

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

CECILIA LÓPEZ CÓRDOVA

**O Efeito da Substituição Parcial de Sn
por metais *3d* na Transição de fase de
Primeira Ordem de Ligas *Heusler* NiMnSn.**

VITÓRIA - ES

2009

O Efeito da Substituição Parcial de Sn por metais *3d* na Transição de fase de Primeira Ordem de Ligas *Heusler* NiMnSn.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Físicas do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Físicas.

Orientador:

Prof. Dr. Edson Passamani Caetano.

VITÓRIA- ES

2009

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)

(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

864e López Córdova, Cecilia, 1975-
O efeito da substituição parcial de Sn por metais 3d na transição
de primeira ordem de ligas *Heusler* NiMnSn / Cecilia López Córdova.

146 f. : il.

Orientador: Edson Passamani Caetano.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo,
Centro de Ciências Exatas.

1. Ligas de metais de transição. 2. Transformações
martensíticas. 3. *Mössbauer*, Efeito. 4. Materiais magnéticos. 5.
Microscopia eletrônica de varredura. I. Caetano, Edson Passamani.
II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Exatas. III. Título.

CDU: 53

CECILIA LÓPEZ CÓRDOVA

O Efeito da Substituição Parcial de Sn por metais *3d* na Transição de fase de Primeira Ordem de Ligas *Heusler* NiMnSn.

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 de Materiais Magnéticos e Propriedades Magnéticas.

Apresentado em 29 de Maio de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Izabel Souza de Azevedo
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Prof. Dr. Carlos Larica
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. José Rafael Cápua Proveti
Centro universitário Norte de Espírito Santo

Prof. Dr. Edson Passamani Caetano
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Jesus, o mestre de amor, o maior exemplo de sabedoria, perseverança, amor e compaixão. Jesus nos insinou que é preciso ter metas e nos encorajou a sonhar com elas. Mostrou-nos que nos podemos romper algemas do medo e das dificuldades e revelou que nenhum deserto é tão longo que não possa ser transposto.

**Em memória da minha irmã Guina Isabel,
que Deus chamou, mas cedo, mas que no meu
coração vive para sempre.**

Dedicatória

Dedico este trabalho em primeiro lugar a Deus pelo dom da vida, por seu infinito amor, por ser minha fortaleza em todos os momentos da minha vida. Aos meus pais Jaime López Cuellar e Yolanda Córdova Tacuri as minhas irmãs Reneé, Sofia Patricia, Guina Isabel e os meus irmãos Miguel Angel, Alfredo, Luis Miguel, Jaime Steve e o meu sobrinho Guino André, porque seu carinho e apoio incondicional mostraram-me que não há distancias que se tem amor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por ser o criador de tudo quanto existe, por incomparável amor e por ter me dado uma extraordinária família.

Aos meus Pais e Irmãos que não somente me criaram com amor, carinho, e me ensinaram princípios que levo para sempre comigo mais também por tudo quanto me apoiaram. Obrigada meus amados Pais e Irmãos, amo vocês com todo meu coração.

Às minhas vovós, Eusebia Cuellar e Juana Tacuri, pelo carinho e toda minha família, tios, tias e primos em geral.

A Jhon Salazar, pelo amor, e por tudo quanto compartilhamos. As nossas lembranças de ontem durarão uma vida inteira. Guardei as melhores, foram boas. Hoje sei, que por mais que tentasse não conseguiria jamais esquecer os melhores momentos de minha vida, porque delas aprendi.

Ao CNPq pelo financiamento deste projeto através da bolsa de estudos concedida ao programa de pós-graduação em Física da UFES.

FAPES, FINEP e CNPq pelo financiamento na compra de equipamentos de suma importância na pesquisa.

Ao meu orientador Dr. Edson Passamani Caetano, agradeço não somente pelo ensino, correções e discussões na elaboração deste trabalho mais também pelo apoio e preocupação que juntamente com a sua esposa a Dra. Andressa me acolheram nos momentos difíceis quando eu não estava bem de saúde não. Sou grata Caros amigos.

Ao Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi pelas discussões e correções do trabalho, pela amizade e por acreditar em mim. Obrigada Professor as suas palavras e confiança me ajudaram muito.

Ao Prof. Dr. Carlos Larica pelas discussões, correções, amizade e convivência científica e pessoal. Pelos conselhos, pelas alegrias, por tudo o compartilhado. Obrigada caro professor.

A meu amigo Paulo Moscon, a quem não teria palavras para expressar minha gratidão. Mesmo deixando de lado seu próprio trabalho para me ajudar, nas discussões, nas medidas de MEV, nos conhecimentos transmitidos, pelos conselhos, pela força e apoio moral e intelectual. Obrigada meu amigo.

Aos professores do LEMAG e seus colaboradores pelo suporte concedido durante este trabalho, pelas discussões, ensinamentos, conselhos, pela convivência científica e pessoal. Muito agradecida.

Aos professores do PPGFIS por não somente compartilharem seus conhecimentos, mas também suas amizades. Muito obrigada, caros professores.

A todos meus amigos do LEMAG Aline Demuner, André Luiz Alves, Breno Segatto, Farley Sardinha, Fábio Xavier, Paulo Moscon, Rodrigo Dias pelo carinho, pelo apoio pessoal, pela amizade, pelas discussões, pela força nos momentos de dificuldade, por serem uma família. São para mim mais que amigos são meus irmãos que nunca esquecerei. Agradeço a Deus por ter-me dado o privilegio de ter-los conhecido. Obrigada meus irmãos.

À minha amiga Isabel Castro, por anos de amizade, juntas compartilhando momentos de choro, de alegria, de brigas, às vezes nem sem saber o motivo, mas em nós ficaram as nossas lembranças.

À minha amiga Glória, por tão grande amizade. Você é um presente que Deus me deu. Obrigada por tudo minha amiga.

Às minhas amigas e amigos Nadia, Alessandra, Flavia, Verônica, Pedro, José, por tão grande amizade. Obrigada meus amigos.

Aos meus caros amigos: Glicéia, Arnobio e as suas famílias e também aos meus amigos, Miguel e Kleinton do LMC.

Aos meus amigos do PPGFIS, particularmente aos do LPT, da Física Teórica e Cosmologia.

Ao secretário da Pós-graduação em Física, José Carlos, pelos serviços e amizade, estou grata por tudo.

Aos meus irmãos da Igreja de Cristo, em especial a Edileusa, Sinara, Teston, Jô, Maria José (Zezé), Edimar, Cleide, Luiz Carlos, Edileide, Newton, Roxana, e todos os meus irmãos. Vocês em todos os momentos estiveram me apoiando, me dando carinho, me escutando, aconselhando, são a minha família, amo vocês demais.

Às minhas amigas queridas Maria Esther Sebastián, Adita Quispe, Ivonne Montes e Silvia Atencia, pelo carinho e apoio nos momentos difíceis.

Aos meus queridos amigos do Observatório de Ancón, Dr. Mutsumi Ishitsuka, Jesus Caballero, Edwin Choque, Jason Mendez, Sr. Mendoza, Sr. Abel, Sr. Albino, Sr. López, e tudo quanto compartilhei com vocês, Deus os abençoe meus amigos.

Aos meus amigos e professores, Jorge Espichan, Jesus Sanchez, Clelia Vidal, em especial a meu tão querido amigo e professor Mag. Hugo Trigoso.

Aos meus amigos e amigas da Universidad Nacional del Callao (UNAC), Augusto, Elizabeth, Gerardo, Mariela, Ivan, Rosa Cortez, Janet, Suhail, Sandrita, Miguel Villafuerte, por tudo o compartilhado e por tudo o que passamos juntos.

Aos meus amigos e irmãos, Elver Mitma, Luis Alberto Soriano, a apesar de tantas dificuldades e a distância sempre estiveram me apoiando, sempre me ajudaram, com sua amizade, com seu carinho. Obrigada meus irmãos.

À Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) por ter me recebido com tanto carinho através dos seus professores, estudantes e agora amigos. Lembrarei sempre o teu espaço, lembranças que conservarei no meu coração prezada UFES.

Ao povo Brasileiro, em especial as pessoas e amigos de Vitória, meu grande agradecimento por me acolher.

A todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente na minha vida e nos meus estudos.

Resumo

Resultados reportados na literatura mostram que uma transição de fase martensítica (TFM) pode ser ativada na liga *Heusler* $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ quando há um excesso de Mn nos sítios de Sn¹ e que a substituição parcial de Fe na liga martensítica $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ produz redução da temperatura da TFM, com desaparecimento desta transição de fase estrutural para concentrações de Fe superiores a 10% atômico.¹⁹ Neste trabalho preparamos, por fusão a arco voltaico, duas séries distintas de amostras onde estudamos (i) a localização e o magnetismo dos átomos de ⁵⁷Fe e também a origem da redução da temperatura da TFM reportada na literatura quando ocorre substituição parcial de átomos de Mn por Fe na liga *Heusler* martensítica $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ (Série-A) e (ii) a possibilidade de ocorrência da TFM na liga *Heusler* $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ quando átomos de Sn são substituídos por Cr ou por Fe (Série-B). Caracterizamos as amostras das Séries-A e B por meio de medidas de magnetização, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia *Mössbauer* do ⁵⁷Fe. Mostramos que existe um limite de solubilidade nas substituições parciais tanto de Mn por ⁵⁷Fe (Série-A) como de Sn por Cr ou por Fe (Série-B), sendo que a solubilidade é mais limitada na Série-B, já que em todo o intervalo de composição estudado (até ~ 3% atômico) observamos segregações de fases em todas as amostras. Esta segregação de fases explica a ausência da TFM, pois as fases segregadas estão em regiões de concentração de Mn fora daquela onde é observada a TFM nas ligas Ni-Mn-Sn. Além disso, na Série-B, cristais de Cr, com formatos poligonais e tamanhos de aproximadamente 2 μm a 5 μm , são produzidos durante a segregação das fases em todas as amostras com Cr. O desaparecimento da TFM na Série-A está correlacionado com a ausência das interações antiferromagnéticas de curto alcance, conforme reportado na literatura, mas também com o efeito de segregação de fases discutido. A solubilidade estimada na Série-A é de aproximadamente 2% atômico de Fe, nos sítios de Mn. Constatamos que estes átomos de ⁵⁷Fe na fase $L2_1$ das amostras da Série-A são magnéticos e têm momento $\mu_{\text{Fe}}^{\text{Ni-Mn}} \cong 1,2\mu_B$.

Abstract

Results reported in the literature show that the martensitic phase transformation (MFT) in the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ *Heusler* alloy can be achieved when an excess of Mn atoms are in the Sn sites¹ and the Mn partial substitution by Fe atoms in the martensitic $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ *Heusler* alloy results in a reduction of the MFT temperature, being this transformation absent for Fe concentration larger than 10 at. %.¹⁹ In this work, we prepared, by arc-melting furnace, two different series of samples, where we studied (i) the Fe localization and magnetism and also the origin of the reduction of the MFT observed after a partial substitution of Mn atoms by Fe in the martensitic $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ *Heusler* alloy (Series-A) and (ii) the possibility of MFT occurrence in the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ *Heusler* alloy when Sn atoms are substituted either by Cr or by Fe (Series-B). We characterize our samples by magnetization, scanning electron microscopy and ^{57}Fe *Mössbauer* spectroscopy. The results show that there is a solubility limit in all partial substitutions done in this work, i.e., Mn substituted by Fe and also Sn substituted either by Cr or by Fe; being the solubility limit more restricted in the Series-B case, since we observed segregated phases in all Series-B samples, even for very low substitution transition metal concentration (Cr or Fe < 3 at. %). We conclude that this segregation effect, observed in both Series-A and B, is responsible for the absence of the MFT observed in our samples. Specially, in Series-B, Cr crystals, with polygonal shapes and sizes of about $2\mu\text{m}$ to $5\mu\text{m}$, are formed during the phase segregation process in all Cr samples. Our results also allow us to estimate to be about 2% the solubility limit of ^{57}Fe in Mn sites of the L_{21} -structure of the martensitic $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ *Heusler* alloy. These ^{57}Fe atoms are magnetic at 300K and have magnetic moment of $\mu_{\text{Fe}}^{\text{Ni-Mn}} \cong 1.2\mu_B$.

Sumário

Dedicatória.....	V
Agradecimentos.....	VI
Resumo.....	IX
Abstract.....	X
Sumário.....	XI
Lista de Abreviações.....	XIV
Lista de Figuras.....	XV
Lista de Tabelas.....	XXII
Capítulo 1.....	1
1 Introdução.....	1
Capítulo 2.....	4
2 Aspectos Teóricos.....	4
2.1 Ligas <i>Heusler</i>	4
2.1.1 Introdução.....	4
2.1.2 Composição Estequiométrica.....	5
2.1.3 Estrutura cristalina.....	6
2.1.3.1 Ligas <i>Heusler</i> completamente-ordenada (<i>Full Heusler</i>).....	7
2.1.3.2 Ligas <i>Heusler</i> semi-ordenada (<i>Hall Heusler</i>).....	8
2.1.4 Ordem magnética nas ligas <i>Heusler</i> a base de Ni-Mn.....	9
2.1.5 Ligas <i>Heusler</i> tipo de Ni-Mn-Sn.....	10
2.1 Transformação Martensítica	12
Capítulo 3.....	16
3 Procedimentos experimentais	15
3.1 Introdução.....	15
3.2 Preparação das amostras	17
3.2.1 Forno de fusão a arco voltaico.....	18
3.2.2 Tratamento térmico.....	20
3.3 Técnicas de análise.....	21
3.3.1 Difração de Raios-X (DR-X).....	22

3.3.2 Espectroscopia <i>Mössbauer</i> (EM).....	23
3.3.2.1 O espectrômetro <i>Mössbauer</i>	24
3.3.2.2 Medidas realizadas à temperatura ambiente.....	26
3.3.2.3 Medidas realizadas em baixas temperaturas.....	26
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	27
3.3.4 Magnetometria.....	30
3.3.4.1 PPMS (<i>Physical Properties Measurements System</i>).....	31
3.3.4.2 Processos ZFC, FC e FH.....	33
3.3.5 Balança magnética de <i>Faraday</i>	33
Capítulo 4.....	35
4. Resultados e discussões.....	35
4.1 Amostras da Série-A.....	35
4.1.1 Medidas de magnetização.....	35
4.1.2 Magnetização em função da temperatura, $M(T)$	35
4.1.2.1 Liga ^{57}Fe -0%.....	36
4.1.2.2 Liga ^{57}Fe -7%.....	38
4.1.2.3. Liga ^{57}Fe -15%.....	39
4.1.3 Medidas de magnetização em função do campo magnético $M(H)$	39
4.1.4 Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
4.1.4.1 Liga ^{57}Fe -0%.....	42
4.1.4.2 Liga ^{57}Fe -7%.....	47
4.1.4.3 Liga ^{57}Fe -15%.....	52
4.1.5 Medidas por espectroscopia <i>Mössbauer</i>	58
4.1.5.1 Ligas ^{57}Fe -7% e ^{57}Fe -15%.....	58
4.2 Amostras da Série-B.....	62
4.2.1 Substituição parcial de átomos de Sn por Cr.....	62
4.2.1.1 Medidas de Magnetização.....	62
4.2.1.1.1 Magnetização em função da temperatura $M(T)$	63
4.2.1.1.2 Magnetização em função do campo magnético $M(H)$	65

4.2.1.2 Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	67
4.2.1.2.1 Liga Cr-10%.....	68
4.2.1.2.2 Liga Cr-11%.....	73
4.2.1.2.3 Liga Cr-12%.....	77
4.2.2 Substituição parcial de átomos de Sn por Fe.....	83
4.2.2.1 Medidas de magnetização.....	83
4.2.2.1.1 Magnetização em função da temperatura $M(T)$	83
4.2.2.1.2 Magnetização em função do campo magnético $M(H)$	86
4.2.2.2 Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	88
4.2.2.2.1 Liga Fe-10%.....	88
4.2.2.2.2 Liga Fe-11%.....	93
4.2.2.2.3 Liga Fe-12%.....	98
Conclusões.....	105
Apêndice A.....	107
A Algumas definições ao respeito da TFM.....	107
A1. Aspectos Termodinâmicos.....	107
Apêndice B.....	109
B. Medidas de magnetização em função da temperatura $M(T)$	109
B1. Curvas de $M(T)$, das amostras da Série-B, com substituição parcial de átomos de Cr (Cr-x%, x=10, 11, 12).....	109
B2. Curvas de $M(T)$, das amostras da Série-B, com substituição parcial de átomos de Fe (Fe-x%, x=10, 11, 12).....	111
Referências Bibliográficas.....	113

Lista de Abreviações

A_i	Temperatura de transição austenítica inicial
A_f	Temperatura da transição pré-martensítica final
AF	Antiferromagnético
CCC	Cúbica de corpo centrado
CGE	Distribuição de gradiente de campos elétricos.
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de dispersão eletrônica
EMC	Efeito magnetocalórico normal
EMCI	Efeito magnetocalórico inverso
CFC	Cúbica de face centrada
FC	<i>Field Cooling</i>
FH	<i>Field Heating</i>
FM	Ferromagnético
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M_i	Temperatura de transição martensítica inicial
M_f	Temperatura transição martensítica inicial
TCC	Tetragonal de corpo centrado
M_s	Magnetização de saturação
PM	Paramagnético
PPMS	<i>Physical Properties Measurement System</i>
RKKY	<i>Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida</i>
SMA	Liga com memória de forma (<i>Shape Memory Alloys</i>).
SME	Efeito de memória de forma magnética (<i>Magnetic Shape-Memory Effect</i>)
TFM	Transformação de fase martensítica
T_C	Temperatura de <i>Curie</i>
ZFC	<i>Zero Field Cooling</i>

Lista de Figuras

- Figura 2.1** Principais elementos constituintes das ligas Heusler representadas dentro da tabela periódica.....6
- Figura 2.2** Representação da estrutura cristalina Heusler Completamente Ordenada, $L2_1$ ($Fm\bar{3}m$). Consistente de 4 sub-redes interpenetráveis CFC de Bravais, Ni(esferas lilás), Mn(esferas verdes), Sn(esferas laranja).....7
- Figura 2.3** Estrutura cristalina de uma liga *Heusler* Semi Ordenada, $C1_b$ ($F43m$).....9
- Figura 2.4** Diagrama de fase magnética e estrutural do sistema $Ni_2Mn_{1-x}Sn_{1+x}$ em função da porcentagem de Sn.....11
- Figura 2.5** (a) Variação térmica da magnetização na liga $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ medida com um campo magnético de prova de 0,1T entre 5K e 350K. Os símbolos \circ indicam dados obtidos no aquecimento da amostra, os \blacksquare indicam os dados retirados durante o resfriamento da amostra. (b) Diferenciais da magnetização em função da temperatura, evidenciando as temperaturas de transição magnética e estrutural, respectivamente quando se olha de alta ($\sim 350K$) para baixas temperaturas ($< 250K$).....12
- Figura 2.6** Representação esquemática da correspondência entre as redes CFC e TCC.....14
- Figura 2.7** Etapas em uma transformação Martensítica, (a) célula convencional, (b) Transformação de *Bain*.....15
- Figura 2.8** Ilustração das transformações de Bain (a) Escorregamento e (b) Macla.....15
- Figura 3.1** Fotografia do (a) Forno arco voltaico (b) Ampliação da câmara de fusão em funcionamento no LEMAG.....19

Figura 3.2 Difratoograma de raios-X, obtida à temperatura ambiente dos sistemas (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ e (b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ 22

Figura 3.3 Esquema de montagem do espectrômetro *Mössbauer* do LEMAG, operando no modo de aceleração constante.....24

Figura 3.4 Sistema APD para medidas de Espectroscopia *Mössbauer* em baixas temperaturas.....27

Figura 3.5 Microscópio eletrônico de varredura e seus componentes básicos.....28

Figura 3.6 PPMS® Quantum Design modelo 6000 com módulo ACMS. (a) bomba de vácuo; (b) console de controle; (c) Dewar e (d) ACMS transporte da amostra.....31

Figura 3.7 (a) Esquema do corte com vista frontal do “Dewar”; (b) módulo de medida do ACMS insert; (c) ampliação do módulo do ACMS, onde se mostra as bobinas sensoras, termômetros e haste juntamente com a porta amostra entre outros.....32

Figura 3.8 (a) Sistema da Balança de *Faraday*; (b) Ampliação Balança da *Faraday*: (1) câmara de vidro para baixo vácuo, (2) fotocélula, (3) contrapeso, (4) balança automática, (5) fio de Quartzo.....34

Figura 4.1 Curvas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ da amostra sem adição de ^{57}Fe (Fe-0%) obtidas nos processos em ZFC, FC e FH e campo aplicado de $\mu_0 H = 5\text{T}$. As setas indicam as temperaturas de transição austeníticas (A_i e A_f) e martensíticas (M_i e M_f), assim como o sentido dos processos de medida.....37

Figura 4.2 Curvas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ amostra ^{57}Fe -7%, obtidas nos processo ZFC, FC e FH e campo aplicado de $\mu_0 H = 5\text{T}$. As setas indicam as temperaturas de transição austeníticas (A_i e A_f) e martensíticas (M_i e M_f), assim como o sentido dos processos de medida.....38

Figura 4.3 Curvas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ da amostra ^{57}Fe -15%, obtidas nos processos ZFC, FC e FH e campo aplicado de $\mu_0 H=5\text{T}$. As setas indicam o sentido dos processos de medida.....39

Figura 4.4 Curvas de magnetização em função do campo magnético $M(H)$, das amostras da Série-A, obtidas em 5K e campo aplicado de até $\mu_0 H=5\text{T}$40

Figura 4.5 Magnetização de “saturação” (M_s) em função da concentração de ^{57}Fe , das amostras da Série-A (^{57}Fe -x%, x = 0, 7, 15), obtida em campo magnético de $\mu_0 H=5\text{T}$41

