

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

FARLEY CORREIA SARDINHA

**O EFEITO MAGNETOCALÓRICO NAS
LIGAS HEUSLER $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$**

VITÓRIA
2008

FARLEY CORREIA SARDINHA

**O EFEITO MAGNETOCALÓRICO NAS
LIGAS HEUSLER $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física, na área de concentração Materiais Magnéticos e Propriedades Magnéticas.

Orientador: Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi.

VITÓRIA
2008

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

S244e Sardinha, Farley Correia, 1979-
O efeito magnetocalórico nas ligas Heusler $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$ /
Farley Correia Sardinha. – 2008.
93 f. : il.

Orientador: Armando Yoshihaki Takeuchi.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo,
Centro de Ciências Exatas.

1. Refrigeração. 2. Materiais magnéticos. 3. Efeito magnetocalórico.
I. Takeuchi, Armando Yoshihaki. II. Universidade Federal do Espírito
Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 53

FARLEY CORREIA SARDINHA

O EFEITO MAGNETOCALÓRICO NAS LIGAS HEUSLER $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física, na área de concentração Materiais Magnéticos e Propriedades Magnéticas.

Apresentado em 28 de Março de 2008.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Clederson Paduani
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Carlos Larica
Universidade Federal do Espírito Santo

DEDICATÓRIA

A minha mãe Terezinha Mendes Correia, ao meu pai Robério Machado Sardinha e ao meu irmão Bruno Correia Sardinha, pelo apoio e pela segurança que me dão a todo instante.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, sem o qual não resistiria às dificuldades.

Ao CNPQ pelo financiamento durante os dois anos deste trabalho.

À FAPES pelo financiamento do projeto que resultou na compra do PPMS® Quantum Design.

Ao professor Armando Yoshihaki Takeuchi, pela paciência e dedicação durante sua orientação.

Ao professores Edson Passamani Caetano, José Rafael Cápua Proveti, Carlos Larica e Emmanuel Favre-Nicolin, pela ajuda e conselhos durante o desenvolvimento do trabalho.

A todos os amigos do LEMAG pela ajuda durante os dois anos de convivência, sempre discutindo e esclarecendo as dúvidas que surgiam.

Aos técnicos que prestaram toda a assistência para o bom andamento dos trabalhos.

Ao Prof. Dr. Rubem Luis Sommer pelas medidas de difração de raios-X realizadas no CBPF.

A todos os amigos e familiares que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

“O mais difícil não é escrever muito; é dizer tudo, escrevendo pouco.”

Júlio Dantas

RESUMO

Neste trabalho, verificou-se experimentalmente a variação da entropia magnética nas ligas Heusler não-estequiométricas $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$, substituindo-se parcialmente (até 50%) os átomos de Mn por átomos de Fe. Tal estudo focalizou-se principalmente na região de transformação magneto-estrutural a baixas temperaturas. A análise dos difratogramas de raios-X indica que a substituição parcial de Mn por Fe nessa faixa de concentração, ocasiona uma predominância da fase- β $L2_1$, porém acompanhada de outras fases espúrias. As medidas de magnetização em função da temperatura realizadas a campos baixos revelam que, em toda a faixa de concentração estudada ($0 \leq x \leq 0,5$), o sistema apresenta uma transição magnética (Ferromagnético – Paramagnético) ao atingir a temperatura de Curie, T_C , um pouco acima da temperatura ambiente, quando o material se encontra na fase austenítica. E, assim como muitas outras ligas Heusler, o material sofre uma transição estrutural ao ser resfriado a temperaturas inferiores à temperatura de transição martensítica, T_M . À medida que se aumenta a concentração de Fe, a temperatura de Curie, T_C , sofre uma pequena variação, aumentando em torno de 5%, enquanto que T_M diminui lenta e monotonicamente. A variação da entropia, para um campo de 5T, apresenta um máximo $\Delta S_M = - 9,3 \text{ J/kg.K}$ para $x = 0,1$, a uma temperatura $T = 250\text{K}$ e, então, diminui para $x \geq 0,3$, variando linearmente com o campo aplicado.

Palavras-chave: Refrigeração magnética. Efeito magnetocalórico. Materiais magnéticos. Ligas Heusler.

ABSTRACT

In this work, magnetic entropy change of nonstoichiometric $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$ Heusler alloys was experimentally verified by partial substitution (up to 50%) of the Mn atoms by magnetic Fe atoms. Such study was mainly concentrated in the magneto-structural transformation region, at low temperatures. The analysis of X-ray diffraction patterns indicate that the partial substitution of Mn atoms by Fe atoms causes predominance of the $L2_1$ β -phase, however accompanied by spurious phases. The magnetization measurements as a function of the temperature in the low magnetic field reveals that, in all concentration range ($0 \leq x \leq 0.5$), the system presents a magnetic transition (Ferromagnetic – Paramagnetic) at a temperature, T_C , near the room temperature, when the material lay in the austenitic phase. Moreover, as many others Heusler alloys, the material undergoes a martensitic structural transition at low temperatures, T_M . As the Fe concentration increases, the Curie temperature, T_C , undergoes a little variation, increasing around 5%, while T_M decreases slowly and monotonically. The magnetic entropy change, for a field of 5T, presents a maximum $\Delta S_M = - 9,3 \text{ J/kg.K}$, for $x = 0.1$, at a temperature of 250K, and than decreases for $x \geq 0.3$, changing linearly with the maximum applied field.

Keywords: Magnetic refrigeration. Magnetocaloric effect. Magnetic materials. Heusler alloys.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Emil Gabriel Warburg. (7)	5
Figura 2.2 - Aparato de desmagnetização adiabática desenvolvido por Giaouque e MacDougall. Em detalhe, observa-se o posicionamento da substância paramagnética. [20].....	7
Figura 2.3 - Ciclo magnético de Carnot.....	9
Figura 2.4 - Ciclo magnético de Ericsson.....	10
Figura 2.5 - Ciclo Magnético de Brayton	11
Figura 2.6 - Representação da variação da entropia total de um sistema.	21
Figura 2.7 - Materiais magnetocalóricos em estudo até o momento. Os índices de cada material são descritos na Tabela 2.1.....	24
Figura 3.1 – Estrutura Heusler completamente ordenada.....	29
Figura 3.3 - Estrutura cristalina de uma liga Heusler semi-ordenada.....	30
Figura 3.4 - Possíveis elementos para uma liga Heusler.	31
Figura 3.5 - Tipos de empilhamento dos planos (1 1 0) na estrutura cúbica.	32
Figura 3.6 - A figura à esquerda (a) ilustra uma estrutura em cinco camadas, a figura central (b) ilustra a ordem de empacotamento e a figura à direita (c) ilustra uma modulação.	33
Figura 3.7 – Células unitárias para: a) estrutura L2 ₁ , b) martensita 5M e c) martensita 7M.....	35
Figura 3.8 - Distorção de Bain (cfc → ccc) da martensita.	36
Figura 3.9 - Erro de forma provocado pela tensão de Bain.....	37
Figura 3.10 - Ilustração das transformações de escorregamento e de macla dos planos cristalinos.....	37
Figura 3.11 - Representação das densidades de estado [48].	42
Figura 4.1 - Descrição do sistema de fusão a arco elétrico [51].....	45
Figura 4.2 – PPMS® Quantum Design preparado com o sistema ACMS.	46

Figura 4.3 - Representação do posicionamento da amostra no interior do ACMS, no momento das medidas.....	47
Figura 5.1 - Difratoograma de raios-X da amostra $Ni_{54}Mn_{19}Ga_{27}$	50
Figura 5.2 - Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0$ (campo magnético aplicado de 0,05T).....	51
Figura 5.3 - Medida de magnetização em função do campo magnético para a amostra com $x = 0$	51
Figura 5.4 - Medida da magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0,025$ (campo magnético aplicado de 0,05T).....	52
Figura 5.5 - Medida da magnetização em função do campo magnético da amostra $x = 0,025$	53
Figura 5.6 - Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0,075$ (campo magnético aplicado de 0,05T).....	54
Figura 5.7 - Medida de magnetização em função do campo magnético da amostra com $x = 0,075$	54
Figura 5.8 - Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0,1$ (campo magnético aplicado de 0,05T).....	55
Figura 5.9 - Medida de magnetização em função do campo para a amostra com $x = 0,1$	56
Figura 5.10 - Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0,2$ (campo magnético aplicado de 0,05T).....	57
Figura 5.11 - Medida de magnetização em função do campo para a amostra com $x = 0,2$	57
Figura 5.12 – Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0,3$ (campo magnético aplicado de 0,05T).....	58
Figura 5.13 - Medida de magnetização em função do campo magnético para a amostra com $x = 0,3$	59
Figura 5.14 - Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0,4$ (campo magnético aplicado de 0,05T).....	59

Figura 5.15 - Medida de magnetização em função do campo magnético para a amostra com $x = 0,4$	60
Figura 5.16 - Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0,5$ (campo magnético aplicado de $0,05T$).....	60
Figura 5.17 - Medida de magnetização em função do campo magnético para a amostra com $x = 0,5$	61
Figura 5.18 - Comparação entre difratogramas de raios-X típicos de algumas amostras e o difratograma de raios-X teórico da $L2_1$ com alguns dos picos mais representativos da estrutura cúbica.	62
Figura 5.19 - Medidas de magnetização em função da temperatura para $x = 0\%$ até $x = 20\%$	63
Figura 5.20 - Medidas de magnetização em função da temperatura para concentrações de Fe variando de 30% a 50%	64
Figura 5.21 - Variação de T_C e T_M com relação à concentração de Fe.	66
Figura 5.22 - Magnetização em função do campo, próximo a T_M , explicitando a área entre as duas isotermas que é proporcional à variação de entropia magnética.....	67
Figura 5.23 - Variação da entropia em função da temperatura para concentrações de $0-20\%$, para um campo magnético de $5T$	69
Figura 5.24 - Variação da entropia em função da temperatura para concentrações de $30-50\%$, para um campo magnético de $5T$	69
Figura 5.25 - Máximos de variação de entropia com relação ao campo magnético e a concentração de Fe para campos de $1T - 5T$	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Os principais materiais magnetocalóricos em desenvolvimento (legenda da Figura 2.7).....	25
Tabela 3.1 - Coordenadas das subredes CFC da estrutura L2 ₁	30
Tabela 4.1 - Compostos produzidos para execução do trabalho.	44
Tabela 5.1 - Valores de T _A , T _M , T _C , ΔT, ΔS _M (máximo) e M _S com relação à concentração de Fe.....	65

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	5
2. O EFEITO MAGNETOCALÓRICO	5
2.1 <i>Refrigeradores Magnéticos</i>	6
2.2 <i>Ciclos de Refrigeração Magnética</i>	8
2.3 <i>Termodinâmica do Efeito magnetocalórico</i>	12
2.4 <i>Formas de medir o Efeito Magnetocalórico</i>	20
2.5 <i>Refrigerantes Magnéticos – O ESTADO DA ARTE</i>	22
CAPÍTULO 3	27
3. AS LIGAS HEUSLER	27
3.1 <i>Estrutura Cristalina das Ligas Heusler</i>	29
3.2 <i>Estrutura Cristalina das Fases Martensíticas</i>	31
3.2.1 <i>Transformações Martensíticas</i>	35
3.3 <i>Propriedades das Ligas Heusler</i>	38
3.4 <i>O Efeito Magnético de Memória de Forma</i>	39
3.5 <i>Superelasticidade</i>	40
3.6 <i>O Caráter Semimetálico das Ligas Heusler</i>	41
3.7 <i>O Efeito Magnetocalórico</i>	42
CAPÍTULO 4	44
4. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	44
4.1 <i>Preparação das amostras</i>	44
4.2 <i>Difratometria de Raios-X</i>	46
4.3 <i>Magnetometria</i>	46
CAPÍTULO 5	49
5. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
5.1 <i>Medidas para a Amostra com $x = 0$</i>	49
5.1.1 <i>Difratometria de Raios-X</i>	49

5.1.2	Medidas de Magnetização	50
5.2	Medidas de Magnetização da Amostra com $x = 0,025$	52
5.3	Medidas de Magnetização da Amostra com $x = 0,075$	53
5.4	Medidas de magnetização da Amostra com $x = 0,1$	55
5.5	Medidas de Magnetização da Amostra com $x = 0,2$	56
5.6	Medidas de Magnetização das Amostras com $x = 0,3, 0,4$ e $0,5$	58
5.7	Discussão dos resultados	61
5.7.1	Difratometria de raios-X	61
5.7.2	Medidas de Magnetização em Função da Temperatura	63
5.7.3	Medidas de Magnetização em Função do Campo Magnético	66
CAPÍTULO 6	72
6.	CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS	74

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Os equipamentos de refrigeração tais como geladeiras, freezers e condicionadores de ar já fazem parte do cotidiano em residências, comércios e indústrias. Os mesmos são usados tanto para a conservação de alimentos, quanto para o resfriamento de ambientes e para a liquefação de gases utilizados em processos industriais e em laboratórios de pesquisa. No entanto, os processos de resfriamento atuais baseiam-se na tecnologia dos ciclos termomecânicos de compressão e descompressão de gases comercialmente conhecidos como *Freons* (marca registrada pela empresa norte-americana Du Pont), tais como:

- **CFC's** – (cloro – flúor – carbono) são conhecidos por seus efeitos danosos à camada de ozônio;
- **HCFC's** e **HFC's** – (hidrogênio – cloro – flúor – carbono) e (hidrogênio – flúor – carbono) são conhecidos por serem fortes contribuintes para o efeito estufa;
- **Gás amônia (NH₃)** – um produto que vinha sendo usado desde o início dos processos de resfriamento e que é nocivo à saúde humana.

Em vista dos diversos problemas ecológicos, países membros das Nações Unidas firmaram, em 1987, o Protocolo de Montreal [1] (apud Yu et al. [2], 2003, p.623 e Reis [3], 2005, p. 45), em 1998, o Protocolo de Kyoto [4] (apud Reis [3], 2005, p. 45), segundo o qual cada membro deve reduzir as emissões de substâncias poluentes em seus respectivos territórios para reduzir o efeito estufa e proteger a camada de ozônio. Para evitar a poluição provocada pelos gases utilizados nos sistemas de refrigeração convencional, vem-se aperfeiçoando a tecnologia existente, que se trata de um conjunto de técnicas já bastante saturado, sem muitas perspectivas de

evolução. Isso leva à necessidade de buscar novos métodos de resfriamento que utilizem processos menos danosos ao meio ambiente e à saúde humana. Em vista disso, novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas, buscando maior segurança ambiental e baixo custo energético, dentre as quais temos a *refrigeração termoelétrica*, a *termoacústica*, a *por absorção/adsorção* e a *magnética*, que tem se mostrado como a opção mais viável para o futuro dos sistemas de refrigeração.

Para que a tecnologia de refrigeração magnética torne-se uma realidade deve-se resolver tanto o problema da engenharia dos sistemas de resfriamento, como também o problema do desenvolvimento de refrigerantes magnéticos comercialmente viáveis, que possam atuar dentro da faixa de temperaturas da aplicação desejada.

Dentre os diferentes materiais desenvolvidos, os que mais se destacam são:

- **Gadolínio e suas ligas** – apesar de serem excelentes para a aplicação doméstica, possuem um alto custo. Além disso, metais lantanídeos oxidam com facilidade e em sua maioria as ligas apresentam elementos tóxicos;
- **Ligas de lantanídeos com semimetais ou metais de transição** – apresentam, em certo grau, todos os problemas anteriormente mencionados, porém, possuem um custo quase três vezes menor;
- **Manganitas** – são óxidos de manganês que possuem baixíssimo custo (cerca de sessenta vezes mais baixo que as ligas de Gd), reagem pouco com o oxigênio, mas possuem um poder de resfriamento duas vezes menor que o do Gd puro;
- **Ligas de metais de transição ou semimetais sem lantanídeos** – possuem baixo custo (em torno de três vezes menor que o das ligas de Gd) e uma excelente eficiência à temperatura ambiente, no entanto limitada a apenas 2°C em torno da temperatura de máximo EMC. Além disso, os materiais são de fácil obtenção e manuseio, sem perigo de alta toxicidade. As ligas Heusler estão inclusas nesse grupo.

Visando desenvolver um material de baixo custo e passível de aplicação em sistemas de resfriamento com regime de trabalho a temperaturas próximas à ambiente, neste trabalho buscou-se produzir e caracterizar um composto intermetálico baseado nas ligas Heusler. As mesmas são conhecidas por

apresentarem uma transição estrutural de 1ª ordem, entre as fases martensítica e austenítica, e também uma transição magnética de 1ª ou de 2ª ordem, entre a fase ferromagnética e a paramagnética. Em diversos trabalhos com essas ligas, verificou-se que, variando-se sua estequiometria podem-se aproximar as temperaturas em que ocorrem as duas transições, provocando um aumento considerável da variação de entropia, o que implica em um efeito magnetocalórico de maiores proporções.

A literatura indica que ligas não estequiométricas, ricas em Ni, obedecendo a uma estequiometria do tipo $\text{Ni}_{(50+x)}\text{Mn}_{(50-x)}\text{Ga}_{25}$ (para $x \sim 5$), sofrem uma transição estrutural e uma transição magnética à mesma temperatura [5], o que resulta no maior efeito magnetocalórico encontrado nos sistemas Heusler. No entanto, verifica-se que as ligas Ni-Mn-Ga são muito frágeis e de difícil manuseio, já que fraturas se formam facilmente à medida que um monocristal é submetido a ciclos térmicos em torno da temperatura de transição estrutural. Além disso, outros trabalhos indicam que as ligas Ni-Fe-Ga são mais dúcteis, possuindo um efeito magnetocalórico menos intenso e a temperaturas mais altas, como por exemplo, na liga $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ [6; 7; 8]. Devido a esses fatores, acredita-se que a substituição de Mn por Fe (ou o contrário) dentro dessa faixa de concentração poderia combinar as características das duas ligas.

Assim, optou-se neste trabalho por, a partir da liga Heusler $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{19}\text{Ga}_{27}$ (ou $\text{Ni}_{2,16}\text{Mn}_{0,76}\text{Ga}_{1,08}$), substituir parcialmente os átomos de Mn por átomos de Fe produzindo-se as ligas pseudo-ternárias $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$. Visando assim, aprimorar as propriedades do composto e ajustar as temperaturas de transição estrutural e magnética para obter um máximo efeito magnetocalórico próximo à temperatura ambiente.

Para determinar as propriedades magnéticas das ligas produzidas e, mais especificamente, a magnitude do efeito magnetocalórico, efetuou-se as medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado. As estruturas cristalinas das mesmas foram determinadas por difratometria de raios-X.

O Capítulo 2 apresenta um breve histórico sobre o efeito magnetocalórico, descrevendo o desenvolvimento dos primeiros refrigeradores magnéticos, bem como os ciclos termomagnéticos nos quais se baseiam seu funcionamento. Além disso, faz-se uma breve introdução à termodinâmica do efeito magnetocalórico e as formas

de medi-lo experimentalmente. O capítulo encerra com a apresentação do estado da arte no desenvolvimento de materiais magnetocalóricos. O Capítulo 3 apresenta as ligas Heusler descrevendo suas principais características e propriedades, tanto cristalinas, quanto magnéticas. O Capítulo 4 descreve os procedimentos experimentais abordados, desde a preparação das amostras até as medidas de magnetização. No Capítulo 5 apresentam-se os resultados e determina-se a magnitude do efeito magnetocalórico para cada liga, discutindo-se por fim a influência da dopagem de Fe no sistema em questão. O Capítulo 6 conclui o trabalho, apresentando uma análise final e as perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

2. O EFEITO MAGNETOCALÓRICO

Por volta de 1881, o físico alemão Emil Gabriel Warburg [9] (apud Pecharsky; Gschneidner [10], 1999, p. 44) descobriu que, ao serem submetidas a um campo magnético, amostras feitas com ligas de ferro começavam imediatamente a absorver calor e, quando o campo era removido, elas passavam a emitir calor, ou seja, a uma dada variação do campo magnético, obtinha-se uma variação da energia térmica da amostra. Tal efeito foi verificado em outras substâncias magnéticas e ficou conhecido como *efeito magnetocalórico (EMC)*.

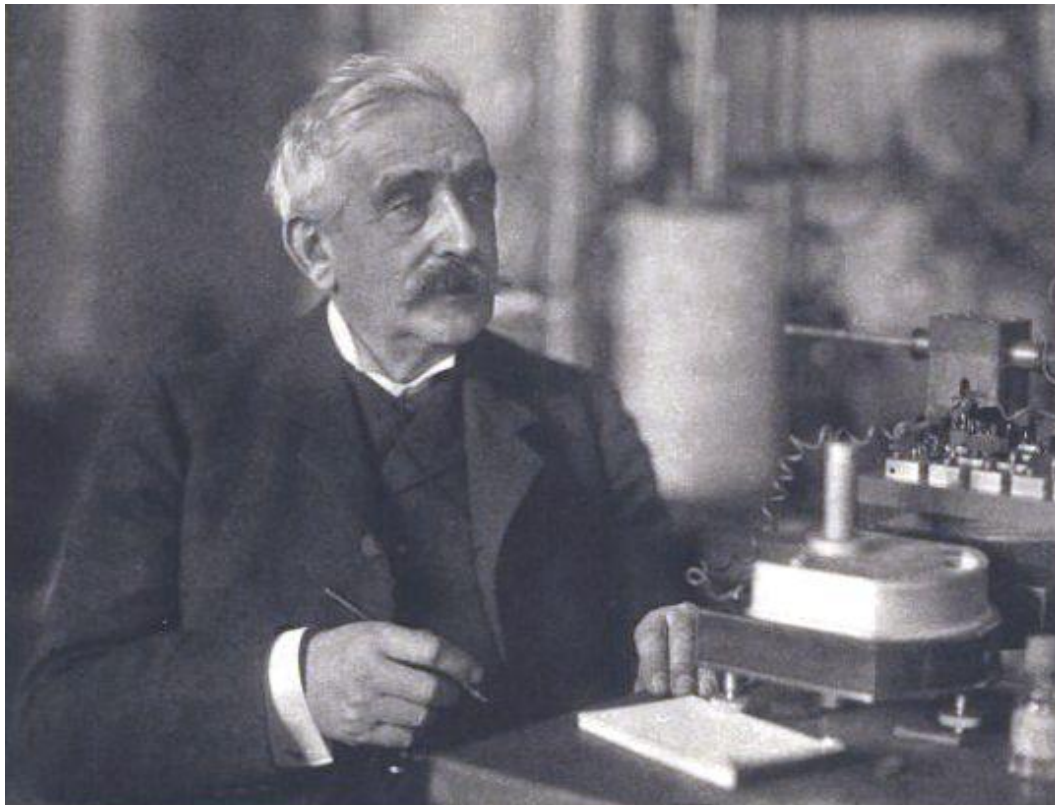


Figura 2.1 - Emil Gabriel Warburg. (7)

Pouco após a descoberta de Warburg, o inventor norte-americano Thomas Alva Edison e o físico sérvio-americano Nikola Tesla, tentaram, independentemente e sem sucesso, desenvolver as primeiras máquinas térmicas baseadas no EMC (Rosensweig [11], 1997, apud Kitanovski; Egolf [12], 2006, p. 03). O primeiro a demonstrar que a variação da magnetização de um material paramagnético poderia causar uma variação reversível da temperatura foi o físico francês Paul Langevin [13] (apud Tishin; Spichkin [14], 2003, p. 02), em 1905. Em 1918, Pierre Weiss e August Piccard publicaram a primeira explicação para o efeito magnetocalórico [15] (apud Kitanovski; Egolf [12], 2006, p. 03). Até então, reduzir a temperatura de uma substância a valores próximos do zero absoluto permanecia como um desafio. Foi na década de 20, quando a menor temperatura atingida (utilizando-se He liquefeito) ainda era de 1,5K (Pertingeiro [16], 1999), que outra explicação sobre a natureza do EMC foi dada, independentemente, pelo físico holandês Peter Debye [17], em 1926, e pelo químico norte-americano Willian Francis Giauque [18], em 1927. Ambos propuseram que se poderia reduzir a temperatura absoluta de uma substância abaixo de 1K, utilizando-se para isso um ciclo de magnetização e desmagnetização de um sal paramagnético. Tal processo ficou conhecido como **desmagnetização adiabática** (apud Tishin; Spichkin [14], 2003, p. 02).

2.1 REFRIGERADORES MAGNÉTICOS

Em 1933 dá-se o início da refrigeração magnética com Giauque e seu aluno D. P. MacDougall que, visando demonstrar a possibilidade de se resfriar um sistema através da desmagnetização adiabática, construíram um refrigerador que, utilizando 61g de um sal paramagnético, conseguiu atingir a temperatura de 0,25K [19] (apud Reis [3], 2005, p. 46). Essa e outras contribuições valeram a Giauque o Prêmio Nobel de 1949 [20].

A partir da década de 30, houve um grande desenvolvimento da refrigeração magnética e da criogenia que, através da liquefação de hélio e hidrogênio, pôde alcançar temperaturas da ordem de microkelvin. Em 1976, G. V. Brown [21] utilizou o terra-rara gadolínio (Gd) como refrigerante magnético em um refrigerador que, trabalhando próximo à temperatura ambiente, obteve uma diferença de temperatura de 47K, aplicando um campo de 7T. Em 1993, Carl Zimm [22] desenvolveu um refrigerador magnético que, usando 3kg de gadolínio como refrigerante magnético,

gerou em torno de 500W – 600W de potência de refrigeração, em um campo magnético de 5T. O primeiro refrigerador magnético a funcionar a temperatura ambiente foi desenvolvido em 2001 pela equipe de Carl Zimm e seus colaboradores, o mesmo utilizava ímãs permanentes para aplicar o campo no refrigerante magnético [23].

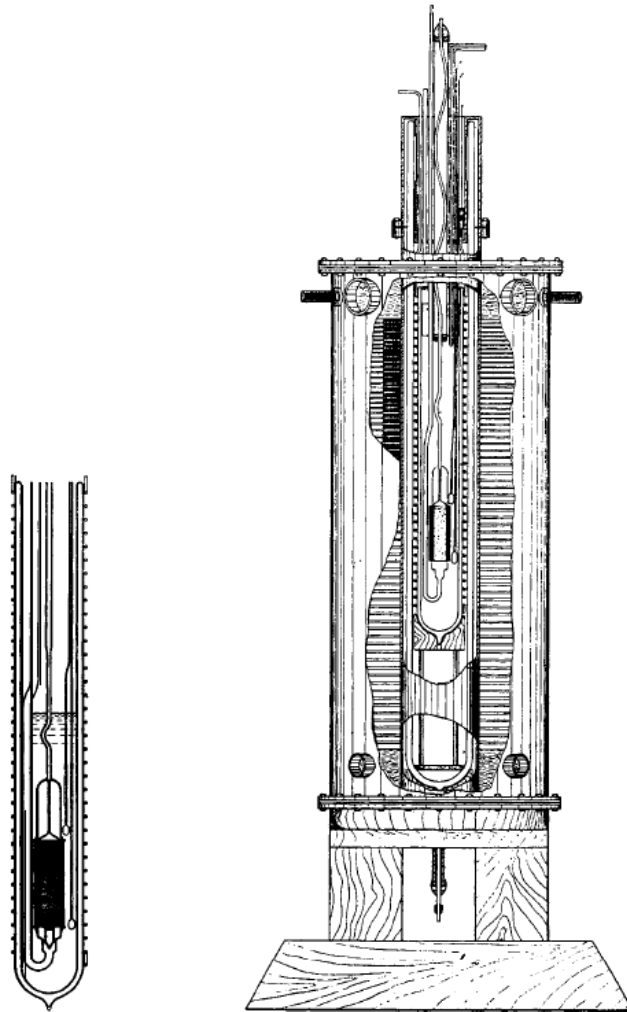


Figura 2.2 - Aparato de desmagnetização adiabática desenvolvido por Giauque e MacDougall. Em detalhe, observa-se o posicionamento da substância paramagnética. [20]

A partir de então, houve um crescente desenvolvimento das unidades de refrigeração magnética, que demonstraram superar em muito as unidades de refrigeração convencionais com maiores possibilidades de aplicação, pois além de serem seguras para o meio ambiente, apresentam características tais como:

- **Compactabilidade** – devido ao fato de os refrigerantes magnéticos estarem no estado sólido, não há a necessidade de muito espaço para serem acondicionados, em comparação com os gases refrigerantes;

- **Menor suscetibilidade a defeitos mecânicos** – como o campo magnético necessário para o funcionamento do sistema pode ser suprido por um eletroímã, um supercondutor ou um ímã permanente, não há necessidade de compressores, que possuem componentes móveis, grandes velocidades de rotação, vibrações mecânicas, ruídos, baixa estabilidade e longevidade curta;
- **Maior eficiência térmica** – a eficiência do ciclo termomecânico é de somente 5% a 10% do ciclo de Carnot, enquanto a eficiência do ciclo magnetotérmico é de aproximadamente 30% a 60% do ciclo de Carnot.

