a prova experimental de que o grande aumento da variação relativa dos parâmetros é devida à aceleração da difusão pelas lacunas e outros defeitos criados pela irradiação e pelo efeito térmico.

3) As amostras foram obtidas a partir da fusão no vácuo, sendo depois recozidas a 820°C em atmosfera redutora de hidrogênio, o que constitui um tratamento de desoxigenação largamente utilizado. A experiência prova que /63/ as amostras com mais de 10 ppm (mais de 0,001%) de oxigênio apresentam deformações (constrictions) da histerese durante o recozimento, e caso contrário têm curvas de histerese normais como as obtidas neste trabalho (Figs.22,25). Em vista disto, podemos afirmar que as amostras utilizadas devem conter menos de 10 ppm de oxigênio.

CÁLCULO DA INTEGRAL DE TROCA E DA IMANTAÇÃO À SATURAÇÃO

Baseando-nos no que foi exposto nos capítulos I, II e §III.4, foi feito um cálculo aproximado da integral de troca J e da imantação à saturação I_0 , para FeNi puro e dopado (§VII.9 Tabela V e VI). Não encontramos na bibliografia valores destas grandezas para efeito de comparação. Verificou-se, no entanto, que os valores obtidos

para J são da ordem de grandeza do valor conhecido para Fe calculado com $S=1$ ($J = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$). Para FeNi puro, os valores de I_0 , são comparáveis com os valores observados em outros trabalhos/l/:

valores calculado :	1.370 Gauss
valor obtido de /l/:	1.270 Gauss

ESTABILIDADE - REPRODUTIVIDADE - ERROS.

Temperatura.

As maiores fontes de erro na medida da temperatura são:

- falta de contato térmico entre o termopar e a amostra.
- existência de gradientes de temperatura sobre a amostra (devido à geometria desfavorável da amostra).
- f.e.m. parasitas que aparecem nos contatos elétricos ao longo do circuito.

A influência destas causas foi minimizada da seguinte forma:

- foi obtido um contato térmico perfeito, soldando-se o termopar ao centro da borda do toroide (Fig. 16). Conforme citado no §IV.1b, o toroide foi colocado no plano médio do forno para garantir maior estabilidade da temperatura.
- o número de junções elétricas foi diminuído ao mínimo. A calibração da caixa termostática (temperatura de referência) mostrou uma oscilação (independente da temperatura) de $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Por outro lado, o desvio avaliado do registrador Mec-Speedomax, com fundo de escala de 5 mV, é 0,025 mV o que corresponde a um desvio de $\pm 0,7 \text{ }^\circ\text{C}$. O erro médio quadrático da média (nas séries de medidas preliminares) mostrou ser menor que o desvio avaliado do aparelho de medida, o que nos levou a adotar o desvio de $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Remanência B_r

A remanência é calculada a partir da expressão:

$$B_r = 10^8 \frac{RC}{SN_2} \text{ V} = 6,016 \cdot 10^3 \text{ mV}$$

onde:

$S = 1,28 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ - área da secção transversal da amostra

$N_2 = 100$ - nº de espiras do enrolamento secundário da amostra

mV - sinal medido

O desvio avaliado da escala vertical do osciloscópio (0,1mV/div) é $\pm 0,005 \text{ mV}$, o que equivale a um desvio porcentual compreendido entre ± 3 e $\pm 5\%$ (conforme o valor inicial da amostra) para todas as medidas.

Nas experiências prévias, o erro médio quadrático da média foi menor que o desvio avaliado. Por este motivo, e considerando que a medida de fato após cada recozimento era feita só uma vez, adotou-se o desvio avaliado máximo $\pm 5\%$.

As curvas experimentais representam a variação relativa de B_r .

$$\frac{B_r - B_{ro}}{B_{ro}}$$

onde: B_r - valor medido após um recozimento
 B_{ro} - valor inicial

Dêste modo o fator constante e os erros sistemáticos ficam cancelados.

Coercitividade H_c

A medida desta grandeza era menos sujeita às oscilações da energia elétrica da rede, pelo fato do sinal horizontal do osciloscópio (em V) ser da ordem de 10^4 vezes maior que o sinal vertical, a partir do qual era medida a B_r .

O desvio avaliado e o erro médio quadrático da média (obtido a partir das medidas preliminares), são menores ou iguais a 1% para todas as medidas. A variação relativa representada nas curvas experimentais elimina o erro sistemático.