Figura 4.6 Micrografias da liga ^{57}Fe -0% obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) tomadas no modo (a) topologia SE, com ampliação de 400x; (b) no modo composição SBSE, com ampliação de 400x. Os círculos estão indicando os resíduos de materiais provenientes do processo de polimento.....43

Figura 4.7 Mapeamento da distribuição atômica realizada através da técnica de MEV-*Mapping*, obtida com ampliação de 2400x. (a) Micrografia da liga ^{57}Fe -0%; (b) *mapping* do Ni (vermelho); (c) *mapping* do Mn (ciano) e (d) *mapping* do Sn (ciano).....44

Figura 4.8 Espectro de EDS da amostra ^{57}Fe -0% realizada sobre a micrografia da: Fase clara-matriz (a); fase escura-esfera (b). As setas nas micrografias inseridas indicam a região onde foram realizadas as medidas de EDS.....45

Figura 4.9 Micrografias da liga ^{57}Fe -7%, obtidas no modo topologia SE, com amplificação de 400x (a); e no modo composição com elétrons retro-espalhados SBSE (b). Os círculos estão indicando as sujeiras maiores vistos em ambos os modos.....48

Figura 4.10 Mapeamento da distribuição atômica realizada pela técnica de MEV-*Mapping* com ampliação de 2000x. (a) micrografia da liga ^{57}Fe -7%; (b) *mapping* do Ni (verde); (c) *mapping* do Mn (amarelo); (d) *mapping* do Fe (verde) e (e) *mapping* do Sn (lilás).....49

Figura 4.11 Espectro de EDS da liga ^{57}Fe -7% realizada sobre a micrografia da fase clara-matriz (a); fase cinza-estria (b); fase escura-esfera (c). As setas nas micrografias inseridas indicam as regiões onde foram realizadas as medidas de EDS.....51

Figura 4.12 Micrografias da liga ^{57}Fe -15% obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) tomados com ampliação de 400x. No modo topologia SE (a); e no modo composição SBSE (b). Os círculos nas micrografias estão indicando resíduos de materiais, principalmente devido o processo de embutimento e polimento da amostra.....53

Figura 4.13 Mapeamento da composição atômica obtida através da técnica de MEV-*Mapping* com ampliação de 1000x. (a) Micrografia da liga ^{57}Fe -15%; (b) *mapping* do Ni (vermelho); (c) *mapping* do Mn (amarelo); (d) *mapping* do Fe (ciano) e (e) *mapping* do Sn (lilás).....54

Figura 4.14 Espectros de EDS da liga ^{57}Fe -15% realizadas sobre a micrografia da (a) fase clara-matriz; (b) fase cinza-estria e (c) fase escura-esfera. As setas nas micrografias inseridas indicam as regiões onde foram realizadas as medidas de EDS.....56

Figura 4.15 Espectros de absorção *Mössbauer* obtidos em 14K e 300K para as ligas ^{57}Fe -7% e ^{57}Fe -15%. Os pontos são dados experimentais e as linhas pretas, passando por estes pontos experimentais, são resultados dos ajustes onde foram usados dois sub-espectros: um singlete (azul) e outro sexteto (vermelho). A Figura da direita corresponde à curva de distribuição de campo magnético hiperfino ($\mathbf{B}_{\text{hf}}(\mathbf{T})$), da amostra ^{57}Fe -7% em 14K.....59

Figura 4.16 Curvas de magnetização em função da temperatura $M(\mathbf{T})$ das amostras da Série-B com substituição parcial de Cr, medidos através do equipamento PPMS ($\mathbf{T} < 320\text{K}$) obtidas nos processos FC e FH e na balança de Faraday ($\mathbf{T} > 320\text{K}$) com campo aplicado de $\mu_0\mathbf{H}=0,05\text{T}$64

Figura 4.17 Comportamento da temperatura de *Curie* (\mathbf{T}_C) em função das concentrações de Cr nas amostras da Série-B com substituição parcial de Sn por Cr (Cr-x%, $x = 10,11, 12$).....65

Figura 4.18 Curvas de magnetização em função do campo magnético $M(H)$ das amostras da Série-B, com substituição parcial de Sn por Cr, obtidos em temperatura de 5K e campo aplicado máximo de $\mu_0 H=5T$66

Figura 4.19 Magnetização de “saturação” (M_S) em função da concentração de Cr (Cr-x%, x = 10, 11, 12) nas ligas da Série-B, com substituição parcial de Sn por Cr, obtidos em temperatura de 5K e campo aplicado até $\mu_0 H=5T$67

Figura 4.20 Micrografias, da liga Cr-10%, tomadas à temperatura ambiente, obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). (a) no modo SBSE com ampliação de 400x. Os círculos brancos indicam algumas das regiões geométricas encontradas na amostra; (b) ampliação de uma das estruturas geométricas, tomada com ampliação de 8000x.....68

Figura 4.21 Mapeamento com ampliação de 2000x, da distribuição atômica da liga Cr-10% através da técnica MEV-*Mapping*. (a) micrografia da liga Cr-10%; (b) *mapping* do Ni (ciano); (c) *mapping* do Mn (amarelo); (d) *mapping* do Cr (lilás) e (e) *mapping* do Sn (verde).....69

Figura 4.22 Espectros de EDS das fases observadas na liga Cr-10%. (a) fase clara-matriz; (b) fase cinza-estria e (c) fase escura-pontos. As setas nas micrografias inseridas indicam as regiões analisada por EDS.....71

Figura 4.23 Micrografias da liga Cr-11% obtidas por microscopia eletrônica de varredura (a) no modo elétrons retroespalhados SBSE com ampliação de 1500x. Os círculos brancos estão sinalando algumas das regiões simétricas encontradas na amostra; (b) micrografia com ampliação de 6000x de uma das regiões simétricas, tomada no modo SBSE.....73

Figura 4.24 Mapeamento da distribuição atômica através da técnica “*Mapping*” do MEV com ampliação de 2000x. (a) micrografia da liga Cr-11%; (b) *mapping* do Ni (vermelho); (c) *mapping* do Mn (ciano); (d) *mapping* do Cr (ciano) e (e) *mapping* do Sn (amarelo).....74

Figura 4.25 Espectros de EDS obtidos a 300K realizados sobre a micrografia das fases na liga Cr-11% (a) fase clara-matriz; (b) fase cinza-estria e (c) escura-pontos. As setas nas micrografias inseridas indicam a região onde foram realizadas as medidas de EDS.....76

Figura 4.26 Micrografias da liga Cr-12% tomadas à temperatura ambiente no modo SBSE obtidas, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com ampliações de (a) 400x e (b) 1500x. Os círculos na figura indicam alguns das regiões escuras com formas geométricas.....78

Figura 4.27 Mapeamento da distribuição atômica através da técnica “*Mapping*” do MEV com ampliação de 3000x. (a) micrografia da liga Cr-12%; (b) *mapping* do Ni (lilás); (c) *mapping* do Mn (ciano); (d) *mapping* do Cr (ciano) e (e) *mapping* do Sn (amarelo).....79

Figura 4.28 Espectros de EDS realizados sobre as fases da liga Cr-12%. (a) fase clara-matriz; (b) fase cinza-estria e (c) fase escura-pontos. As setas, nas micrografias inseridas, indicam a região onde foram realizadas as medidas de EDS.....81

Figura 4.29 Curvas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ das amostras da Série-B com substituição parcial de Fe, medidos através do equipamento PPMS ($T < 320K$) obtidas nos processos FC e FH e na balança de *Faraday* ($T > 320K$) com campo aplicado de $H\mu_0=0,05T$85

Figura 4.30 Comportamento da temperatura de *Curie* (T_C) em função das concentrações de Fe nas amostras da Série-B com substituição parcial de Sn por Fe (Fe-x%, $x = 10, 11, 12$).....86

Figura 4.31. Curvas de magnetização em função do campo magnético $M(H)$, das amostras da Série-B, com substituição parcial de Sn por Fe, obtidos em temperatura de 5K e campo aplicado até $\mu_0H = 5T$87

Figura 4.32. Magnetização de “saturação” em função da concentração de Fe nas ligas da Série-B, (Fe-x%, $x = 10, 11, 12$) com substituição parcial de Sn por Fe, obtidos em temperatura de 5K e campo aplicado de $\mu_0H = 5T$87

- Figura 4.33** Micrografia da liga Fe-10%, tomada à temperatura ambiente, com ampliação de 400x por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), usando o modo dos elétrons retro-espalhados SBSE.....89
- Figura 4.34** Mapeamento da distribuição atômico obtido através da técnica de MEV-*Mapping* com ampliação de 800x. (a) Micrografia da liga Fe-10%; (b) *mapping* do Ni (ciano); (c) *mapping* do Mn (amarelo); (d) *mapping* do Fe (ciano) e (e) *mapping* do Sn (lilás).....90
- Figura 4.35** Espectros de EDS realizados sobre as micrografias das fases da liga Fe-10% (a) fase clara-matriz; (b) fase cinza-estria e (c) fase escura-esfera. As setas nas micrografias inseridas indicam as regiões onde foram realizadas as medidas de EDS.....92
- Figura 4.36** Micrografia da amostra Fe-11% obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), tomada à temperatura ambiente no modo topologia com elétrons secundários SE com ampliação de 400x.....94
- Figura 4.37** Mapeamento da distribuição atômica, obtido através da técnica do MEV-*Mapping* com ampliação de 1500x. (a) micrografia da liga Fe-11%; (b) *mapping* do Ni (ciano); (c) *mapping* do Mn (amarelo); (d) *mapping* do Fe (ciano) e (e) *mapping* do Sn (lilás).....95
- Figura 4.38** Espectros de EDS das fases observadas na liga Fe-11%. (a) fase clara-matriz; (b) fase cinza-estria e (c) fase escura-esfera. As setas nas micrografias inseridas indicam as regiões onde foram realizadas as medidas de EDS.....97
- Figura 4.39** Micrografias tomadas à temperatura ambiente da liga Fe-12% obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no modo SBSE.....99
- Figura 4.40** Mapeamento da distribuição atômica, obtida através da técnica do MEV-*Mapping*, com ampliação de 2700x. (a) micrografia da liga Fe-12%; (b) *mapping* do Ni (vermelho); (c) *mapping* do Mn (amarelo); (d) *mapping* do Fe (ciano) e (e) *mapping* do Sn (lilás).....100

Figura 4.41 Espectros de EDS realizados sobre as micrografias das fases da liga Fe-12% (a) fase clara-matriz; (b) fase cinza-estria e (c) escura-esfera. As setas nas micrografias inseridas indicam as regiões onde foram realizadas as medidas de EDS.....102

Figura A. Curva de magnetização em função da temperatura da amostra ^{57}Fe -0%, ilustrando a histerese da transformação martensítica no resfriamento, e na transformação reversa sob aquecimento, onde as setas indicam as temperaturas de transição martensíticas e austeníticas inicial e final e o sentido dos processos FC e FH na qual a TFM foi obtida.....108

Figura B1. Curva de magnetização em função da temperatura das amostras da série-B, com substituição parcial de átomos de Sn por Cr (Cr-x%, x = 10, 11, 12), nos processos FC e FH obtidas em campo magnético aplicado de 5T.....110

Figura B2. Curva de magnetização em função da temperatura das amostras da série-B, com substituição parcial de átomos de Sn por Fe (Fe-x%, x = 10, 11, 12), nos processos FC e FH obtidas em campo magnético aplicado de 5T.....112

Lista de Tabelas

- Tabela 2.1** Posições atômicas para uma estrutura tipo Full Heusler assumindo a rede primitiva formada por quatro sub-redes cúbicas de faces centradas (CFC) e cada sub-rede designada por sítios A, B, C e D.....8
- Tabela 3.1** Resumo referentes à liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ com a substituição parcial de átomos de ^{57}Fe nos sítios do Mn (Série-A) e à liga Ni_2MnSn com a substituição parcial átomos de Fe e Cr nos sítios do Sn (Série-B). Na ultima coluna da tabela estão dispostas as nomenclaturas a ser usadas em diante na dissertação.....17
- Tabela 4.1** Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem a liga ^{57}Fe -0% em cada uma das fases observadas (fases clara-matriz e escura-esfera). Os resultados apresentam uma incerteza de 5% nas medidas.....46
- Tabela 4.2** Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem a liga ^{57}Fe -7% em cada uma das fases observadas (fases clara-matriz, fase cinza-estria, fase escura-esfera). Os resultados apresentam uma incerteza de 5% nas medidas.....52
- Tabela 4.3** Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem as fases observadas na liga ^{57}Fe -15%. Os resultados apresentam uma incerteza de 5% nas medidas.....57
- Tabela 4.4** Composições obtidas a partir das análises de MEV/EDS das fases observadas nas amostras da Série-A.57
- Tabela 4.5** Parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico δ , campo hiperfino B_{hf} , largura de linha Γ e área relativa em percentual) obtidos com os ajustes dos espectros Mössbauer das amostras ^{57}Fe -7 e ^{57}Fe -15. Os erros nos parâmetros não ultrapassam 10% dos seus valores.60

Tabela 4.6 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem as fases observadas na liga Cr-10% (fase clara-matriz, fase cinza-estria, fase escura pontos). As quantidades mostradas apresentam uma incerteza de aproximadamente 5% nas medidas.....72

Tabela 4.7 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem as fases observadas na liga Cr-11% (fase clara-matriz, fase cinza-estria, fase escura pontos). Os resultados apresentam uma incerteza de aproximadamente 5% nas medidas.....77

Tabela 4.8 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem as fases observadas na liga Cr-12% (fase clara-matriz, fase cinza-estria, fase escura-pontos). As quantidades mostradas apresentam uma incerteza de aproximadamente 5% nas medidas.....82

Tabela 4.9 Composições nominais das fases observadas nas amostras da Série-B, com substituição parcial de átomos de Sn por Cr, obtidos a partir das análises de MEV/EDS, cujos resultados apresentam uma incerteza de aproximadamente 5% correspondente à incerteza do equipamento.....83

Tabela 4.10 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem as fases observadas na liga Fe-10%. Os resultados apresentam uma incerteza de aproximadamente 5% nas medidas.....93

Tabela 4.11 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem as fases observadas na liga Fe-11%. As quantidades mostradas apresentam incerteza de aproximadamente 5% nas medidas.....98

Tabela 4.12 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem as fases observadas na liga Fe-12%. As quantidades mostradas apresentam incerteza de aproximadamente 5% nas medidas.....103

Tabela 4.13 Composições nominais das fases observadas nas amostras da Série-B, com substituição parcial de átomos de Sn por Fe, obtidos a partir das análises de MEV/EDS.....104

Tabela 4.14 Valores de $T_C^A(K)$ e $T_C^2(K)$ obtidos das amostras Fe-x% (x= 10, 11 e 12) e suas correspondentes composições.....104

Capítulo 1

1 Introdução

As ligas *Heusler* estão entre os materiais que atualmente têm despertado grande interesse da comunidade científica, principalmente devido as suas interessantes propriedades magnéticas associadas à transformação de fase estrutural, denominada de transição de fase martensítica (TFM) que, por sua vez, possibilita diversas aplicações tecnológicas.¹⁻⁸ Outro fato relevante é que estas ligas têm, em geral, estados ferromagnéticos à temperatura ambiente, mesmo sendo a liga produzida a partir de uma mistura de constituintes que não são necessariamente ferromagnéticos no estado sólido monoatômico.^{9,10}

Particularmente, as ligas *Heusler* à base de Mn atraíram considerável atenção dos físicos e cientistas de materiais devidos suas propriedades magnéticas não convencionais.^{1, 3, 11-15} Nestas ligas, devido a baixa superposição dos orbitais/bandas $3d$ ocasionada pelo grande espaçamento entre seus constituintes atômicos na fase cúbica $L2_1$, medidas de magnetização indicam um momento magnético de $\sim 4,0\mu_B$ para o Mn por célula unitária,^{2, 14} enquanto os átomos de Ni ($\sim 0,3\mu_B$) e de Sn ($0\mu_B$) praticamente não contribuem para magnetização.^{2, 3, 16} Adicionalmente, as ligas de *Heusler*, que apresentam estado martensítico, mostram uma rica variedade de comportamentos, incluindo o efeito memória de forma (*Shape Memory Alloy-SMA*), o efeito magnetocalórico inverso e o normal, gigantes transições estruturais induzidas por campos externos, tais como: campo magnético, temperatura, pressão. O *SMA* certamente é uma das principais manifestações da transformação de fase estrutural, conhecida como TFM.^{17, 18} Esta é uma transformação de fase sólida-sólida, onde a rede cristalina ou o arranjo atômico muda abruptamente em uma temperatura definida, conhecida como temperatura martensítica.^{1,17}

Tem sido reportado na literatura que nos compostos estequiométricos *Heusler* Ni_2MnZ ($Z = Sn, Si, \text{etc}$), até o momento, não foi observada a TFM, exceto quando Z for ou Ga ou Al.¹³ Por outro lado, no sistema Ni-Mn-Sn, a TFM pode ser

induzida, em um amplo intervalo de temperatura, devido ao excesso de átomos de Mn nos sítios de Sn (ligas *Heusler* ricas em Mn). Particularmente para a liga $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ (ou $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$), medidas de magnetização realizadas confirmam um estado ferromagnético abaixo de 319K, com uma TFM em torno de 221K para resfriamento e 239K para aquecimento, tendo uma histerese térmica de 18K.² Medidas de magnetização em função da temperatura realizadas recentemente indicam que a substituição parcial de Mn por átomos de Fe na liga pseudo-*Heusler* $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ propicia um deslocamento da TFM para temperaturas inferiores, com a ausência da TFM para composição de Fe superiores a 10%.¹⁹

É importante mencionar que, em geral, as ligas de *Heusler* Ni-Mn, durante a TFM, partem de uma fase cúbica de alta simetria ($L2_1 - Fm3m$), em altas temperaturas, para uma fase de menor simetria da rede cristalina (*Pmma*) ao atingir temperaturas abaixo da TFM.^{17, 20, 21} Do ponto de vista magnético, estas ligas Ni-Mn são consideradas de magnetismo localizado, associado aos átomos de Mn,²² com o acoplamento magnético obtido indiretamente, ou seja, os átomos de Mn se acoplam por interação de troca indireta tipo *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida* (tipo-*RKKY*), que ocorre via polarização dos elétrons de condução pelos íons de Mn.²² Assim, tem sido reportado na literatura, que o mecanismo microscópico responsável pela formação e acoplamento dos momentos magnéticos nas ligas *Heusler* dependem da escolha dos átomos X (átomos 3d com banda mais que meio cheia), Y (átomos 3d com banda menos que meio cheia) ou Z (elementos com elétrons de valência tipo *sp*) para as fases cristalográficas $L2_1$ (característico do composto X_2YZ) e Cb_1 (característico do composto XYZ).^{9, 10, 14, 23-26} Em geral, os átomos X determinam a separação entre os átomos Y (parâmetro de rede), enquanto que a escolha de Z determina o grau/efeito de polarização dos elétrons de condução.^{22, 27}

Neste trabalho, estudamos as propriedades magnéticas da fase tipo $L2_1$ (fase austenítica/cúbica de face centrada) das ligas pseudo-*Heusler*: (i) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ (ou $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$) com substituição parcial de átomos de ^{57}Fe nos sítios de Mn nas concentrações relativas de 7% e 15% e (ii) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ (ou Ni_2MnSn) com substituição parcial de Fe ou Cr no sítio do Sn, nas concentrações relativas de 10%, 11% e 12%. Este segundo estudo (substituição de Fe ou Cr) foi escolhido, pois é reportado na literatura que o excesso de Mn no sítio de Sn induz

o aparecimento da TFM no composto *Heusler* Ni_2MnSn . Portanto, o objetivo desta dissertação é investigar os efeitos gerados, tanto na sua estrutura cristalina (sítios preferenciais que ocupam os átomos dentro da rede cristalina) como nas suas propriedades magnéticas; quando ocorre a substituição parcial de certas quantidades de Mn por ^{57}Fe ou Sn por Fe ou Cr dentro da liga *Heusler* tipo Ni-Mn-Sn. Através das técnicas de magnetização DC, *Mössbauer* e microscopia eletrônica de varredura buscamos entender os efeitos destas substituições nas propriedades magnéticas das ligas. Assim, no Capítulo 2 apresentamos uma revisão resumida sobre as ligas *Heusler* à base Ni-Mn e suas principais propriedades estruturais e magnéticas destas ligas, ressaltando o caráter da TFM, no sistema rico em Mn. No Capítulo 3 apresentamos os procedimentos experimentais usados para a preparação das amostras e uma breve descrição sobre as técnicas experimentais de medidas usadas para caracterização das ligas produzidas. No Capítulo 4 apresentamos e discutimos os principais resultados obtidos nesta dissertação e finalmente, tecemos nossas conclusões no Capítulo 5. Dispomos ainda neste trabalho, dois apêndices, que tratam de: (i) definições de como são determinados as histereses térmicas e (ii) resultados de $M(T)$ das ligas com Fe e Cr (Série-B) obtidas em 5T.

Capítulo 2

2 Aspectos teóricos

2.1 Ligas Heusler

2.1.1 Introdução

O engenheiro de minas e químico Alemão *Friedrich Heusler* descobriu, em 1898,²⁸ uma série de compostos ferromagnéticos formado a partir da fusão de sólidos monoatômicos que, por sua vez, possuem comportamentos diamagnéticos ou/e paramagnéticos e/ou antiferromagnéticos,^{10, 29} embora a liga não contenha elementos ferromagnéticos quando em seus estados sólidos monoatômicos.