2.2 CICLOS DE REFRIGERAÇÃO MAGNÉTICA

Para que o efeito magnetocalórico torne-se aplicável a sistemas de refrigeração é necessário que ele obedeça a um ciclo térmico semelhante ao dos sistemas térmicos convencionais. Em geral, o ciclo de refrigeração magnética consiste da magnetização do material, quando o calor é emitido, seguida da desmagnetização do material, quando o calor é absorvido, envolvendo ainda dois outros processos auxiliares e intermediários. Dentre os ciclos básicos para a refrigeração magnética, que possuem maior eficiência, temos [12]:

1) **Ciclo Magnético de Carnot** – consiste de dois estágios isotérmicos e dois estágios isentrópicos (a entropia constante).

Na Figura 2.3 se pode observar que:

- a) O estágio I–II representa uma *magnetização adiabática*, durante a qual a entropia total do sistema permanece constante. A alteração do campo magnético deve ser aplicada rapidamente, de forma a evitar que o calor se difunda ou escape por convecção;
- b) O estágio II–III representa uma *magnetização isotérmica*, durante a qual o calor gerado é retirado do sistema. A alteração do campo magnético deve ocorrer simultaneamente à rejeição do calor, o que torna o processo mais lento;
- c) O estágio III–IV trata-se de uma *desmagnetização adiabática*.
- d) O estágio IV–I representa uma *desmagnetização isotérmica*, com o sistema conectado a uma fonte de calor.

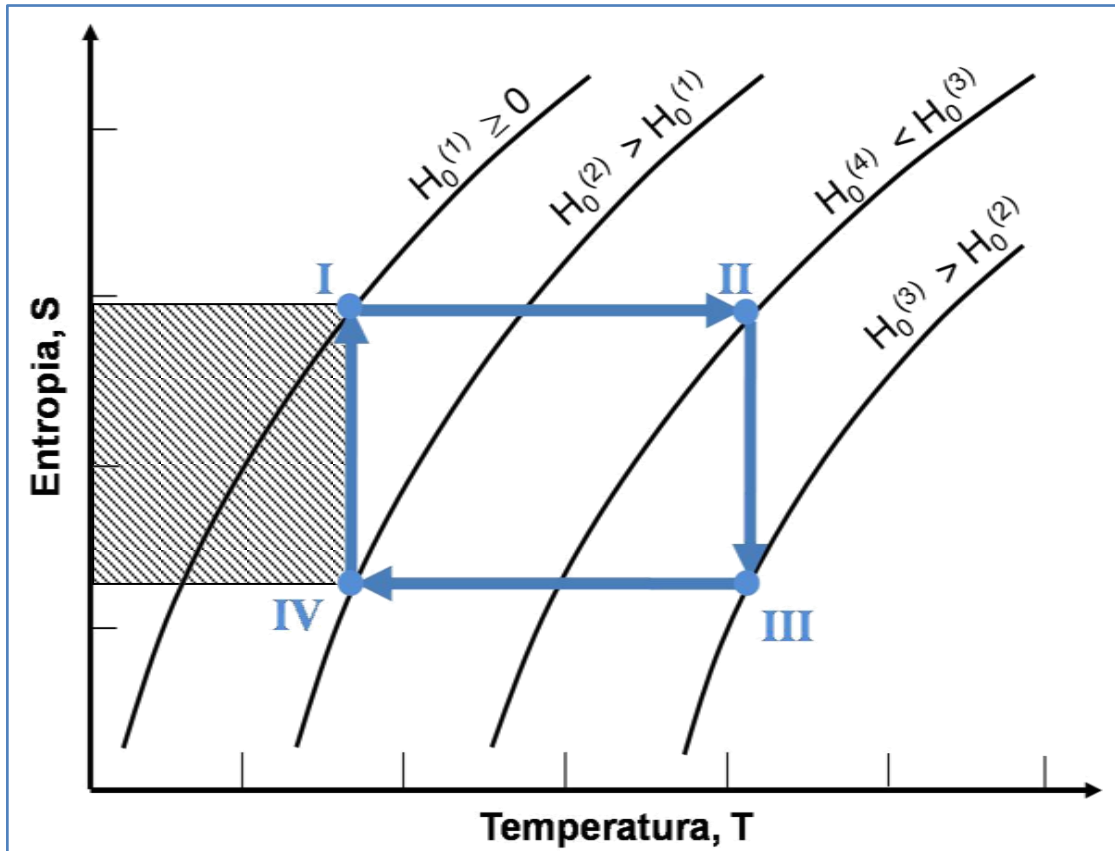


Figura 2.3 - Ciclo magnético de Carnot.

A área do paralelogramo (I–II–III–IV) representa o *trabalho requerido*, enquanto a área hachurada está relacionada à *energia térmica de resfriamento*. Torna-se claro que o ciclo de Carnot só é possível se forem utilizados quatro diferentes intensidades de campo magnético no mínimo, através dos quais o material magnetocalórico é movido.

- 2) **Ciclo Magnético de Ericsson** – foi proposto pelo engenheiro sueco John Ericsson e consiste de dois estágios isotérmicos e dois estágios isocampo (a campo magnético constante).

Os refrigeradores magnéticos que utilizam esse ciclo baseiam-se nos *regeneradores magnéticos passivos* (PMR, na sigla em inglês), que utilizam um fluido contido em uma coluna e que atua como regenerador. O PMR compõe-se dos seguintes estágios, como mostrado na Figura 2.4 [3]:

- a) No estágio I–II, o material magnético imerso no fluido regenerador, está em equilíbrio térmico com o ambiente. Ao submeter o material a um campo magnético, o mesmo passa a ceder calor ao fluido

regenerador que o transfere para o ambiente. Trata-se de um processo *isotérmico*;

- b) Durante o estágio II–III, o material magnético, sob a ação do campo magnético, é aproximado do volume a ser refrigerado, cedendo calor ao fluido regenerador até entrar em equilíbrio térmico com o volume a ser refrigerado. Trata-se de um processo *isocampo*;
- c) No estágio III–IV, o campo magnético é removido e o material magnético absorve calor do fluido regenerador, que por sua vez absorve calor do volume a ser resfriado, baixando-lhe a temperatura. A quantidade de calor removida neste estágio, correspondente à área (B), é proporcional ao EMC do material utilizado. Trata-se de um processo *isotérmico*;
- d) No estágio IV–I o material retorna à extremidade quente do sistema, em contato com o meio externo, absorvendo calor do fluido regenerador até entrar em equilíbrio térmico com o ambiente. Trata-se de um processo *isocampo* (campo nulo constante).

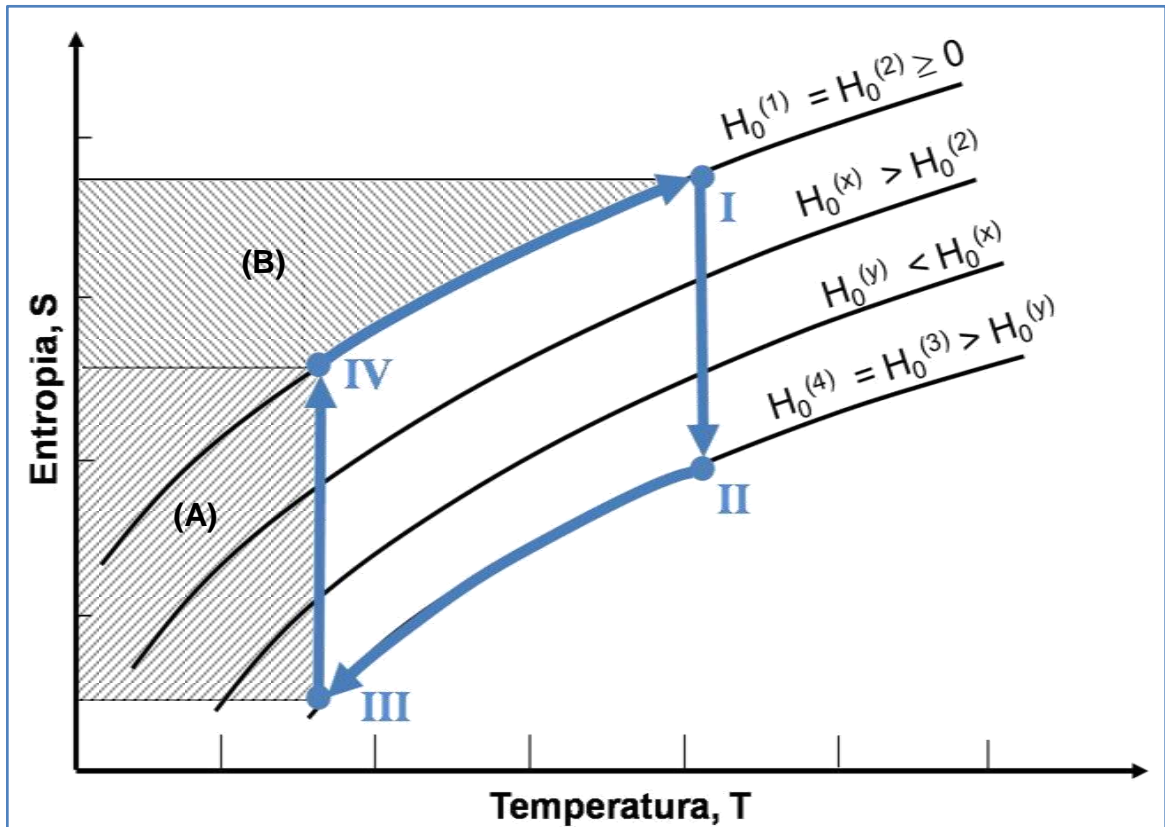


Figura 2.4 - Ciclo magnético de Ericsson.

A transferência de calor representa um processo irreversível e, portanto, reduz a eficiência de uma máquina que venha a adotar o ciclo Ericsson. A área interna ao paralelogramo definido pelo ciclo representa o trabalho requerido pelo ciclo Ericsson, a área hachurada (A) é idêntica à energia de resfriamento.

- 3) **Ciclo Magnético de Brayton** – foi proposto por George Brayton e consiste de dois estágios isocampo e de dois estágios isentrópicos (e, portanto, adiabáticos).

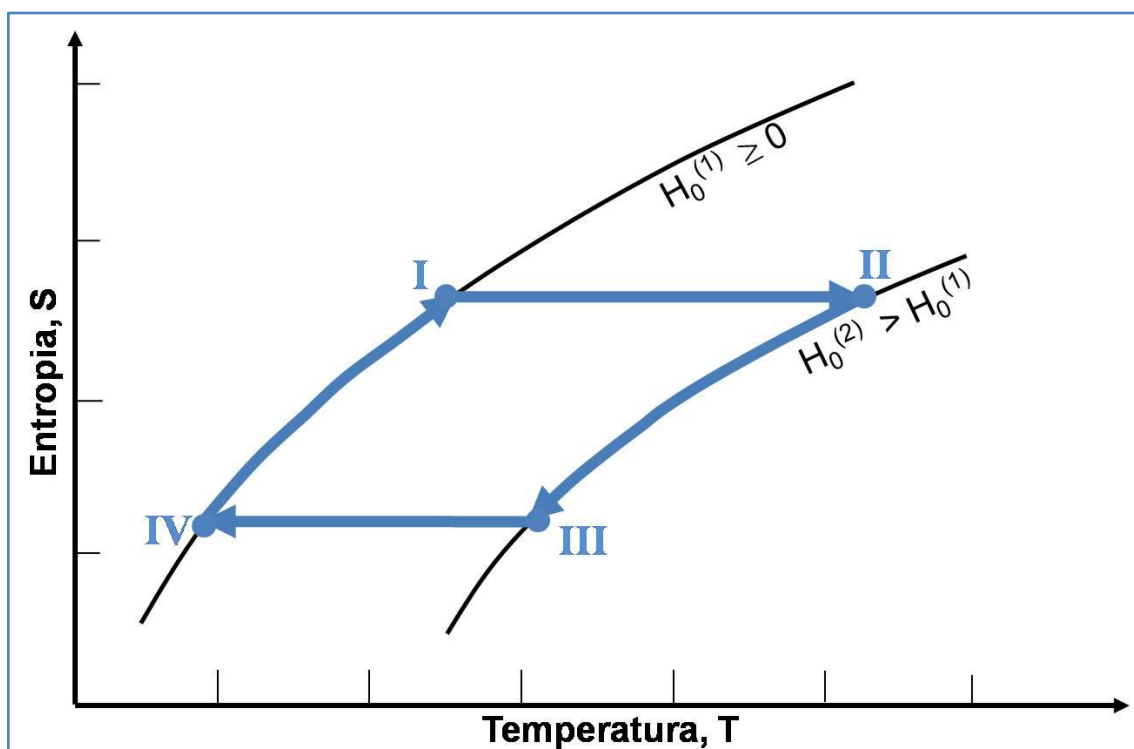


Figura 2.5 - Ciclo Magnético de Brayton

Os refrigeradores que utilizam esse ciclo baseiam-se nos *regeneradores magnéticos ativos* (AMR, na sigla em inglês). O material magnético funciona tanto como substância refrigerante, quanto como regenerador. O refrigerador é formado por um radiador interno e outro externo, entre os quais há uma câmara com pedaços de material magnético, sendo que uma das extremidades encontra-se a uma temperatura mais baixa, igual à do volume a ser resfriado, e a outra se encontra à temperatura ambiente. O AMR compõe-se dos seguintes estágios [3]:

- a) Durante o estágio I–II, o material é movido através do campo magnético, enquanto sua entropia total é mantida constante. Mas, devido à magnetização adiabática ($\Delta H_0 = H_0^{(1)} - H_0^{(1)}$) a temperatura do material magnetocalórico aumenta proporcionalmente ao seu EMC. A

extremidade quente, próxima ao radiador externo, ficará com temperatura superior à ambiente. Trata-se de um processo *isentrópico* (pode-se dizer também *adiabático*);

- b) O estágio II–III consiste em passar um fluido, que estava no radiador interno, através do material magnético. O fluido passa a trocar calor com o material magnético e entra no radiador externo com temperatura superior à ambiente, enquanto o material magnético se resfria. Trata-se de um processo *isocampo*;
- c) No estágio III–IV o campo magnético é removido, baixando ainda mais a temperatura do material magnético, proporcionalmente ao seu EMC. A extremidade mais próxima do radiador interno passa a uma temperatura inferior à do volume a ser resfriado. Trata-se de um processo *isentrópico* (pode-se dizer também *adiabático*);
- d) No estágio IV–I, o último deste ciclo, o fluido sai do radiador externo à temperatura ambiente e flui através do material magnético, cedendo-lhe calor, até chegar ao radiador interno a temperatura mais baixa do que o volume a ser resfriado. O fluido então recebe calor do volume já frio, reduzindo ainda mais a temperatura e fechando o ciclo termomagnético.

2.3 TERMODINÂMICA DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO¹

Para descrever os efeitos magnetotérmicos em materiais magnéticos, as seguintes funções são usadas:

- A **energia interna** (U);
- A **energia livre** (F);
- A **energia livre de Gibbs** (G).

A energia interna U do sistema pode ser representada como uma função da entropia S , do volume V e do campo magnético H :

$$U = U(S, V, H) \quad (2-1)$$

¹ Seção extraída do livro “The magnetocaloric Effect and its Applications” [14].

ou como uma função de S, V e do momento magnético M:

$$U = U(S, V, M) \quad (2-2)$$

E a diferencial total de U pode ter as seguintes formas:

$$dU = TdS - pdV - MdH \quad (2-3)$$

$$dU = TdS - pdV + HdM \quad (2-4)$$

onde p é a pressão e T é a temperatura absoluta.

O campo magnético (H) é normalmente usado como um parâmetro externo para a energia livre (F) e para a energia livre de Gibbs (G).

A energia livre (que é uma função de T, V e H) é usada para sistemas com volume constante e é definida como:

$$F = U - TS \quad (2-5)$$

Sua diferencial total tem a forma:

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = TdS - pdV - MdH - TdS - SdT \\ \therefore dF &= -pdV - MdH - SdT \end{aligned} \quad (2-6)$$

A energia livre de Gibbs é uma função de T, p e H e é usada para sistemas sob pressão constante:

$$G = U - TS + pV - MH \quad (2-7)$$

cuja diferencial total é:

$$\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + pdV + Vdp - MdH - HdM \\ \Rightarrow dG &= TdS - pdV + HdM - TdS - SdT + pdV + Vdp - MdH - HdM \\ \therefore dG &= Vdp - SdT - MdH \end{aligned} \quad (2-8)$$

Para a energia livre, os parâmetros internos S, p e M (grandezas termodinâmicas generalizadas), conjugados às variáveis externas T, V e H, podem ser determinados pelas seguintes equações de estado:

$$S(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H, V} \quad (2-9)$$

$$M(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{V, T} \quad (2-10)$$

$$p(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{H, T} \quad (2-11)$$

Analogamente, para a energia livre de Gibbs, nós temos as seguintes equações:

$$S(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (2-12)$$

$$M(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{p, T} \quad (2-13)$$

$$V(T, H, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{H, T} \quad (2-14)$$

Se o momento magnético (M) é escolhido em G como sendo uma variável externa, ao invés do campo magnético (H), então:

$$H = \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T, p} \quad (2-15)$$

Por definição, se a *primeira derivada da energia livre de Gibbs for descontínua* na transição de fase, então a transição é de **primeira ordem**. Portanto, o volume, a magnetização e a entropia do material magnético são descontínuos em uma transição de fase de primeira ordem. Se a primeira derivada da energia livre de Gibbs é contínua na transição de fase, mas a *segunda derivada é descontínua*, então a transição é de **segunda ordem**.

As equações de Maxwell podem ser obtidas a partir das Equações (2-12) e (2-13), das Equações (2-12) e (2-14) e das Equações (2-12) e (2-15):

i. Derivando (2-12) e (2-13) temos:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S(T, H, p)}{\partial H} \right)_{T, p} = - \left(\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, p} \right)_{T, p} \\ \left(\frac{\partial M(T, H, p)}{\partial T} \right)_{H, p} = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, p} \right)_{H, p} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H \partial T} \right)_{H, T, p} \\ \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial H} \right)_{T, H, p} \end{cases}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (2-16)$$

ii. Derivando (2-12) e (2-14):

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S(T, H, p)}{\partial p} \right)_{T, H} = - \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, p} \right)_{T, H} \\ \left(\frac{\partial V(T, H, p)}{\partial T} \right)_{H, p} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{p, T} \right)_{H, p} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right)_{H, p, T} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, p} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)_{H, T, p} \end{cases}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (2-17)$$

iii. Derivando (2-12) e (2-15):

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S(T, M, p)}{\partial M} \right)_{T, p} = - \left(\frac{\partial}{\partial M} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{M, p} \right)_{T, M} \\ \left(\frac{\partial H(T, M, p)}{\partial T} \right)_{M, p} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{M, T} \right)_{M, p} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T, p} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial M \partial T} \right)_{M, p, T} \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M, p} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial M} \right)_{M, T, p} \end{cases}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T, p} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M, p} \quad (2-18)$$

A capacidade térmica C_x , a um parâmetro constante x , é definida como se segue:

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x \quad (2-19)$$

onde δQ é a quantidade de calor que faz a temperatura do sistema variar em dT .

Usando a segunda lei da termodinâmica:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2-20)$$

Podemos representar a capacidade térmica como:

$$C_x = \left(\frac{T dS}{dT} \right)_x \Rightarrow C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad (2-21)$$

O coeficiente volumétrico de expansão térmica, $\alpha_T(T, H, p)$, pode ser definido como:

$$\alpha_T(T, H, p) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (2-22)$$

Ou, usando a Equação (2-17):

$$\alpha_T(T, H, p) = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} \quad (2-23)$$

A diferencial da entropia total do sistema magnético expressada como uma função de T, H e p pode ser escrita como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H,T} dp \quad (2-24)$$

Usando as Equações (2-16), (2-21), (2-23) e (2-24), pode-se obter a seguinte equação para um processo adiabático ($dS = 0$):

$$\frac{C_{H,p}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH - \alpha_T V dp = 0 \quad (2-25)$$

onde $C_{H,p}$ é a capacidade térmica sob campo magnético e pressão constantes.

Sob um processo adiabático-isobárico ($dp = 0$, este processo é normalmente realizado em experimentos magnetocalóricos) a variação de temperatura devida à variação do campo magnético (EMC) pode ser obtida da Equação (2-25) como:

$$\begin{aligned} \frac{C_{H,p}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH = 0 &\Rightarrow \frac{C_{H,p}}{T} dT = - \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH \\ \therefore dT &= - \frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH \end{aligned} \quad (2-26)$$

A diferencial total de $V(T, H, p)$ tem a forma:

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{H,T} dp \\ \therefore dV &= \alpha_T V dT + \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} dH - \frac{V}{\kappa} dp \end{aligned} \quad (2-27)$$

onde κ é módulo de elasticidade volumétrico:

$$\frac{1}{\kappa} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,H} \quad (2-28)$$

A equação para um processo adiabático – isocórico pode ser derivada das Equações (2-25) e (2-27), da seguinte maneira:

$$\alpha_T V dT + \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} dH - \frac{V}{\kappa} dp = 0$$

$$\Rightarrow dp = -\frac{\kappa}{V} \left[dV - \alpha_T V dT - \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} dH \right] = \kappa \alpha_T dT + \frac{\kappa}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} dH$$

Substituindo na Equação (2-27):

$$\begin{aligned} \frac{C_{H,p}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH - \alpha_T V \left[\kappa \alpha_T dT + \frac{\kappa}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} dH \right] &= 0 \\ \Rightarrow \left(\frac{C_{H,p}}{T} - \kappa \alpha_T^2 V \right) dT + \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} - \kappa \alpha_T \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} \right] dH &= 0 \end{aligned}$$

Como o segundo termo dentro dos parênteses é muito pequeno ele pode ser desconsiderado, assim, a equação para o efeito magnetocalórico tem a forma:

$$\begin{aligned} \left(\frac{C_{H,p}}{T} - 0 \right) dT + \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} - \kappa \alpha_T \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} \right] dH &= 0 \\ \Rightarrow \frac{C_{H,p}}{T} dT &= - \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} - \kappa \alpha_T \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} \right] dH \\ \therefore dT &= - \frac{T}{C_{H,p}} \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} - \kappa \alpha_T \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} \right] dH \end{aligned} \quad (2-29)$$

onde o segundo termo é devido às tensões internas por magnetoestricção provenientes da variação do estado magnético do sistema, enquanto seu volume é mantido constante.

Usando a Equação (2-24), a expressão geral para o efeito magnetocalórico dT que ocorre em um material magnético sob condições isobáricas e magnetização adiabática por um campo dH pode ser obtido por:

$$\frac{dT}{dH} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p}} \quad (2-30)$$

A diferencial total da entropia total considerada como uma função de T , M e p pode ser escrita como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{M,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,p} dM + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,M} dp \quad (2-31)$$

Das Equações (2-18), (2-21) e (2-31) pode-se obter a expressão para o efeito magnetocalórico causado por uma variação adiabático-isobárica da magnetização:

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{C_{M,p}}{T} dT - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p} dM + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,M} (0) \\
 \Rightarrow -\frac{C_{M,p}}{T} dT &= -\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p} dM \\
 \therefore dT &= \frac{T}{C_{M,p}} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p} dM \quad (2-32)
 \end{aligned}$$

Por integração das Equações (2-26) ou (2-32) a variação finita da temperatura, $\Delta T = (T_2 - T_1)$ (aqui T_2 e T_1 são as temperaturas final e inicial, respectivamente), sob magnetização adiabática pode ser calculada.

Da Equação (2-31) pode-se derivar uma equação geral que conecte dT e dM em condições isobáricas, analogamente à Equação (2-30):

$$\frac{dT}{dH} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)} \quad (2-33)$$

Nesta seção consideraram-se equações gerais da termodinâmica nas quais não se leva em conta nem a estrutura do sistema nem as interações microscópicas em seu interior. Para obter propriedades magnetocalóricas mais concretas do sistema deve-se saber a forma de suas funções termodinâmicas F ou G , o que requer algumas concepções de modelo.

F e G podem ser estabelecidas usando o potencial termodinâmico $\Phi(T, H, M, p, V)$ fora do equilíbrio, nas quais os parâmetros internos M e V (ou p) são tomados como variáveis independentes. Para obter a energia livre de Gibbs G ou a energia livre F , ambas no equilíbrio, deve-se minimizar Φ com relação a M e V ou M e p :

$$G(T, H, p) = \min_{M, V} \Phi(T, H, M, p, V) \quad (2-34)$$

$$F(T, H, V) = \min_{M, p} \Phi(T, H, M, p, V) \quad (2-35)$$

Então, com a ajuda das equações termodinâmicas, (2-9) a (2-14), os parâmetros de equilíbrio interno de um sistema podem ser obtidos. A forma do potencial fora do equilíbrio pode ser determinada por simetria e/ou consideração microscópica.

As equações gerais que descrevem o EMC, (2-26) e (2-32), levam em conta contribuições correspondentes a vários processos que ocorrem sob magnetização, incluindo contribuições de paraprocessos e anisotropia magneto-cristalina. No entanto, eles são normalmente usados para descrever o EMC na região do paraprocesso, que é caracterizada por uma relação simples entre M e H . Por paraprocesso, entenda-se como sendo a magnetização na região de campo, onde o processo de deslocamento das paredes de domínio e a rotação do vetor magnetização são completados. Nesse ponto, o campo age contra a agitação térmica e as interações de troca (em materiais antiferromagnéticos e ferrimagnéticos) alinhando os momentos magnéticos ao longo de sua direção.

Ao mesmo tempo é necessário notar que junto com as contribuições acima mencionadas, os seguintes processos, que podem ter um impacto no valor do EMC, devem também ser levados em conta as contribuições relacionadas:

- À variação de energia magnetoelástica;
- À destruição dos estados magnéticos metaestáveis;
- Aos processos não reversíveis; etc.

Existe também alguma contribuição dos processos de domínio, mas ela é normalmente desprezível. Diferentes tipos de processos metaestáveis que podem ocorrer durante transições de fase de primeira ordem, especialmente processos simultâneos de transformação magnética e de estrutura cristalina, têm uma influência significativa no comportamento magnetocalórico na faixa de temperatura correspondente.

Nesta seção considerou-se o efeito magnetocalórico em relação a processos reversíveis de magnetização. Efeitos magnetotérmicos não-reversíveis são causados por processos de magnetização tais como:

- Deslocamento das paredes de domínio;
- Rotações não-reversíveis da magnetização de saturação;
- Transições de fase magnética de primeira ordem.