Permeabilidade Inicial

Esta grandeza apresenta uma grande precisão nas suas medidas porque:

- mede-se um sinal (do fio secundário da amostra) síncrono e em fase com um sinal de referência (Detecção Síncrona).
- antes de cada medida era feita uma calibração com uma mútua indutância padrão (Apend. II).
- A energia elétrica provinha de uma fonte estabilizada que atenuava as pequenas oscilações da rede.
- A permeabilidade inicial foi calculada a partir da expressão (eq.15 - Apend.II)

$$\mu = K \frac{\delta_{med}}{\delta_{cal}}$$

onde: K - fator constante que depende da geometria da amostra e da mútua indutância de calibração.

δ_{cal} - valor do sinal de calibração
 δ_{med} - " " " " medida

Portanto, uma pequena perturbação durante a medida afetaria δ_{cal} e δ_{med} da mesma forma e seria praticamente eliminada na quociente.

O erro médio quadrático da média, calculado a partir das medidas prévias no estado inicial foi $\leq + 1\%$; já o erro calculado depois dos recozimentos fornecia valores grandes e disparatados (10% ou mais) conforme a duração da série de medidas e composição da amostra. Evidentemente estes últimos valores, carecem de significado como erro (erro aparente), porque os grandes desvios não se devem ao erro de medida,

mas a variação da permeabilidade com o tempo após a desmantação (EMP).

O desvio avaliado do aparelho (galvanômetro Sefram), no pior dos casos (FeNiMo 4% irrad. e rec. com H) introduz um erro da ordem de ± 1 mV em 163 mV o que representa $\pm 0,6\%$ que arredondamos para 1% dos valores medidos. Análogamente às medidas anteriores, a permeabilidade era medida uma vez após cada recozimento e desmantação.

Página	linha	está escrito	leia-se
12	3	$W_h = \eta B^{1,6}$	$W = \eta B^{1,6}$
21	15	...hiperbólica de (31)	...hiperbólica de (30a)...
21	17	$\frac{I}{I_{0,\infty}} = \text{tgh } m_A N_{iK} / m_A N_{iO}, k(T/T_c)$	$\frac{I}{I_{0,\infty}} = \text{tgh } m_A H_{iK} / m_A N_{iO}, k(T/T_c)$
29	6	... $5 \cdot 10^{12}$ n/cm.seg...	... $5 \cdot 10^{12}$ n/cm ² .seg...
31	10	... $W = \ell(\cos^2 - \ell/3)$... $W = \ell(\cos^2 - 1/3)$
34	19	$W_{tr} = -2J \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$	$W_{tr} = -2JZ \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$
35	7	$H_{ef} = \frac{2J}{n(gm_B)} \cdot \vec{I}$	$\vec{H}_{ef} = \frac{2JZ}{n(gm_B)} \cdot \vec{I}$
20		...equação (a)...	...equação (44)...
39	14	...eixo 001...	...eixo 001 ...
40	7	$D_u = C \left(\frac{1}{36} - \frac{1}{12} \sum \beta_i^2 \gamma_i^2 - \frac{4}{12} \sum \beta_i \beta_j \gamma_i \gamma_j \right)$	$D_u = C \left(\frac{1}{36} - \frac{1}{12} \sum \beta_i^2 \gamma_i^2 - \frac{4}{12} \sum \beta_i \beta_j \gamma_i \gamma_j \right)$
21		$\Gamma = (1/12) C \text{ sen } 2\theta$	$\Gamma = (1/12) C \text{ sen } 2\theta$
41	10	... para irradiação...	...pela irradiação...
43	21	... 1.500 A 1.500 μA ...
45	25	c) Forno de Recosimento	c) Forno de Recozimento
49	26	Ni - 26	Ni - 28
55	18	Considernado...	Considerando ...
82	21	...FeNiMo-2% e FeNiSi-4%...	...FeNiMo-4% e FeNiSi-2%...
22		...temperatura de Curie maior...	...temperatura de Curie menor...
94	22	...equações (60) e (61)...	...equações (115) e (116)...
25		$N = N_0 \exp \{ b^5 \log(R/b) / 4\pi Rkt - (Pb^3/kT) \}$	$C = C_0 \exp \{ b^4 \log(R/b) / 4\pi RkT - (Pb^3/kT) \}$
95	28	... 10^5 a 10^6 n/cm ² 10^{15} a 10^{16} n/cm ² ...
29		...calcular a aproximadamente...	...calc. aproximadamente...
99	6	...remanentes...	...remanentes...
06	6	$J = \frac{3k T_c}{az S(S+1)}$	$J = \frac{3k T_c}{2Z S(S+1)}$
08	2 e 7	$W_{tr} = -2Z \{ \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \}$	$W_{tr} = -2 \{ \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \}$
13	5	...par de átomos...	...par de elétrons...
14	10	...além de fornecer...	...além de não fornecer...
23		Poe...	Por...