A descoberta ocorreu estudando a liga Cu_2MnAl , que foi o objeto de um número considerável de estudos.²⁸⁻³⁰ Posteriormente foi observada a mesma sistemática para ligas de outros componentes químicos e, estas séries de compostos foram denominadas como ligas *Heusler*.²⁹

De um modo geral uma liga *Heusler* é um sólido metálico ferromagnético obtido da mistura de três elementos metálicos (compostos intermetálicos ternários), com uma composição química particular e estrutura cristalina, à temperatura ambiente, cúbica de face centrada.^{9,16} A descoberta desta classe de compostos intermetálicos emergiu durante as duas últimas décadas com várias promessas para aplicações tecnológicas, devido suas interessantes características que podem ser enumerada por apresentarem:

- Propriedades magnéticas e estruturais que variam consideravelmente com o tratamento térmico e a composição química (concentração eletrônica).^{13, 28, 31}
- Fases ferromagneticamente fortes, produzidas por combinação de elementos que às vezes são não magnéticos no sólido monoatômico.⁹
- Uma transição estrutural de primeira ordem com calor latente (TFM). A TFM, obtida de uma transição de fase cristalina do material cúbico (fase austenítica) para um tetragonal ou hexagonal (fases martensíticas), com

difusão atômica nula, quando a amostra é resfriada da fase austenítica. Este fato dá origem ao efeito de memória de forma dos materiais. ^{1, 17}

- Uma transição de fase magnética (de ferromagnética a paramagnética) próxima a transição de fase martensítica. ²
- Efeito de magnetorresistência gigante. ³²⁻³⁴
- Efeito magnetocalórico gigante. ^{11, 34}
- Efeito de *Exchange Bias*. ^{23, 35}
- Efeito de condução eletrônica com *spin* polarizado, ou seja, propriedades de Spintrônica. ^{9, 36}

2.1.2 Composição estequiométrica

Existem hoje dois tipos de compostos conhecidos como ligas *Heusler*, sendo que estes compostos são sempre preparados a partir da mistura de três elementos metálicos, cuja composição estequiométrica é dada pelas fórmulas X_2YZ (*Heusler* completa) ou XYZ (*semi-Heusler*), ^{9, 22, 37} onde os elementos X, Y, Z representam:

X: Um metal nobre ou de transição $3d$, $4d$ ou $5d$ com a camada d externa mais que meio cheia, tais como Fe, Co, Ni, Cu, Zn, etc.

Y: Um metal de transição $3d$, $4d$ ou $5d$ com a camada d externa menos que meio cheios, tais como Ti, V, Cr, Mn, etc.

Z: Um metal de transição tipo s - p , ou seja, metais com a camada d externa totalmente incompleta ou completa, tais como Al, Si, Ga, Sn, etc.

A Figura 2.1 é uma maneira mais fácil de identificar os componentes das ligas *Heusler* semi ou completamente ordenada até hoje estudadas e se encontram dispostos na Tabela periódica, onde as cores designam os elementos X(lilás), Y(verde) e Z(laranja) dentro da terminologia acima mencionada para as ligas de *Heusler*:

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra																			
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Figura 2.1 Principais elementos constituintes das ligas Heusler representadas dentro da tabela periódica.

Particularmente, podemos inferir dos resultados reportados na literatura que as ligas de *Heusler* a base de Mn são um das mais estudadas, dentre elas destacamos.

A base de Cu-Mn: Cu_2MnSP (SP = Al, In, Sn).^{10, 22}

A base de Ni-Mn: Ni_2MnSP (SP = Al, In, Sn, Sb, Ga).^{1-3, 22, 31, 38-40}

A base de Co-Mn: Co_2MnSP (SP = GA, Al, In, Sb).^{21, 23}

2.1.3 Estrutura cristalina

Conforme já dito acima, as ligas de *Heusler* são classificadas em dois grupos baseados na sua composição estequiométrica, ou seja, compostos intermetálicos ternários tipo X_2YZ ou XYZ ; que têm sido amplamente investigados por teóricos e experimentais.

A estrutura cristalina dos compostos ternários de *Heusler* tem sido investigada usando difratometria de raios-X com incidência de diferentes radiações-X (Mo, Cu, Cr).²⁹ Estes estudos sugerem disposição atômica, com estrutura tipo cúbica de face centrada (CFC) ou fase austenítica. Em resumo, tanto as ligas ternárias tipo X_2YZ quanto as XYZ , podem ser descritas por meio

de quatro sub-redes impenetráveis CFC, ^{9, 10, 14, 22, 25} com disposições atômicas a ser discutido abaixo.

2.1.3.1 Ligas *Heusler* completamente-ordenada (*Full-Heusler*)

No caso em que a composição estequiométrica das ligas *Heusler* está definida como X_2YZ , sua estrutura cristalina é do tipo $L2_1$, pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, número 225 com parâmetro de rede a ($\sim 6 \text{ \AA}$). ^{1, 9, 10, 39}

Para a liga *Heusler* tipo $L2_1$ estas redes podem ser caracterizadas pelas posições $X_1 (0, 0, 0)$, $X_2 (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $Y(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ e $Z(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. ^{9, 41, 42} Foram usadas as notações X_1 e X_2 para designar os átomos X em posições distintas na célula primitiva CFC. Dessa forma, os átomos X ocupam posições denominadas de $8c$, tendo como seus vizinhos mais próximos quatro átomos Y , ocupando posições cristalográficas $4a$ e quatro átomos Z , ocupando posições $4b$, conseqüentemente cada átomo Y ou Z é rodeado por oito átomos X ^{25, 43} conforme mostrado na Figura 2.2.

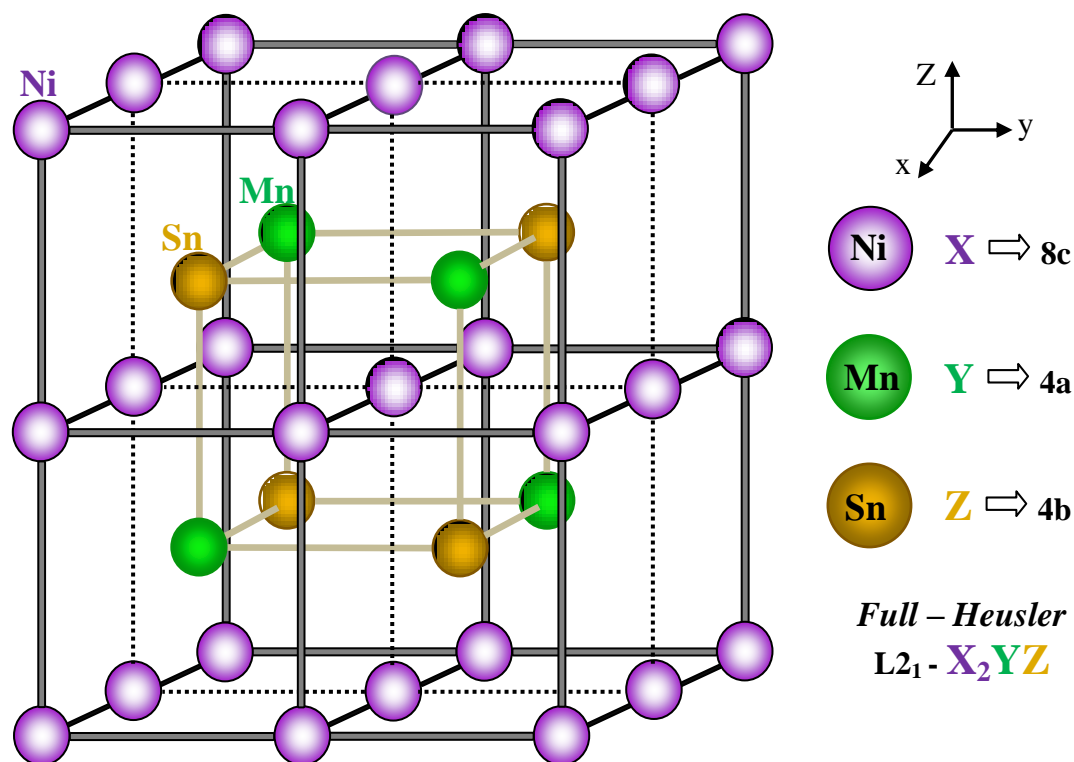


Figura 2.2 Representação da estrutura cristalina *Heusler* Completamente Ordenada, $L2_1$ ($Fm\bar{3}m$). Consistente de 4 sub-redes interpenetráveis CFC de Bravais, Ni(esferas lilás), Mn(esferas verdes), Sn(esferas laranja).

A estrutura cristalina que descreve a liga *Full Heusler* pode também ser descrita em termos de quatro sub-redes interpenetráveis CFC, com posições cristalográficas, conforme dispostos na Tabela 2.1. Portanto, os átomos no sítio A formam uma sub-rede, assim como os dos sítios B, C e D formam as outras três sub-redes CFC. ⁴²

Tabela 2.1 Posições atômicas para uma estrutura tipo *Full Heusler* assumindo a rede primitiva formada por quatro sub-redes cúbicas de faces centradas (CFC) e cada sub-rede designada por sítios A, B, C e D. ⁴²

Sítio A	Sítio B	Sítio C	Sítio D
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 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$

2.1.3.2 Ligas *Heusler* - Semi-ordenada (*Half-Heusler*)

No caso em que a composição estequiométrica das ligas *Heusler* for do tipo XYZ, a fase é cristalizada na estrutura do tipo $C1_b$. Este tipo de estrutura é também CFC, mas pertencente agora ao grupo espacial $F43m$, número 216, com parâmetro de rede que difere ligeiramente do parâmetro de rede de uma liga *Heusler* completamente ordenada. ^{9, 14} Novamente, esta fase pode ser descrita por quatro sub-redes impenetráveis CFC.

Estas sub-redes podem ser descritas similarmente aos da fase $L2_1$, exceto pelo fato de que as posições X_1 estão desocupadas, conseqüentemente a disposição atômica fica: $X_1(0, 0, 0)$, $X_2(\text{vacante})$, $Y\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ e $Z\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$, conforme a Figura 2.3.

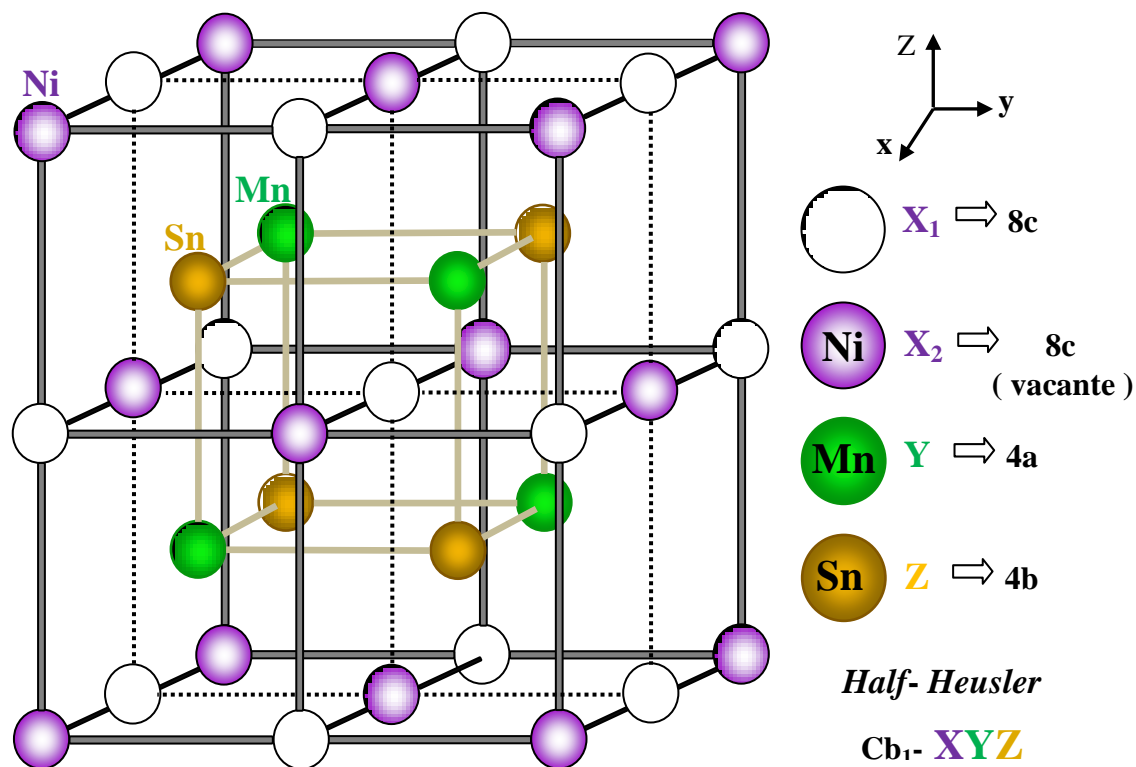


Figura 2.3 Estrutura cristalina de uma liga *Heusler* Semi Ordenada, $C1_b$ (F43m).

2.1.4 Ordem magnética nas ligas *Heusler* a base de Ni-Mn

As ligas de *Heusler* com fases cristalográficas tipo $L2_1$ ou $C1_b$ apresentam propriedades magnéticas bastante interessantes, principalmente aquelas a base de Mn.^{9, 41} Um fato relevante relacionado ao espaçamento inter atômico é que medidas de magnetização das ligas *Heusler* a base de Ni-Mn indicam que o momento magnético da fase $L2_1$ é predominantemente devido aos átomos de Mn,² com um valor de aproximadamente $4\mu_B$ por célula unitária,^{14, 15, 38, 45} enquanto que os átomos Ni não contribuem significativamente para a magnetização ($\approx 0.3\mu_B$).^{3, 16}

Em geral, o “grande” espaçamento entre os átomos X, Y e Z na fase cúbica ($a \sim 6\text{\AA}$) tem influência direta sobre as interações magnéticas entre os átomos, pois esta separação atômica reduz a interação de troca direta (baixa sobreposição dos orbitais d). Como consequência a ordem magnética surge da interação indireta *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida* (interação tipo - RKKY), que é mediada por elétrons de condução.²² Na interação RKKY, o íon magnético (Mn) perturba a função de onda dos elétrons de condução e produz uma polarização dos seus *spins* na proximidade do íon magnético. Esta polarização alterna de sinal

positivo-ferromagnético (FM) e negativo-antiferromagnético (AFM) com o aumento da distância ao átomo “polarizador” e sua intensidade (interação de troca) decrescem com o cubo desta distância ($J \propto \cos(Kr_{ij}/r_{ij}^3)$), onde r_{ij} é a distância entre o íon-polarizador j e o elétron i , K é o vetor de onda do elétron). Conseqüentemente, tal distribuição de polarização dos spins dos elétrons de condução do metal pode acoplar os *spins* dos íons magnéticos em configurações ferromagnéticas (FM) ou antiferromagnéticas (AFM), dependendo de suas separações relativas.⁴⁶

Em resumo, os átomos X têm forte influência no parâmetro de rede cristalográfico a , das ligas *Heusler* e apresentam, em geral, um valor muito baixo ou quase nulo para o momento magnético ($\approx 0.3\mu_B$) no caso do Ni, assim, a seleção dos átomos X determinam a separação entre os átomos de Mn, gerando o aumento ou a diminuição da sobreposição dos orbitais 3d de Mn, dessa forma, a seleção de X terá como conseqüência, uma maior ou menor intensidade dos acoplamentos magnéticos entre os átomos de Mn. Enquanto que os átomos Z são escolhidos por seu efeito de polarização dos elétrons de condução. Portanto, são os átomos Z um dos responsáveis pela mediação da interação magnética indireta entre os elétrons 3d dos átomos de Mn,^{22, 31} ou seja, dependendo da distância entre os átomos de Mn, os elétrons terão polarização para cima ou para baixo, determinando assim o tipo de ordenamento magnético (ferro (FM) ou antiferromagnético (AFM)) entre os átomos de Mn.

2.1.5 Ligas *Heusler* tipo Ni-Mn-Sn

Resultados apresentados na literatura mostram que a liga *Full Heusler* Ni₂MnSn é ferromagnética (FM), com temperatura de $T_C \cong 340K$, mas não apresenta transformação de fase martensítica (TFM) mesmo resfriada até 4,2K.¹

Por outro lado, as ligas pseudo *Heusler* Ni₂Mn_{2-x}Sn_x (ou Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x) apresentam ordenamento ferromagnético (FM) tanto no estado Austenítico (L2₁) quanto no martensítico dependendo da temperatura e da concentração de Sn, conforme diagrama de fase estrutural e magnético mostrado na Figura 2,4 reportado por *Brown* e colaboradores.²

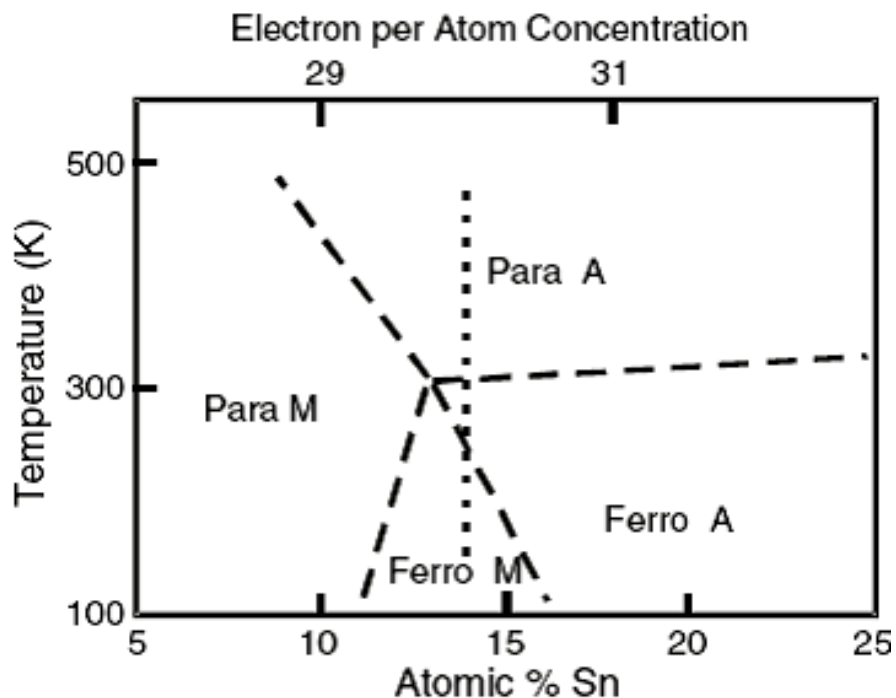


Figura 2.4 Diagrama de fase magnética e estrutural do sistema $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}$ em função da porcentagem de Sn.^{2,13}

Portanto desta figura é possível concluir que um excesso de Mn substituindo os átomos de Sn propicia a TFM, que é a responsável por várias propriedades interessantes encontradas nas ligas a base de Ni-Mn.^{1, 2, 14} Especificamente, a liga $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ tem sido bastante investigada, pois apresenta efeito magnetocalórico gigante e inverso (EMCI), efeito *exchange bias* associado ao seu caráter de antiferromagnetismo incipiente.

O EMCI observado nestas ligas é gigante, pois a TFM ocorre em temperaturas próximas a transição de fase magnética da fase $L2_1$ que, por sua vez, acontece próximo à temperatura ambiente. Como exemplo, apresentamos na Figura 2.5 os resultados reportados na literatura referentes as curva de $M(T)$.

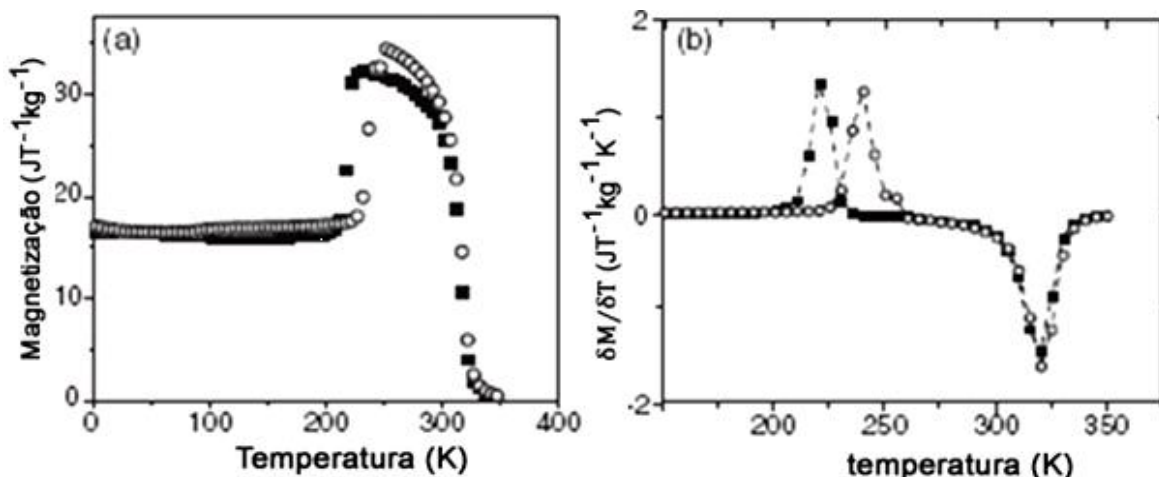


Figura 2.5 (a) Variação térmica da magnetização na liga $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ medida com um campo magnético de prova de 0,1T entre 5K e 350K. Os símbolos \circ indicam dados obtidos no aquecimento da amostra, os \blacksquare indicam os dados retirados durante o resfriamento da amostra. (b) Diferenciais da magnetização em função da temperatura, evidenciando as temperaturas de transição magnética e estrutural, respectivamente quando se olha de alta ($\sim 350\text{K}$) para baixas temperaturas ($< 250\text{K}$).²⁴

Como é possível observar acima de 250K, a curva de $M(T)$ é característica de um material FM sofrendo transição de ordenamento magnético (FM-PM). Todavia, sobre resfriamento em $\sim 220\text{K}$ a magnetização apresenta uma queda significativa e tem uma histerese térmica, sugerindo uma TFM. Segundo *Brown e Cols.*² a fase martensítica obtida abaixo de 220K é do tipo ortorrômbica e tem uma variação de volume relativo à fase austenítica (A) de $\sim 5\%$.²

Recentemente, em trabalhos desenvolvidos no laboratório de espectroscopia *Mössbauer* e magnetometria (LEMAG) da UFES por Xavier⁴⁴ foi observado que, a substituição parcial de Mn por Fe na liga $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ reduz a temperatura onde a TFM ocorre com o aumento da concentração de Fe e a TFM desaparece para a concentração superiores a 15% de Fe.