Estes efeitos são caracterizados por uma histerese no ciclo de magnetização. O trabalho magnético líquido aplicado no material magnético neste caso, proporcional

a ϕHdM , é dissipado como um calor que leva a um aumento na temperatura. Outra fonte de aquecimento adicional é constituída pelas correntes de Foucault (redemoinhos), que são induzidas nos metais durante a aplicação do campo magnético. Segundo estimativas, tais correntes podem contribuir consideravelmente (em torno de 0,1 a 0,3K para uma variação rápida do campo de 0 a 60 kOe) na região de baixas temperaturas. Os efeitos não reversíveis podem diminuir o resfriamento da amostra sob desmagnetização adiabática.

2.4 FORMAS DE MEDIR O EFEITO MAGNETOCALÓRICO

O EMC manifesta-se pela emissão ou absorção de calor por um material magnético sob a ação de um campo magnético. Sob condições adiabáticas um campo magnético pode causar resfriamento ou aquecimento do material como resultado da variação de sua energia interna. Deve-se notar que o termo EMC pode ser considerado mais amplamente por sua aplicação não somente na variação da temperatura do material, mas também na variação da entropia de seu subsistema magnético sob efeito do campo magnético.

Para ilustrar as razões para o surgimento do EMC, pode-se considerar um sistema de spins, que é paramagnético ou ferromagnético próximo à sua temperatura de ordenamento magnético. A entropia de tal sistema pode ser considerada como um soma de duas contribuições:

- a entropia relacionada ao ordenamento magnético;
- a entropia relacionada à temperatura do sistema.

A aplicação de um campo magnético ordenará os momentos magnéticos compreendidos pelo sistema, que são desordenados pela energia de agitação térmica e, conseqüentemente, a entropia dependente do ordenamento magnético (a entropia magnética) será diminuída. Se um campo magnético for aplicado sob condições adiabáticas, quando não ocorrem trocas de calor com o meio, então a entropia relacionada à temperatura deverá aumentar, de forma a preservar constante a entropia total do sistema. O aumento desta entropia implica em um aquecimento do sistema e em um aumento de sua temperatura. O processo oposto, que é a remoção adiabática do campo magnético (desmagnetização), causará

resfriamento do sistema magnético em consideração. A variação de temperatura descrita é a manifestação do EMC.

Um material magnético pode ser grosseiramente apresentado como sendo constituído por três subsistemas que contribuem para a entropia total do material:

- magnético;
- de rede;
- de elétrons de condução;

De forma que a entropia total de um material magnético a pressão constante é tanto dependente do campo magnético, quanto da temperatura e constitui-se da soma da *entropia magnética* (S_M), da *entropia de rede* (S_R) e da *entropia eletrônica* (S_E):

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_R(T) + S_E(T) \quad (2-36)$$

Observa-se que as entropias de rede e eletrônica dependem unicamente da temperatura, enquanto a entropia magnética depende da temperatura e do campo magnético e é devido a isso que unicamente a entropia magnética sofre o efeito da variação do campo aplicado.

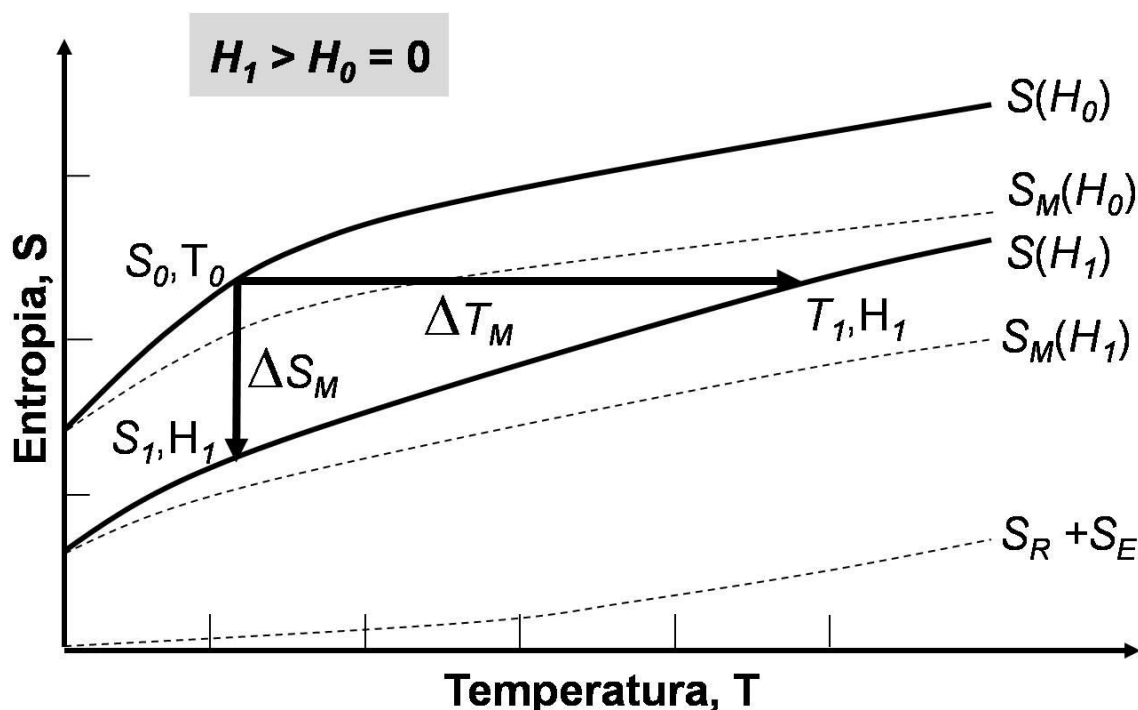


Figura 2.6 - Representação da variação da entropia total de um sistema.

Existem duas maneiras de medir o efeito magnetocalórico de um material [10 p. 46]:

- **MANEIRA DIRETA** – através de *técnicas de contato* (em que o medidor de temperatura entra em contato com a amostra) e através de *técnicas de não-contato* (em que o medidor não entra em contato com a amostra). Ambas as técnicas medem as temperaturas inicial e final da amostra quando ela é submetida a uma rápida variação adiabática de um campo magnético externo. Portanto, esta técnica só permite a medida de $\Delta T_{Ad}(T)_{\Delta H} = T_f - T_i$. A precisão destas formas de medida está em torno de 5% a 10%.
- **MANEIRA INDIRETA** – através das medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético, que fornecem a variação da entropia magnética após uma integração numérica da equação:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2-37)$$

Essa técnica possui uma precisão em torno de 3% a 10% e tem sido sugerida como uma técnica muito útil para uma rápida classificação de materiais magnetocalóricos. Outra técnica indireta é a medida da capacidade térmica com relação à temperatura, feita a campos constantes, $C(T)_H$. Esta medida fornece uma caracterização completa dos materiais magnéticos, com respeito ao EMC que eles apresentam, já que a variação da entropia magnética pode ser fornecida como função da capacidade térmica:

$$\begin{cases} S(T)_{H=0} = \int_0^T \frac{C(T)_0}{T} dT + S_0 \\ S(T)_{H \neq 0} = \int_0^T \frac{C(T)_H}{T} dT + S_{0,H} \end{cases} \quad (2-38)$$

O método escolhido neste trabalho foi o da medida indireta através da magnetização em função da temperatura e do campo magnético.

2.5 REFRIGERANTES MAGNÉTICOS – O ESTADO DA ARTE

O efeito magnetocalórico é uma propriedade intrínseca dos materiais, por isso, a busca por temperaturas cada vez mais baixas levou à descoberta de materiais magnetocalóricos mais eficientes e ao avanço da técnica de refrigeração magnética.

Embora o EMC tenha sido descoberto em ligas de Fe, a pesquisa em materiais magnetocalóricos vem desenvolvendo uma vasta gama de materiais que apresentam as características exigidas para um bom refrigerante magnético (Chang; Yan [24], 1997, apud Yu et al. [2], 2003, p. 624):

- Grandes valores para o momento angular total, J , e para o fator g de Landé dos materiais ferromagnéticos;
- Baixa temperatura de Debye, θ_D , pois um valor alto faz com que a fração da entropia total correspondente à rede não contribua de forma considerável a altas temperaturas;
- Baixa temperatura de Curie, T_C , na vizinhança da temperatura de trabalho, para garantir que ocorra uma grande variação de entropia magnética durante todo o intervalo de temperatura do ciclo;
- Histerese magnética muito baixa;
- Baixo calor específico e alta condutividade térmica para garantir uma considerável variação de temperatura e uma rápida troca de calor;
- Alta resistência elétrica para impedir perdas por correntes de Foucault;
- Facilidade de produção.

A princípio, as pesquisas em refrigerantes magnéticos buscaram um *grande EMC* em alguns materiais ferromagnéticos que sofriam transições magnéticas de segunda ordem, em seguida descobriu-se que materiais magnéticos, tais como o $Gd_5(Si_2Ge_2)$ (Pecharsky; Gschneidner [25], 1997, apud Gschneidner et al., 2005, p. 1482) que sofrem transições magnéticas de primeira ordem podem apresentar um *EMC gigante*, finalmente observou-se que determinados materiais que apresentam transições estruturais e magnéticas de primeira ordem, devido a fortes interações magnetoelásticas, podem apresentar um *EMC colossal* [26].

Dentre os diversos materiais em estudo tem-se o Gd, que possui um efeito magnetocalórico máximo, próximo à temperatura ambiente, e que pode ser maximizado quando associado a outros elementos, no entanto, devido ao alto custo e à facilidade de oxidação, que altera as propriedades magnetocalóricas, o Gd e suas ligas ainda não podem ser considerados bons candidatos a refrigerantes magnéticos. Outros materiais em estudo e que apresentam os mesmos problemas com oxidação, porém com um custo três vezes menor, são as ligas compostas de

lantânídeos e metais de transição ou também com semimetais. Além desses, há também as ligas intermetálicas compostas de semimetais e metais de transição, que apresentam uma alta eficiência térmica próximo à temperatura ambiente, porém dentro de um intervalo de temperatura muito pequeno, o que reduz em muito seu poder de resfriamento relativo. Finalmente, uma família de materiais que tem atraído muita atenção, devido às suas interessantes propriedades e ao seu baixíssimo custo, é a das manganitas que, apesar de não apresentarem problemas com oxidação por já se tratarem de óxidos, possuem baixo poder de resfriamento e baixa condutividade térmica.

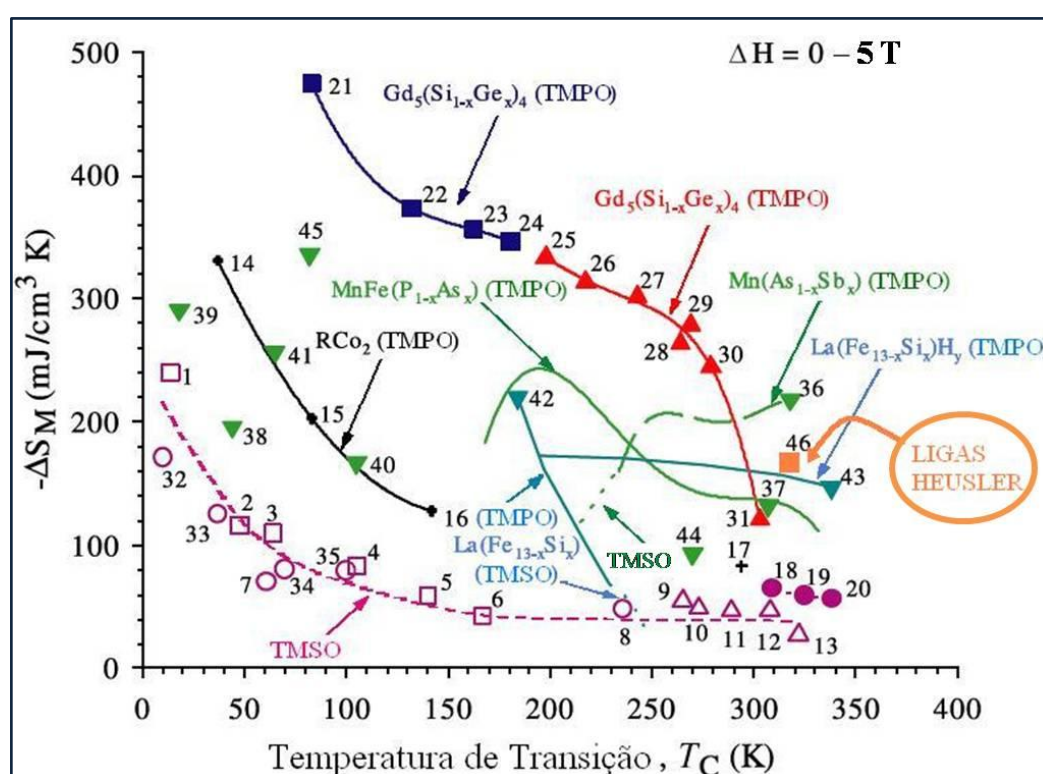


Figura 2.7 - Materiais magnetocalóricos em estudo até o momento. Os índices de cada material são descritos na Tabela 2.1.

A figura acima apresenta os principais materiais magnetocalóricos em desenvolvimento, classificando segundo a intensidade da variação da entropia magnética, ΔS_M , e suas respectivas temperaturas de Curie, T_C . Os materiais também estão agrupados em famílias, representadas pelas linhas contínuas e tracejadas. As primeiras reúnem os materiais que sofrem *transições magnéticas de primeira ordem* (TMPO), enquanto as tracejadas reúnem os que sofrem as *transições magnéticas de segunda ordem* (TMSO) [27]. A seta mais intensa aponta um representante das ligas Heusler, descrito no trabalho citado. No entanto, já foi encontrada uma liga Heusler (Ni) que supera em muito todos os sistemas Heusler,

assim como os demais sistemas apresentados na Figura 2.7, chegando a uma variação de entropia de $\Delta S_M = - 532 \text{ mJ/cm}^3 \cdot \text{K}$, para uma temperatura de 308K [28]. Maiores descrições das mesmas serão dadas no capítulo seguinte.

Tabela 2.1 - Os principais materiais magnetocalóricos em desenvolvimento (legenda da Figura 2.7).

Índice	Composto	Densidade (g/cm ³)	Índice	Composto	Densidade (g/cm ³)
01	ErAl ₂	6,204	24	Gd ₅ Si _{1,3} Ge _{2,7}	7,700
02	(Dy _{0,7} Er _{0,3})Al ₂	6,248	25	Gd ₅ Si _{1,5} Ge _{2,5}	7,663
03	DyAl ₂	5,981	26	Gd ₅ Si _{1,6} Ge _{2,4}	7,647
04	TbAl ₂	5,817	27	Gd ₅ Si _{1,8} Ge _{2,2}	7,575
05	(Tb _{0,4} Gd _{0,6})Al ₂	5,719	28	Gd ₅ Si _{1,95} Ge _{2,05}	7,530
06	GdAl ₂	5,690	29	Gd ₅ Si _{1,98} Ge _{2,02}	7,525
07	Er(Co _{0,85} Si _{0,15}) ₂	9,937	30	Gd ₅ Si _{2,02} Ge _{1,98}	7,517
08	TbCo ₂	9,087	31	Gd ₅ Si _{2,1} Ge _{1,9}	7,493
09	Gd ₄ Bi ₃	10,073	32	HoCoAl	7,961
10	Gd ₄ (Bi _{2,25} Sb _{0,75})	9,679	33	DyCoAl	7,619
11	Gd ₄ (Bi _{1,5} Sb _{1,5})	9,679	34	TbCoAl	7,649
12	Gd ₄ (Bi _{0,75} Sb _{2,25})	8,834	35	GdCoAl	7,575
13	Gd ₄ Sb ₃	8,414	36	MnAs	6,799
14	ErCo ₂	10,343	37	MnFeP _{0,45} As _{0,55}	7,256
15	HoCo ₂	10,172	38	TbN	9,567
16	DyCo ₂	10,013	39	HoN	10,26
17	Gd	7,901	40	Tb ₅ Si ₂ Ge ₂	7,670
18	Gd ₅ Si _{2,3} Ge _{1,7}	7,472	41	Dy ₅ Si ₃ Ge	7,739
19	Gd ₅ Si ₃ Ge	7,279	42	La(Fe _{11,7} Si _{1,3})	7,300
20	Gd ₅ Si ₄	6,987	43	La(Fe _{11,5} Si _{1,5})H _{1,8}	7,003
21	Gd ₅ Si _{0,5} Ge _{3,5}	7,909	44	La _{1,4} Ca _{1,6} Mn ₂ O ₇	5,536
22	Gd ₅ SiGe ₃	7,777	45	Gd ₅ Sn ₄	8,727
23	Gd ₅ Si _{1,2} Ge _{2,8}	7,722	46	Ni _{55,2} Mn _{18,6} Ga _{26,2}	8,247

A Tabela 2.1 apresenta valores de densidade para cada composto, pois, segundo Gschneidner e Pecharsky [27 pp. 1482-1483], a melhor forma de comparar o efeito magnetocalórico de diferentes materiais é através da *variação da entropia em unidades volumétricas*, sendo os valores de densidade usados para efetuar as devidas conversões.

Capítulo 3

3. AS LIGAS HEUSLER

Em 1898, o engenheiro de minas e químico alemão Fritz Heusler descobriu uma nova classe de compostos intermetálicos ternários, estudando principalmente a liga Cu_2MnAl (Heusler [29], 1903, p. 219, apud Bradley; Rodgers [30], 1934, p. 340). Desde sua descoberta as propriedades desses compostos foram largamente estudadas e foram observadas interessantes características, tais como:

- Apesar de serem compostas de elementos paramagnéticos e diamagnéticos, essas ligas se tornam ferromagnéticas quando submetidas a um tratamento térmico adequado;
- Apresentam um efeito magnetoestrictivo gigante;
- Apresentam superelasticidade;
- Apresentam um efeito de memória de forma.

Devido a esses últimos efeitos são também chamadas de **ligas ferromagnéticas com memória de forma** (LFMF). A magnetoestrictção gigante baseia-se em uma transição estrutural devida à influência de um campo magnético, na qual a estrutura cristalina sofre uma macla, que se trata de um deslocamento de planos cristalinos de forma que dois conjuntos de planos apresentam uma reflexão com relação a um ponto, eixo ou plano de simetria. Essa transição estrutural é chamada de **transição martensítica**, que se baseia na alta anisotropia magnética da fase martensítica do material, para a qual existe um único eixo de fácil magnetização [31].

Além da fase martensítica, há também uma fase- β , que se apresenta a altas temperaturas e será discutida na seção seguinte. Esta fase, a temperatura de transição martensítica e a estrutura martensítica são fortemente dependentes da

composição química, ao contrário da temperatura de transição da fase paramagnética para a fase ferromagnética, que possui uma fraca dependência com a composição da liga [31].

Há um considerável número de pesquisas que vem sendo feitas com as ligas Heusler devido às suas propriedades muito incomuns, tais como as grandes magnetoestricções, a superelasticidade e o efeito de memória de forma. Na verdade, podem-se citar dois importantes campos de grande interesse para as ligas Heusler [32 p. 11]:

- 1) **Spintrônica** – desde a descoberta da *magneto-resistência gigante*, em 1988, a pesquisa em equipamentos dependentes de efeitos de spin tem aumentado muito. Algumas ligas Heusler caracterizam-se por serem tanto fortemente ferromagnéticas, quanto semimetálicas, tal caráter semimetálico implica, para algumas ligas, no surgimento de um gap na densidade de estados de spin minoritários próximo à energia de Fermi. Isto gera propriedades de transporte bastante peculiares e muito úteis para diversos componentes eletrônicos, como as válvulas de spin que se tornaram bastante conhecidas recentemente através do trabalho que recebeu o Prêmio Nobel de Física de 2007.
- 2) **Efeito de Memória de Forma** – estreitamente relacionado à liga Ni_2MnGa e aos compostos dela derivados. Estas ligas pertencem a um grupo de materiais muito raros que sofrem uma transformação martensítica abaixo da temperatura de Curie, de forma que a combinação de suas características magnéticas e estruturais resulta em propriedades magnetomecânicas únicas. As ligas Heusler apresentam efeitos muito superiores às demais o que as torna muito promissoras quanto à aplicação na tecnologia de memória de forma, que se baseia na redistribuição dos domínios martensíticos, induzida por um campo magnético na amostra.

Apesar de esses materiais serem bastante estudados, o EMC nas ligas Heusler só foi reportado a partir do ano 2000 (Hu et al., 2000 [33], apud Gschneidner; Pecharsky [27], 2005, p. 1504). À medida que a temperatura de transição martensítica, T_M , se aproxima da temperatura de transição magnética, T_C , que leva o material de um estado ferromagnético para um estado paramagnético ocorre um forte aumento na variação da entropia magnética do material, o que o torna um bom

candidato a material magnetocalórico. Para acrescentar, as ligas Heusler possuem grande facilidade de preparo e baixo custo dos componentes.

3.1 ESTRUTURA CRISTALINA DAS LIGAS HEUSLER

À temperatura ambiente (e, em alguns casos, a temperaturas mais altas) as ligas Heusler possuem uma fase- β encontrada nos seguintes padrões:

- **Heusler Completamente Ordenada** (*full Heusler, em inglês*) – cristaliza-se segundo a estequiometria X_2YZ , de ordem $L2_1$, pertencente ao grupo espacial $FM\bar{3}M$, número 225. Neste grupo, oito átomos X ocupam a posição c (de número Wyckoff 8c), tendo como seus vizinhos mais próximos quatro átomos Y, ocupando a posição a (de número Wyckoff 4a), e quatro átomos Z, ocupando a posição b (de número Wyckoff 4b), portanto cada átomo Y ou Z encontra-se rodeado por oito átomos X [34].

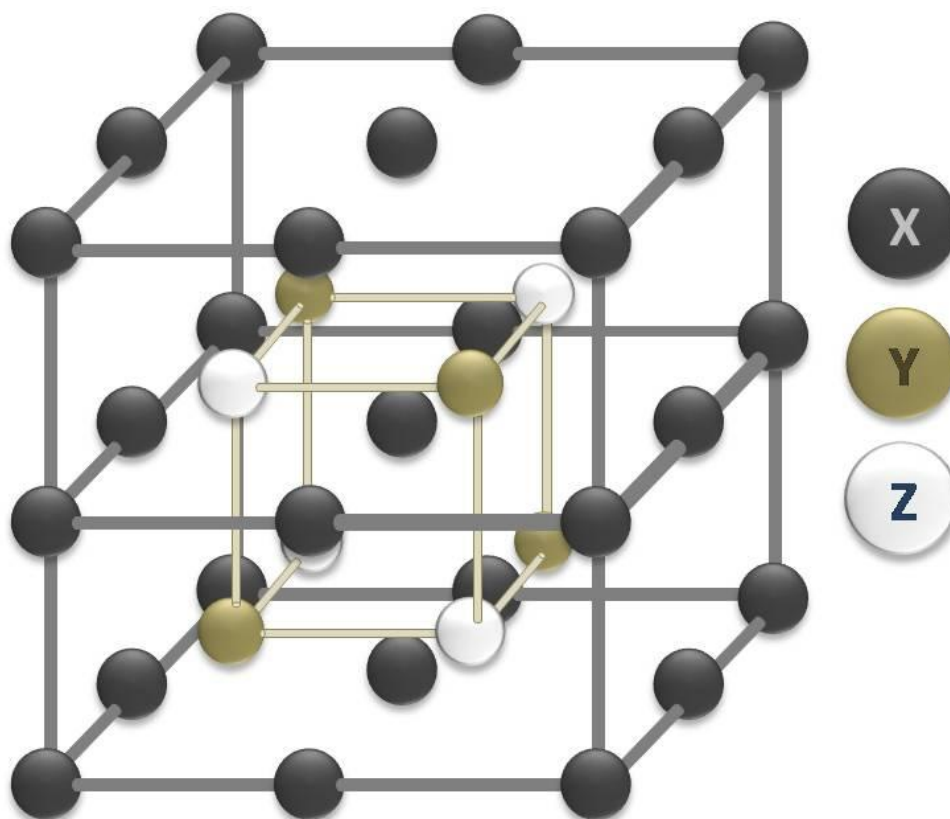


Figura 3.1 – Estrutura Heusler completamente ordenada.

A estrutura Heusler completamente ordenada pode ser também descrita como uma interpenetração de quatro subredes cúbicas de face centrada (CFC), A , B , C e D , cujas coordenadas são dadas a seguir [35]:

Tabela 3.1 - Coordenadas das subredes CFC da estrutura $L2_1$

	A	B	C	D
Coordenada espacial	0 0 0	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$
	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2} 0 0$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$	$0 \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$
	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$0 0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$
Número Wyckoff	8c	4a	8c	4b

- **Heusler Semi-ordenada** (*half - Heusler, em inglês*) – cristaliza-se segundo a estequiometria XYZ, de ordem $C1_b$, pertencente ao grupo espacial $F4\bar{3}M$, número 216, para o qual os sítios de posição 4b na estrutura $L2_1$ tornam-se vacâncias, enquanto os átomos Z passam a compartilhar com os átomos X alguns sítios de posição 8c, na estrutura $L2_1$.

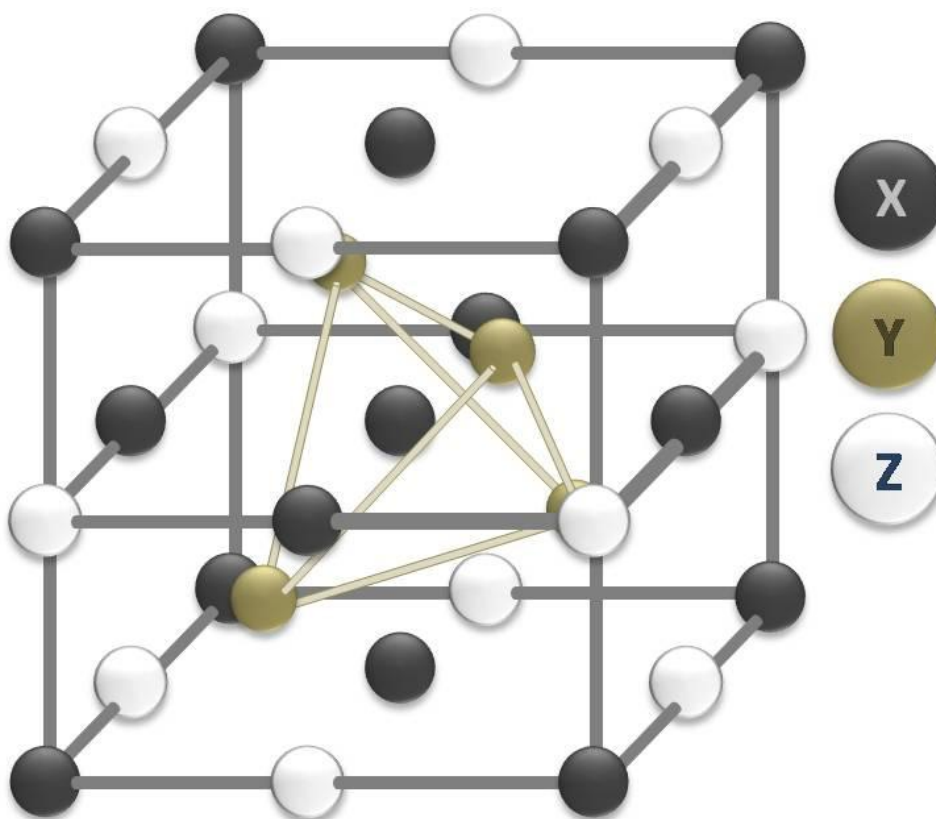


Figura 3.2 - Estrutura cristalina de uma liga Heusler semi-ordenada.

para adaptá-lo às aplicações práticas. O termo *martensita* foi criado em homenagem ao cientista metalúrgico alemão Adolph Martens.

Através da análise de padrões de difração, verificou-se que o plano $(1\ 1\ 0)$ da estrutura martensítica sofre um embaralhamento periódico na direção $[1\ \bar{1}\ 0]$, enquanto cada quinto plano $(1\ 1\ 0)$ permanece em sua posição original. O embaralhamento pode ser descrito como uma onda de modulação na qual a estrutura martensítica é refinada pelo coeficiente da onda base de modulação nos dados de difração de raios-X (Martynov; Kokorin [36], 1992, apud Yanling [31], 2007, p.03). O embaralhamento significa que uma transformação de cisalhamento ocorre periodicamente no plano $(1\ 1\ 0)$ e nas direções $\pm [1\ \bar{1}\ 0]$.