2.2 Transformação martensítica

O termo “martensita” foi criado em homenagem a seu descobridor o cientista metalúrgico alemão *Adolp Martens*. Este tipo de transformação estrutural é observado em vários metais, ligas, cerâmicas e até mesmo em sistemas biológicos.

Sendo, que algumas ligas *Heusler* possuem suas propriedades estruturais e magnéticas intimamente relacionados às suas TFM's⁴⁷ e nas ligas *Heusler*, os

estados martensíticos mostram uma rica variedade de comportamentos que incluem efeitos de memória de forma, efeito magnetocalórico inverso e normal, e transições estruturais induzidas.^{1, 11, 48, 49} O entendimento das estruturas cristalinas (antes e após a transformação) bem como o seu processo de transformação estrutural é de grande importância do ponto de vista da pesquisa básica (entendimento da origem física da transformação) e da aplicação tecnológica do material.

A transformação de fase martensítica (TFM) é definida como uma transformação no estado sólido, onde a rede e o arranjo atômico mudam abruptamente para algumas temperaturas sem que haja difusão atômica.^{17, 50}

Estas transformações envolvem deslocamentos por cooperação, ao invés de deslocamentos por difusão, como na maioria das transições de fase estruturais, onde pequenos deslocamentos de planos atômicos alteram a estrutura cristalina. Apesar de a TFM envolver apenas pequenos deslocamentos entre os planos atômicos, o efeito macroscópico associado à mudança estrutural é bem pronunciado, com variações volumétricas de até 3% entre as fases austenítica e martensítica.^{17, 51, 52}

A temperatura para a qual a transição martensítica ocorre para uma liga particular está intrinsecamente relacionada à sua estrutura eletrônica, a qual pode ser analisada experimentalmente, examinando a concentração eletrônica de valência da liga, ou seja, o número de elétrons por parâmetro de rede e/a .^{1, 47}

Numa TFM, existem processos nos quais a variação de energia térmica, em determinados sistemas resulta em uma transformação estrutural, de uma fase com estrutura cúbica de fase centrada (CFC) de alta simetria (fase austenítica) para uma fase com estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) ou ortorrômbico de baixa simetria (fase martensítica) e vice-versa.^{17, 20, 21} Dessa forma, sendo a TFM uma transformação de primeira ordem que envolve calor latente com a característica de apresentar uma histerese térmica,¹ as temperaturas características que a definem são: a temperatura de transição martensítica inicial M_s e final M_f e a temperatura de transição austenítica inicial A_i e final A_f .

Em ligas *Heusler*, é definido a fase com estrutura cúbica do tipo $L2_1$ como austenítica, enquanto a fase com estrutura tetragonal ou ortorrômbico (nos casos onde ocorre transição de fase estrutural) é dita martensítica.

Em 1924 *Bain*, descobriu a existência de uma deformação intrínseca à transformação (mudança de forma) e tentando explicar as etapas para a ocorrência da transformação do estado austenítico para o estado martensítico, *Bain* propôs um mecanismo pelo qual a martensita poderia ser formada com um mínimo de movimentação atômica partindo da austenita. O mecanismo proposto foi descrito como deformação homogênea em que o movimento coordenado dos átomos converte a malha de Bravais CFC da austenita (A) na TCC ou cúbica de corpo centrado (CCC) da martensita (M). A Figura 2.6 mostra de forma esquemática a correspondência entre a rede CFC e a rede TCC.

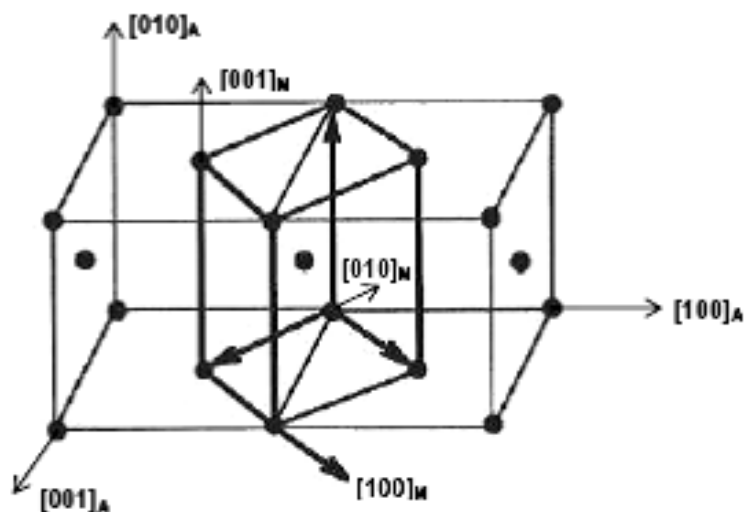


Figura. 2.6. Representação esquemática da correspondência entre as redes CFC e TCC.

A transformação de *Bain* é descrito da seguinte forma: A célula convencional (Figura 2.7a) da fase cúbica sofre uma transformação de *Bain*, onde os planos são contraídos, e expandidos, resultando nas seguintes relações de orientação entre as redes mãe e filha.

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

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

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

Esta estrutura obtida pela transformação de *Bain* não é estável (Figura 2.7b), pois proporciona uma tensão muito grande à estrutura cristalina do sistema.

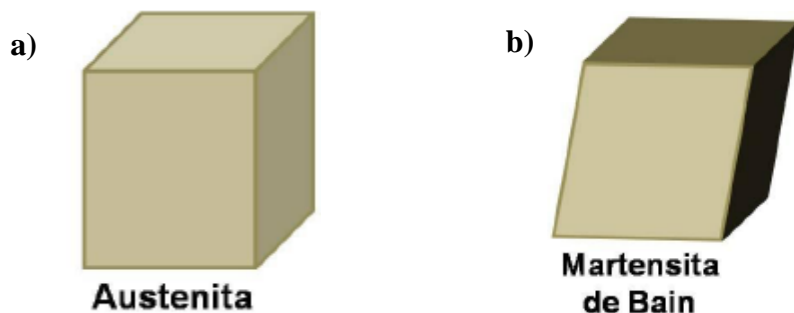


Figura 2.7 Etapas em uma transformação Martensítica, (a) célula convencional, (b) Transformação de Bain.

Então, o sistema passa por outra transformação, onde o reagrupamento dos planos leva o sistema a um estado de menor energia (Figura 2.8). O estado de menor energia é alcançado pelo intercrescimento ordenado (*Twinning-Macla*) ou pelo deslocamento ordenado entre os planos atômicos (*Slipping-Deslizamento*), mostrados na Figura 2.8 (a) e (b), respectivamente.

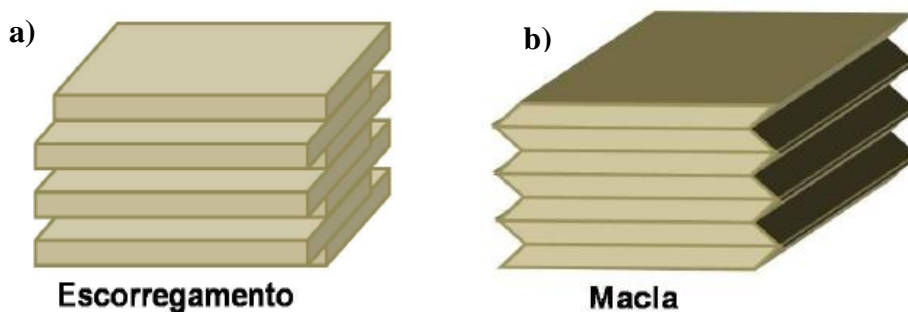


Figura 2.8 Ilustração das transformações de Bain (a) Escorregamento e (b) Macla.

Capítulo 3

3 Procedimentos experimentais

3.1 Introdução

Neste capítulo são descritos os procedimentos usados na preparação das amostras e as técnicas utilizadas na caracterização das ligas de *Heusler* com composições estequiométricas $\text{Ni}_{50}(\text{Mn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_{36}\text{Sn}_{14}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}(\text{Sn}_{1-x}\text{T}_x)_{25}$, com $\text{T}=\text{Cr}, \text{Fe}$. Sendo, x relacionado às concentrações nas quantidades mencionadas a seguir. A escolha dessas ligas foi realizada objetivando:

- (i) Entender microscopicamente a localização e o magnetismo do ^{57}Fe na liga martensítica $\text{Ni}_{50}(\text{Mn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_{36}\text{Sn}_{14}$, dopada com ^{57}Fe (Fe enriquecido) no sítio de Mn, bem como buscar entender o motivo do desaparecimento da TFM para concentrações de Fe superiores a 10% conforme reportado por Xavier⁴⁴ em sua dissertação de mestrado.
- (ii) Investigar se a adição de Fe (Fe natural) ou Cr no sítio de Sn na liga martensítica $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}(\text{Sn}_{1-x}\text{T}_x)_{25}$ também pode induzir TFM. Para isso, realizamos a preparação e caracterização de duas séries, as quais, por comodidade serão chamadas como Série-A e Série-B:

Série-A, produzida a partir da liga de *Heusler* $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ (ou $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$) onde realizamos a substituição parcial de átomos de Mn por ^{57}Fe (natural) nas concentrações $x=0; 0,07; 0,15$ produzindo assim a liga pseudo-ternária $\text{Ni}_{50}(\text{Mn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_{36}\text{Sn}_{14}$.

Série-B, produzida a partir do sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ (ou Ni_2MnSn), onde realizamos a substituição parcial dos átomos de Sn por átomos de Fe e Cr. Como reportado na literatura¹, num intervalo de Sn entre 13 e 15%, a TFM ocorre próxima à temperatura ambiente, quando o sistema é $\text{Ni}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}_x$; ou seja, um excesso de

Mn substituindo os sítios 4b do Sn na estrutura $L2_1$ leva a ocorrência a TFM no sistema Ni_2MnSn . Dessa forma, visamos induzir a TFM através da substituição de Sn por átomos de Fe e Cr, onde o primeiro (Fe) é FM quando no sólido monoatômico e o segundo (Cr) é AFM como é também o Mn.

3.2 Preparação das amostras

A preparação das amostras das Séries-A e B foram realizadas seguindo as proporções especificadas na Tabela 3.1 de modo que, na ultima coluna, estão dispostas as notações usadas ao longo desta dissertação.

Tabela 3.1 Resumo referentes à liga $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ com a substituição parcial de átomos de ^{57}Fe nos sítios do Mn (Série-A) e à liga Ni_2MnSn com a substituição parcial átomos de Fe e Cr nos sítios do Sn (Série-B). Na ultima coluna da tabela estão dispostas as nomenclaturas a ser usadas em diante na dissertação.

Liga de Heusler	Concentrações substituídas	Fórmula Estequiométrica	Notação	
$Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ $Ni_{50}(Mn_{1-x}^{57}Fe_x)_{36}Sn_{14}$	x= 0; 0,07; 0,15	$Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$	Série-A	^{57}Fe -0%
		$Ni_{50}(Mn_{33,5}Fe_{2,5})Sn_{14}$		^{57}Fe -7%
		$Ni_{50}(Mn_{30,6}Fe_{5,4})Sn_{14}$		^{57}Fe -15%
$Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}$ $Ni_{50}Mn_{25}(Sn_{1-x}T_x)_{25}$ T=Cr, Fe	x= 0,10; 0,11; 0,12	$Ni_{50}Mn_{25}(Sn_{22,5}Cr_{2,5})$	Série-B	Cr-10%
		$Ni_{50}Mn_{25}(Sn_{22}Cr_3)$		Cr-11%
		$Ni_{50}Mn_{25}(Sn_{22}Cr_3)$		Cr-12%
		$Ni_{50}Mn_{25}(Sn_{22,5}Fe_{2,5})$		Fe-10%
		$Ni_{50}Mn_{25}(Sn_{22}Fe_3)$		Fe-11%
		$Ni_{50}Mn_{25}(Sn_{22}Fe_3)$		Fe-12%

As massas de cada elemento químico foram medidas com uma balança analítica digital (de marca OHAUS, modelo AS200), com precisão de 0.0001g, que se encontra no Laboratório de Espectroscopia *Mössbauer* e Magnetometria (LEMAG) da UFES. Após a “pesagem” dos constituintes da liga, elas foram

colocadas na câmara do forno de fusão a arco voltaico do LEMAG para proceder á fusão.

3.2.1 Forno de fusão a arco voltaico

Para a fusão dos metais foi utilizado um forno a arco voltaico de confecção dos próprios pesquisadores do LEMAG. Neste equipamento é possível produzir ligas com ponto de fusão de até 3000K, onde todo procedimento é efetuado em atmosfera controlada (gás argônio), que serve tanto para gerar o plasma como para minimizar possíveis oxidações da amostra que possam ocorrer durante o processo de fusão. O forno a arco voltaico consiste de um sistema conforme mostrado na Figuras 3.1 (a) e (b), com seus componentes descritos a seguir:

- A. Câmara de fusão (onde as amostras são fundidas)
 - i) Uma base circular (disco) de cobre com pequenas depressões arredondadas, onde são depositados os materiais a fundir. Essa base encontra-se também fixada uma ponta de tungstênio ligada a um eletrodo da fonte de corrente contínua (polo positivo), para ignição do arco voltaico.
 - ii) Tampa de latão (em formato circular), acoplada com anel de borracha na parte superior do pirex. Nessa tampa encontra-se um eletrodo móvel com ponta de tungstênio refrigerada com água gelada, que esta ligada ao eletrodo (pólo negativo) da fonte de corrente contínua.
 - iii) Uma câmara de pirex (de forma cilíndrica), a sua base esta acoplada com anel de borracha à base circular de Cu, é protegida por uma folha cilíndrica de Cu para evitar o superaquecimento do pirex. Essa câmara é ligada a um sistema de vácuo (bomba mecânica 30 mbar) que retira o ar permitindo a substituição do ar por gás argônio comercial e Ultra-Puro (5N).
- B. Sistema de vácuo (bomba mecânica), conectada a uma linha de gás argônio comercial e Ultra-Puro. Este sistema servirá também para o processo de “lavagem”, descrito abaixo.
- C. Sistema de válvulas, que permite o bombeamento da câmara e adição do gás de argônio, que será usado para criar o arco voltaico (plasma, formado

na ionização do argônio). Tanto a base de cobre do forno, quanto o eletrodo móvel são refrigerados com água gelada (16°C), fornecido por um sistema de ciclo fechado de água gelada.

Antes do processo de fusão das amostras foi efetuado um processo de fusão de cada um dos metais (Ni, Mn, Fe e Sn), com a finalidade de determinar a perda de massa destes elementos por evaporação durante a fusão. Após algumas fusões foi verificado que as perdas percentuais variam em torno de 0,5% em massa para os metais Ni e Fe, 2,5% para o Sn e 5% para o Mn. Esses valores foram utilizados em correções da pesagem das amostras visando minimizar o desvio da concentração nominal desejada durante o processo de fusão.

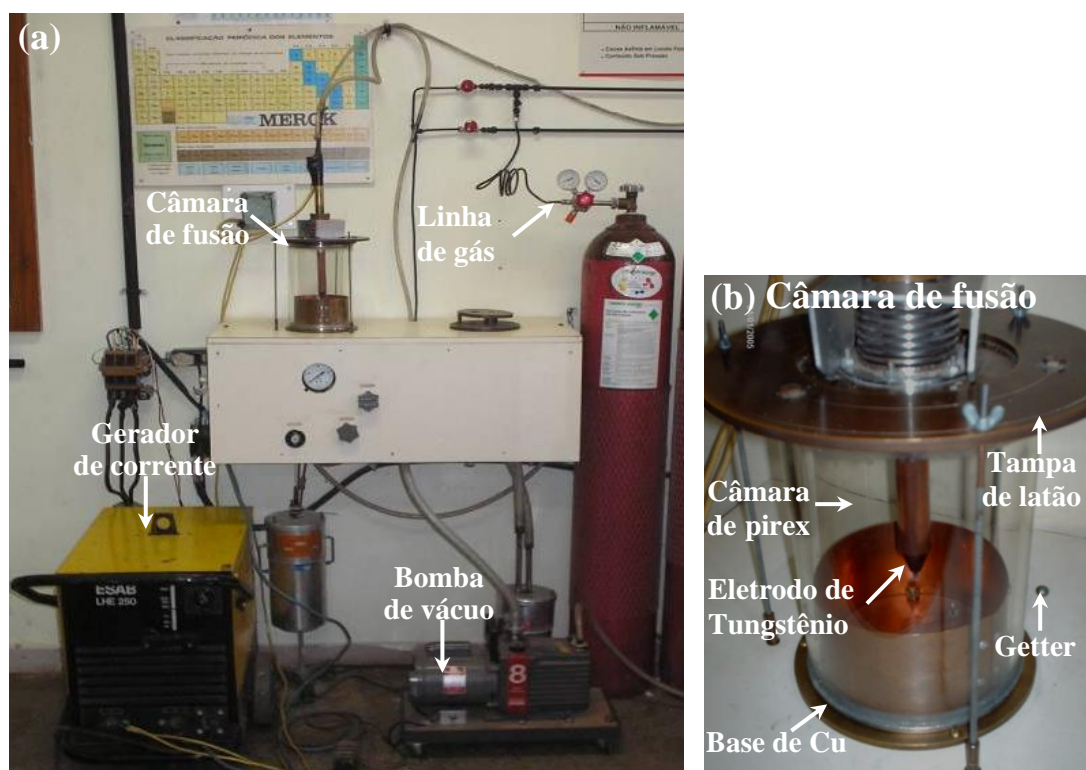


Figura 3.1 Fotografia do (a) Forno arco voltaico; (b) Ampliação da câmara de fusão em funcionamento no LEMAG.

O processo de fusão dos metais nas quantidades nominais foi realizado de acordo com os seguintes procedimentos:

- (a) Após o material ser inserido no interior da câmara do forno com as devidas proporções, foi realizado de três a quatro processos de limpeza sucessivos “lavagens”, com gás argônio comercial e duas “lavagens” com gás argônio

Ultra-Puro (99,99%). O processo de lavagem é entendido como o bombeamento do gás residual (processo de vácuo) e posterior inserção do gás argônio na câmara de fusão;

- (b) A fusão tem início ao momento de acionar o gerador de corrente contínua (que proporciona ao sistema uma corrente elétrica de aproximadamente 70-110A). A ignição do arco acontece a partir do contacto do eletrodo móvel de ponta de Tungstênio toriado (*Thoriated Tungsten*) com um eletrodo de Tungstênio fixado na base de Cu do forno;
- (c) Após aberta a chama do arco voltaico, é fundida primeiramente um *Getter* (botão de Titânio de aproximadamente 10g, cujo ponto de fusão é aproximadamente 2000K). Este processo ajuda na absorção de possível oxigênio residual dentro da câmara, se tiver oxigênio na atmosfera do forno o *Getter* se mostrara de cor azulada após seu resfriamento;
- (d) Em seguida, realizamos sucessivas fusões das ligas contidas no forno, tendo o cuidado de virar a amostra após cada fusão de modo a garantir a homogeneização dos componentes das ligas.
- (e) Ao finalizar o processo de fusão das ligas, as massas foram novamente pesadas para conferir as perdas em percentuais de massa. A perda média para as ligas da Série-A aconteceu em torno de 2% e para as ligas da Série-B a perda em massa foi de aproximadamente 1% em relação à massa inicial.

Posteriormente ao processo de fusão das amostras, as mesmas foram envolvidas em folha de Tântalo (Ta) e encapsuladas em um tubo de quartzo evacuado com pressão da ordem de $\sim 10^{-6}$ Torr. As folhas de tântalo funcionam como um absorvedor de oxigênio, em altas temperaturas, inibindo possível oxidação das amostras durante o processo de tratamento térmico, como descrito a seguir.

3.2.2 Tratamento térmico

O processo de tratamento térmico é realizado com a finalidade de reduzir possíveis desordens químicas, tensões, deformações, defeitos pontuais,

ocupação de antisítios^{*}, etc., gerados durante processo de fusão e solidificação. Este processo leva a uma homogeneização das amostras.

Para o tratamento térmico das amostras da Série-A e Série-B, utilizamos um forno de resistência elétrica construído nas dependências do departamento de Física/UFES, cuja temperatura máxima atinge valores próximos 1373°K. O tratamento térmico das ligas da Série-A foi realizado por um período de três dias a uma temperatura de 950K enquanto que o tratamento térmico das amostras da Série-B foi realizado por um período de 2 dias a temperatura de 850K. Após este período, as amostras são retiradas do forno elétrico e imediatamente submetidas a um processo de resfriamento rápido em água gelada (processo *Quenching*).

O processo *Quenching* foi realizado com a finalidade de obter a maior fração possível da estrutura $L2_1$ que em acordo com a literatura estabiliza em temperaturas inferiores a 1050K e que a formação de estruturas A2 e B2 podem ser beneficiadas durante o resfriamento lento das ligas.²⁶ Após o término do tratamento térmico, foram medidas as massas das amostras, tendo que suas perdas percentuais foram até 0,1% para as amostras das duas séries.

3.3 Técnicas de análise

Com a finalidade de obter informações sobre a característica e composição das amostras (relativo às fases existentes), foram utilizadas as técnicas de: Espectroscopia *Mössbauer* do ^{57}Fe (EM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise composicional através da técnica de espectrometria por energia dispersiva (EDS), Magnetometria DC e sistema da Balança de *Faraday*.