Do ponto de vista geométrico a transformação martensítica ocorre pela transformação de cisalhamento no plano $\{1\ 1\ 0\}_{cúbico}$ (a estrutura martensítica foi primeiro descrita em termos de coordenadas cúbicas). Existem duas possibilidades para a direção de cisalhamento, as direções $\pm [1\ \bar{1}\ 0]$ em cada plano $\{1\ 1\ 0\}_{cúbico}$. Como a fase produto herda a ordem atômica da fase mãe, a fase martensítica tem uma super-rede, assim como a fase mãe. Na fase cúbica existem dois tipos de planos atômicos no arranjo do plano $(1\ 1\ 0)_{cúbico}$, como mostrado na figura a seguir:

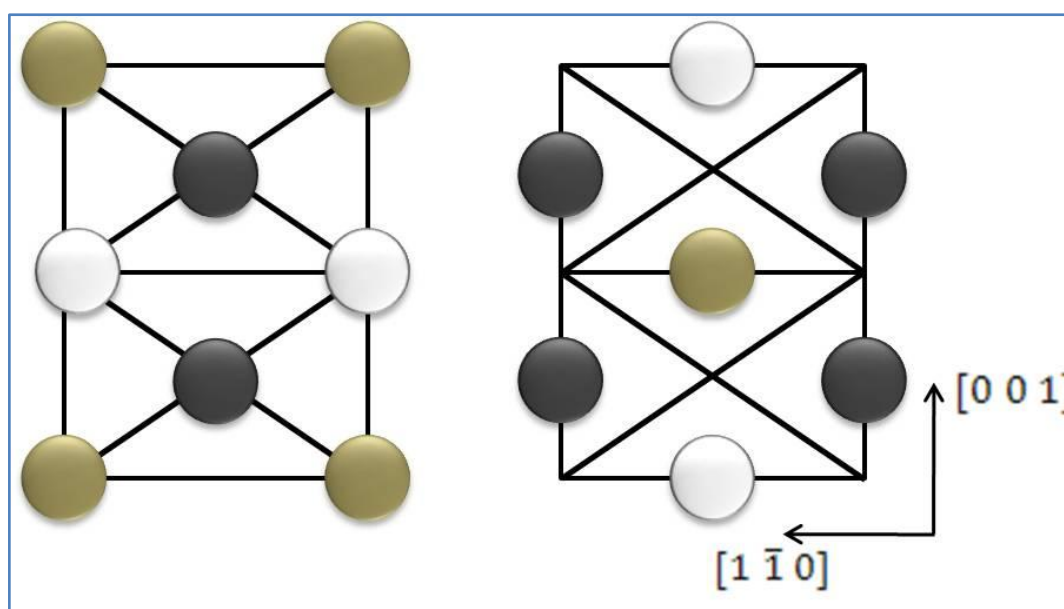


Figura 3.4 - Tipos de empilhamento dos planos $(1\ 1\ 0)$ na estrutura cúbica.

A estrutura martensítica em cinco camadas, mostrada na Figura 3.5(a), que resulta do cisalhamento desses planos, consiste de dez planos atômicos que se deslocam uns com relação aos outros nas direções $\pm [1\ \bar{1}\ 0]$ paralelamente ao plano compacto.

Similarmente, a estrutura martensítica em sete camadas consiste de 14 planos atômicos (Nishiyama [37], 1978, apud Yanling [31], 2007, p.03).

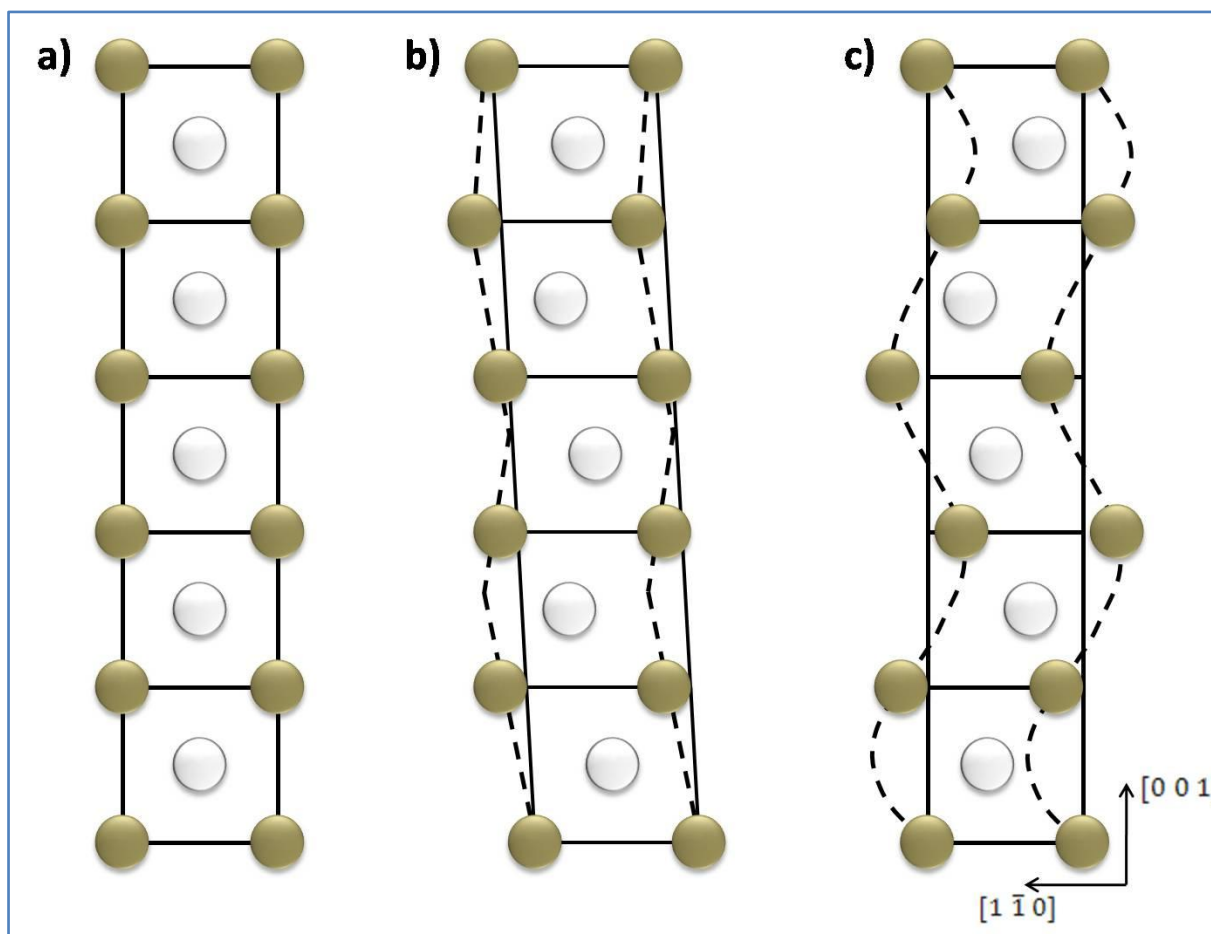


Figura 3.5 - A figura à esquerda (a) ilustra uma estrutura em cinco camadas, a figura central (b) ilustra a ordem de empacotamento e a figura à direita (c) ilustra uma modulação.

A estrutura martensítica em sete camadas é bastante comum nas ligas Ni-Al. Ela foi chamada de $(5\bar{2})$ pela notação de Zhdanov e de 7R pela notação de Ramsdell, para a qual R significa uma simetria romboédrica. Posteriormente, o termo 7R foi substituído por 7M, no qual M significa uma simetria monoclinica (Noda et al. [38], 1990, apud Yanling [31], 2007, p.03), devido ao fato de a martensita em sete camadas não apresentar uma simetria romboédrica mesmo que o ordenamento atômico seja desprezado. A abreviação 14M também era encontrada na literatura (Murakami et al. [39], 1994, apud Yanling [31], 2007, p.04) quando, na verdade, a célula unitária consiste de 14 planos atômicos, antes da nova nomenclatura para estruturas martensíticas com ordem de empilhamento de longo período, como proposto por Otsuka e seus colaboradores ([40], apud Yanling [31], 2007, p.04). Conseqüentemente, quando martensitas em cinco camadas foram encontradas em ligas Ni-Mn-Al elas foram denominadas 10M considerando-se o ordenamento

atômico $L2_1$ da fase cúbica (Inoue et al. [41], 1994, apud Yanling [31], 2007, p.04). Assim, no caso das ligas Ni-Mn-Ga, as abreviações 5M ou 10M para as martensitas em cinco camadas e 7M ou 14M para as martensitas em sete camadas podem ser encontradas na literatura (Chernenko et al. [42], 1997; Pons et al. [43], 2000, apud Yanling [31], 2007, p.04). O problema da nomenclatura para as martensitas vem do fato de as mesmas possuírem um ordenamento estrutural de período longo e, para que se possa descrever a estrutura cristalina precisamente, é necessária a especificação da ordem de empilhamento dos planos. O uso de M ao invés de R, acrescido do número de camadas, costuma ser bem mais aceito justamente por refletir a existência da simetria monoclinica. A diversidade na numeração de camadas deve-se ao fato de que o ordenamento atômico de longo alcance dobra o número de planos atômicos.

Além disso, o problema de dar nomes às martensitas indica a existência de duas representações para sua estrutura em camadas:

- **Empilhamento ordenado de longo período** – bastante utilizada para descrever estruturas martensíticas em camadas compactas. Assume um cisalhamento uniforme entre dois planos vizinhos. Um exemplo é a Figura 3.5(b);
- **Função de modulação unidimensional** – a modulação nada mais é do que uma onda estacionária de deslocamentos atômicos, com polarização na direção $[1 \bar{1} 0]$ e a propagação na direção $[1 1 0]$, ambas com relação à estrutura $L2_1$. A função de modulação é imposta à estrutura básica, de forma que os desvios dos átomos são descritos pela função. Assim, a introdução de um supergrupo espacial restaura a periodicidade da rede cristalina. Um exemplo é a Figura 3.5(c).

Do ponto de vista da estrutura modulada, a estrutura básica para uma martensita em cinco camadas é *tetragonal* e para uma martensita em sete camadas é *ortorrômbica*. Na literatura a célula unitária tetragonal possui duas formas, uma no sistema de coordenadas cúbico, ou seja, os eixos martensíticos principais são derivados dos eixos cúbicos, e a outra com os eixos martensíticos principais derivados da direção $\{1 1 0\}$ da fase cúbica. A célula unitária no primeiro caso é duas vezes maior que no segundo. A primeira estrutura tetragonal pode ser descrita pelo grupo espacial $Fmmm$ (n° 69) e a segunda pelo grupo $I4/mmm$ (n° 139). A Figura 3.6 ilustra outra

forma de representar a célula unitária da estrutura $L2_1$, bem como duas representações da célula unitária martensítica, os grupos espaciais $I4/mmm$ e $Fmmm$, respectivamente, sendo que o primeiro é um supergrupo do segundo. Do ponto de vista cristalográfico, a célula unitária $I4/mmm$ é mais favorecida por ter menor volume. No entanto, na prática, o outro grupo espacial é diretamente relacionado aos parâmetros da rede cristalina afetados pela tensão magneticamente induzida e os vetores básicos da rede aos eixos de fácil e difícil magnetização.

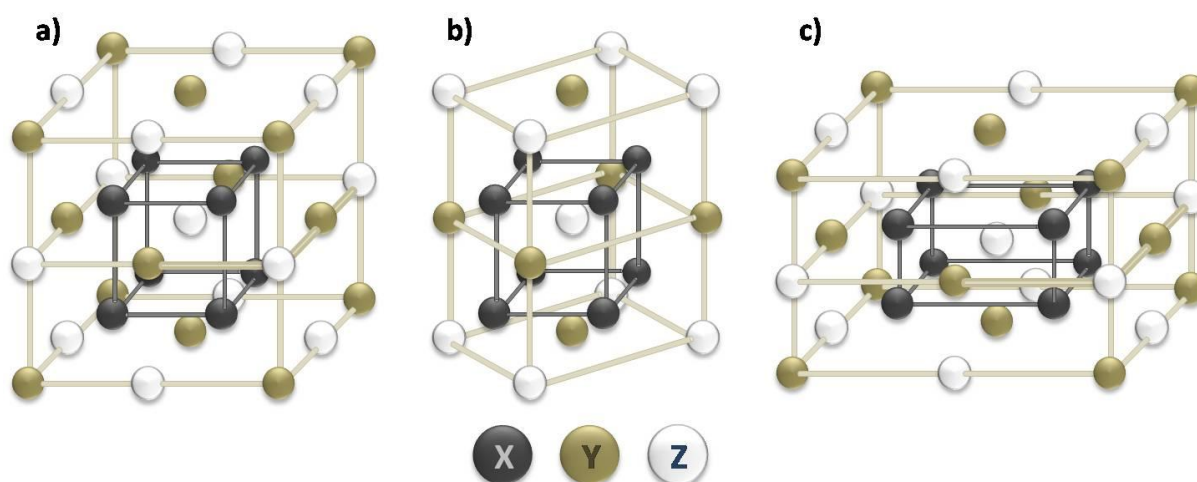


Figura 3.6 – Células unitárias para: a) estrutura $L2_1$, b) martensita 5M e c) martensita 7M.

Portanto, a célula unitária $Fmmm$ é mais usada na literatura. E, quando o eixo-a é ligeiramente diferente do eixo-b na estrutura básica, o grupo $Fmmm$ pode descrever mais corretamente a simetria, embora algumas vezes essa pequena diferença seja coberta pelas incertezas.

3.2.1 Transformações Martensíticas

Sabe-se que muitas ligas metálicas podem sofrer transformações de estado sólido nas quais ocorre alteração no comprimento ou na direção das ligações entre os átomos ou íons da estrutura cristalina sem, contudo, causar o rompimento das ligações primárias. Além disso, tais transformações ocorrem sem que haja difusão dos átomos ou íons da estrutura e são denominadas *transformações martensíticas*.

A natureza das transformações martensíticas é de grande interesse tecnológico, mas após mais de um século de pesquisas ainda se trata de um fenômeno sem muitas explicações. Normalmente, sob resfriamento, uma fase simétrica de altas temperaturas (a austenita) transforma-se numa fase de baixas temperaturas, com baixa simetria (a martensita), através de uma transição de fase de primeira ordem

(Nishiyama [37], 1978, apud Zayak [32], 2003, p. 12). Estas transformações envolvem um deslocamento cooperativo dos átomos, ao invés de deslocamentos difusos e são freqüentemente associadas a fônons anômalos na fase mãe e relacionadas a fenômenos precursores (efeitos que antecedem as transições). Algumas vezes a transformação martensítica também é chamada de *transformação de cisalhamento* ou *transformação de deslocamento*. O caráter sem difusão das transformações martensíticas implica na possibilidade de formação da martensita a temperaturas muito baixas, para as quais a difusão, até mesmo de átomos intersticiais, não é concebível dentro do período de realização do experimento.

A transição martensítica envolve somente pequenos deslocamentos dos átomos com relação aos seus vizinhos, no entanto, os efeitos macroscópicos são muito maiores. A ocorrência de um escorregamento entre dois planos de um cristal causa a formação de um degrau. Se esse escorregamento ocorrer entre vários planos paralelos do cristal observar-se-á, macroscopicamente, um cisalhamento. O escorregamento dos planos causa uma mudança na forma, mas não na estrutura do cristal, pois os vetores de deslocamento também são os vetores da rede.

A mudança da estrutura cristalina do aço de *fcc* (cúbica de face centrada) para *ccc* (cúbica de corpo centrado) pode ser usado para discutir o mecanismo das transformações martensíticas. Em 1924, Bain propôs que seria possível obter a variação da estrutura martensítica através de uma simples deformação homogênea, envolvendo em torno de 20% de distorção da estrutura mãe ao longo da direção-z e uma expansão uniforme do plano-xy em torno de 12%.

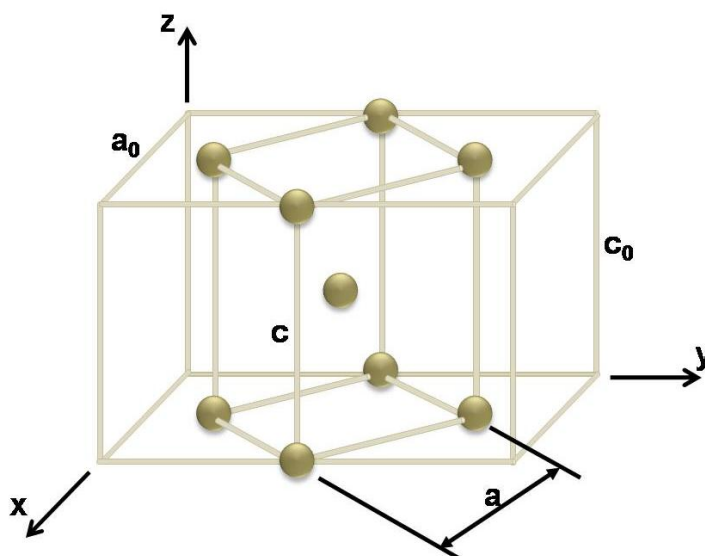


Figura 3.7 - Distorção de Bain (cfc → ccc) da martensita.

Da Figura 3.7 vê-se claramente como a célula *tcc* (tetragonal de corpo centrado) da austenita deve ser deformada para que se obtenha a célula *ccc* esperada. A deformação de Bain resulta nas seguintes relações de orientação entre as redes mãe e filha:

$$[0\ 0\ 1]_{cfc} \parallel [0\ 0\ 1]_{ccc}$$

$$[1\ \underline{1}\ 0]_{cfc} \parallel [1\ 0\ 0]_{ccc}$$

$$[1\ 1\ 0]_{cfc} \parallel [0\ 1\ 0]_{ccc}$$

A deformação de Bain sozinha pode causar uma enorme tensão, levando também a uma “forma errada” da amostra, que não é observada nos experimentos.

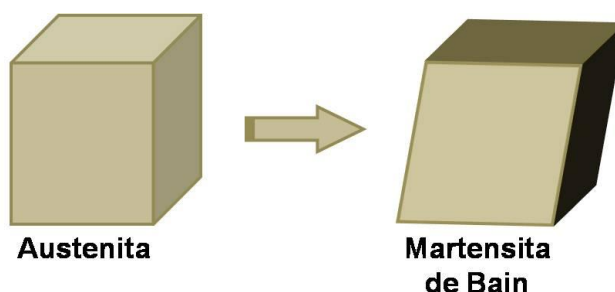


Figura 3.8 - Erro de forma provocado pela tensão de Bain

Para evitar tais tensões intoleráveis, a martensita pode sofrer um deslocamento de planos ou uma macla. Assim, embora a transformação de Bain resulte em uma estrutura cristalina “errada”, seu efeito combinado com a transformação de escorregamento/macla resulta macroscopicamente em uma tensão de cisalhamento e, portanto, numa tensão e numa forma da amostra corretas.

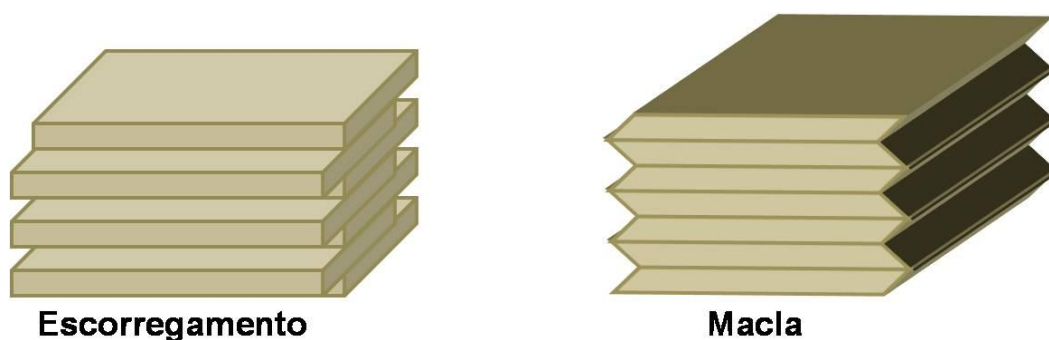


Figura 3.9 - Ilustração das transformações de escorregamento e de macla dos planos cristalinos.

Segundo Zayak [32 p. 13], o mecanismo de nucleação da martensita deve ser consistente com uma transformação sem difusão e com o fato de que a fase pode se formar a temperaturas notavelmente baixas e a altas taxas de tensão. O provável mecanismo envolve a dissociação dos arranjos tridimensionais de deslocamento, de

forma que a estrutura falhada entre eles represente o embrião, que se torna o núcleo da martensita quando em circunstâncias propícias para um rápido crescimento.

Segue abaixo um pequeno resumo das características das transformações martensíticas [32]:

- Geralmente são variações estruturais de estado sólido, de primeira ordem, não-difusas e de cisalhamento;
- Sua cinética e morfologia são ditadas pela energia da tensão dos deslocamentos dos planos cisalhantes;
- Os átomos se movem de maneira organizada com relação aos seus vizinhos e, freqüentemente as transformações martensíticas são chamadas de *transformações militares*², em contraste com as *transformações civis*³, nas quais ocorre difusão;
- Os deslocamentos podem ser descritos como combinações de deformações de rede homogêneas conhecidas como *distorções de Bain* ou *embaralhamento*;
- Em uma deformação de rede homogênea uma rede de Bravais é transformada em outra por deslocamentos coordenados de átomos;
- Um embaralhamento é um deslocamento coordenado de átomos dentro de uma célula unitária, que pode mudar a rede cristalina, mas não pode produzir uma tensão homogênea de distorção da rede.

3.3 PROPRIEDADES DAS LIGAS HEUSLER

Devido à existência de uma grande variedade de ligas Heusler (como apresentado na Seção 3.1) com propriedades fortemente dependentes da composição, a partir desta seção este trabalho restringe-se ao estudo das propriedades da mais típica das ligas Heusler, a liga Ni_2MnGa e suas variantes. Trata-se de uma liga ferromagnética à temperatura ambiente ($T_c \approx 380K$), que possui um alto padrão de

² Aqui se faz uma analogia com uma fila de soldados altamente disciplinada, ao lado de um ônibus militar. A seqüência numérica da fila é idêntica à das poltronas dos ônibus e os soldados não possuem o direito de escolher os seus vizinhos. Trata-se de uma situação fora de equilíbrio.

³ No caso das transformações civis trata-se da mesma analogia da fila seqüencialmente numerada para entrar no ônibus. No entanto, a fila de civis não é disciplinada e os mesmos podem sentar-se fora de ordem dentro do ônibus. Há ainda as transformações paramilitares, que são parcialmente disciplinadas e apresentam a participação de átomos intersticiais.

ordenamento, do tipo $L2_1$ (Figura 3.1 e Figura 3.6(a)), em torno de 98%. Esta estrutura pode ser convenientemente considerada como se fossem quatro estruturas *cfc* que se interpenetram, formadas da seguinte maneira (correspondente à Tabela 3.1):

- Átomo de Ga na posição $(0,0,0)$, correspondente à subrede A;
- Átomo de Mn na posição $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, correspondente à subrede C;
- Átomos de Ni nas posições $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, e $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, correspondentes às subredes B e D, respectivamente.

O parâmetro de rede experimental é dado por $a = 5,825 \text{ \AA}$, o que resulta em um volume da célula unitária *cfc* em torno de $V = 198 \text{ \AA}^3$. A liga Ni_2MnGa sofre uma transição martensítica em torno de $T_M = 202\text{K}$, transformando-se de uma estrutura *cfc* para uma *tcc*, cujos parâmetros de rede ficam em torno de $a = 5,920 \text{ \AA}$ e $c = 5,566 \text{ \AA}$, o que resulta em $c/a = 0,94 \text{ \AA}$ [35].

A transformação martensítica possui a natureza de um fenômeno cooperativo em um sólido podendo ser comparada à ocorrência do ferromagnetismo. Embora o deslocamento de cada átomo não seja grande, a transformação resulta em uma variação macroscópica da forma da amostra, pois todos os átomos em um monodomínio estrutural movem-se em uma mesma direção. Como resultado, a transformação martensítica dá lugar a características únicas tais como a *superelasticidade* e o *efeito de memória de forma* (Otsuka; Kakeshita [44], 2002, pp. 91-92, apud Zayak [32], 2003, p. 15). No último século, as ligas Heusler atraíram um grande interesse, devido ao fato de se poder estudar, em uma mesma família de ligas, uma série de fenômenos magnéticos bastante diversos, tais como *magnetismo localizado*, *magnetismo itinerante*, *antiferromagnetismo*, *helimagnetismo*, *paramagnetismo de Pauli*, etc. Devido a essas propriedades únicas, tais ligas podem ser usadas em aplicações das mais diversas, tais como acoplamentos, atuadores, sensores e outros.

3.4 O EFEITO MAGNÉTICO DE MEMÓRIA DE FORMA

Este nome é devido ao fato de que a forma da amostra que foi deformada pela tensão induzida em sua fase martensítica pode ser restaurada tanto pela aplicação

de um aquecimento, uma tensão ou um campo magnético. Em ligas convencionais de memória de forma, que são paramagnéticas, a transformação martensítica responsável pelo efeito de memória de forma é induzida por variações de temperatura, de tensão ou de ambas. A mesma transformação nas *ligas ferromagnéticas de memória de forma* (LFMF) pode ser ativada não só por variações de temperatura e tensão, mas também por variações no campo magnético aplicado. Muitas LFMF's foram desenvolvidas a partir de sistemas de ligas Heusler, tais como Ni_2MnGa , Ni_2MnAl , Co-Ni-Ga (Al), Ni-Fe-Ga [45].

Tanto a fase mãe quanto as fases martensíticas são ferromagnéticas, o que indica a possibilidade de que o efeito de memória de forma (EMF) possa ser afetado por um campo magnético externo, resultando num *efeito magnético de memória de forma* (EMMF). Ullakko e seus colaboradores foram os primeiros a relatar tal fenômeno [46]. A deformação observada durante a transição martensítica é proveniente do rearranjo dos átomos durante a macla e é similar à obtida no processo contrário. Em um caso geral, após a transformação de fase termicamente induzida, as martensitas formam um tipo de padrão de auto-acomodação, de forma a minimizar as tensões da transformação.

O valor do efeito magnético de memória de forma é limitado pelo parâmetro de rede da estrutura martensítica, isto é, $(1 - c/a)$. Onde c e a são os parâmetros básicos de rede da célula unitária $Fmmm$. O máximo EMMF para as martensitas 5M está em torno de 6%, enquanto para as martensitas 7M está em torno de 10%.

3.5 SUPERELASTICIDADE

Para que o efeito de memória de forma ocorra, é necessário que a estrutura mãe seja deformada a uma temperatura acima da temperatura final de formação da martensita (sob resfriamento), M_f , e abaixo da temperatura final de austenitização (sob aquecimento), A_f . Assim, ao ser resfriada até uma temperatura abaixo de M_f , a estrutura mãe sofre a macla e a transformação de Bain. Ao ser aplicada uma tensão, ela sofre a deformação graças ao movimento relativo dos contornos dos planos maclados. Se, no entanto, a amostra é aquecida a uma temperatura acima de A_f , as variantes martensíticas, rearranjadas sob tensão, retornam à orientação original da fase mãe (se a transformação for termoelástica, já que a transformação martensítica termoelástica é cristalograficamente reversível).

Já que a transformação martensítica possui um mecanismo cisalhante, é possível induzi-lo através de uma tensão, mesmo a temperaturas acima de M_s (temperatura de início da formação da estrutura martensítica, sob resfriamento). A chamada *transformação martensítica induzida por tensão*, que pode ocorrer também acima de A_f , se não ocorrer escorregamento dos planos quando for aplicada a tensão, apesar de a martensita ser completamente instável a uma temperatura acima de A_f , na falta de uma tensão. Assim, a transformação reversa deve ocorrer durante o resfriamento, recuperando-se dos efeitos da tensão na transformação termoelástica, se não houver escorregamento envolvido no processo.

Assim, se a amostra for submetida a uma tensão quando a uma temperatura superior a A_f , então a mesma sofrerá o efeito de superelasticidade, que depende de uma tensão crítica, acima da qual ocorre escorregamento entre os planos cristalinos. Tal tensão crítica de escorregamento pode ser ajustada através de tratamentos termomecânicos (Miyazaki et al. [47], 1982, apud Otsuka; Kakeshita [44], 2002, p.96). O que deve ficar claro é que tanto o EMF quanto a superelasticidade podem ocorrer nas ligas Heusler dependendo da temperatura de trabalho [44].

3.6 O CARÁTER SEMIMETÁLICO DAS LIGAS HEUSLER

Materiais ferromagnéticos semimetálicos pertencem a uma nova classe de materiais que tem atraído muita atenção devido à sua possível aplicação na spintrônica (ou magnetoeletrônica). Somando-se o grau de liberdade dos spins aos equipamentos eletrônicos convencionais obtém-se uma série de vantagens, tais como *não volatilidade, aumento da velocidade de processamento de dados e decréscimo no consumo de energia*. Nestes materiais as duas bandas de spin apresentam comportamentos completamente diferentes.

As ligas Heusler possuem um caráter ferromagnético semimetálico, com uma grande assimetria das densidades de estados próximos à energia de Fermi. Enquanto a *banda de spins majoritários* (com spins “*para cima*”) apresenta um comportamento tipicamente metálico, a *banda de spins minoritários* (com spins “*para baixo*”) apresenta um comportamento semicondutor e exibe um *gap* na energia de Fermi. Então, tais semimetais podem ser considerados híbridos entre os metais e os semicondutores [48].

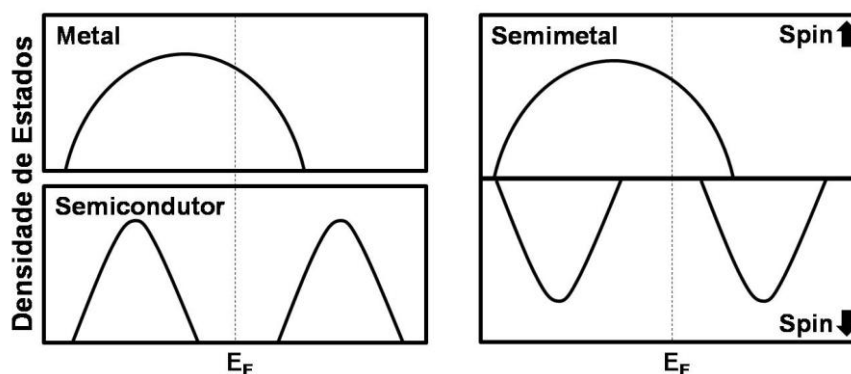


Figura 3.10 - Representação das densidades de estado [48].

A polarização de spins no nível de Fermi é total e, portanto, esses compostos devem apresentar uma corrente de elétrons com spins completamente polarizados e devem ser capazes de uma injeção total de spins e, assim, maximizar a eficiência de dispositivos eletrônicos.

3.7 O EFEITO MAGNETOCALÓRICO

Sabe-se que as ligas Heusler Ni₂MnGa sofrem uma transição estrutural de primeira ordem, a transição martensítica, a uma temperatura T_M , abaixo da temperatura de transição magnética, T_C . As duas temperaturas são fortemente dependentes da concentração dos elementos constituintes. Algumas pesquisas demonstraram que, variando-se tais concentrações, as duas temperaturas podem ser aproximadas uma da outra até que se sobreponham. Tal sobreposição provoca um efeito magnetocalórico gigante [49]. Outros trabalhos demonstram que a sobreposição das temperaturas de transição estrutural e magnética pode ser alcançada através da dopagem da liga com outros elementos [50], provocando uma pressão química na sua estrutura.

Segundo Hu e seus colaboradores [33 p. 3461], a origem da grande variação de entropia magnética nas ligas Ni₂MnGa pode ser atribuída ao considerável salto na magnetização, provocado pela transição martensítica. Como a martensita é uma estrutura de simetria mais baixa, ela aumenta a anisotropia magnetocristalina. Devido à interação magnetoelástica, a energia elástica armazenada pela martensita provoca a anisotropia magnética, que domina o processo de magnetização. Como resultado, a magnetização da fase martensítica é mais difícil de saturar que a da fase austenítica.

Normalmente, uma transição de fase de primeira ordem concentra a variação de entropia em um intervalo de temperatura mais estreito do que uma transição de fase de segunda ordem e, conseqüentemente, a uma variação de entropia magnética maior. Por essa razão, os gráficos de variação da entropia apresentarão um pico estreito relacionado à transição martensítica.

Capítulo 4

4. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Foi produzida uma série de amostras policristalinas, de estequiometria dada por $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$, onde $x = 0, 0,025, 0,075, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40$ e $0,50$. Tais amostras estão descritas na tabela abaixo, sendo que, devido às perdas durante a produção, os valores dos índices estequiométricos são de caráter apenas nominal.

Tabela 4.1 - Compostos produzidos para execução do trabalho.

x	Composto Produzido	x	Composto Produzido
0	$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{19}\text{Ga}_{27}$	0,20	$\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}]_{19}\text{Ga}_{27}$
0,025	$\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{0,975}\text{Fe}_{0,025}]_{19}\text{Ga}_{27}$	0,30	$\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}]_{19}\text{Ga}_{27}$
0,075	$\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{0,925}\text{Fe}_{0,075}]_{19}\text{Ga}_{27}$	0,40	$\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}]_{19}\text{Ga}_{27}$
0,10	$\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}]_{19}\text{Ga}_{27}$	0,50	$\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}]_{19}\text{Ga}_{27}$

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para obtenção dos resultados desejados, cada liga metálica foi preparada com elementos de alta pureza:

- Ni – com pureza 4N, fornecido em esferas com $m \approx 0,660$ g;
- Mn – com pureza 4N, fornecido em flocos;
- Fe – com pureza 4N, fornecido em hastes de 6,35 mm de diâmetro;
- Ga – com de pureza 6N, fornecido em lingotes de 10 g.

Para a formação da liga, estes elementos foram cortados de acordo com as proporções necessárias para cada concentração. Cada amostra teve sua estequiometria calculada para formar um pequeno botão de 1,00 g, levando-se em

conta que cada elemento pode perder parte da massa durante o processo de fusão e que o Mn foi identificado como o que sofre maiores perdas, chegando a até 5%. Por isso, fez-se uma correção da massa para evitar os efeitos dessas perdas.

A partir disso, cada liga foi fundida em um forno a arco elétrico (ver Figura 4.1), sob atmosfera controlada de argônio. A escolha pelo procedimento de fusão dos constituintes da liga deve-se ao fato de ser mais eficiente na formação da mesma. Cada amostra foi refundida mais duas vezes para evitar o surgimento de defeitos durante o processo de fusão. Ao final do processo, verificou-se uma perda média de 3% de massa, por amostra.

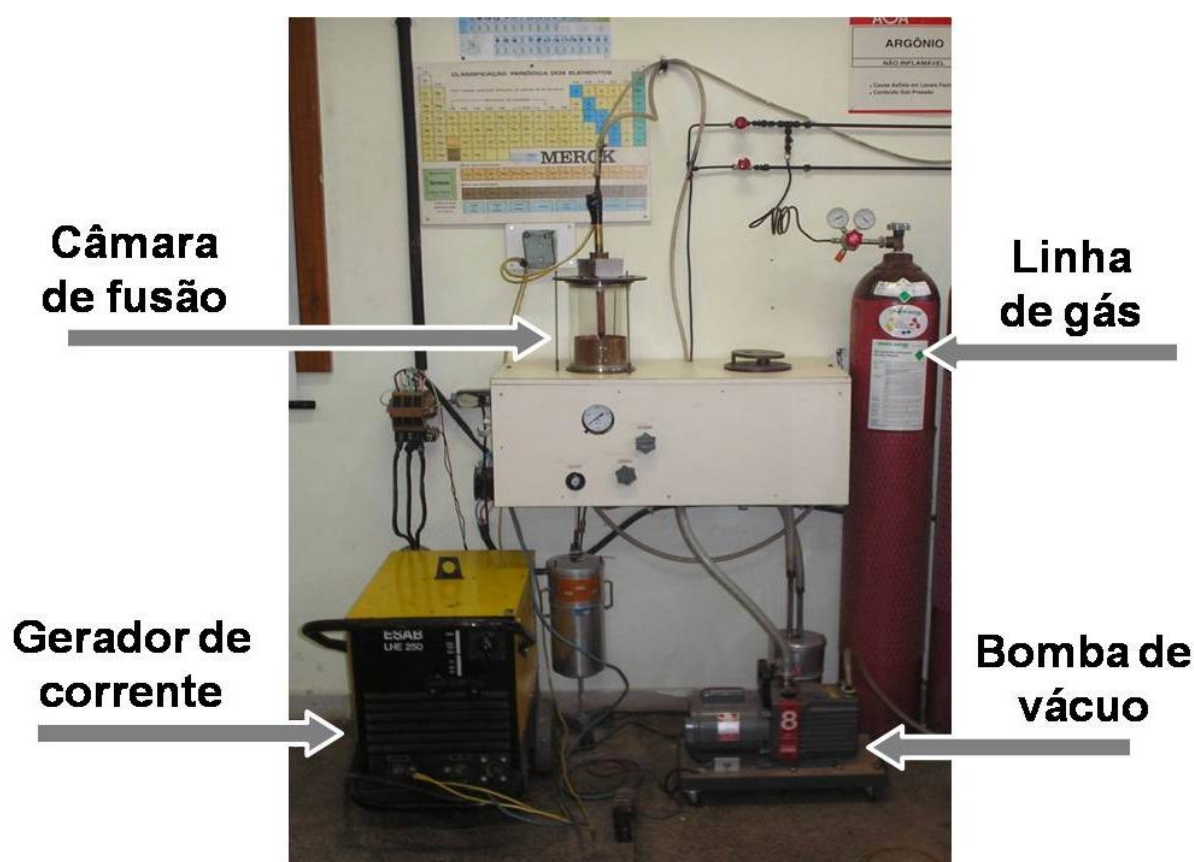


Figura 4.1 - Descrição do sistema de fusão a arco elétrico [51].

Após a fusão, as amostras foram envolvidas em folha de tântalo e seladas em um tubo de quartzo evacuado, sendo então submetidas a um tratamento térmico, para que pudessem se homogeneizar. Assim, as amostras permaneceram por três dias em um forno resistivo, a uma temperatura de 900°C, sendo posteriormente submetidas a um resfriamento rápido, em água gelada. Ao final, as amostras apresentaram uma aparência interna fibrosa, com estruturas aciculares orientadas na direção do gradiente de temperatura do forno de fusão a arco.

4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Após o tratamento térmico, foi realizada a análise das estruturas cristalinas pelo método difração de raios-X de pó. Por isso, para ser analisada, cada amostra sofreu uma maceração em gral de ágata, até se tornar um pó de granulação bem fina.

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, entre os ângulos de 20° e 100°, utilizando radiação de Cu-K α , com comprimento de onda médio em torno de 1,5418Å. Os resultados obtidos foram analisados através do programa *PowderCell for Windows versão 2.4*.

4.3 MAGNETOMETRIA

Para analisar as propriedades magnéticas e quantificar o efeito magnetocalórico, foram realizadas medidas de **magnetização em função da temperatura** e **magnetização em função do campo magnético**. Tais medidas foram realizadas através de um PPMS® Quantum Design Modelo 6000, com o módulo P500 AC/DC Magnetometry System (ACMS) (ver Figura 4.2).



Figura 4.2 – PPMS® Quantum Design preparado com o sistema ACMS.

O PPMS® é dotado de uma bobina supercondutora, cujo campo máximo é de 7T, sendo capaz de fazer medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético, medidas de suscetibilidade e de calor específico, dentro de um intervalo de temperatura de 2K até 310K. Cada técnica de medida possui um módulo específico que é facilmente substituído, enquanto um software exclusivo, o PPMS® MultiVu, garante que diversas técnicas que utilizem o mesmo módulo possam ser realizadas em seqüência, sem a presença do operador, podendo até ser visualizadas e operadas a distância.

O ACMS utiliza uma técnica de medida DC chamada *Magnetometria de Extração*. Movendo-se uma amostra magnetizada através das bobinas de detecção induz-se uma tensão nas mesmas. A amplitude deste sinal é proporcional ao momento magnético da amostra e à velocidade da amostra durante a extração. O servo-motor DC instalado no ACMS pode extrair a amostra a uma velocidade de aproximadamente 100 cm/s, aumentando assim, significativamente, a intensidade do sinal com relação a sistemas de extração convencional. A velocidade de extração maior também reduz quaisquer erros dos efeitos de não-equilíbrio dependentes do tempo.

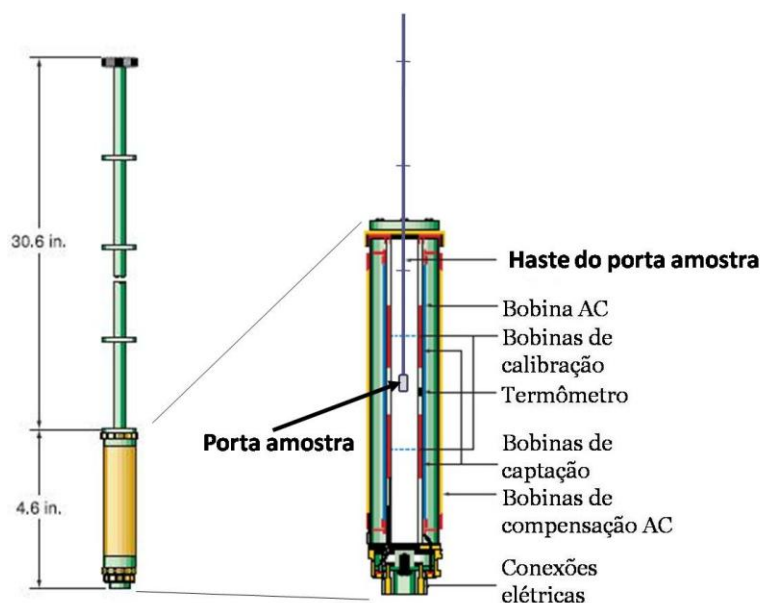


Figura 4.3 - Representação do posicionamento da amostra no interior do ACMS, no momento das medidas.

As medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas a um campo de 0,05T, num intervalo de temperatura de 200K a 310K, que é a temperatura máxima, atingida pelo sistema. Para efetuar as medidas acima da

temperatura de 310K e até 400K, foi utilizada uma balança magnética CAHN 2050. As medidas de MxT são efetuadas em dois estágios:

- 1) **ZFC** (do inglês **Zero Field Cooling**) – a amostra é colocada no PPMS® à temperatura ambiente e resfriada sem a aplicação de campo até a temperatura de 200K. Então, o campo magnético de 0,05T é aplicado e os valores de magnetização são tomados à medida que a temperatura aumenta, aproximadamente a cada 3K, até atingir a temperatura de 310K.
- 2) **FCC** (do inglês **Field Cooling-Cooling**) – após atingir a temperatura de 310K a amostra é novamente resfriada, com um campo de 0,05T aplicado, sendo novamente tomados os valores de magnetização, à medida que a temperatura diminui, a cada 3K, até atingir a temperatura de 200K.

As isotermas para a magnetização em função do campo magnético foram obtidas para campos entre 0T e 5T, variando-se a temperatura entre 200K e 310K. Para isso, fixa-se uma temperatura e, então, o valor da magnetização é tomado à medida que o campo magnético aumenta de 0T a 5T, quando então outra temperatura é fixada, até alcançar 310K.

Capítulo 5

5. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados inicialmente os resultados das medidas para as ligas $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$ para $x = 0, 0,025, 0,075, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40$ e $0,50$, segundo as condições especificadas anteriormente. Buscou-se apresentá-las dessa forma, para que se pudesse verificar qualquer detalhe que porventura passasse despercebido em figuras comparativas da Seção 5.7

Após a apresentação dos resultados, faz-se uma discussão dos mesmos, ressaltando as principais observações a serem feitas para cada medida para se estabelecer assim, as propriedades magnetocalóricas de cada amostra.

5.1 MEDIDAS PARA A AMOSTRA COM $X = 0$

5.1.1 Difractometria de Raios-X

Inicialmente apresenta-se o difratograma de raios-X da amostra $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{19}\text{Ga}_{27}$ na Figura 5.1, visando representar o aspecto geral da estrutura cristalina das amostras desenvolvidas neste trabalho.

No entanto, a discussão sobre a formação de fases na amostra produzida com $x = 0$ será apresentada na próxima seção, juntamente com o difratograma de outras concentrações.

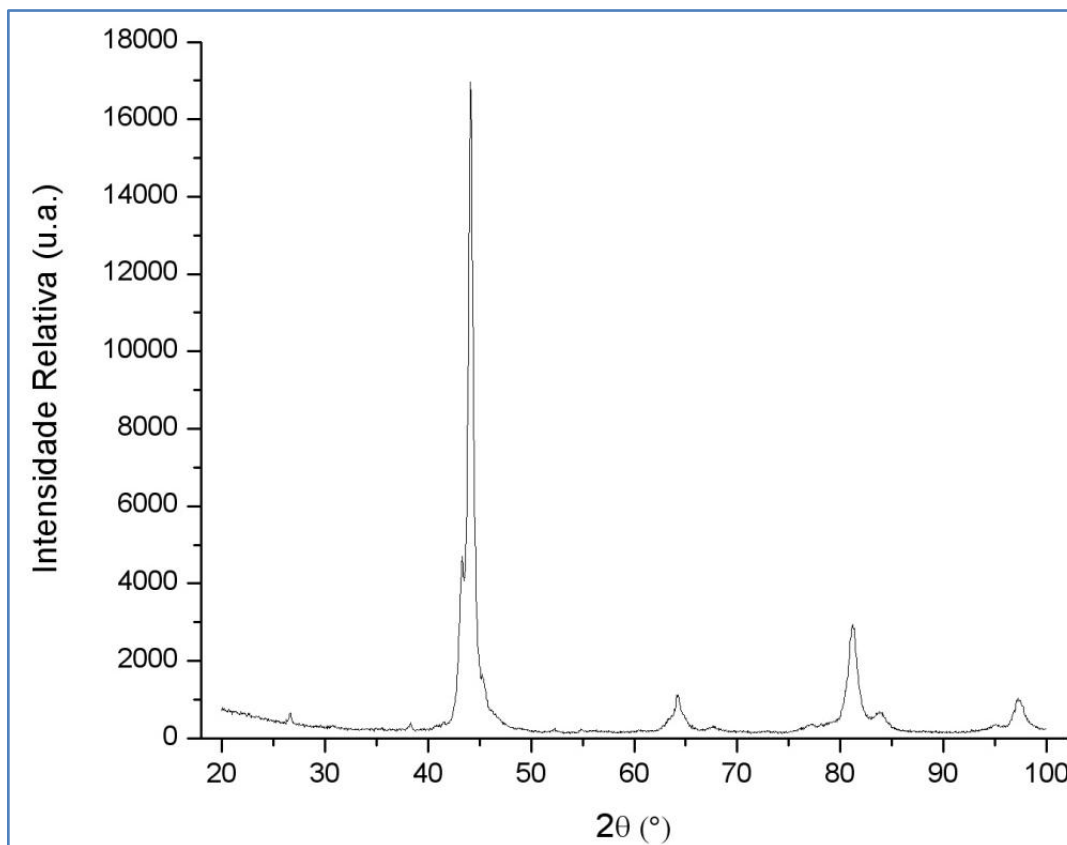


Figura 5.1 - Difratoograma de raios-X da amostra $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{19}\text{Ga}_{27}$.

5.1.2 Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$, com $x = 0$, para um campo aplicado de 0,05T, estão apresentadas na Figura 5.2. As curvas de magnetização realizadas na condição ZFC e FCC (ver Seção 4.3) apresentam comportamentos similares, porém não coincidentes e histeréticos. Observa-se uma queda abrupta, à temperatura de Curie, T_C , pouco acima da temperatura ambiente, característica de uma transição magnética, do estado ferromagnético para o estado paramagnético (transição FM – PM). Subindo em temperatura, a curva ZFC aumenta ligeiramente até a temperatura onde inicia a transição para a fase austenítica A_i , onde a magnetização deixa o comportamento linear e começa a aumentar até o final desta fase, na temperatura austenítica final, A_f , mantendo-se constante até a temperatura onde inicia o processo de transição FM – PM, na qual a magnetização diminui. Por outro lado, para a curva FCC, a magnetização aumenta ligeiramente durante o resfriamento, a partir da transição magnética, e começa a diminuir na temperatura onde inicia a transição martensítica, M_i , até a temperatura final desta fase, M_f , mantendo a mesma linearidade anterior à transição.

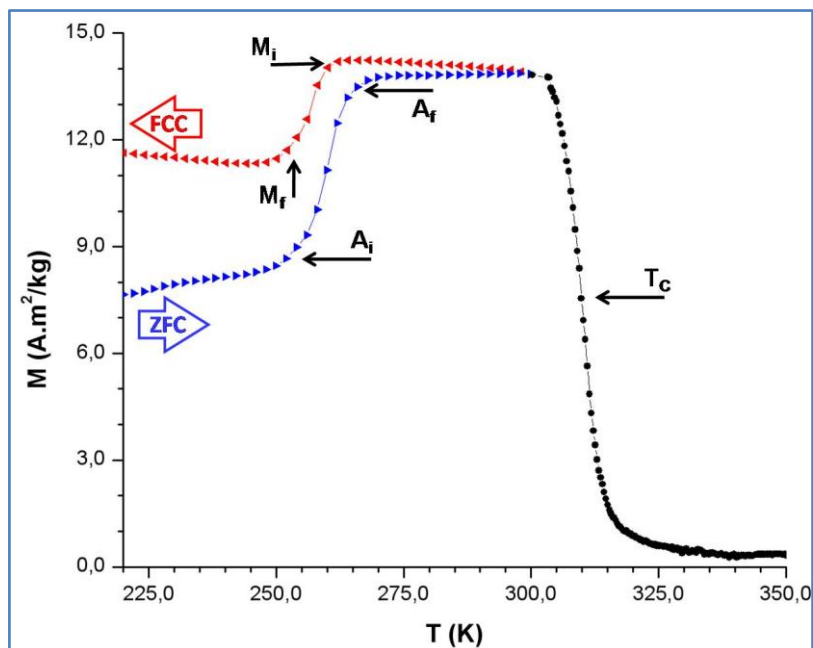


Figura 5.2 - Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0$ (campo magnético aplicado de $0,05\text{T}$).

As curvas de magnetização em função do campo aplicado (até 5T) para a amostra com $x = 0\%$ estão apresentadas na Figura 5.3. São curvas isotérmicas que possuem um comportamento típico de um material ferromagnético com campo de saturação entre $1\text{-}2\text{T}$. Apresentando uma variação maior entre duas isotermas a temperaturas próximas da temperatura de transformação martensítica/austenítica. Para campos magnéticos abaixo de $0,5\text{T}$, a temperaturas próximas da temperatura de transição martensítica, a magnetização apresenta algumas anomalias que serão discutidas posteriormente.

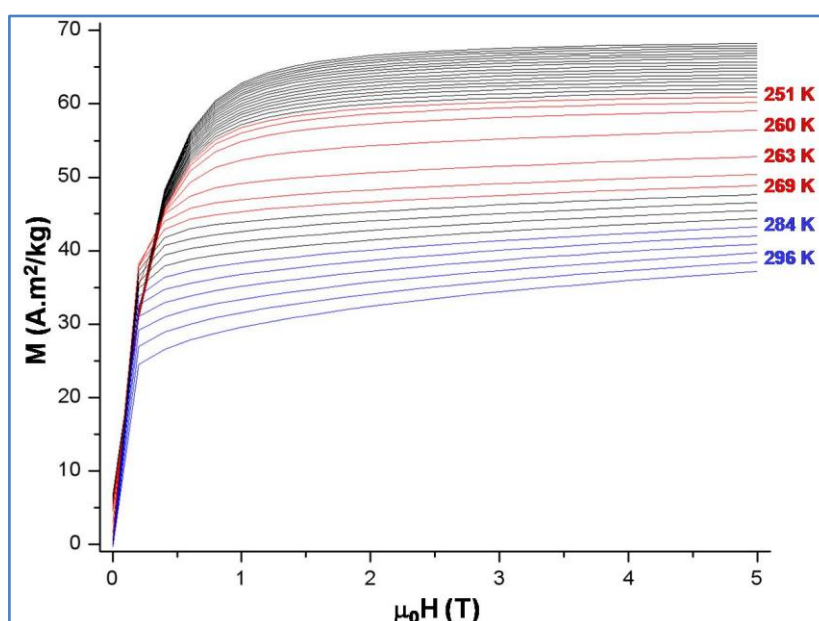


Figura 5.3 - Medida de magnetização em função do campo magnético para a amostra com $x = 0$.

5.2 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DA AMOSTRA COM $x = 0,025$

As medidas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético externo (até 5T) da amostra $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$, com $x = 0,025$, estão apresentadas na Figura 5.4 e na Figura 5.5. A curva de $M(T)$ desta liga apresenta um comportamento similar ao da amostra com $x = 0$. Observando-se a existência da transição FM – PM a uma temperatura T_C , pouco acima da temperatura ambiente e também o caráter histerético das curvas ZFC e FCC. Nesta liga a magnetização realizada na condição FCC possui uma redução proporcionalmente menor que a liga anterior, na região de transição em torno de M_i .

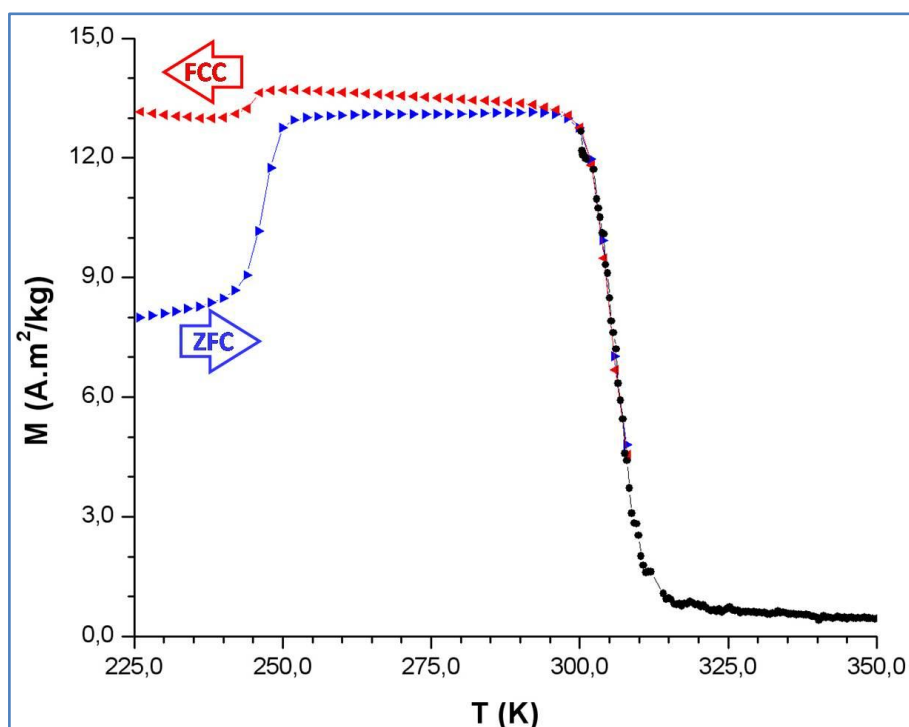


Figura 5.4 - Medida da magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0,025$ (campo magnético aplicado de 0,05T).