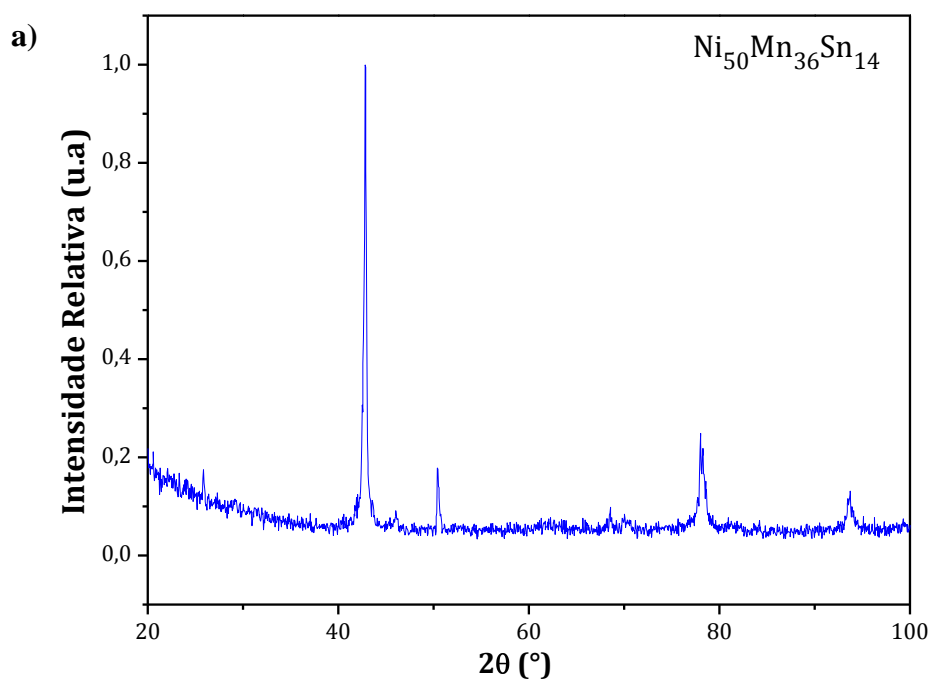
* Antisítio é o defeito caracterizado pela inversão de posições de átomos da rede, como o caso da liga NiMnSn. Neste caso, um anti-sítio seria a troca das posições de um átomo de Mn com um átomo de Fe.

3.3.1 Difração de Raios-X (DR-X)

As medidas de DR-X para as amostras das séries A e B sem adição de átomos de Fe foram feitas no trabalho de tese de mestrado por Xavier.⁴⁴

A técnica de difratometria de raios-X é usada para se obter informações ao respeito da estrutura cristalina das ligas e das fases formadas após a fusão, tratamento térmico e subsequente “*Quenching*” das amostras. As medidas de difração foram feitas com base no princípio de reflexão da radiação emitida na amostra policristalina.

Segundo o autor⁴⁴, estes estudos mostraram que os sistemas apresentam estrutura tipo $L2_1$ à temperatura ambiente, conhecida também como fase austenítica da liga *Heusler*, conforme mostrado na Figura 3.2 (a) e (b) para as ligas $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ e $Ni_{50}Mn_{25}Sn_{14}$ respectivamente.



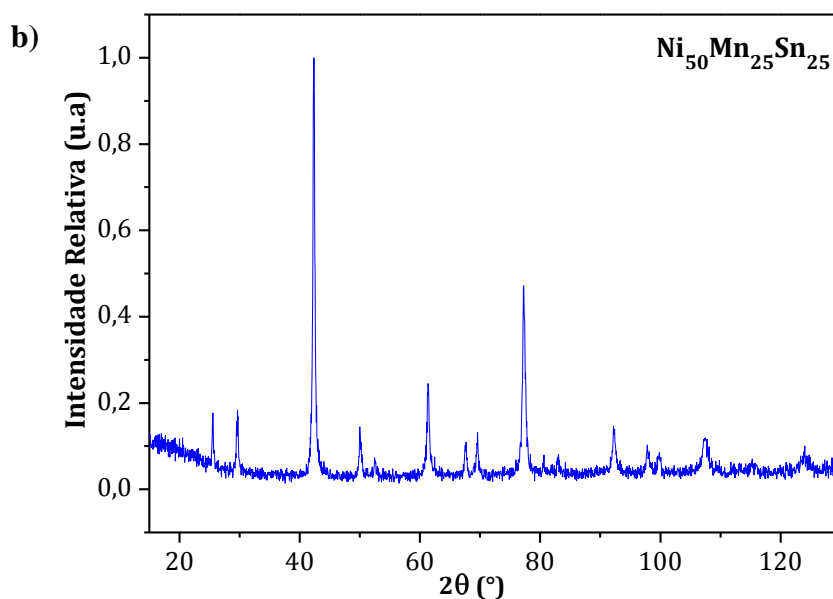


Figura 3.2 Difratoograma de Raios-X obtida à temperatura ambiente dos sistemas (a) Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ e (b) Ni₅₀Mn₂₅Sn₁₄.⁴⁴

3.3.2 Espectroscopia Mössbauer (EM)

A espectroscopia Mössbauer (EM) descoberto por *Rudolph L. Mössbauer* em 1957,⁵³ é uma técnica de caracterização não destrutiva, e possibilita obter informações a respeito das interações hiperfinas, que ocorrem entre a distribuição de carga e de spin nuclear e a distribuição de spin eletrônico dos átomos. Dessa forma, a EM fornece informações locais como: transferência de carga, deslocamento isomérico (δ), gradiente de campo elétrico (V_{ZZ}), desdobramento quadripolar (QUA) e campo magnético hiperfino (B_{hf}), em torno dos sítios dos átomos Mössbauer (^{57}Fe).

Este fenômeno ocorre da emissão (fonte) e absorção (absorvedor) de uma radiação eletromagnética (fótons de raios - γ) sem perda de energia para a rede cristalina (sem excitação ou aniquilação de fônons). O efeito Mössbauer é detectado num total de 88 transições nucleares, em 72 isótopos de 42 elementos diferentes dentro da tabela periódica.⁵³ Embora o efeito seja observado em 42 elementos, é de interesse neste trabalho, somente na emissão de 14,4keV do ^{57}Fe , que envolve a transição entre os estados nucleares $I = 3/2 \rightarrow I = 1/2$. Outro átomo sonda Mössbauer das ligas de Heusler aqui estudadas é o Sn, entretanto não temos disponível no LEMAG até este momento, uma fonte radiativa de Sn para tal estudo.

3.3.2.1 O espectrômetro *Mössbauer*

As medidas *Mössbauer* do ^{57}Fe foram feitas usando um espectrômetro, que opera no modo de aceleração constante, em funcionamento no LEMAG (Figura 3.3). O equipamento é constituído de um sistema de modulação, por efeito *Doppler*, da energia da radiação gama do ^{57}Fe emitida por uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de Rh (25mCi).

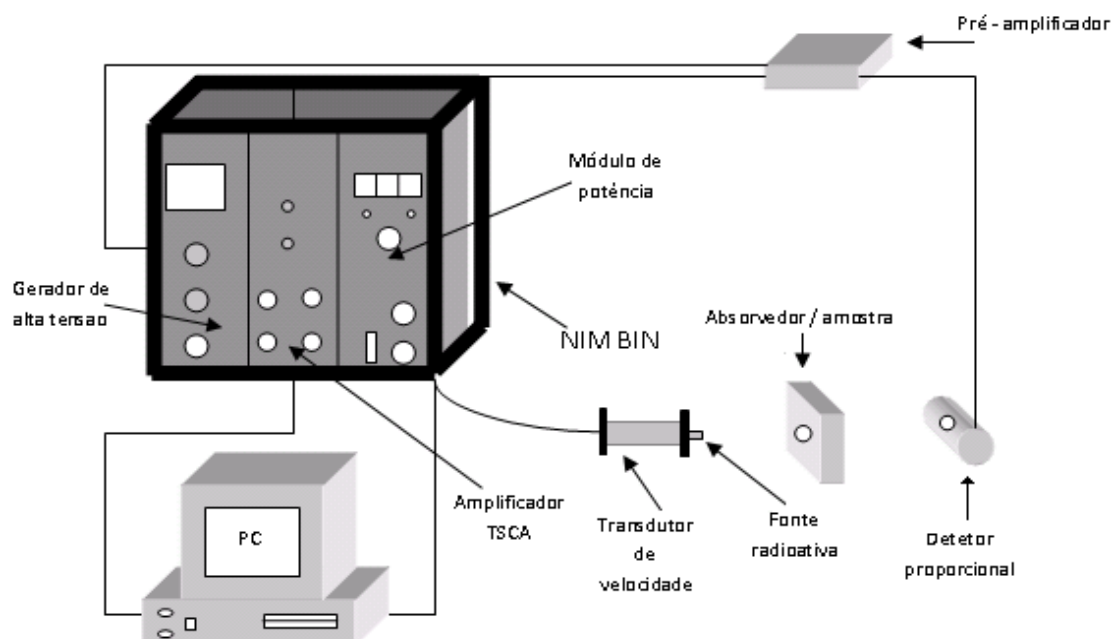


Figura 3.3 Esquema de montagem do espectrômetro *Mössbauer* do LEMAG, operando no modo de aceleração constante.

Uma descrição detalhada de cada parte da eletrônica e do processo de medida do espectrômetro acima é descrito por Nascimento.⁵⁴ O processo de aquisição dos dados (espectro) de uma amostra é feito com o método de varredura temporal, onde o avanço de canal é dado pela placa analisadora multicanal (PCI/MCB). Os dados são acumulados em 512 canais da placa multicanal, com tempo real de permanência por canal de aprox. $325\mu\text{s}$, pois a frequência do ciclo, que deve estar em fase com o ciclo do Driver/transdutor, é de 6Hz. Enquanto o canal é aberto, ele aceita todos os pulsos provenientes do detector. O módulo de potência do transdutor deve ser acoplado à frequência do avanço do canal, de tal forma que, o período de um ciclo de onda gerada pelo módulo de potência do transdutor (6Hz), seja equivalente ao tempo total da varredura dos 512 canais. Os dados armazenados resultam nos espectros

Mössbauer, os quais são um conjunto de pontos experimentais relacionados à contagem de pulsos elétricos gerados pela radiação gama no detector proporcional versus a velocidade (energia) da fonte emissora de radiação gama do ^{57}Fe . Como as medidas são feitas por transmissão de radiação γ através da amostra, de fato, os espectros são compostos por reduções na taxa de contagem no detector para certas energias, ou seja, o processo de emissão e absorção ressonante induz uma redução na contagem do detector. Após adquiridos os espectros são analisados usando o programa Normos feito por Brand 1992.

O programa Normos de sítios cristalinos, SITE, geralmente usado onde não existe correlação entre os sítios, ou seja, onde não há nenhuma correlação entre seus parâmetros hiperfinos. O programa Normos de distribuições de campos hiperfinos, DIST (sítios não-equivalentes) é geralmente usada quando existe uma ou duas distribuições de sítios com alguma correlação entre os parâmetros hiperfinos. Com esta versão é possível ajustar distribuições de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) e de gradiente de campos elétricos (CGE). Sendo a distribuição de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) usada nos casos em que os espectros são tomados em temperaturas inferiores as temperaturas de transição magnética (fase magnética ordenada) do sistema e ainda que não existam sítios equivalentes para os átomos de Fe. A distribuição CGE, por sua vez, é usada para os espectros *Mössbauer* obtidos em temperaturas acima da transição magnética (fase paramagnética) de amostras com sítios não equivalentes.

Em geral, os espectros *Mössbauer* das ligas de Heusler, estudadas aqui neste trabalho, tomados em 14K e 300K, são compostos ou por uma componente magnética ou por duas componentes; sendo uma delas o sexteto (seis linhas de absorção ressonantes) proveniente da interação Zeeman nuclear entre o momento magnético nuclear dos átomos de ^{57}Fe com seus campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) e a outra componente paramagnética proveniente de regiões das amostras onde as simetrias são cúbicas ($V_{ZZ} = 0$) em torno dos átomos de ^{57}Fe .

A substituição parcial de Mn por Fe na liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ produz uma desordem química, conseqüentemente as linhas de absorção ressonantes são alargadas, sugerindo uma distribuição de B_{hf} ou CGE (V_{ZZ}). Neste trabalho usamos a versão DIST, que permite também adicionar componentes cristalinas (sítios definidos), ou seja, a componente magnética foi ajustada com a distribuição

de B_{hf} , em quanto que a paramagnética com um singleto alargado. Os valores de deslocamentos isoméricos δ são dados relativos ao $\alpha - Fe$ à temperatura ambiente.

3.3.2.2 Medidas realizadas à temperatura ambiente

Depois que as amostras terem sido cortadas e transformadas em pó, foram colocadas em um porta amostras circular de acrílico, constituído de base e tampa. A quantidade de amostra em pó é tal, que possa preencher completamente na área limitada pela porta amostra ($\sim 1 \text{ cm}^2$) e que esteja no limite de espessura ideal. Pode ser usado grafite pulverizado, no caso onde as quantidades de amostra são escassas. Dessa maneira evitamos espaços vazios e ao mesmo tempo melhoramos a espessura do absorvedor. As medidas foram efetuadas com a fonte e absorvedor mantidos à temperatura ambiente. As calibrações das velocidades foram efetuadas com uma folha de $\alpha - Fe$ com alto grau de pureza. O tempo de permanência das amostras no espectrômetro *Mössbauer* variou até cinco dias, conforme a razão sinal e ruído dos espectros.

3.3.2.3 Medidas realizadas em baixas temperaturas

As medidas *Mössbauer* em baixas temperaturas foram realizadas com o auxílio de um criostato de ciclo fechado de He, de marca APD, na temperatura de 14K. O criostato, como indicado na Figura 3.4, é constituído de um compressor, um refrigerador DE-202 EXPANDER, um sistema de gás Hélio e um sistema de ultra-alto vácuo. O controle de temperatura é feito por um controlador da marca *Nuclear Instruments SI*.

Neste tipo de medida, a amostra fica submetida à temperatura de 14K ao passo que a fonte permanece à temperatura ambiente, propiciando a observação do efeito *Doppler* de segunda ordem no deslocamento isomérico.⁵³ Este efeito deixa o centro de gravidade dos espectros deslocados, para velocidades mais positivas, à medida que a temperatura de medida diminui abaixo da temperatura ambiente, pois a fonte é mantida a 300K.

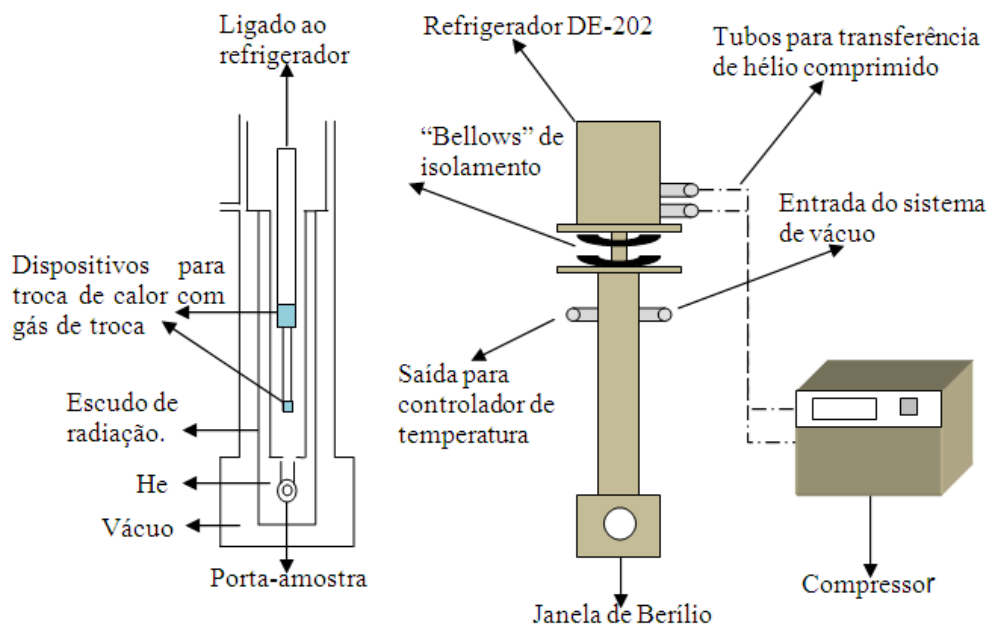


Figura 3.4 Sistema APD para medidas de Espectroscopia *Mössbauer* em baixas temperaturas.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é amplamente empregada na caracterização de amostras espessas, ou seja, não transparentes a elétrons. A técnica do MEV foi utilizada com o objetivo de caracterizar as amostras além de obter informações sobre, sugestões feitas nas dissertações de dois estudantes de mestrado, sobre possíveis fases segregadas nas amostras da Série-A.⁴⁴

O microscópio eletrônico de varredura de marca SSX-550 (SHIMADZU), localizado nas instalações do LPT/UFES. Consiste basicamente de uma coluna ótico-eletrônica, uma câmara para a amostra, um sistema de vácuo, um sistema de controle eletrônico e um sistema de controle de imagens como mostrado na Figura 3.5.

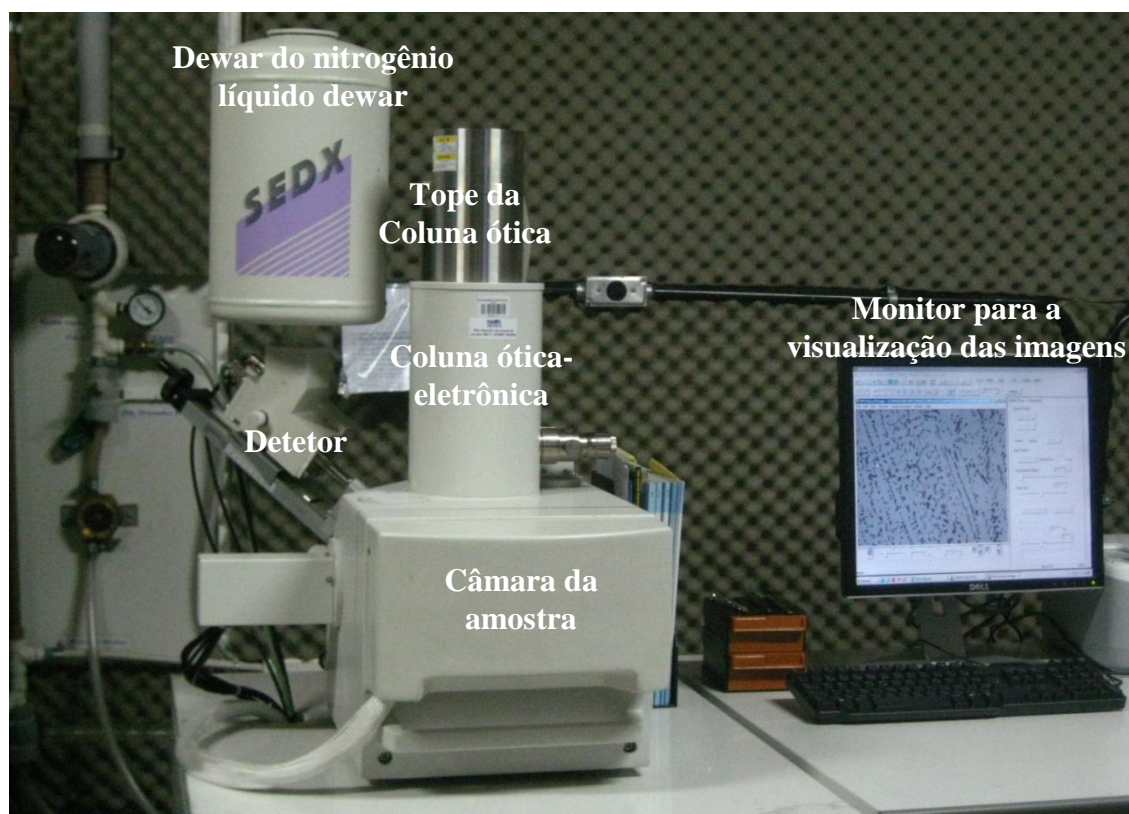


Figura 3.5 Microscópio eletrônico de varredura e seus componentes básicos.

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento que oferece grande vantagem que consiste na observação direta de bordas ou contornos de grãos em seções polidas e, também, na caracterização de porosidade inter e intragranular. As micrografias (imagens) com alta resolução permitem ampliações $5x \sim 300.000x$, e podem ser realizadas em dois modos:

- (a) Por elétrons secundários (*SE-Secondary Electrons*), resultando uma imagem com informações topológicas. Os elétrons secundários são elétrons de baixa energia, em torno de 50 eV. Eles emergem de uma profundidade de 100 a 200Å, sua emissão depende sensivelmente da superfície da amostra e apresenta imagens com alta profundidade de foco para aumentos de 10 e 100.000x.
- (b) Por elétrons retroespalhados (*SBSE-Backscattering Electrons*) resultando uma imagem que fornece informação sobre o número atômico dos elementos, ou seja, modo de composição. Os elétrons retroespalhados têm alta energia, podendo ter energias aproximadamente iguais ao do feixe incidente, as quais são refletidas principalmente por colisões

elásticas, de uma profundidade entre 300 a 400Å. Apresentam imagens com menor resolução do que as obtidas com elétrons secundários, podendo obter imagens boas para aumentos de 2000x.

O MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive x-ray Detector, EDX ou EDS) que é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. O MEV/EDS possibilita a determinação qualitativa e quantitativa da composição química das amostras, a partir da emissão de raios-X característicos em áreas da ordem de micra ($\sim\mu\text{m}$) e apresenta uma incerteza de 5% que é a incerteza relativa das medidas de EDS. Na medida de EDS, um feixe de elétrons de alta energia (tensão de aceleração de 15 - 30 kV) interage com a superfície da amostra e dessa interação são produzidos fótons de raios-X, cujos comprimentos de onda são característicos dos elementos químicos que interagiram com o feixe de elétrons incidentes. Esses sinais produzidos (fótons de raios-X produzidos pela amostra) são capturados por um detector de Si, posicionado na câmara de ultra-alto vácuo do equipamento do MEV, gerando então pulsos elétricos, que são enviados a um *software* (programa), que gerencia o experimento. A forma de saída desses sinais pode ser ou gráficos de picos de intensidades relativos a cada elemento ou como mapas da distribuição de cada elemento na superfície da amostra. Assim, o que se observa na tela do computador, são pulsos das diferentes energias de raios-X características de cada elemento químico que constitui a amostra investigada. Desse modo, a partir das informações contidas nos espectros de raios-X é possível obter informações qualitativas e quantitativas acerca da composição da amostra em escala microscópica. Cabe mencionar que a intensidade do pico vezes a largura a meio-altura (área abaixo do pico) é proporcional à quantidade de cada elemento numa fase da amostra, quando se analisa frações relativas. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual. Nosso caso, nas medidas com MEV/EDS foram utilizados o tamanho “*window*”.

Como explicado o MEV/EDS realiza mapas químicos que possibilitam o estudo da distribuição atômica, trata-se da técnica conhecida como “*Mapping*”, onde as micrografias são mostradas em cores para cada elemento presente nas

fases resultantes das amostras. Neste caso, são previamente selecionados os elementos constituintes da amostra atribuindo uma cor a cada um deles e o programa faz um mapeamento permitindo ter uma noção geral da distribuição atômica da amostra analisada.

Todavia, antes da realização da análise por MEV, as amostras fundidas e tratadas que tinham inicialmente um formato esférico, foram cortados com o disco diamantado aproximadamente no centro, retiradas um pedaço e embutida em resina EPÓXY para serem submetidas a um processo de polimento das suas superfícies. Este tipo processo permite maior clareza na distinção das fases formadas na amostra analisadas.

3.3.4 Magnetometria

As medidas de magnetização tanto em função da temperatura $M(T)$ quanto em função do campo magnético aplicado $M(H)$ foram realizadas no equipamento PPMS [*Physical Properties Measurement System* (PPMS® *Quantum Design*)] do LEMAG (Figura 3.6). Estas medidas tiveram como finalidade o estudo das propriedades magnéticas das ligas das Séries A e B estudadas. Dos diferentes tipos de medidas magnéticas feitas no PPMS, neste trabalho, foi utilizado o modo ACMS (*AC Measurement System*), onde é possível realizar as medidas de magnetização DC por extração.



Figura 3.6 PPMS® Quantum Design modelo 6000 com módulo ACMS. (a) Bomba de vácuo; (b) Console de controle; (c) Dewar e (d) ACMS transporte da amostra.

3.3.4.1 PPMS (*Physical Properties Measurement System*)

O sistema de medidas foi instalado no LEMAG em 2007 e foi adquirido com recursos das instituições FAPES/FINEP. Este equipamento apresenta um sistema integrado de medidas, na qual é possível realizar medidas de calor específico, transporte elétrico, e magnetometria.

Cada opção de medida apresenta em um módulo específico e é controlado por um software exclusivo do PPMS, na Figura 3.7a, é mostrada o corte transversal do “Dewar”. O *Multivu* que contém todas as funções essenciais para cada medida aplicada. Com o programa *Multivu* é possível criar seqüências para realização das medidas, conseqüentemente automatiza o funcionamento do PPMS e controla parâmetros tais como: campo magnético, temperatura, etc.

As medidas de magnetização utilizadas aqui foram obtidas com o ACMS (Figura 3.7b, abaixo), onde é possível realizar as medidas de magnetização DC com sensibilidade entre os $2,5 \times 10^{-5} emu$ e $5 emu$. O ACMS contém um conjunto de bobinas detectoras, que capturam o sinal proveniente da amostra (proporcional a magnetização), quando a amostra é movimentada, por extração, em seu interior (Figura 3.7c).

Estas duas bobinas do ACMS são imersas em uma região de campos magnéticos estáticos de até 7T gerados por uma bobina supercondutora, que tem a função de magnetizar a amostra. Portanto, o ACMS utiliza uma técnica de medida DC chamada magnetometria de extração. Durante as medidas DC é aplicado um campo constante na região da amostra, que é extraída rapidamente, em uma região de campo magnético, com uma velocidade de aproximadamente 100 cm/s (Servo Motor). Através dos conjuntos de bobinas do ACMS, de acordo com a lei de *Faraday*, ao se extrair a amostra é induzido uma sinal nas bobinas captadoras. Este tipo de medição é comumente conhecido como “método por extração”.

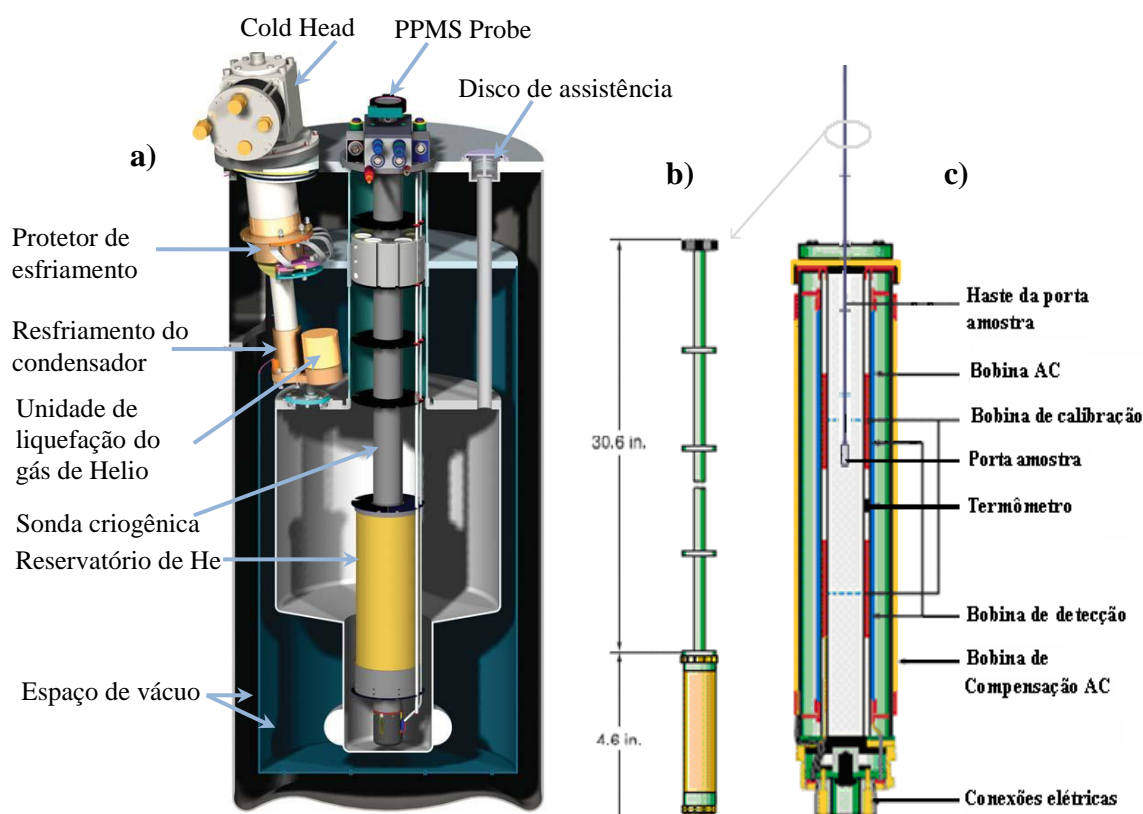


Figura 3.7 (a) Esquema do corte com vista frontal do “Dewar”; (b) módulo de medida do ACMS insert; (c) ampliação do módulo do ACMS; onde se mostra as bobinas sensoras, termômetros e haste juntamente com a porta amostra entre outros. ⁵⁵

As medidas de magnetização com a temperatura foram realizadas em intervalos de temperaturas de 10 até 320K e para as medidas de magnetização em função do campo magnético foi feito para um campo aplicado até 5T em temperatura de 5K.

3.3.4.2 Processos ZFC, FC e FH

As medidas de magnetização em função da temperatura foram obtidas utilizando os processos descritos abaixo.

ZFC (do inglês *Zero Field Cooling*): Neste processo, a amostra é resfriada, a partir do seu estado paramagnético sob campo magnético nulo, até chegar a uma temperatura na qual se deseja efetuar a medida. Em seguida é ligado o campo magnético para produzir uma magnetização resultante na amostra (campo de prova). Assim, a continuação é realizada a primeira medida e seqüencialmente a temperatura é elevada e em intervalos/valores previamente definidos no arquivo seqüência do programa *Multivu*, novos valores de magnetização são tomados até que a temperatura final seja atingida. Para este estudo, as amostras foram medidas desde uma temperatura de 10K até 320K, com campo aplicado de até 5T, em intervalos de temperatura de 2K.

FC (do inglês *Field Cooling*): Após atingir a temperatura desejada no processo ZFC (320K), a amostra é novamente resfriada reduzindo a temperatura, em intervalos de 2K, com campo magnético ligado e sua magnetização é medida. Durante o resfriamento as amostras foram resfriadas de 320K até 10K, mantendo o campo de prova 5T com intervalos na diminuição da temperatura de 2K.

FH (do inglês *Field Heating*): Ao atingir 10K, após a medida de FC, o campo de prova é mantido e a amostra é aquecida, levando a medida de 10K até 320K com o mesmo campo aplicado, também com intervalos de 2K, e sua magnetização é medida durante o aquecimento, dando origem a curva FH.

3.3.5 Balança magnética de *Faraday*

Este equipamento foi utilizado para realizar medidas de magnetização em função da temperatura no intervalo de 300K até 1000K com sensibilidade de aproximadamente 10^{-5} emu (10^{-7} A.m²). A balança magnética de *Faraday* utiliza um método conhecido como método de força, onde é medida a intensidade da força que age sobre um corpo imerso em um campo magnético não uniforme, ⁵⁶ esse campo magnético gera uma força de translação necessária para o funcionamento da balança.

Este equipamento consiste basicamente de um sistema composto por: balança eletrônica (com sensibilidade de $0,1 \mu g$), fonte de corrente (com capacidade de até 40 A), um eletroímã (com geração de campos de até 5KOe), sistema eletrônico. A Figura 3.8 é uma foto da balança de *Faraday* do LEMAG, com todos seus componentes de medida.

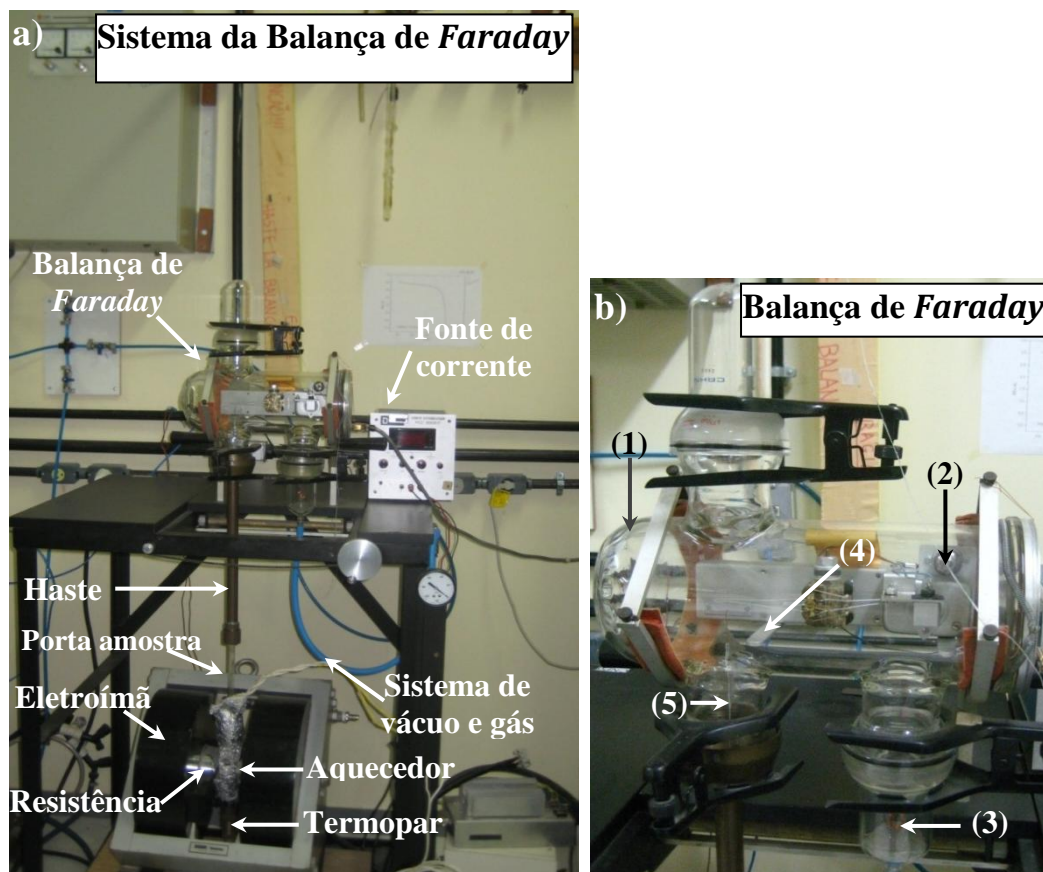


Figura 3.8 (a) Sistema da Balança de Faraday, (b) ampliação da Balança de Faraday: (1) câmara de vidro para baixo vácuo, (2) fotocélula, (3) contrapeso, (4) balança automática e (5) fio de Quartzo.

As medidas de magnetização obtidas neste equipamento são apresentadas conjuntamente com as medidas obtidas com o PPMS, sendo tratadas como extrapolação do comportamento magnético das amostras para altas temperaturas. Nesta dissertação, utilizamos a balança de *Faraday* para determinar a grandeza conhecida como Temperatura de *Curie* (T_C) das amostras, quando T_C era superior a 320K (limite de temperatura provido pelo equipamento PPMS).

Capítulo 4

4 Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das diversas medidas realizadas nas ligas de *Heusler* (i) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ com substituição parcial de átomos de Mn por átomos de ^{57}Fe tendo assim a liga pseudo-ternária $\text{Ni}_{50}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{36}\text{Sn}_{14}$ (Série-A) e (ii) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ com substituição parcial de átomos de Sn por átomos de Cr ou Fe tendo assim a liga pseudo-ternária $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}(\text{Sn}_{1-x}\text{T}_x)_{25}$, T= Cr, Fe (Série-B) nas concentrações descritos na Introdução do Capítulo 3 e resumidas na Tabela 3.1. Serão descritos os comportamentos magnéticos referentes às ligas da Série-A comparando com os resultados obtidos na dissertação de mestrado de Xavier⁴⁴ e com os resultados reportados na literatura. Em diante, para referirmos as amostras da Série-A e Série- B serão utilizadas as nomenclaturas designadas na última coluna da Tabela 3.1.

4.1 Amostras da Série-A:

4.1.1 Medidas de magnetização.

As medidas de magnetização tanto em função da temperatura $M(T)$ como do campo magnético aplicado $M(H)$, obtidas através do equipamento PPMS, foram realizadas com o objetivo de investigar as propriedades magnéticas das ligas estudadas.

4.1.2 Magnetização em função da temperatura, $M(T)$

Para a obtenção das medidas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ das amostras da Série-A, foram utilizados os processos ZFC, FC e FH, com campo aplicado de 5T. Entretanto, serão analisadas as curvas de $M(T)$ obtidas nos processos FC e FH. Antes de serem apresentados os resultados, queremos ressaltar que o sistema $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$, inicialmente investigado em outros trabalhos,¹⁹ apresenta uma TFM, descrita no Capítulo 2. Nesta transformação

estrutural, as distâncias inter-atômicas entre os átomos de Mn, responsáveis pelo magnetismo das ligas de *Heusler* a base de NiMn, mudam. Dessa forma, como se trata de uma transformação de fase estrutural, a TFM é distinguida, entre outras características, por uma histerese térmica da magnetização, ou seja, as temperaturas onde ocorre a TFM são diferentes quando resfriamos ou aquecemos a amostra. Para melhor definirmos esta histerese térmica, observada nas ligas martensíticas, alguns parâmetros serão usados:

- (i) Ao aquecer a amostra, a TFM é caracterizada por uma temperatura de transição austenítica inicial (A_i) e transição austenítica final (A_f), que é representada pela curva FH;
- (ii) Ao resfriar a amostra, a TFM é caracterizada por uma temperatura de transição martensítica inicial (M_i) e transição martensítica final (M_f), obtida da curva FC.
- (iii) Para caracterizar a histerese térmica da TFM foi definido o parâmetro ΔT , que será descrito no apêndice A.
- (iv) Outra grandeza utilizada é a temperatura de *Curie*, que será calculada basicamente a partir do ponto de inflexão das curvas de magnetização FH e FC, para ambas as transições magnéticas dos estados austenítico e martensítico representadas como T_C^A e T_C^M , respectivamente.

Estes parâmetros ficam bem representados na Figura 4.1, que corresponde a amostra sem adição de ^{57}Fe ($\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ ou ^{57}Fe -0%).

4.1.2.1 Liga ^{57}Fe -0%

Na Figura 4.1 serão apresentadas as curvas de $M(T)$ para a liga ^{57}Fe -0% medidas entre as temperaturas de 10K até 320K com campo magnético aplicado de 5T.

Durante o esfriamento da amostra (curva FC) medido a partir de 320K até 10K, observamos que a magnetização aumenta com a redução da temperatura até em torno de 276K. Este efeito é atribuído à transição magnética do estado PM a FM na fase austenítica com valor de $T_C^A \approx 310\text{K}$ (ponto de inflexão da curva). Após este aumento, a magnetização decresce abruptamente nos seus valores, até $\approx 260\text{K}$ permitindo obter as temperaturas de transição M_i e M_f . Em seguida a esta queda, à medida que a temperatura diminui a magnetização cresce. Ao

aquecermos a amostra (curva FH), medindo a partir de 10K até 320K, é observado que a magnetização sofre uma queda a partir de 40 Am²/kg (10K) até atingir aproximadamente ≈ 22 Am²/kg em 276K. É importante ressaltar que entre este intervalo de temperaturas (10K é 276K), as curvas de FC e FH apresentam comportamentos tipo à função de *Brillouin* de um material FM. Após a queda, a magnetização tem um aumento substancial até ≈ 290 K, permitindo obter as temperaturas de transição A_i e A_f , respectivamente. Para temperaturas superiores a 290K, a magnetização novamente cai indicando transição de FM para PM na fase austenítica.

Desses comportamentos obtidos em FC e FH, é possível observar que a magnetização é reversível em um amplo intervalo de temperatura, exceto no intervalo de ≈ 260 K-290K, onde além da histerese térmica, existe também o aumento da magnetização com o aumento da temperatura. Estes dois efeitos (mudança substancial nos valores de magnetização e histerese térmica) estão associados com a transição de fase estrutural. A histerese térmica calculada para esta amostra é de $\Delta T = 15$ K, cujo procedimento para obtenção do valor ΔT está descrito no Apêndice A.

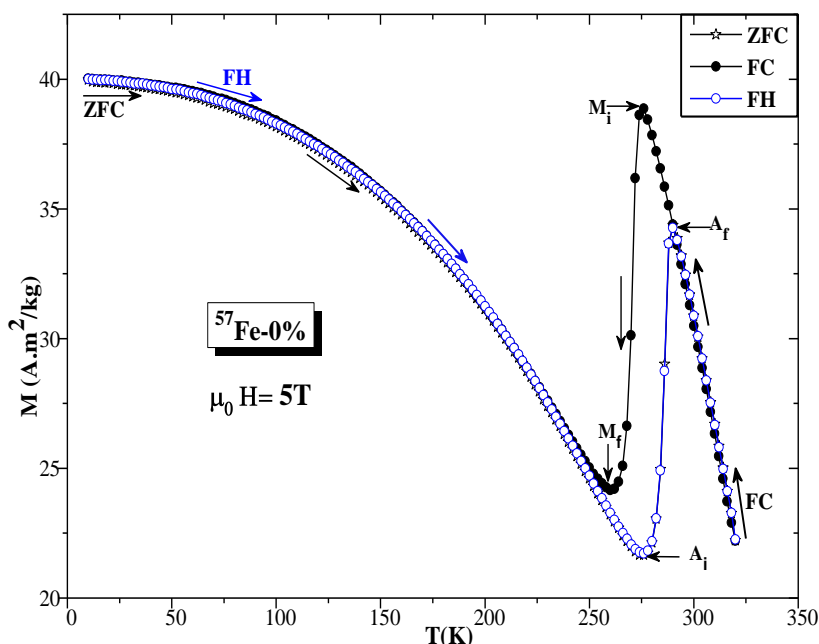


Figura 4.1 Curvas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ da amostra sem adição de ^{57}Fe (^{57}Fe -0%) obtidas nos processos em ZFC, FC e FH e campo aplicado de $\mu_0 H = 5\text{T}$. As setas indicam as temperaturas de transição austeníticas (A_i e A_f) e martensíticas (M_i e M_f), assim como o sentido dos processos de medida.

4.1.2.2 Liga ^{57}Fe -7%

As curvas de $M(T)$ da liga ^{57}Fe -7% são apresentadas na Figura 4.2 para campo magnético aplicado de 5T. O comportamento da curva $M(T)$ desta amostra é diferente da amostra ^{57}Fe -0%. Todavia, vale dizer que a histerese térmica ainda persiste, mas agora em temperaturas diferentes, com magnitude de $\Delta T=24\text{K}$. A reversibilidade das curvas de magnetização FC e FH também persiste para temperaturas no intervalo de 178K a 320K e para baixas temperaturas no intervalo de 10K e 20K. Um fato importante a ser notado na Figura 4.2 é que o intervalo em temperatura onde a magnetização apresenta um aumento significativo (intervalo de temperatura onde ocorre a histerese térmica) se desloca para valores menores do que aquelas observadas para a amostra sem adição de ^{57}Fe (amostra ^{57}Fe -0% ou $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$), sugerindo que a TFM está presente e sua temperatura ou intervalo é modificado pela substituição de Fe.