As curvas de magnetização em função do campo aplicado apresentam comportamento muito similar ao da amostra com $x = 0$.

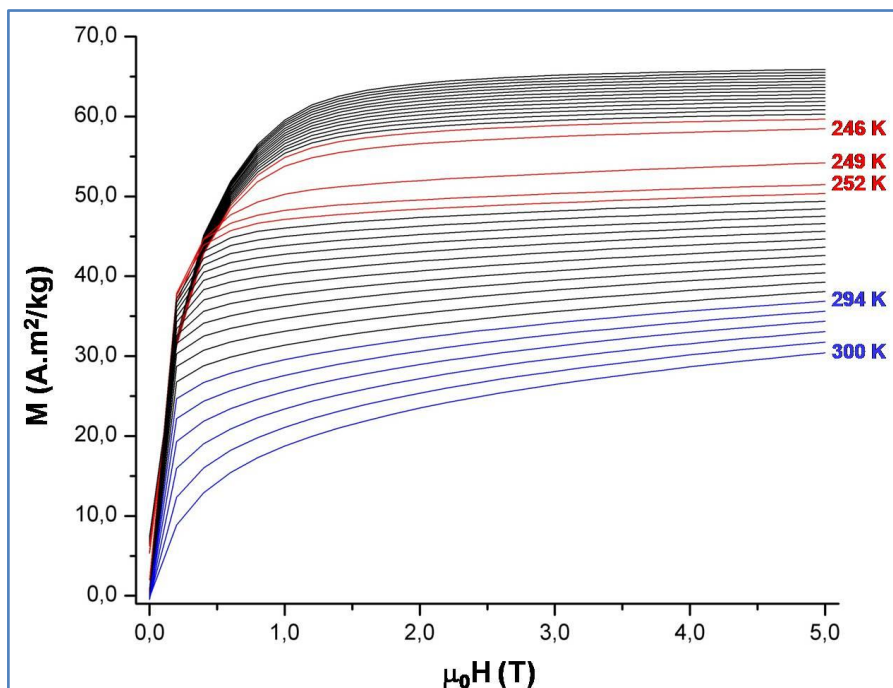


Figura 5.5 - Medida da magnetização em função do campo magnético da amostra $x = 0,025$.

5.3 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DA AMOSTRA COM $x = 0,075$

As medidas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético externo (até 5T) da amostra $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$, com $x = 0,075$, estão apresentadas na Figura 5.6 e na Figura 5.7. As características principais das curvas de magnetização em função da temperatura das amostras com $0 \leq x \leq 0,075$ também estão presentes nesta curva. Entretanto, podemos observar que a faixa de temperatura em que a transição FM – PM desta liga ocorre é um pouco mais alargada que as anteriores. Por outro lado, as curvas de magnetização em função do campo aplicado (até 5 T) apresentam comportamento bastante similar ao das amostras anteriores.

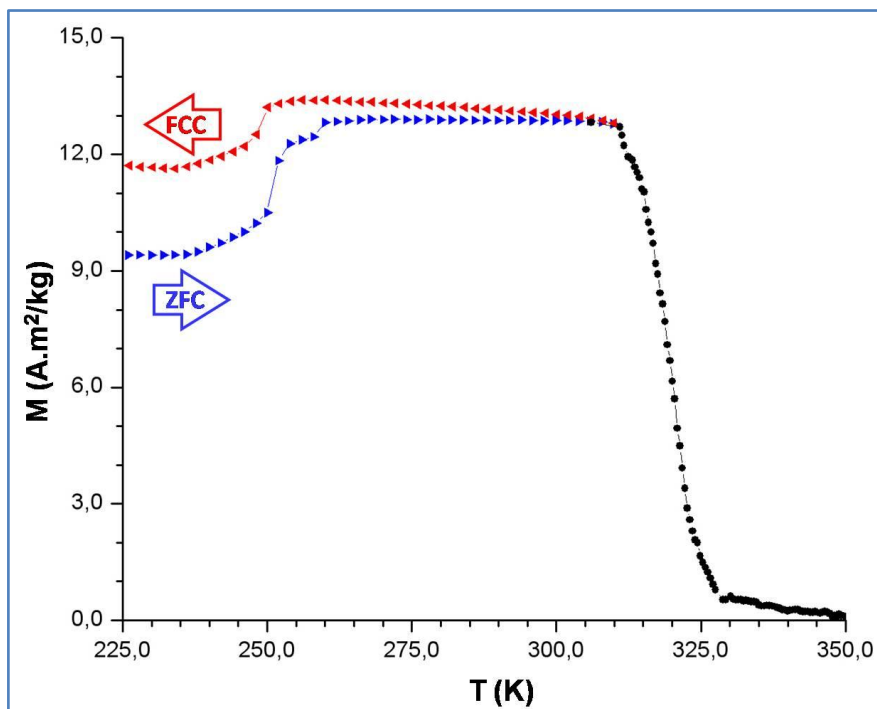


Figura 5.6 - Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0,075$ (campo magnético aplicado de 0,05T).

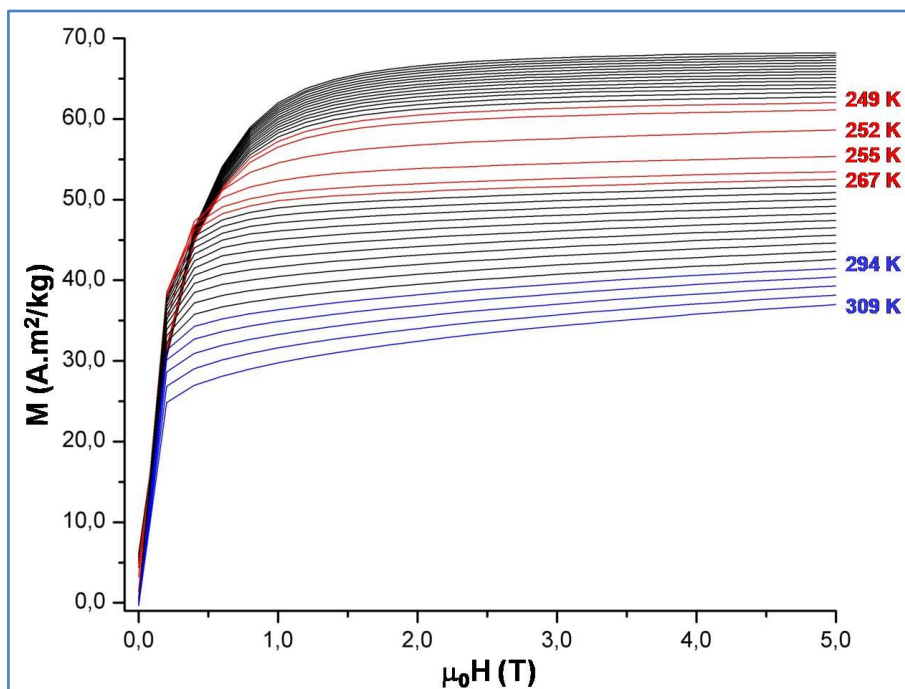


Figura 5.7 - Medida de magnetização em função do campo magnético da amostra com $x = 0,075$.

5.4 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DA AMOSTRA COM $x = 0,1$

As medidas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético externo (até 5T) da amostra $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$, com $x = 0,1$, estão apresentadas na Figura 5.8 e na Figura 5.9. Observa-se que as principais características da curva de magnetização versus temperatura desta liga são similares às da amostra anterior. No entanto, o comportamento da curva em temperaturas em torno da temperatura de transição magnética distingue-se do comportamento das ligas anteriores, pois, ao invés da transição magnética ocorrer de maneira abrupta observa-se uma inflexão suave da curva. Por outro lado, sua magnetização apresenta um comportamento comum às demais amostras quando avaliada com relação ao campo aplicado (até 5 T).

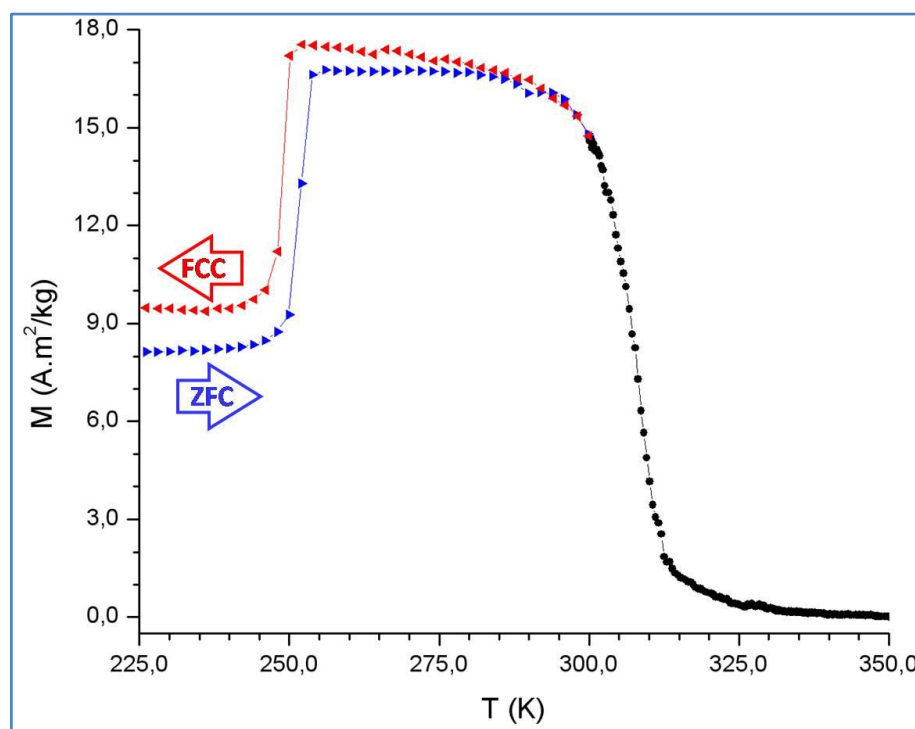


Figura 5.8 - Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0,1$ (campo magnético aplicado de 0,05T).

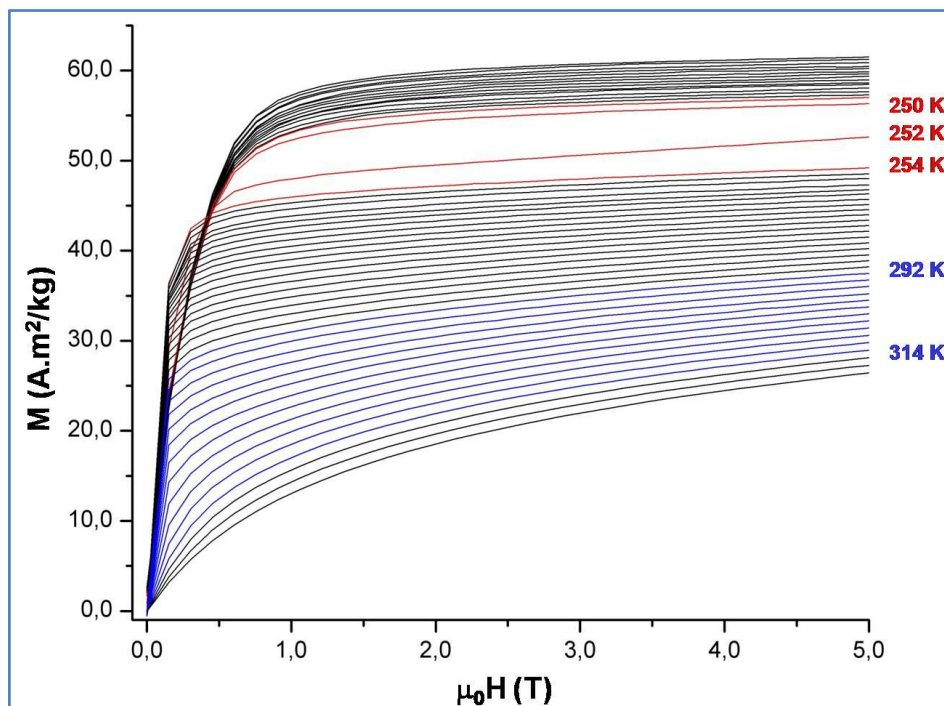


Figura 5.9 - Medida de magnetização em função do campo para a amostra com $x = 0,1$.

5.5 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DA AMOSTRA COM $x = 0,2$

As medidas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético externo (até 5T) da amostra $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$, com $x = 0,2$, estão apresentadas na Figura 5.10 e na Figura 5.11. A curva da magnetização em função da temperatura desta liga se assemelha mais com as curvas $x \leq 0,075$. A principal diferença que se pode observar é o comportamento da curva abaixo da transição FM – PM, abaixo de T_C . Tanto a curva ZFC quanto a FC diminui com a temperatura entre T_C e T_M , que é um comportamento oposto das anteriores. Por outro lado, as curvas de magnetização em função do campo aplicado (até 5 T) da amostra com $x = 0,2$ apresentam um comportamento bastante similar ao das ligas apresentadas anteriormente.

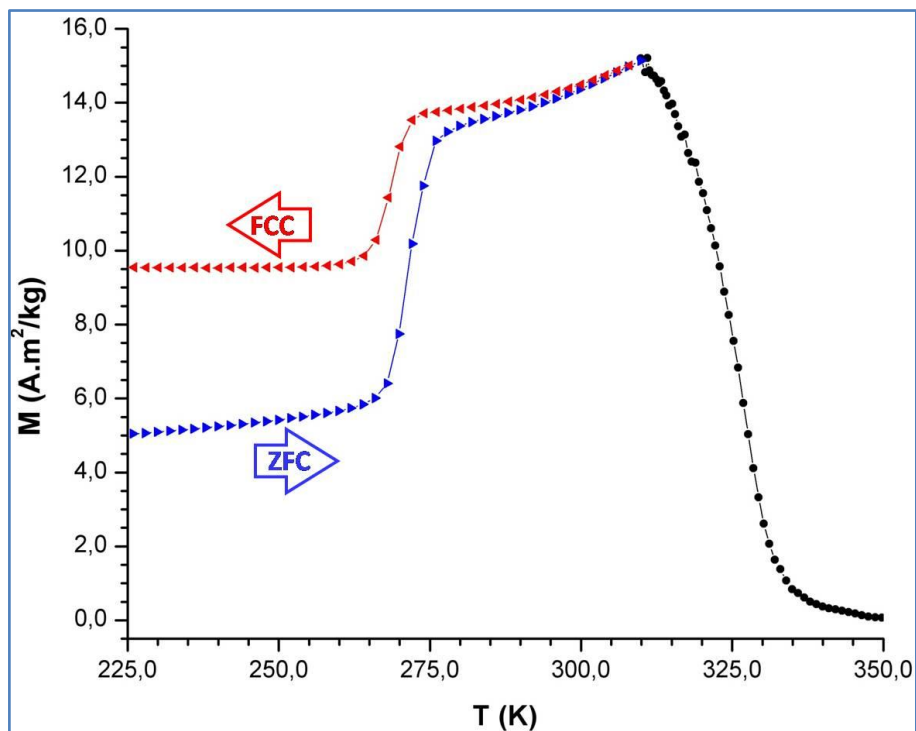


Figura 5.10 - Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0,2$ (campo magnético aplicado de 0,05T).

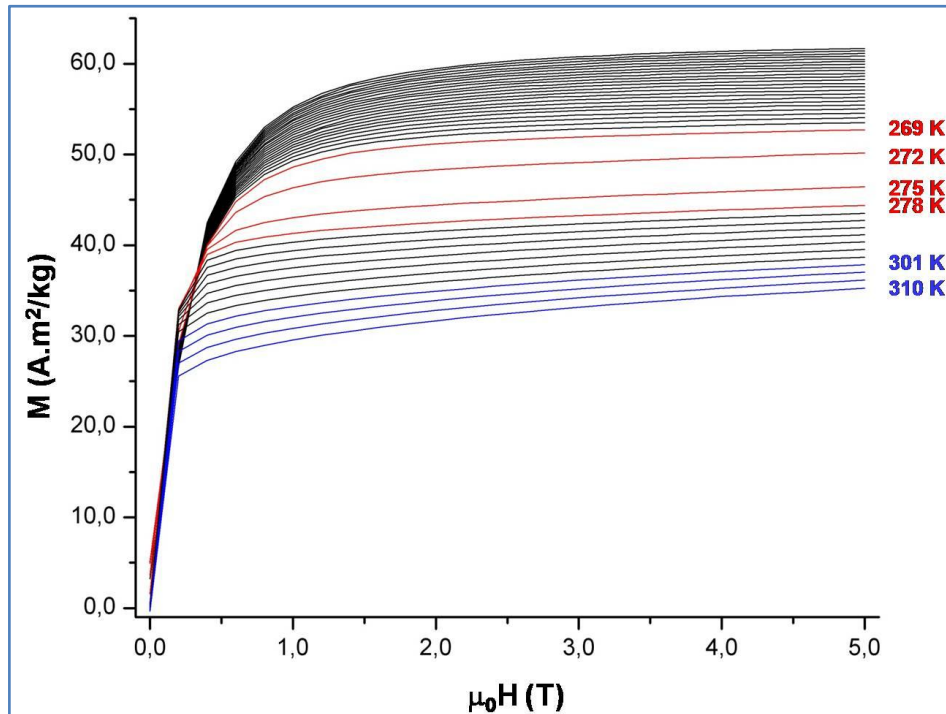


Figura 5.11 - Medida de magnetização em função do campo para a amostra com $x = 0,2$.

5.6 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COM $x = 0,3$, $0,4$ E $0,5$

As medidas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético externo (até 5T) das amostras $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$, com $x = 0,3$, $0,4$ e $0,5$, estão apresentadas a partir da Figura 5.12 até a Figura 5.17. As curvas da magnetização em função da temperatura destas ligas são bastante similares entre si, caracterizadas por apresentarem uma temperatura de transição magnética bastante alargada e, uma menor variação da magnetização na transição estrutural se comparado com as ligas descritas anteriormente. Por outro lado, as isotermas apresentam um comportamento característico de um ferromagneto, e a mudança da variação da magnetização próxima a temperatura de transição martensítica é menos marcante.

- $x = 0,3$

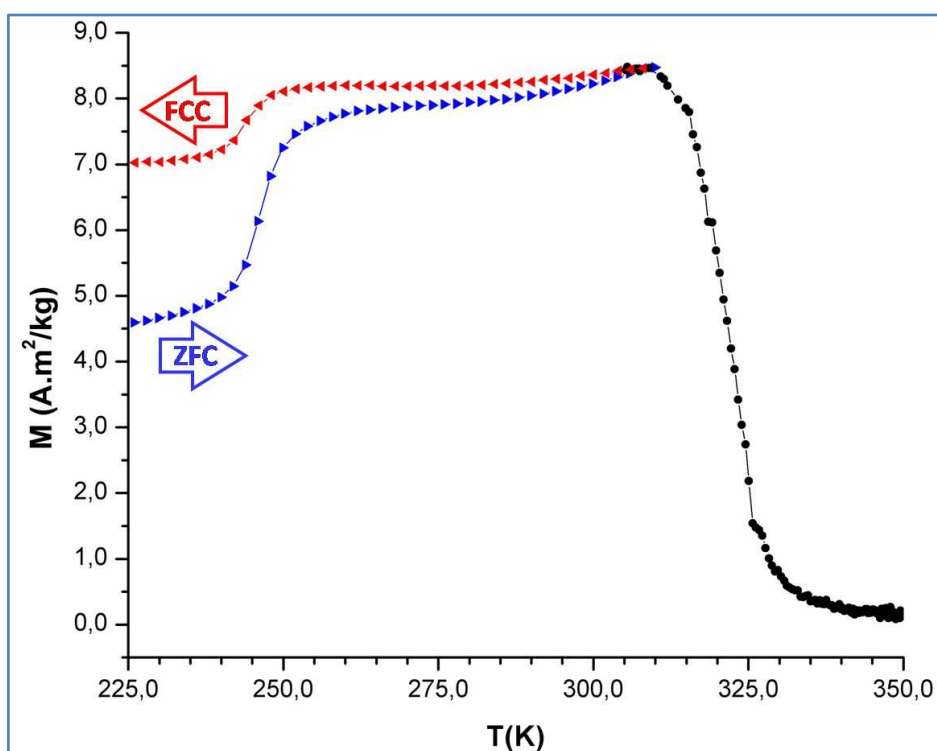


Figura 5.12 – Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0,3$ (campo magnético aplicado de 0,05T).

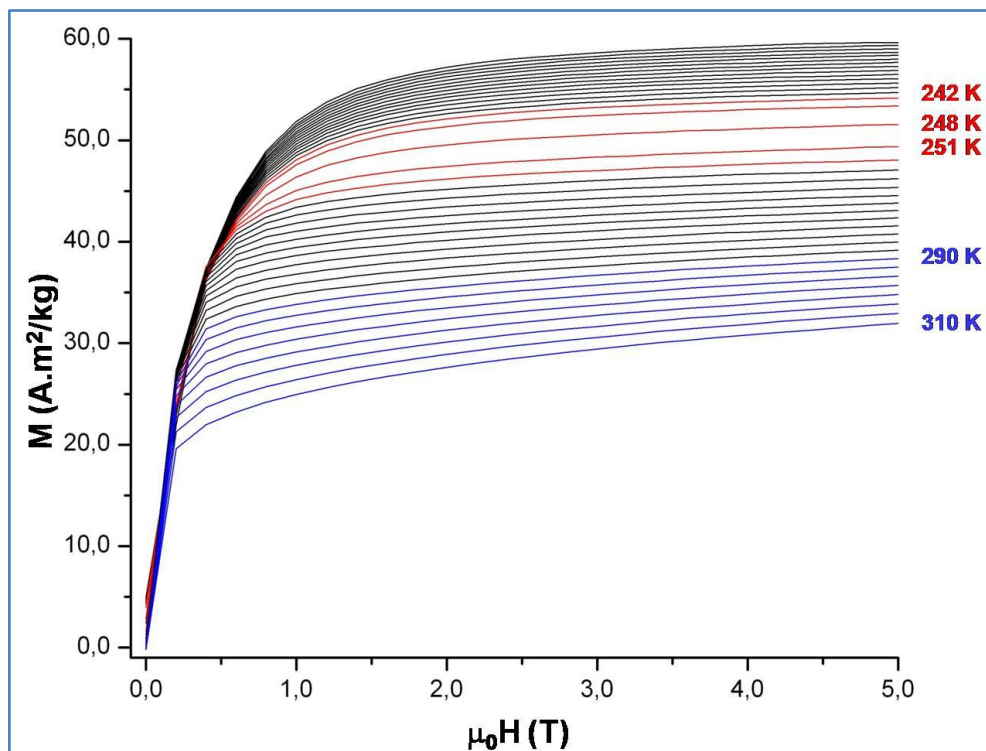


Figura 5.13 - Medida de magnetização em função do campo magnético para a amostra com $x = 0,3$.

- $X = 0,4$

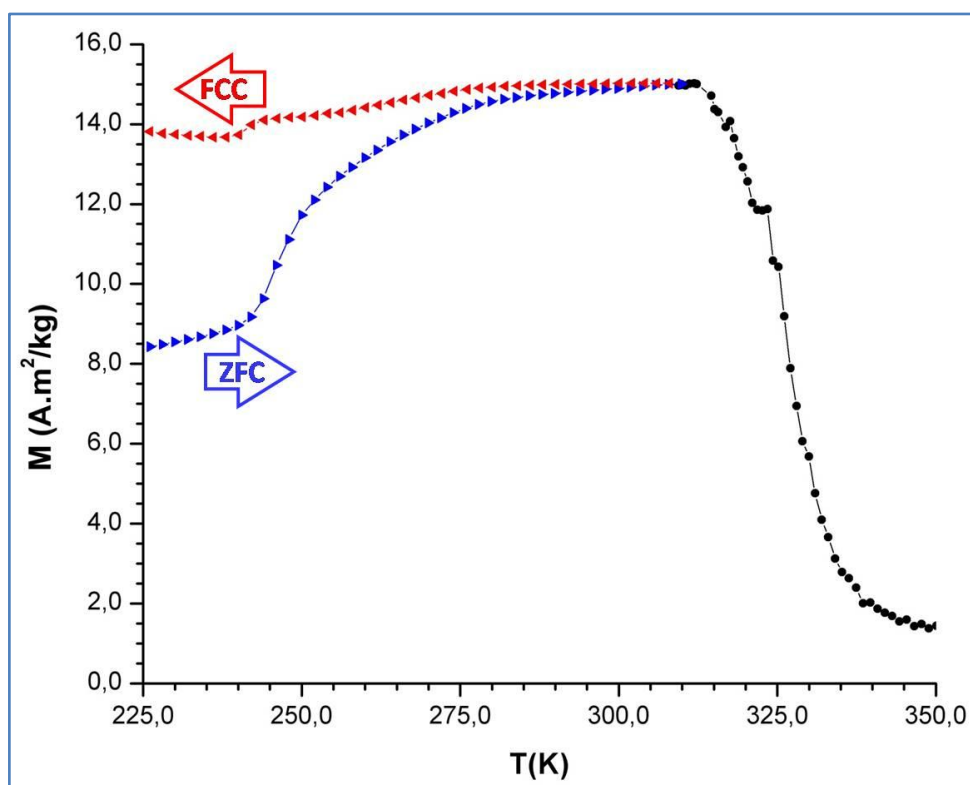


Figura 5.14 - Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0,4$ (campo magnético aplicado de 0,05T)

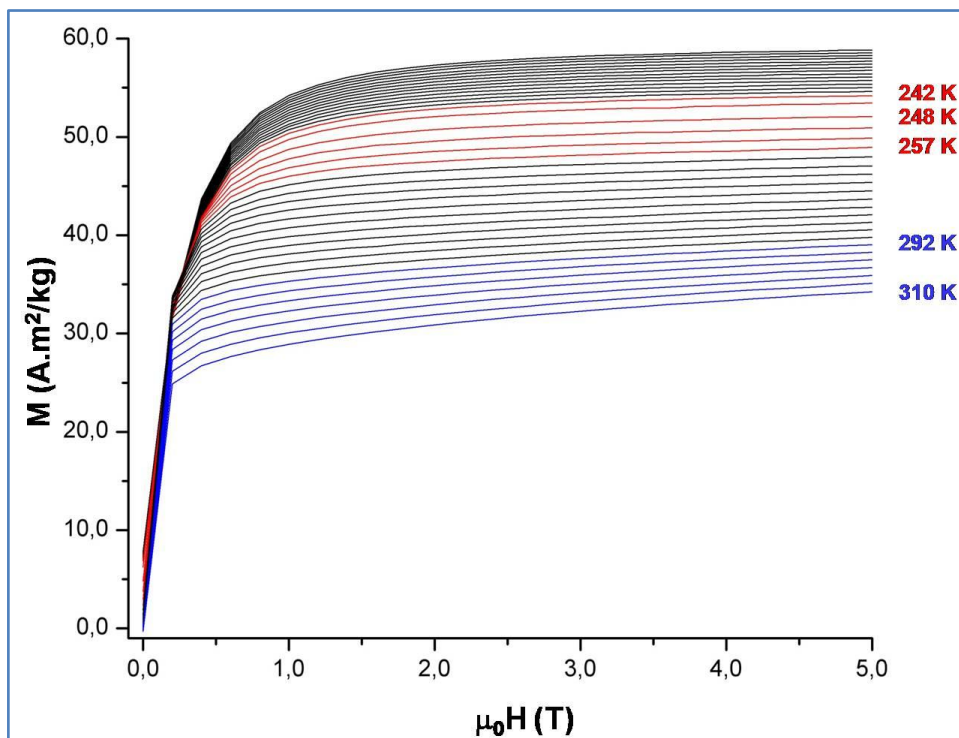


Figura 5.15 - Medida de magnetização em função do campo magnético para a amostra com $x = 0,4$.

- $X = 0,5$

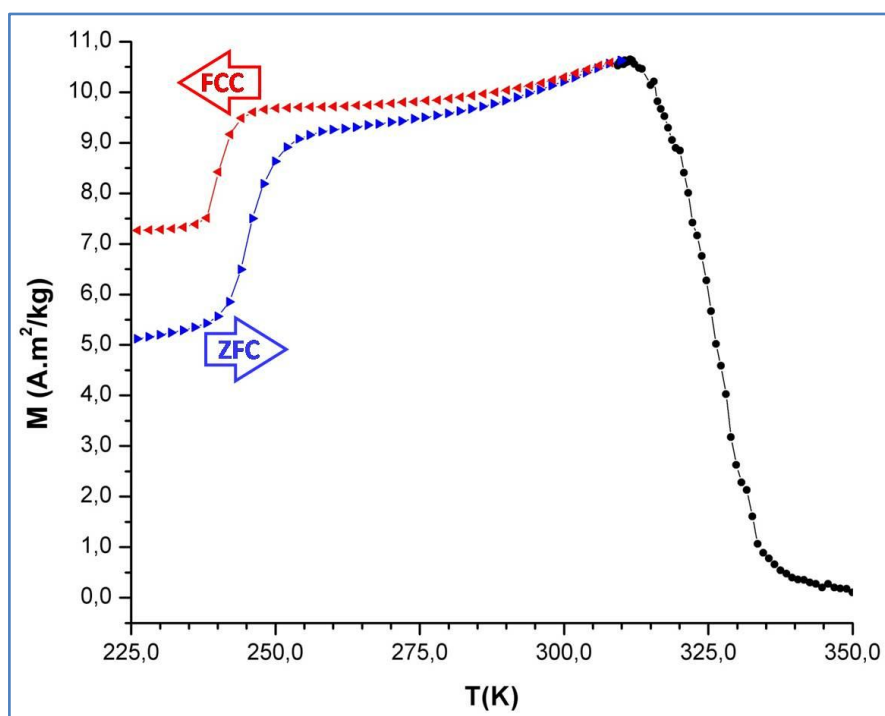


Figura 5.16 - Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra com $x = 0,5$ (campo magnético aplicado de 0,05T).

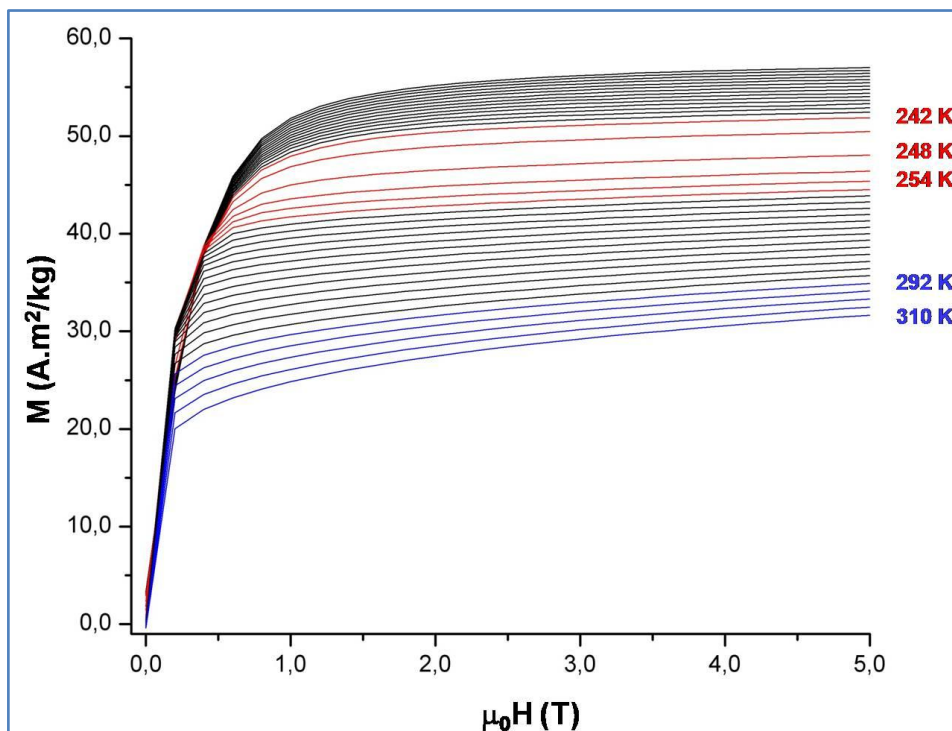


Figura 5.17 - Medida de magnetização em função do campo magnético para a amostra com $x = 0,5$.

5.7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.7.1 Difratomia de raios-X

Os difratogramas de raios-X realizados à temperatura ambiente, estão apresentados na Figura 5.18 juntamente com o espectro simulado da estrutura $L2_1$, obtido através do programa *PowderCell for Windows v2.4*. A estrutura $L2_1$ tem seus picos mais representativos indicados pelos números dos seus planos cristalinos, enquanto as setas indicam os picos da estrutura martensítica.

Sabe-se que as ligas Ni_2MnGa e Ni_2FeGa [6], estequiométricas, possuem uma estrutura cristalina $L2_1$ à temperatura ambiente. E que ambas sofrem uma transição estrutural de primeira ordem, transformando-se numa estrutura tetragonal de face centrada e que é dependente da estequiometria. Sendo que para as ligas formadas a partir da Ni_2MnGa essa transição ocorre a uma temperatura, T_M , entre 200K e 220K e as ligas formadas a partir da Ni_2FeGa essa transição ocorre a uma temperatura entre 250K até 295K.

Os resultados das ligas desenvolvidas nesse trabalho (e apresentados na Figura 5.18) indicam que o difratograma é composto de uma fase dominante $L2_1$, coexistindo com uma fase martensítica em menores proporções, que varia pouco

com a substituição parcial de Mn por Fe. Resultados semelhantes são encontrados na literatura, por exemplo, para a liga $\text{Ni}_{50,5}\text{Mn}_{(25-x)}\text{Fe}_x\text{Ga}_{24,5}$, onde $x = 0, 15, 17$ e 19 . Para $x \leq 15$, a liga apresenta uma fase pura com estrutura L2_1 . Segundo Liu e seus colaboradores, a substituição de Mn por Fe provoca um ligeiro encolhimento da rede, pois o Fe possui um raio atômico menor do que o do Mn, isso pode ser observado através do pequeno deslocamento dos picos a ângulos mais altos. Para maiores concentrações de Fe, alguns traços de uma segunda fase podem ser observados no difratograma de raios-X, a qual tem sido identificada como sendo uma fase- γ , Ni-Fe-Ga [52].

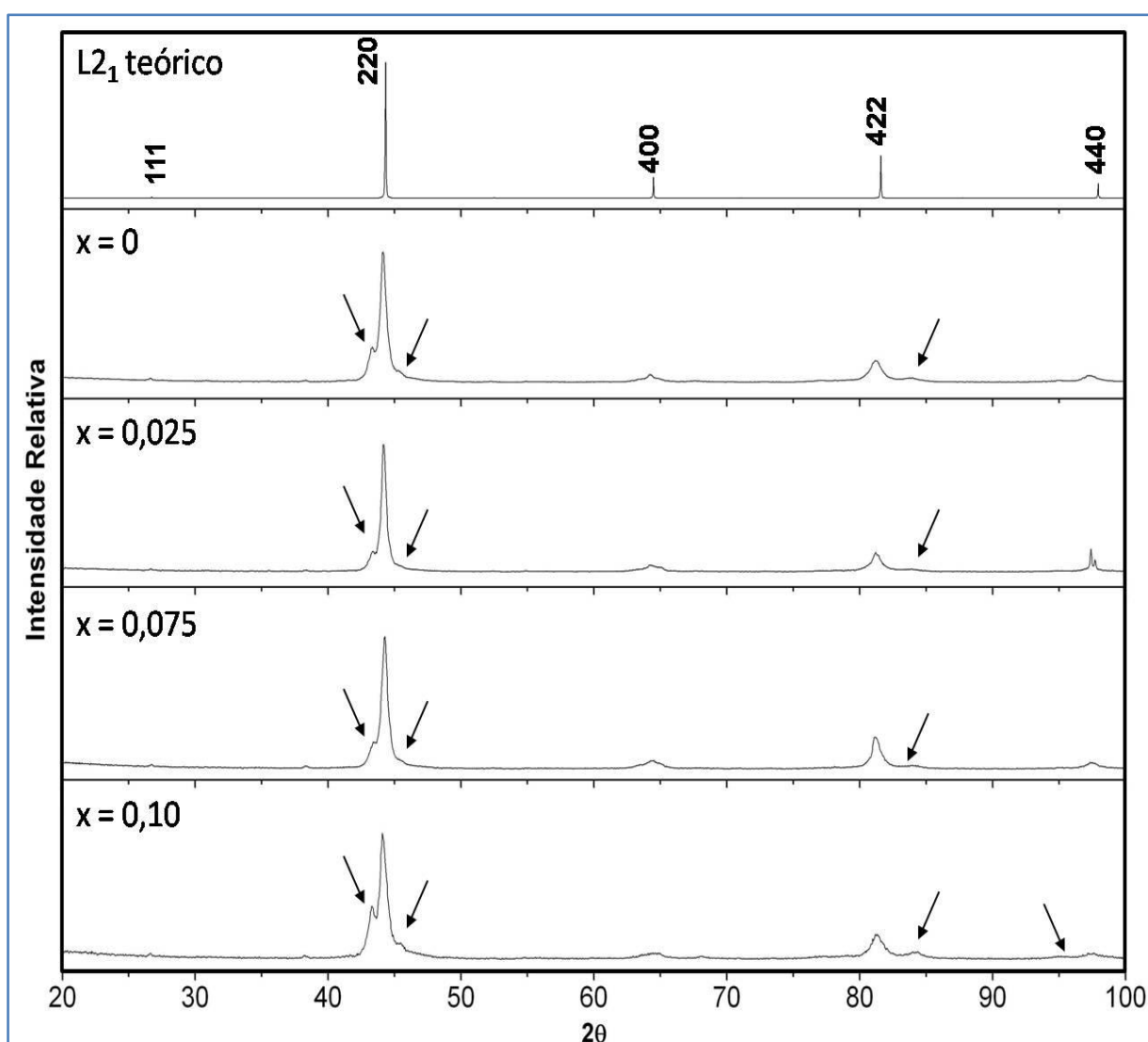


Figura 5.18 - Comparação entre difratogramas de raios-X típicos de algumas amostras e o difratograma de raios-X teórico da L2_1 com alguns dos picos mais representativos da estrutura cúbica.

5.7.2 Medidas de Magnetização em Função da Temperatura

As medidas para as ligas Heusler $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$ – ($x = 0, 0,025, 0,075, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40$ e $0,50$) foram realizadas com um campo magnético aplicado de $0,05\text{T}$ e estão apresentadas na Figura 5.19 e na Figura 5.20. Claramente, as amostras dopadas com Fe até 50% são muito similares à amostra não dopada, ou seja, apresentam uma transformação martensítica a baixas temperaturas e uma transição magnética (FM – PM) a altas temperaturas. Cabe ainda ressaltar que todas as curvas apresentam uma histerese térmica, em torno de T_M , para medidas realizadas em ZFC e em FCC.

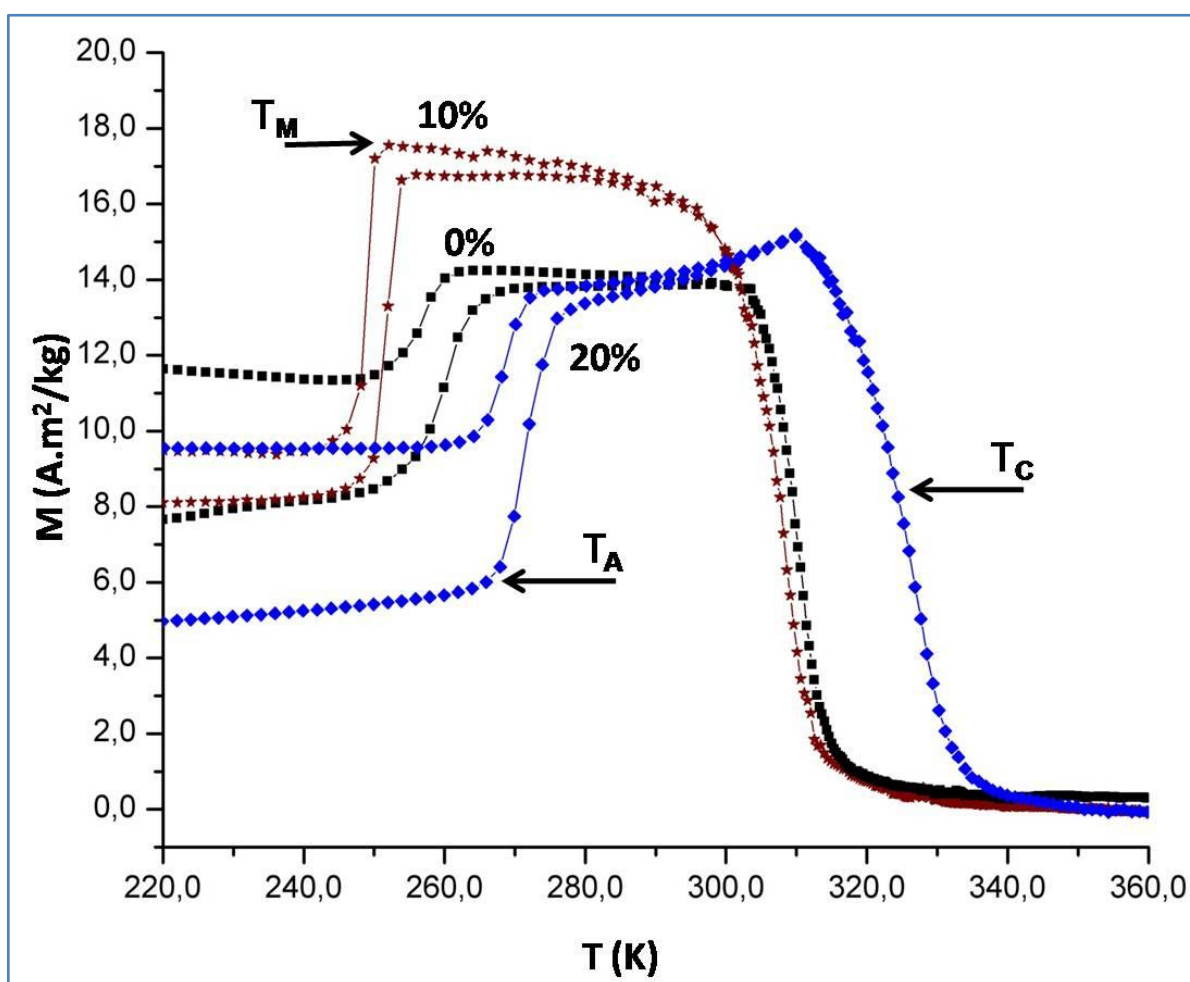


Figura 5.19 - Medidas de magnetização em função da temperatura para $x = 0\%$ até $x = 20\%$.

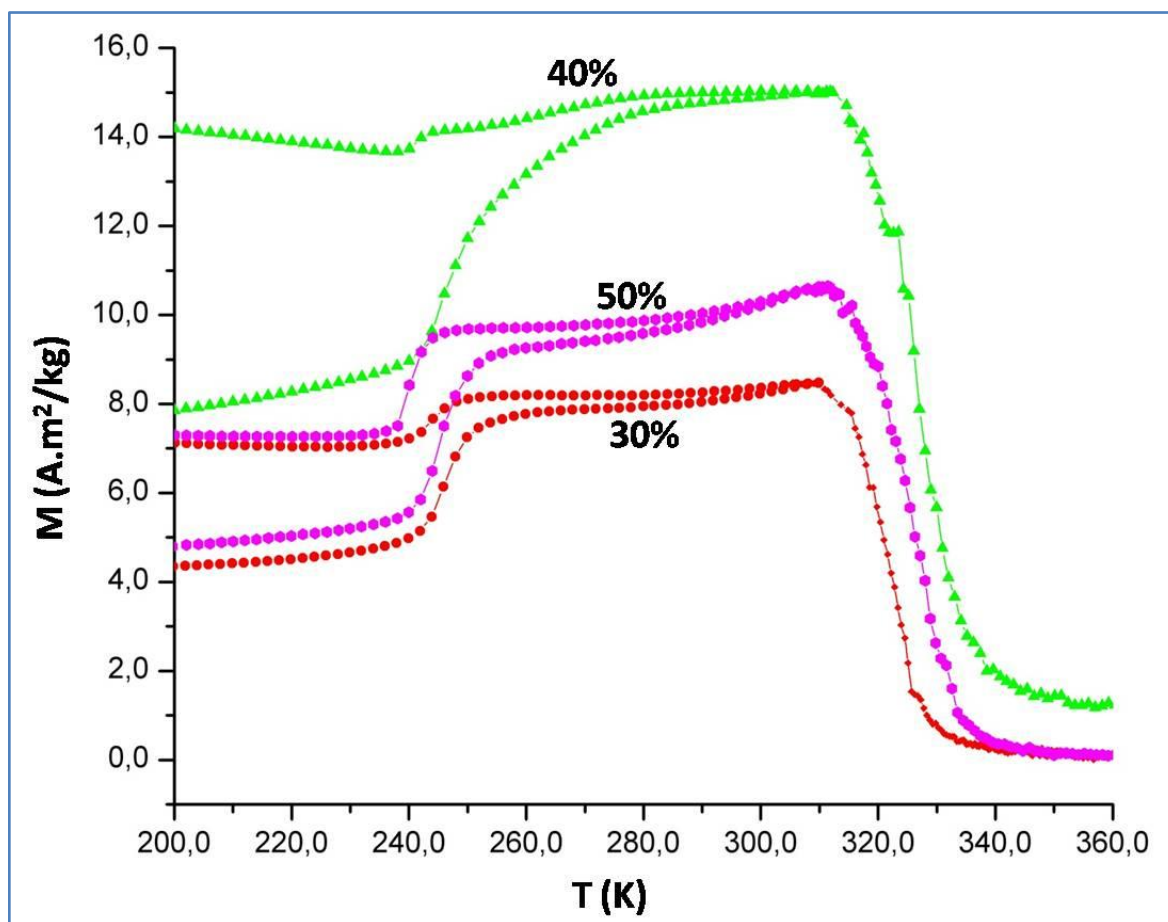


Figura 5.20 - Medidas de magnetização em função da temperatura para concentrações de Fe variando de 30% a 50%.

A temperatura crítica para a transição do estado ferromagnético para o paramagnético, T_C , foi obtida através do ponto de inflexão onde a curva $M(T)$ apresenta uma queda brusca pouco acima da temperatura ambiente. Enquanto que as temperaturas da transformação magneto-estrutural de primeira ordem da fase austenítica para a martensítica (tomada como igual a M_i), T_M , e da martensítica para a austenítica (tomada como igual a A_i), T_A , foram tomadas como sendo o “onset” da curva FCC e o “onset” da curva ZFC, respectivamente. Na Tabela 5.1 e na Figura 5.21, listamos as temperaturas de transformação martensítica T_M e também a temperatura de Curie T_C em função da concentração. Nesta figura, pode-se observar que o aumento da concentração Fe nas amostras provoca uma tendência de redução da temperatura de transformação, indicando que o ferro aumenta a estabilidade da fase cúbica. Embora muito mais acentuada, este mesmo comportamento tem sido observado em ligas de $\text{Ni}_{50,4}\text{Mn}_{(28-x)}\text{Fe}_x\text{Ga}_{2,16}$ por Liu e colaboradores [52].

Tabela 5.1 - Valores de T_A , T_M , T_C , ΔT , ΔS_M (máximo) e M_S com relação à concentração de Fe.

X	T_A (K)	T_M (K)	T_C (K)	ΔT (K)	ΔS_M (J/kg.K)	M_S (A.m ² /kg)
0	250	262	309	49	- 5,1	38
0,025	240	246	305	59	- 5,9	34
0,075	238	248	319	69	- 4,1	39
0,10	246	252	307	57	- 9,3	32
0,20	266	274	324	52	- 5,5	37
0,30	240	248	321	75	- 2,9	34
0,40	240	242	327	83	- 1,9	36
0,50	240	244	325	81	- 3,2	33

Chernenko [53 p. 523] tem investigado sistematicamente a influência dos dopantes na transição martensítica de ligas a base de Ni₂MnGa dentro do mecanismo Hume-Rothery. Ele mostrou que T_M pode ter uma relação proporcional simples com a razão de número de elétrons por átomo (e/a) ou um comportamento bastante complexo dependente da razão e/a. Por outro lado, curiosamente, a temperatura crítica de Curie do nosso sistema praticamente permanece inalterada (< 5% de aumento), indicando que o valor médio da interação de troca do sistema muda pouco com o aumento de Fe. Esta pequena variação reflete-se também na magnetização de saturação à temperatura ambiente, M_S , estimada através do valor da magnetização a 5T (Tabela 5.1).

Medidas de espalhamento de nêutrons em ligas ternárias de Ni₂MnGa confirmam que o ferromagnetismo origina-se principalmente do acoplamento dos momentos magnéticos de átomos de Mn (cerca de 4 μ_B por íon Mn, sendo que o momento do Ni é de aproximadamente 0,37 μ_B). No sistema acima descrito, que foi estudado por Liu e colaboradores e assemelha-se muito ao deste trabalho, a variação de temperatura crítica, T_C , foi de aproximadamente 25% evidenciando o curioso comportamento da temperatura crítica do nosso sistema e indicando que o mecanismo de acoplamento magnético entre os vários átomos que o compõe é bastante complexo.

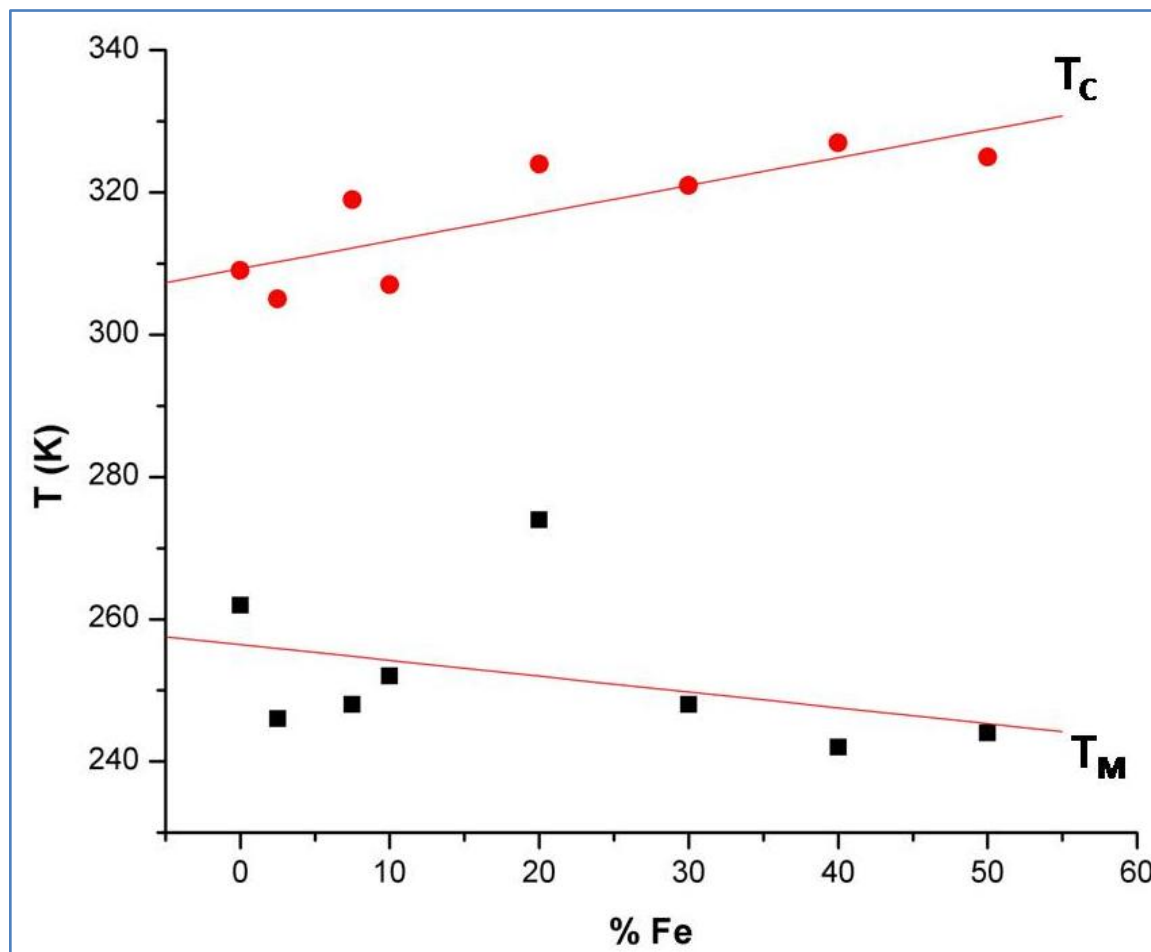


Figura 5.21 - Variação de T_C e T_M com relação à concentração de Fe.

5.7.3 Medidas de Magnetização em Função do Campo Magnético

Na Figura 5.22 apresentam-se as isotermas da magnetização para campos de até 5T, para a amostra com 20% de Fe, como curvas representativas do sistema $Ni_{54}[Mn_{(1-x)}Fe_x]_{19}Ga_{27}$. As isotermas foram obtidas na vizinhança da transição de fase magneto-estrutural (acima e abaixo de T_M) em diferentes intervalos de temperatura ($\Delta T = 2K$ e $3K$) adequados para a estimativa da variação de entropia magnética. Conforme se pode observar, a área entre duas isotermas, que representa a variação da entropia magnética, aumenta de maneira substancial em temperaturas próximas à transição magneto-estrutural, T_M , e também próximo a temperatura de Curie, T_C . Entretanto, devido à limitação instrumental do PPMS® atingir temperaturas inferiores à da transição magnética, focaremos o estudo apenas na região de transição estrutural, onde o efeito é predominante.

Outro fato importante a realçar é a pequena variação da magnetização de saturação em função da concentração de Fe (Tabela 5.1), obtida da magnetização a 5T,

reflexo do mecanismo de interação entre os momentos nestas ligas, conforme descrito anteriormente.