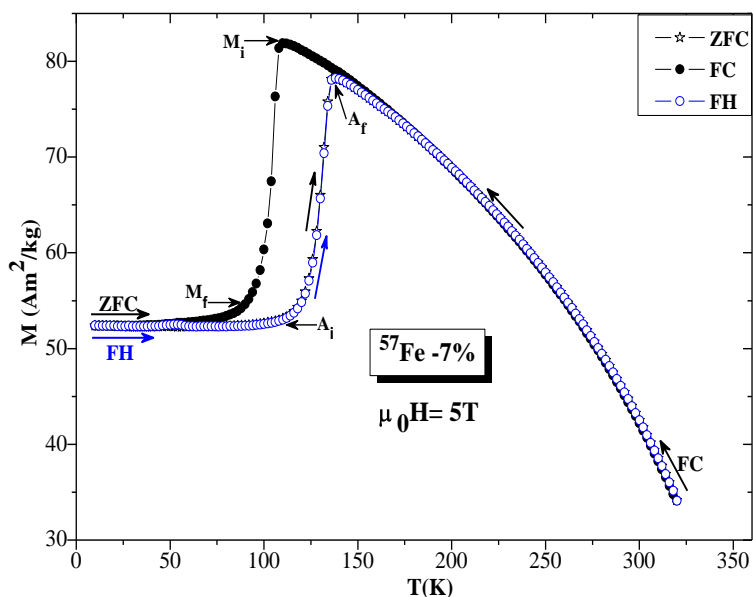


Figura 4.2 Curvas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ amostra ^{57}Fe -7%, obtidas nos processos ZFC, FC e FH e campo aplicado de $\mu_0 H = 5\text{T}$. As setas indicam as temperaturas de transição austeníticas (A_i e A_f) e martensíticas (M_i e M_f), assim como o sentido dos processos de medida.

4.1.2.3 Liga ^{57}Fe -15%

Na Figura 4.3 são apresentadas as curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra ^{57}Fe -15%, onde exceto pelo pequeno decréscimo na magnetização para temperaturas inferiores a 60K, é possível dizer que não existe histerese térmica, sugerindo que o aumento da concentração de Fe, gera o desaparecimento da TFM.

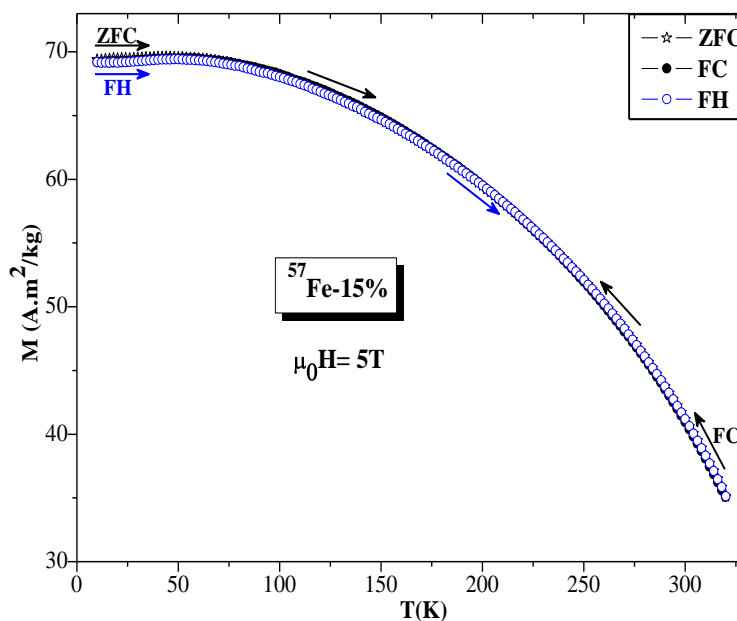


Figura 4.3 Curvas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ da amostra ^{57}Fe -15%, obtidas nos processos ZFC, FC e FH e campo aplicado de $\mu_0 H = 5\text{T}$. As setas indicam o sentido dos processos de medida.

4.1.3 Medidas de magnetização em função do campo magnético $M(H)$

Na Figura 4.4 são apresentadas as curvas de magnetização em função do campo magnético $M(H)$ para o conjunto de amostras da Série-A. As medidas foram realizadas com campo magnético aplicado de até 5T e temperatura de 5K.

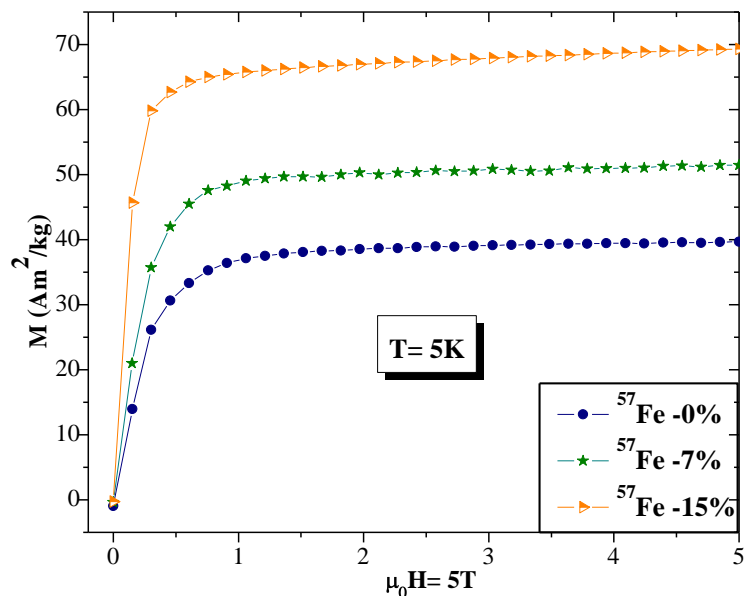


Figura 4.4 Curvas de magnetização em função do campo magnético $M(H)$, das amostras da Série-A, obtidas em 5K e campo aplicado de até $\mu_0 H = 5\text{T}$.

Da Figura 4.4 é observado que a magnetização de cada amostra aumenta rapidamente com a aplicação do campo sugerindo basicamente um comportamento ferromagnético. A partir de um campo aplicado de $\approx 0,5\text{T}$ a taxa de incremento decresce como observado por *Krenke e cols.*¹ Através de, uma observação mais cuidadosa do comportamento das curvas $M(H)$ é possível constatar que não há saturação da magnetização ($\frac{\Delta M}{\Delta H} \rightarrow 0$) para altos campos. Este fato pode estar relacionado com as interações FM-AFM presentes neste sistema devido ao excesso de átomos de Mn.¹

No entanto, ao se tomar o valor máximo de magnetização [$M(H=5\text{T}$ e $T=5\text{K}$)], a partir das curvas de $M(H)$, é possível observar o efeito da substituição do ^{57}Fe na magnetização total, conforme mostrado na Figura 4.5.

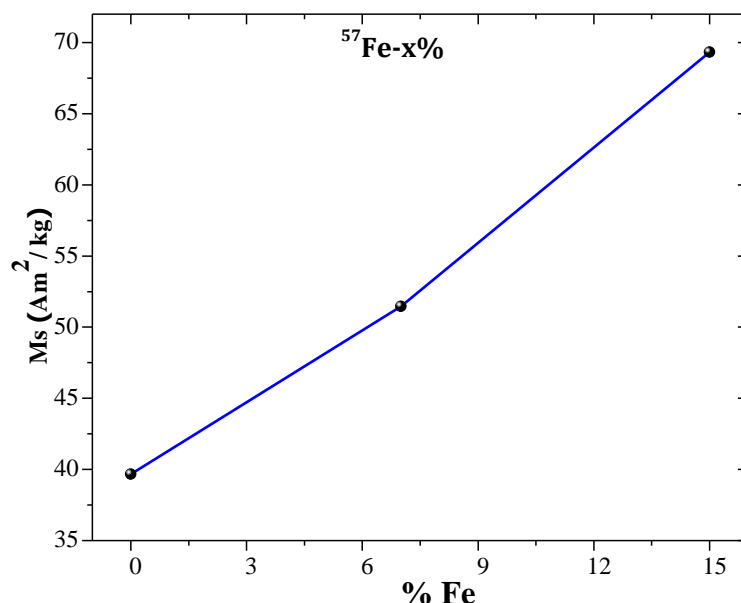


Figura 4.5 Magnetização de “saturação” (M_s) em função da concentração de ^{57}Fe , das amostras da Série-A (^{57}Fe -x%, x= 0, 7, 15), obtida em campo magnético de $\mu_0\mathbf{H} = 5\text{T}$.

Em resumo, dos resultados das medidas de magnetização apresentados para as amostras ^{57}Fe -0%, ^{57}Fe -7% e ^{57}Fe -15%, é notado à medida que adicionado átomos de ^{57}Fe no sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ (ou $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$) a TFM se deslocava para baixas temperaturas, com seu desaparecimento na amostra ^{57}Fe -15%, similarmente aos resultados reportados por Xavier ⁴⁴ em sua dissertação de mestrado. Entretanto, nenhuma caracterização local (por exemplo, espectroscopia *Mössbauer* do Fe) e de microscopia eletrônica de varredura haviam sido realizadas com a finalidade de entender tal comportamento da TFM na liga de *Heusler* $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ com substituição de átomos de Fe.

4.1.4 Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de obter informações sobre a caracterização estrutural das amostras da Série-A (Fe-x%, x= 0, 7, 15), foram realizadas medidas com auxílio das técnicas da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises realizadas foram das partes centrais das ligas (após serem cortados ao longo do seu diâmetro e polidos em suas superfícies). Os resultados das medidas serão apresentados na seguinte ordem:

- (i) As micrografias, obtidas nos dois modos de medida do MEV: Por elétrons secundários (SE), que traz informações topológicas da amostra

e por elétrons retro-espalhados (SBSE), que traz informações sobre a composição da amostra.

- (ii) Os mapeamentos das distribuições atômicas nas amostras, obtidos com a técnica de MEV-*Mapping*.
- (iii) Os resultados qualitativos e quantitativos sobre a composição em certas regiões das amostras obtidos por meio da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS).

Tanto as micrografias como os "*Mapping*", foram realizadas com ampliações que dependiam do tamanho das regiões desejadas. Enquanto, que as medidas de EDS foram realizadas sobre cada uma das fases observadas nas amostras, tomando uma pequena área da região analisada, que neste caso corresponde à dimensão da opção "*window*" oferecido pelo software do MEV e os tamanhos da janela também dependiam da região ou fase analisada. Cabe mencionar, que todos os resultados quantitativos das medidas com MEV/EDS foram obtidos após descontar valores que não correspondem à liga, por exemplo, aquelas que provêm do processo de polimento ou do meio ambiente, como gás residual de oxigênio ou até mesmo da janela do feixe de elétrons. Os resultados quantitativos apresentam uma incerteza de 5%, correspondente à incerteza associada às medidas com a técnica de EDS.

4.1.4.1 Liga ^{57}Fe -0%

Nas Figuras 4.6 (a) e (b) são mostradas as micrografias da liga ^{57}Fe -0%, obtidas com auxílio da técnica do MEV, realizadas nos modos SE e SBSE, com amplificação de 2400x, sendo que a superfície analisada corresponde à mesma região em ambas as micrografias. De um modo geral, as micrografias indicam que a fase majoritária na liga ^{57}Fe -0% tem coloração mais clara e forma o fundo da figura, a qual será nomeada de "fase clara-matriz" e está associada à estrutura austenítica à temperatura ambiente. Análise de EDS, realizados a seguir, sugerem que esta fase tem composição próxima à fase L₂₁ de ligas Ni-Mn-Sn ricas em Mn (Tabela 4.1). A outra região, em pequenas quantidades tem coloração mais escura em sua maioria de forma arredondada (esferas), a qual será nomeada de "fase escura-esfera".

Ao observar ambas as imagens são notadas partículas brancas no modo topologia (SE), que resultaram em pontos pretos aprofundados não bem definidos na imagem usando o modo composicional (SBSE). Este detalhe foi observado, após a suposição que estes pontos pretos aprofundados pertenciam à fase escura, motivo pelo qual, as micrografias foram realizadas com ambos os modos SE e SBSE ao longo desta dissertação. Estes pontos brancos, ressaltados com os círculos nas Figuras 4.6 (a) e (b), são resíduos de materiais provenientes do processo de polimento ou da resina de EPOXY usada para embutir a amostra.

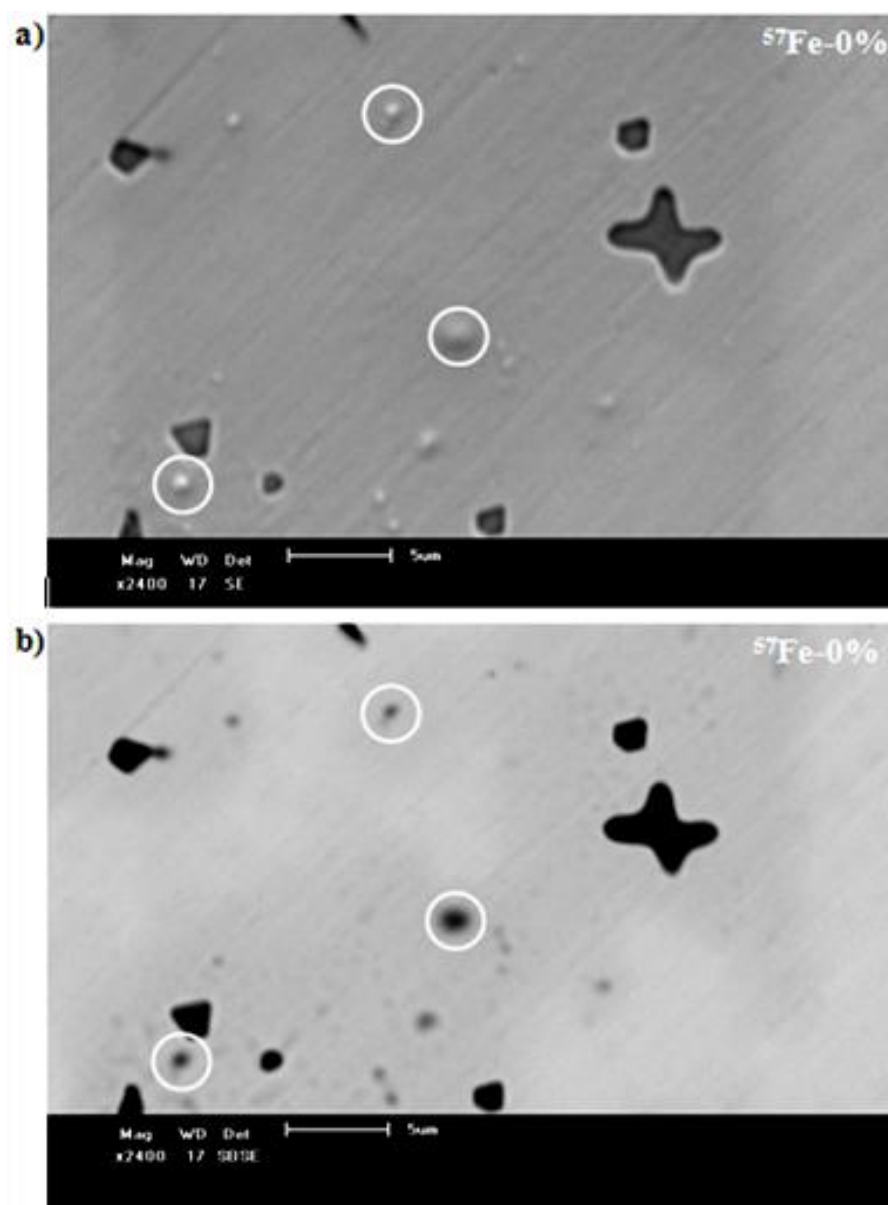


Figura 4.6 Micrografias da liga $^{57}\text{Fe}-0\%$ obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) tomadas no modo (a) topologia SE, com ampliação de 400x; (b) no modo composição SBSE, com ampliação de 400x. Os círculos estão indicando os resíduos de materiais provenientes do processo de polimento.

As análises da distribuição atômica da liga $^{57}\text{Fe-0\%}$ foram realizadas através da técnica de mapeamento oferecido pelo MEV (*MEV-Mapping*). A medida com esta técnica possibilita a obtenção de micrografias com a distribuição atômica dos elementos constituintes da liga (Ni, Mn, Sn) mostradas em cores pré-estabelecidas e estão apresentadas nas Figuras 4.7 (b), (c) e (d), tomadas com ampliação de 2400x.

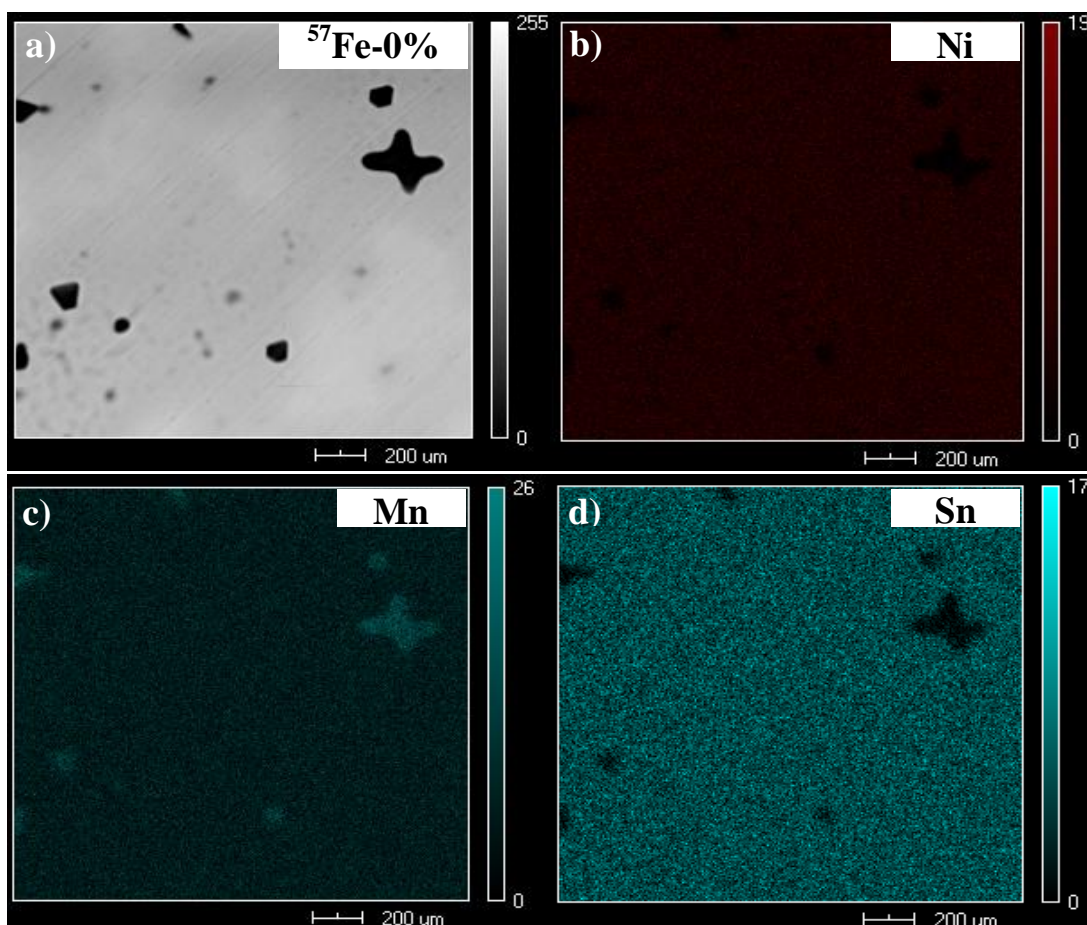


Figura 4.7 Mapeamento da distribuição atômica realizada através da técnica de *MEV-Mapping*, obtida com ampliação de 2400x. (a) Micrografia da liga $^{57}\text{Fe-0\%}$; (b) *mapping* do Ni (vermelho); (c) *mapping* do Mn (ciano) e (d) *mapping* do Sn (ciano).

As análises de *MEV/Mapping* da liga $^{57}\text{Fe-0\%}$ mostraram o seguinte: (i) O Ni, Mn e Sn se encontram em grandes quantidades distribuídas uniformemente em toda a superfície analisada da fase clara-matriz. (ii) A fase escura-esfera é essencialmente rica em Mn. De maneira geral, os resultados destas análises sugerem boa distribuição atômica (dentro da resolução do equipamento).

Informações tanto qualitativas como quantitativas da composição química das fases observadas na liga ^{57}Fe -0% foram obtidas através da técnica de espectroscopia por energia dispersiva MEV/EDS, disponível no MEV *Shimadzu 550* do LEMAG.

Assim, nas Figuras 4.8 (a) e (b) são apresentados os resultados qualitativos das fases clara-matriz e escura-esfera da liga ^{57}Fe -0%, respectivamente. Nos espectros de EDS notamos a presença de picos com intensidades menores de Si, Al e C que são considerados como resíduos provenientes da janela do feixe de elétrons do equipamento (Si) ou do processo de polimento (Al) ou do meio ambiente (C).