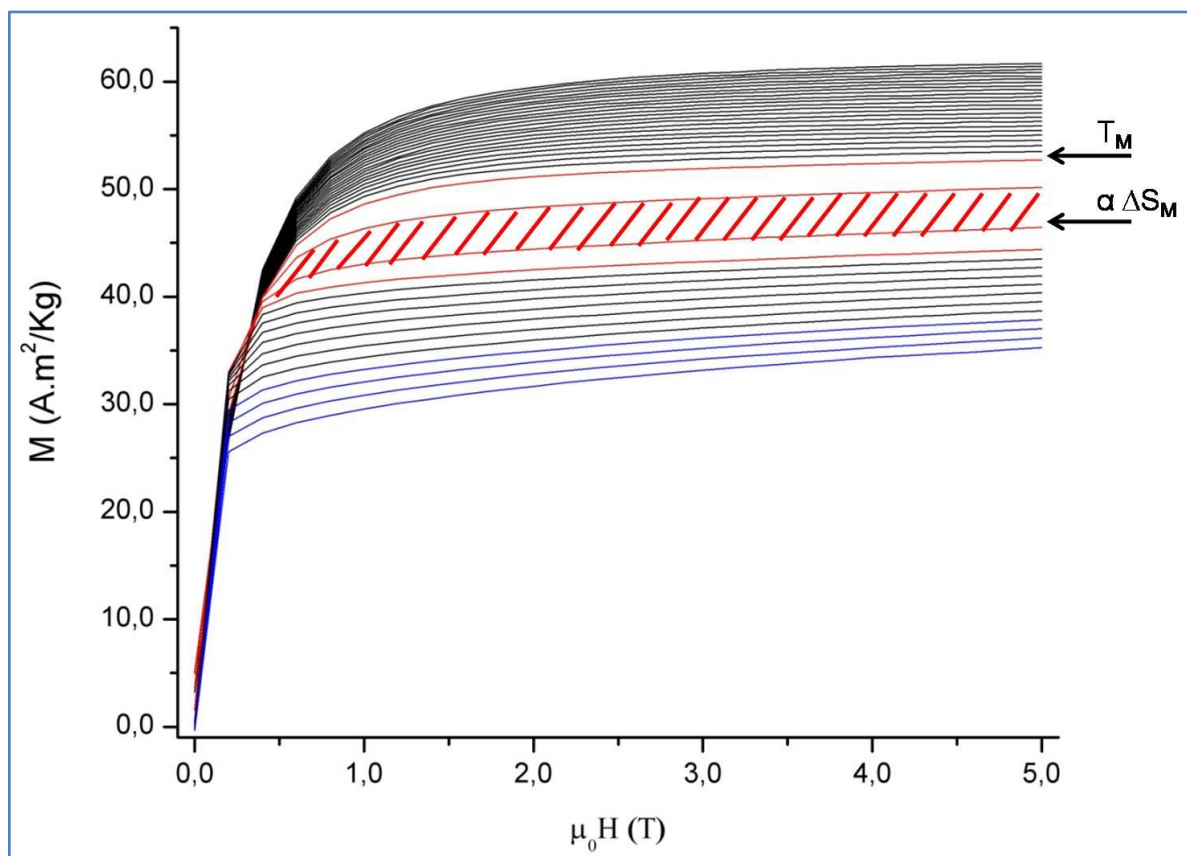


Figura 5.22 - Magnetização em função do campo, próximo a T_M , explicitando a área entre as duas isotermas que é proporcional à variação de entropia magnética.

Finalmente, o cálculo da variação da entropia magnética ΔS_{mag} foi feito a partir das curvas isotermas, como as da Figura 5.22. Como as medidas de magnetização são feitas para intervalos discretos de temperatura e de campo magnético, faz-se um cálculo aproximado da variação de entropia, baseando-se na equação de Maxwell (2-37):

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH$$

Assim, a área hachurada entre as duas isotermas de magnetização, na Figura 5.22, tem seu valor calculado considerando-se uma temperatura média $T_M = (T_u + T_l)/2$, sendo que as duas isotermas foram medidas em T_u e em T_l para uma variação de campo magnético dada por $\Delta H = H_F - H_I$ a um passo constante δH . Integrando numericamente a Equação (2-37) obtém-se:

$$\Delta S_M(T_M, \Delta H) = \int_{H_I}^{H_F} \left(\frac{\partial M(T_M, H)}{\partial T} \right)_H dH = \frac{1}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right)$$

Por motivos práticos, fazendo δH constante:

$$\Delta S_M(T_M, \Delta H) = \frac{\delta H}{2\delta T} \left(\delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k + \delta M_n \right) \quad (5-1)$$

Onde $\delta T = T_u - T_l$ é a diferença de temperatura entre as duas isotermas de magnetização, n é o número de pontos medidos em cada isoterma com o campo variando de $H_1 = H_l$ até $H_n = H_f$ a um passo $\delta H = \Delta H / (n - 1)$ e $\delta M = [M(T_u)_k - M(T_l)_k]$ é a diferença de magnetização entre T_u e T_l para cada passo de campo magnético de 1 até n [54].

O uso da Equação (2-37) é mais apropriado na estimativa de ΔS_{mag} para sistemas de transição de segunda ordem. Entretanto, muito freqüentemente, esta equação tem sido empregada para calcular ΔS na vizinhança da transição de fase de primeira ordem, o que, segundo Gschneidner e seus colaboradores, é justificável em casos onde problemas de descontinuidade não estão presentes na transição de fase [27]. A variação da entropia magnética em função da temperatura está apresentada na Figura 5.23 e na Figura 5.24. Como podemos observar, todas as amostras apresentam máximos de variação de entropia magnética que são comparáveis a outras ligas Heusler. Sendo que se tem um máximo de $\Delta S_M = -9,3 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ quando tem-se $x = 0,1$ e, para $x \geq 0,3$, ocorre uma diminuição da variação da entropia. Pode-se observar claramente que a largura a meia altura para a variação da entropia magnética das amostras varia de 5 K a 13 K. Na Figura 5.25 descreve-se a variação dos máximos de ΔS_M para os campos aplicados de 1T até 5T, para $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ e $0,5$, onde se observa que para $x = 0,1$, ocorre uma variação positiva da entropia magnética, para campos abaixo de 1T.

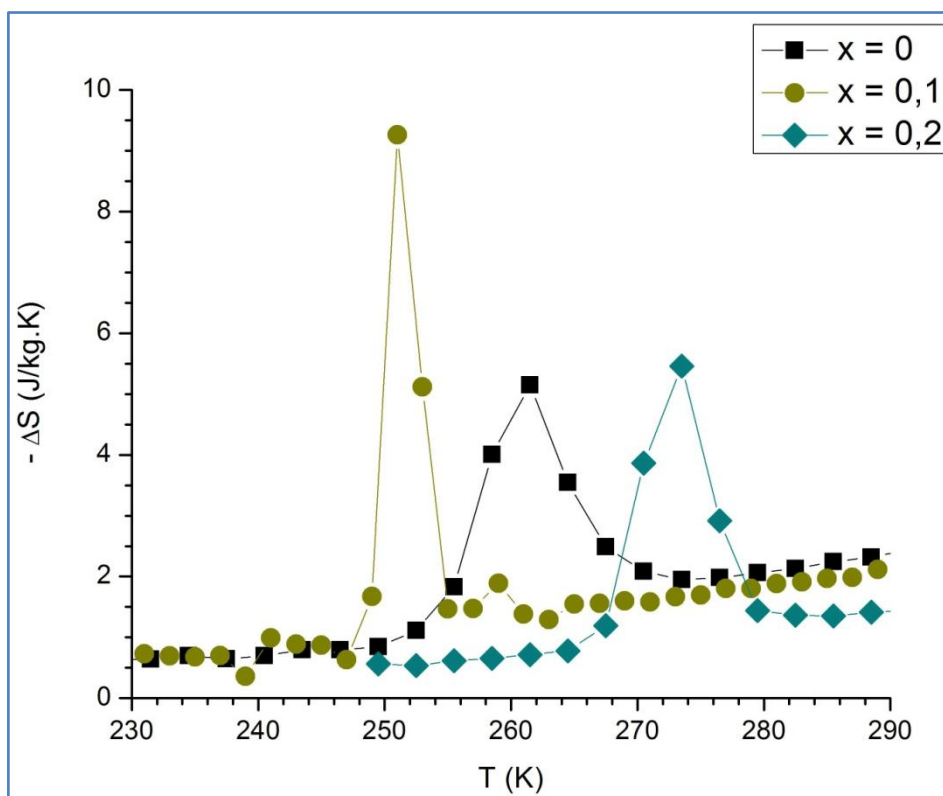


Figura 5.23 - Variação da entropia em função da temperatura para concentrações de 0-20%, para um campo magnético de 5T.

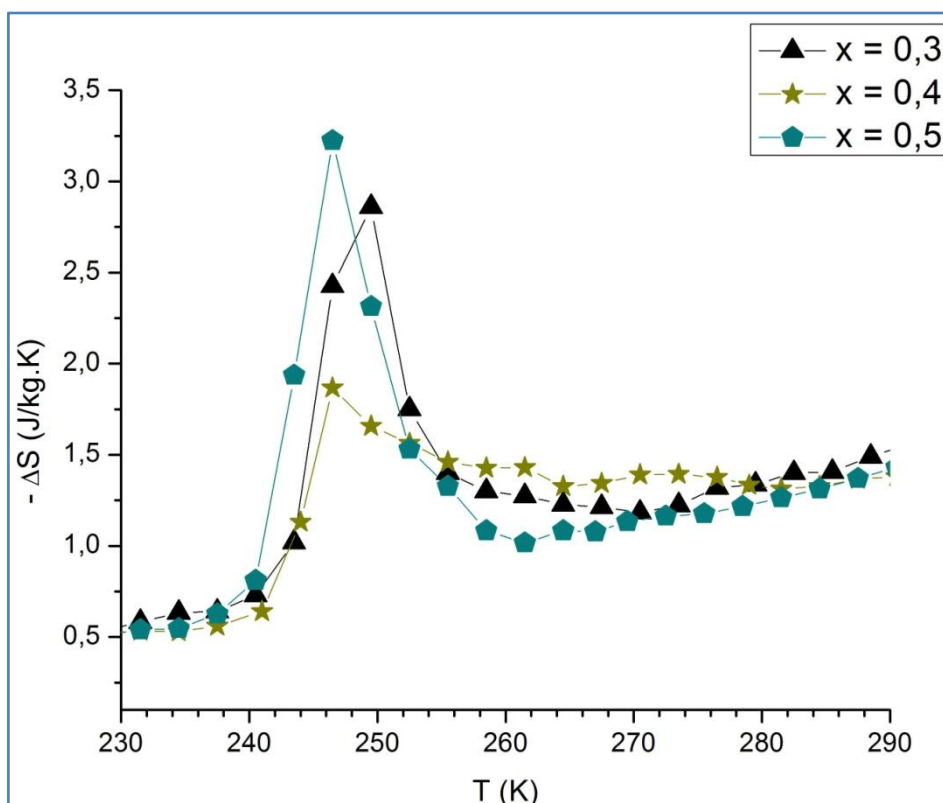


Figura 5.24 - Variação da entropia em função da temperatura para concentrações de 30-50%, para um campo magnético de 5T.

Como dito anteriormente, a origem da enorme variação da entropia magnética nas ligas Heusler Ni_2MnGa pode ser atribuída ao salto considerável na magnetização que provoca a transição martensítica - austenítica ao aquecer a amostra. Estudos indicam que ambas as fases a baixas temperaturas (martensítica) e a altas temperaturas (austenítica) são ferromagnéticas. Como a transição martensítica tetragonal para cúbica austenítica ocorre, a dependência da magnetização com o campo muda enormemente. Devido a esta transição, a célula tetragonal unitária expande-se ao longo do eixo c e se contrai nas outras direções. A simetria mais baixa da fase martensítica aumenta a anisotropia magnetocristalina e, devido à interação magnetoelástica, a energia armazenada pela martensita dá origem à anisotropia magnética, que domina o processo de magnetização, como resultado, a magnetização na fase martensítica é mais difícil de saturar que a austenítica. Por outro lado, a transição de fase de primeira ordem, concentra a variação de entropia em uma faixa de temperatura muito mais estreita se comparada com sistemas que apresentam transição de segunda ordem.

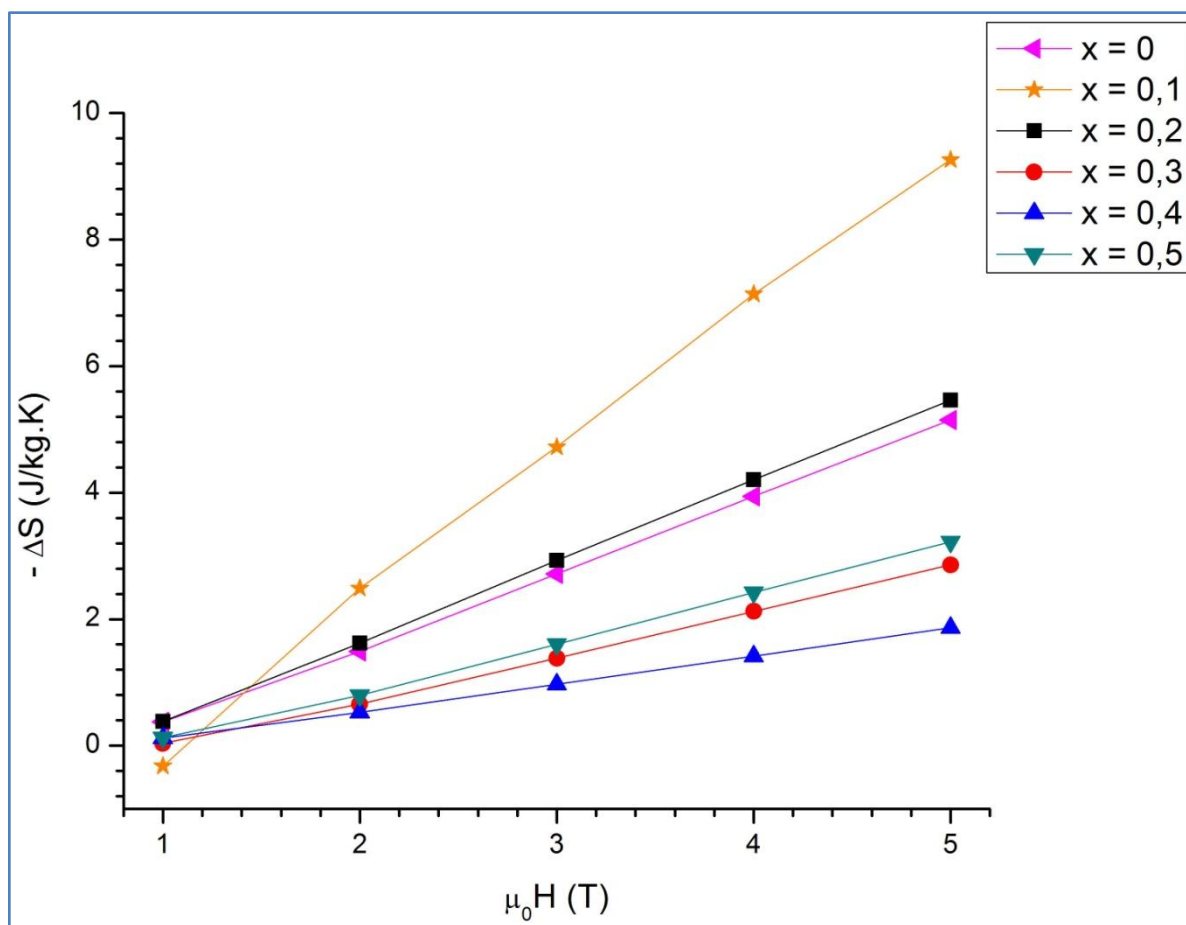


Figura 5.25 - Máximos de variação de entropia com relação ao campo magnético e a concentração de Fe para campos de 1T – 5T.

Na Tabela 5.1 também está apresentada a diferença entre a temperatura de transição magnética e a temperatura de transição estrutural, $\Delta T = T_C - T_M$, pois como já foi dito anteriormente, espera-se obter o maior valor de variação da entropia magnética quando $\Delta T = 0$. Como se pode observar para $0 \leq x \leq 0,2$, onde se tem os menores valores de ΔT , obtêm-se as maiores variações de entropia magnética, aparentando confirmar resultados semelhantes encontrados na literatura [55]. No entanto, não se pode confirmar que exista alguma relação direta entre ΔS_M e ΔT .

Capítulo 6

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a variação da entropia magnética em ligas de Heusler $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$ ($x = 0, 0,025, 0,075, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40$ e $0,50$) para campos de até 5T. A substituição parcial dos átomos de Mn por até 50% de átomos de Fe produz um pequeno aumento na temperatura crítica T_C e uma monotônica e lenta diminuição da temperatura de transição magneto-estrutural de primeira ordem, T_M . O valor do pico em ΔS é comparável a outros sistemas similares, podendo-se observar o valor mais alto em $x = 0,10$.

As ligas Heusler são sistemas amplamente conhecidos devido ao seu uso em escala comercial em efeito de memória, e a sua fabricação e caracterização bastante conhecidas. Estes sistemas permitem o ajuste da composição para variar as temperaturas de transição T_M e T_C , o que abre um enorme leque de possibilidades de combinações, com diferentes números de elétrons de valência por átomo e utilizando materiais de baixo custo. Tal comportamento, combinado com as propriedades das amostras ricas em Ni, suporta a sugestão que as ligas baseadas em Ni_2MnGa podem apresentar propriedades ideais para a aplicação e facilitarão o desenvolvimento de refrigerantes magnéticos promissores para operarem próxima a temperatura ambiente.

Para trabalhos futuros, pode-se obter a variação da entropia magnética desta série até o outro extremo, onde todo o Mn é substituído pelo Fe, através de medidas de magnetização. Medidas adicionais de espectroscopia Mössbauer no sítio do Fe poderiam elucidar a questão quanto à preferência dos átomos de Fe por ocupar o

sítio do Mn ou do Ni, esclarecendo sua real influência nas propriedades das ligas $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$. Além disso, pode-se ainda realizar medidas de calor específico com e sem campo aplicado para obter a variação da entropia magnética e comparar com os resultados da magnetização. A transição martensítica – austenítica de primeira ordem pode ser mais bem caracterizada com medidas de susceptibilidade AC para definir a histerese térmica nesta transição magneto-estrutural. Conforme descrito acima, este sistema permite pesquisar e testar várias ligas Heusler com diversas combinações com a vantagem de não conter elementos tóxicos como As e P e nem elementos caros como os terras raras.

Referências

- [1]. **United Nations Environment Programme. Ozone Secretariat.** Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. *United Nations Environment Programme*. [Online] 2006. [Cited: Outubro 11, 2007.] http://ozone.unep.org/Publications/MP_Handbook/index.shtml.
- [2]. **Yu, B. F., et al.** Review on research of room temperature magnetic refrigeration. *International Journal of Refrigeration*. 2003, Vol. 26, pp. 622-636.
- [3]. *A reinvenção da geladeira.* **Reis, M.** 34, s.l. : Duetto, 2005, Scientific American - Brasil, pp. 44-49.
- [4]. **United Nations Framework Convention on Climate Change - Secretariat.** Kyoto Protocol Reference Manual on Accounting of Emissions and Assigned Amounts. *United Nations Framework Convention on Climate Change*. [Online] Fevereiro 2007. [Cited: Novembro 6, 2007.] http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php.
- [5]. **Zhou, X., et al.** Phase transitions and the magnetocaloric effect in Mn rich Ni-Mn-Ga Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006, 305, pp. 372-376.
- [6]. **Recarte, V., et al.** Magnetocaloric effect in Ni-Fe-Ga shape memory alloys. *Applied Physics Letters*. 2006, Vol. 88, pp. 132503-1/132503-3.
- [7]. **Liu, Z. H., Wu, G. H. and Liu, Y.** Stress-induced martensitic transformation of a $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ single crystal in compression. *Intermetallics*. 2006, Vol. 14, pp. 1493-1500.
- [8]. **Brown, P. J., et al.** Crystal structures and magnetization distributions in the field dependent ferromagnetic shape memory alloy $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{19}\text{Ga}_{27}$. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007, Vol. 19, pp. 01-10.
- [9]. **Warburg, E. G.** Magnetische untersuchungen. *Annalen der Physik*. 1881, Vol. 249, 5, pp. 141-164.
- [10]. **Pecharsky, V. K. and Gschneidner Jr., K. A.** Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999, Vol. 200, pp. 44-56.

- [11]. **Rosensweig, R. E.** *Ferrohydrodynamics*. Mineola : Courier Dover Publications, 1997.
- [12]. **Kitanovski, A. and Egolf, P. W.** Thermodynamics of magnetic refrigeration. *International Journal of Refrigeration*. 2006, Vol. 29, pp. 03-21.
- [13]. **Langevin, P.** Magnétisme et theorie des électrons. *Annales de Chimie et de Physique*. 1905, Vol. 8, pp. 70-127.
- [14]. **Tishin, A. M. and Spichkin, Y. I.** *The Magnetocaloric Effect and its Applications (Series in Condensed Matter Physics)*. Bristol : Institute of Physics Publishing, 2003.
- [15]. **Weiss, P. and Piccard, A. A.** Sur un nouveau phénomène magnétocalorique. *Les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. 1918, Vol. 166, pp. 352-354.
- [16]. *Desmagnetização adiabática*. **Pertingeiro, P. J. R.** Novembro 1999, *Ciência Hoje*, Vol. 26, pp. 34-40.
- [17]. **Debye, P.** Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur. *Annalen der Physik*. 1926, Vol. 386, 25, pp. 1154-1160.
- [18]. **Giauque, W. F.** A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute. *Journal of American Chemical Society*. 1927, Vol. 49, pp. 1864-1870.
- [19]. **Giauque, W. F. and MacDougall, D. P.** Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. *Physical Review*. 1933, Vol. 43, p. 768.
- [20]. **Giauque, W. F.** Some consequences of low temperature research in chemical thermodynamics. *Nobel Lectures: Chemistry 1942 - 1962*. Amsterdam : Elsevier Publishing Company, 1964.
- [21]. **Brown, G. V.** Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*. 1976, Vol. 47, pp. 3673-3680.
- [22]. **Zimm, C., et al.** Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator. *Advances in cryogenic engineering*. 1998, Vol. 43, pp. 1759-1766.

- [23]. **Zimm, C., et al.** *Rotating bed magnetic refrigeration apparatus. US Patent 6.526.759.4* United States, 2003.
- [24]. **Chang, S. N. and Yan, X. G.** Thermodynamic norm for selecting refrigerant of magnetic refrigeration near room temperature. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*. 23, 1997, pp. 639-642. (em Chinês).
- [25]. **Pecharsky, V. K. and Gschneidner Jr., K. A.** Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Physical Review Letters*. 1997, Vol. 78, 23, pp. 4494-4497.
- [26]. **Gama, S., et al.** Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in MnAs. *Physical Review Letters*. 2004, Vol. 93, 23, pp. 01-04.
- [27]. **Gschneidner Jr., K. A., Pecharsky, V. K. and Tsokol, A. O.** Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*. 68, 2005, pp. 1479-1539.
- [28]. **Stadler, S., et al.** Magnetocaloric properties of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Ga}$. *Applied Physics Letters*. 2006, Vol. 88, 192511, pp. 192511/1-192511/3.
- [29]. **Heusler, F.** *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*. 1903, Vol. 5, p. 219.
- [30]. **Bradley, A. J. and Rodgers, J. W.** The crystal structure of the Heusler alloys. *Proceedings of The Royal Society of London - Series A, Containing Papers of Mathematical and Physical Character*. 1934, pp. 340-359.
- [31]. **Yanling, Ge.** *The Crystal and Magnetic Microstructure of Ni-Mn-Ga Alloys - Doctoral Thesis*. Helsink : Helsinki University of Technology, 2007. pp. 01-52. 978-951-22-8661-4/1795-0074.
- [32]. **Zayak, A. T.** *A first-principles investigations in the magnetic, structural and dynamic properties of Ni_2MnGa* . Chelyabinsk : s.n., 2003. pp. 1-131. (Tese de Doutorado).
- [33]. **Hu, F., Shen, B. and Sun, J.** Magnetic entropy change in $\text{Ni}_{51,5}\text{Mn}_{22,7}\text{Ga}_{25,8}$ alloy. *Applied Physics Letters*. 2000, Vol. 76, 23, pp. 3460-3462.
- [34]. **Paduani, C., et al.** Evidence of ferromagnetism in off-stoichiometric $\text{Fe}_{(2,5-x)}\text{V}_{(1+x)}\text{Al}_{0,5}$ (X_2YZ) Heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, pp. 1-5.

- [35]. **Webster, P. J., et al.** Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa. *Philosophical Magazine B*. 1984, Vol. 49, 3, pp. 295-316.
- [36]. **Martynov, V. V. and Kokorin, V. V.** The crystal structure of thermally- and stress-induced martensites in nickel-manganese-gallium (Ni₂MnGa) single crystals. *Journal de Physique III*. 1992, Vol. 2, pp. 739-749.
- [37]. **Nishiyama, Z.** *Martensitic Transformation*. New York : Academic Press, 1978. pp. 74-108.
- [38]. **Noda, Y., et al.** Martensitic transformation of a nickel-aluminum alloy. I. Experimental results and approximate structure of the seven-layered phase. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 1990, Vol. 42, pp. 10397-10404.
- [39]. **Murakami, Y., et al.** Self-accommodation and morphology of 14M (7R) martensites in a Ni-37.0at.%Al alloy. *Materials Science and Engineering A*. 1994, Vol. A189, pp. 191-199.
- [40]. **Otsuka, K., et al.** New description of long period stacking order structures of martensites in beta-phase alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1993, Vol. 29, pp. 1359-1364.
- [41]. **Inoue, T., et al.** New martensite structures and composition dependence of martensitic transformation in Ni₅₀Mn_(50-x)Al_(x). *Materials Letters*. 1994, Vol. 19, pp. 33-37.
- [42]. **Chernenko, V. A., et al.** Some aspects of structure behavior of Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Journal de Physique IV*. 1997, Vol. 7, pp. C5/137-C5/141.
- [43]. **Pons, J., et al.** Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Acta Materialia*. 2000, Vol. 48, pp. 3027-3038.
- [44]. **Otsuka, K. and Kakeshita, T.** Science and technology of shape-memory alloys: New developments. *Materials Research Society Bulletin*. 2002, pp. 01-10.
- [45]. **Liu, G. D., et al.** Investigation on ferromagnetic shape memory alloys. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2005, Vol. 6, pp. 772-777.
- [46]. **Ullakko, K., et al.** Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals. *Applied Physics Letters*. 1996, Vol. 69, pp. 1966-1968.

- [47]. **Miyazaki, S., et al.** Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti-Ni alloys. *Journal de Physique Colloques*. 1982, Vol. 43, C4, pp. C4-255. International Conference on Martensitic Transformations - ICOMAT-82.
- [48]. **Galanakis, I. and Dederichs, P. H.** Half-metallicity and Slater-Pauling behavior in the ferromagnetic Heusler alloys. *Lecture Notes in Physics: Half-metallic Alloys*. s.l. : Springer Berlin / Heidelberg, 2005, Vol. 676, pp. 1-39.
- [49]. **Zhou, X., et al.** A criterion for enhancing the giant magnetocaloric effect: (Ni-Mn-Ga) - a promising new system for magnetic refrigeration. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004, Vol. 16, pp. L39-L44.
- [50]. **Gomes, A. M., et al.** Magnetocaloric properties of the $Ni_2Mn_{(1-x)}(Cu,Co)_xGa$ Heusler alloys. *Journal of Applied Physics*. 2006, Vol. 99, pp. 01-03.
- [51]. **dos Santos, A. M.** *Propriedades magnéticas e magnetocalóricas do composto $LaFe_{13}$ com substituição parcial de Fe por Al e/ou Co*. Vitória : s.n., 2006. Dissertação de Mestrado.
- [52]. **Liu, Z. H., et al.** Magnetic properties and martensitic transformation in quaternary Heusler alloy of NiMnFeGa. *Journal of Applied Physics*. 2002, Vol. 92, 9.
- [53]. **Chernenko, V. A.** Compositional instability of \hat{I}^2 -phase in Ni-Mn-Ga alloys. *Scripta Materialia*. 1999, Vol. 40, 5, pp. 523-527.
- [54]. **Pecharsky, V. K. and Gschneidner Jr., K. A.** Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. *Journal of Applied Physics*. 1999, Vol. 86, 1, pp. 565-575.
- [55]. **Zhou, X., et al.** Relationship between the magnetocaloric effect and sequential magnetic phase transitions in Ni-Mn-Ga alloys. *Journal of Applied Physics*. 2005, Vol. 97, 10, pp. 10M515/1-10M515/3.
- [56]. **Humboldt-Universität zu Berlin. Universitätsbibliothek.** Die Wissenschaftlichen Sammlungen. *Humboldt-Universität*. [Online] [Cited: Outubro 11, 2007.] [http:// www.sammlungen.hu-berlin.de/dokumente/13640/](http://www.sammlungen.hu-berlin.de/dokumente/13640/).
- [57]. **Wen, G. H., et al.** Magnetic entropy change in $LaFe_{(13-x)}Si_x$ intermetallic compounds. *Journal of Applied Physics*. 2002, Vol. 91, 10, pp. 8537-8540.