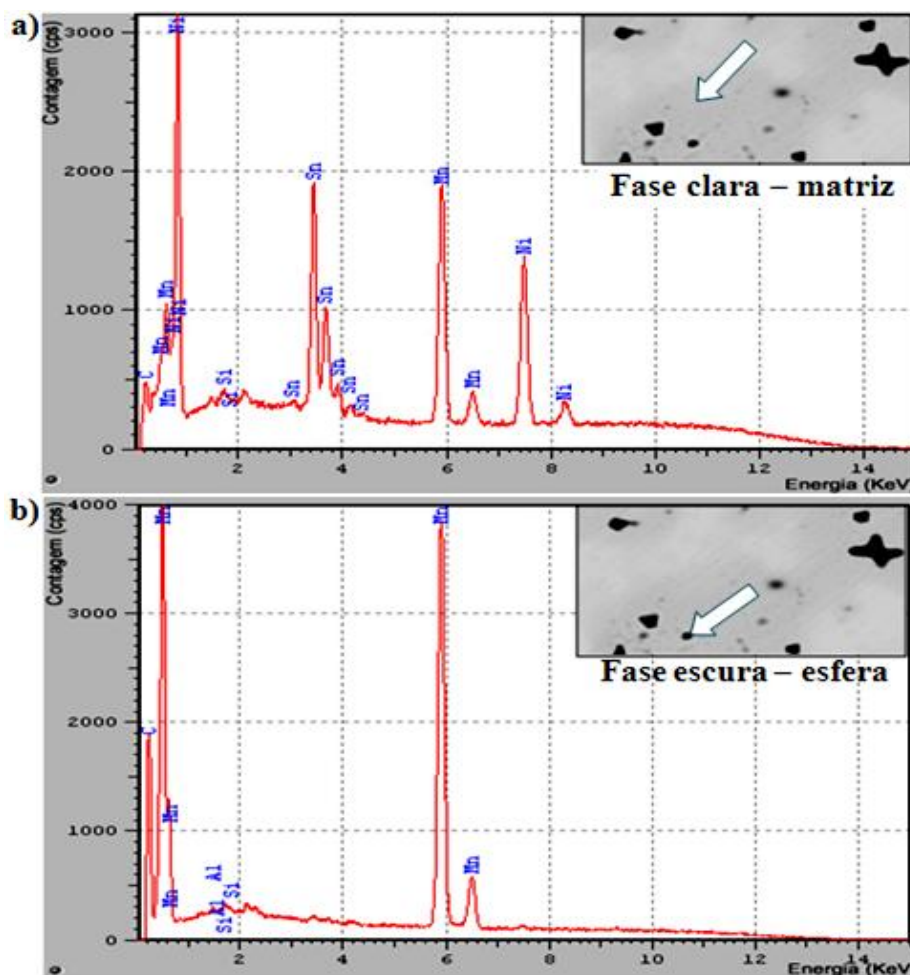


Figura 4.8 Espectro de EDS da amostra ^{57}Fe -0% realizada sobre a micrografia da: Fase clara-matriz (a); fase escura-esfera (b). As setas nas micrografias inseridas indicam a região onde foram realizadas as medidas de EDS.

Como as micrografias mostradas nas Figuras 4.6 apresentaram duas fases (fase clara-matriz e fase escura-esfera), foram realizadas medidas por EDS para

determinar quantitativamente as suas concentrações atômicas. Deste modo, as análises quantitativas sobre as fases observadas na liga ^{57}Fe -0% (fases clara-matriz e escura-esfera) são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem a liga ^{57}Fe -0% em cada uma das fases observadas (fases clara-matriz e escura-esfera). Os resultados apresentam uma incerteza de 5% nos medidas.

Elementos componentes	Composição atômica das fases formadas na liga ^{57}Fe -0% (%at)	
	Clara - matriz	Escura - esfera
Ni	$50 \pm 2,5$	0
Mn	$36 \pm 1,8$	100
Sn	$14 \pm 0,7$	0
Total	100	100

Como explicado na Introdução do Capítulo 3, inicialmente foi investigado o sistema com composição nominal $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ (ou $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$), logo quantidades de Mn por Fe foram substituídas tendo a liga com composição estequiométrica $\text{Ni}_{50}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{36}\text{Sn}_{14}$ (com $x = 0; 0,07; 0,15$). Assim, embora o equipamento apresente uma incerteza de 5% nas medidas de EDS, os resultados mostraram, que a fase clara matriz, com composição nominal $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ resumida na Tabela 4.1, se encontra exatamente dentro da composição nominal da liga de *Heusler* estudada. No entanto, que a fase escura-esfera, se encontra fora da composição nominal, sendo que estas regiões contêm praticamente só átomos de Mn.

4.1.4.2 Liga ^{57}Fe -7%

As micrografias da liga ^{57}Fe -7% são mostradas nas Figuras 4.9 (a) e (b) tomadas em uma mesma região da superfície analisada nos modos SE e SBSE, obtidos à temperatura ambiente e com amplificação de 400x. De um modo geral, são observadas três fases distintas na micrografia desta liga, onde novamente a fase majoritária tem coloração mais clara que será nomeada de “fase clara-matriz” e está associada à estrutura austenítica à temperatura ambiente como sugerido pelos resultados de EDS (Tabela 4.2). As outras duas têm colorações mais escuras; sendo uma delas tipo pontos (esferas), em pequenas quantidades, e são nomeadas de “fase escura-esfera” e a última em forma de “estrias” (tipo veias), com coloração intermediária entre a fase de fundo (ou matriz) e a fase escura-esfera, nomeada como “fase cinza-estria”.

Como observado na liga ^{57}Fe -0%, a amostra ^{57}Fe -7% também apresenta partículas brancas no modo topologia (SE) como pode ser observado na Figura 4.9 (a). Estas partículas não ficam definidas e se apresentam exatamente com as mesmas características da fase que chamamos fase escura, mas são resíduos do processo de polimento e/ou da resina de epoxy usada no embutimento da amostra. No modo composicional (SBSE) as diferenças ficam bem definidas, como observado na Figura 4.9 (b).

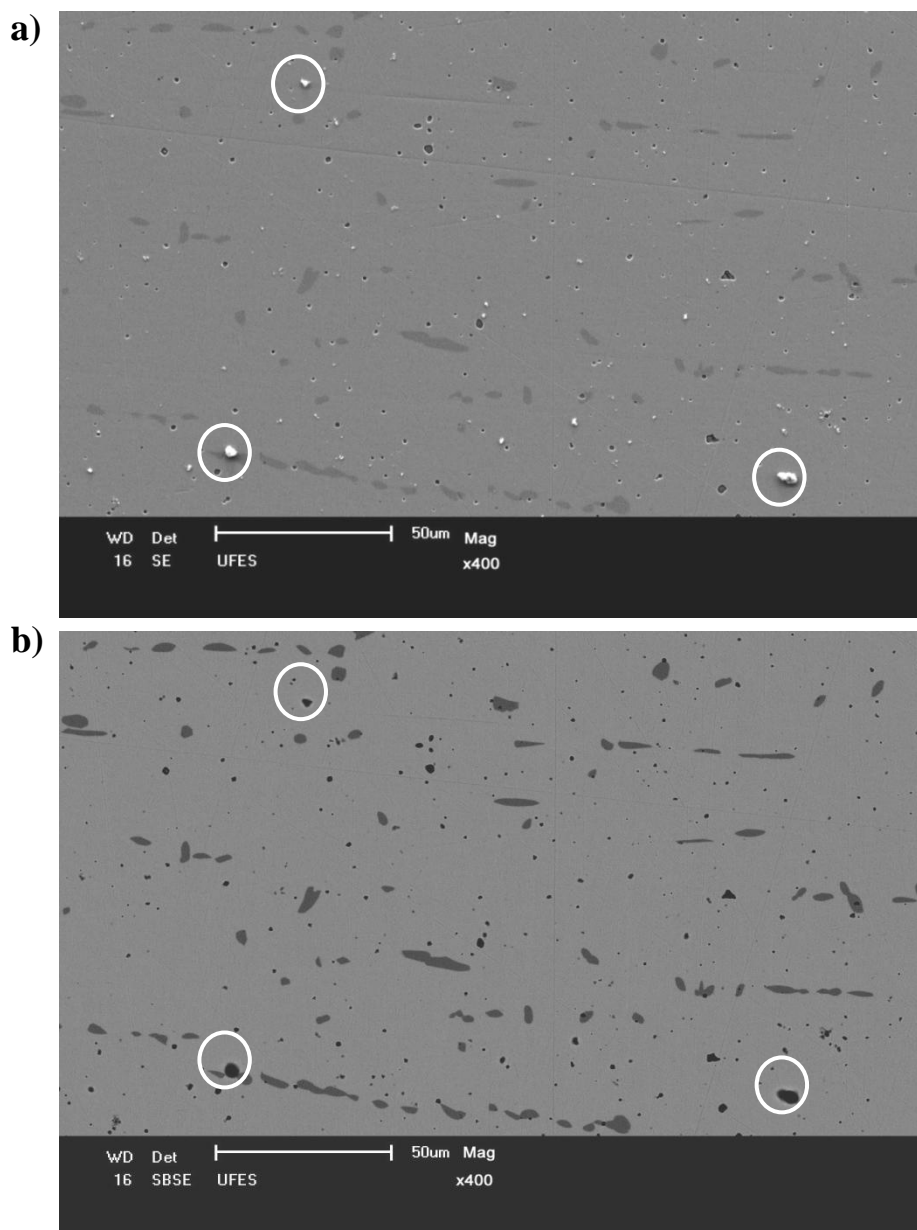


Figura 4.9 Micrografias da liga ^{57}Fe -7%, obtidas no modo topologia SE, com amplificação de 400x (a) e no modo composição com elétrons retro-espalhados SBSE (b). Os círculos estão indicando as sujeiras maiores vistos em ambos os modos.

A distribuição atômica (*Mapping*) da liga ^{57}Fe -7% realizada à temperatura ambiente e com ampliação de 2000x, são mostradas nas Figuras 4.10 (b), (c), (d) e (e) Como mencionado, as medidas com o MEV/*Mapping* proporciona micrografias, em cores pré-definidas, da distribuição atômica de cada um dos elementos componentes (Ni, Mn, Sn) das fases presentes na liga estudada.

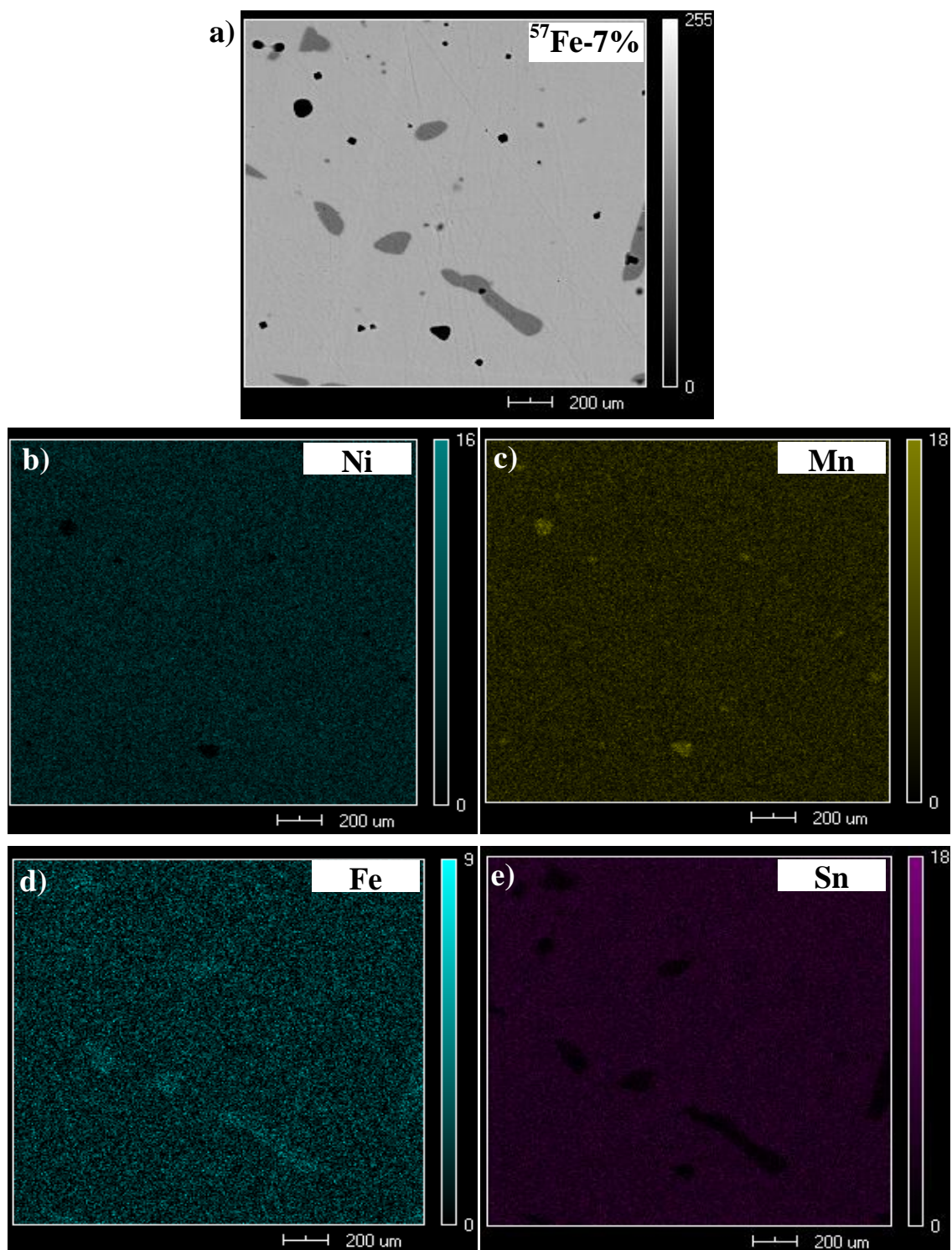


Figura 4.10 Mapeamento da distribuição atômica realizada pela técnica de MEV-*Mapping* com ampliação de 2000x. (a) micrografia da liga ^{57}Fe -7%; (b) *mapping* do Ni (ciano); (c) *mapping* do Mn (amarelo); (d) *mapping* do Fe (ciano) e (e) *mapping* do Sn (lilás).

De acordo com esta análise de “*Mapping*” da liga ^{57}Fe -7% é possível dizer que: (i) Existem grandes quantidades de Ni, Mn, Sn e mínimas quantidades de Fe, distribuídas em toda a superfície analisada da fase clara-matriz; (ii) a fase cinza-

estria contém grandes quantidades de Ni, Mn e Fe, enquanto que o Sn parece ser mínimo ou ausente nestas regiões; (iii) a fase escura-esfera é composta essencialmente de átomos de Mn. De novo, os resultados das análises com esta técnica sugerem boa distribuição atômica como observado na liga ^{57}Fe -0%.

Informações qualitativas quanto a composição química das fases observadas na liga ^{57}Fe -7%, são obtidas por meio das medidas de espectroscopia por energia dispersiva do MEV/EDS, e são apresentados nas Figuras 4.11 (b) e (c). As imagens inseridas correspondem a seções das micrografias tomadas com ampliação de 2000x. As setas estão ressaltando a região analisada.

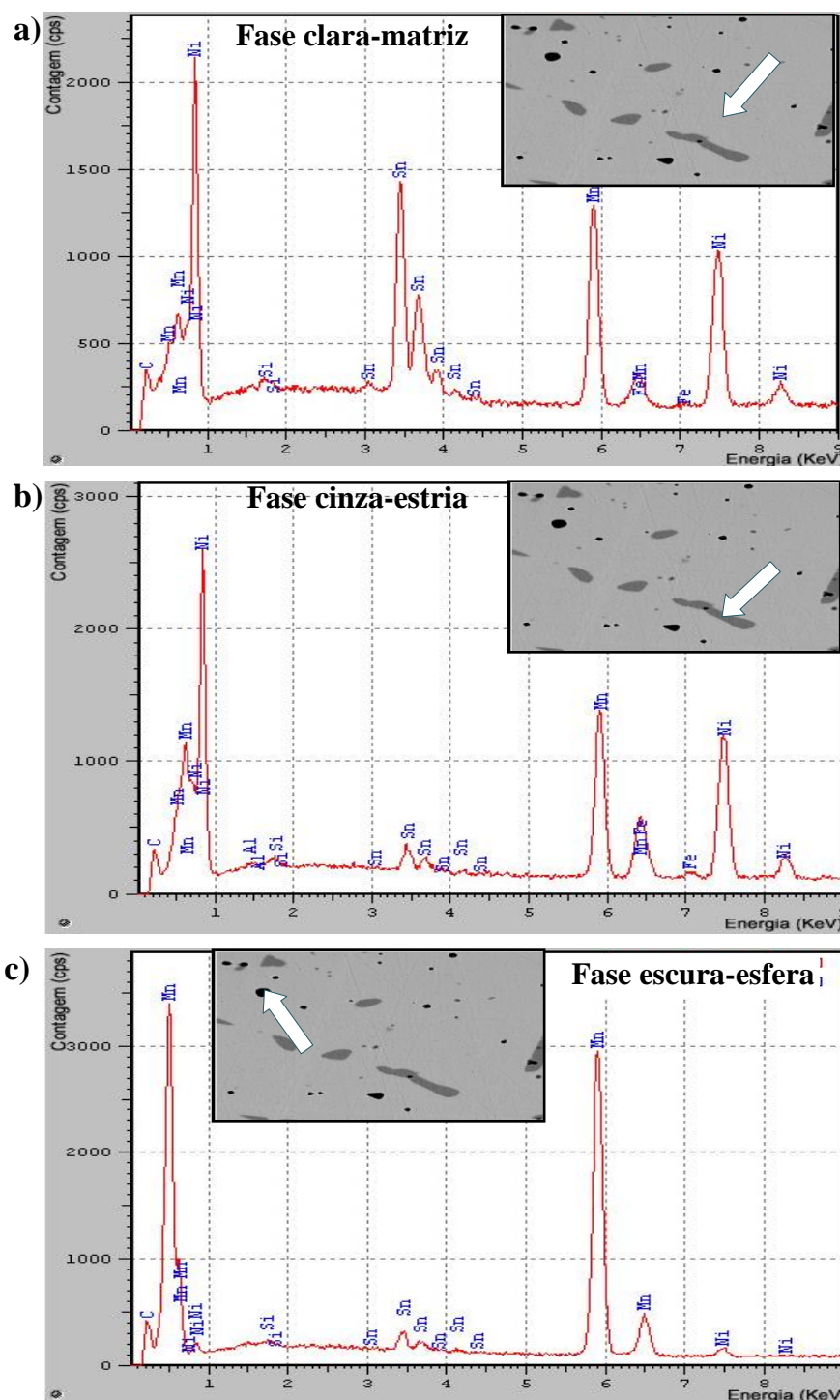


Figura 4.11 Espectro de EDS da liga ^{57}Fe -7% realizada sobre a micrografia da fase clara-matriz (a); fase cinza-estria (b) e fase escura-esfera (c). As setas nas micrografias inseridas indicam as regiões onde foram realizadas as medidas de EDS.

Os resultados das análises quantitativas realizadas nas fases observadas da liga ^{57}Fe -7%, foram obtidos a través da técnica do MEV/EDS e são mostrados na Tabela 4.2, onde os resultados mostrados apresentam um erro de aproximadamente 5%.

Tabela 4.2 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem a liga ^{57}Fe -7% em cada uma das fases observadas (fases clara-matriz, fase cinza-estria, fase escura-esfera). Os resultados apresentam uma incerteza de 5% nos medidas.

Elementos componentes	Composição atômica das fases formadas na liga ^{57}Fe -7% (%at)		
	Clara - matriz	Cinza - estria	Escura - esfera
Ni	$51 \pm 2,6$	$57 \pm 2,9$	$5 \pm 0,3$
Mn	$33 \pm 1,7$	$32 \pm 1,6$	$93 \pm 4,7$
Fe	$2 \pm 0,1$	$9 \pm 0,5$	0
Sn	$14 \pm 0,7$	$2 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$
Total	100	100	100

Estes resultados mostraram que a fase clara matriz com composição $\text{Ni}_{51}(\text{Mn}_{33}\text{Fe}_2)\text{Sn}_{14}$ mostrado na Tabela 4.2, se encontra próxima da composição nominal da liga ^{57}Fe -7% a saber, $\text{Ni}_{50}(\text{Mn}_{33,5}\text{Fe}_{2,5})\text{Sn}_{14}$, como resumido na Tabela 3.1 no capítulo anterior. Enquanto, que a fase cinza-estria com composição $\text{Ni}_{57}(\text{Mn}_{32}\text{Fe}_9)\text{Sn}_2$ e escura-esfera com composição $\text{Ni}_5\text{Mn}_{93}\text{Sn}_2$ são encontradas fora da composição nominal da liga ^{57}Fe -7%. Ainda é de notar que a fase escura-esfera está composta quase na sua totalidade por átomos de Mn.

4.1.4.3 Liga ^{57}Fe -15%

As micrografias da amostra ^{57}Fe -15% são apresentadas nas Figura 4.12 (a) e (b), tomadas numa mesma região da superfície analisada a temperatura ambiente com amplificação de 400x. Similarmente ao observado na liga ^{57}Fe -7%, são notadas três fases distintas (três colorações) com similaridade na forma e cores. Novamente a fase majoritária tem coloração mais clara; entretanto é nítido o crescimento da fase tipo estrias em relação à quantidade observada na liga ^{57}Fe -7%, portanto, as fases serão nomeadas da mesma forma da liga anterior: fase clara-matriz para as colorações mais claras, fase escura-esfera com colorações escuras em forma de esferas e a última em forma de estrias/veias, com coloração intermédia entre a fase-clara e a fase escura que será nomeada como fase cinza-estria. A amostra ^{57}Fe -15% também apresenta partículas brancas no modo topologia (SE) como pode ser observado na Figura 4.12(a). Estas partículas não ficam definidas e se apresentam com as mesmas características da fase escura, mas são devido a resíduos do processo de polimento ou do

mesmo equipamento. No modo composição (SBSE), Figura 4.12(b), as diferenças ficam bem caracterizadas.

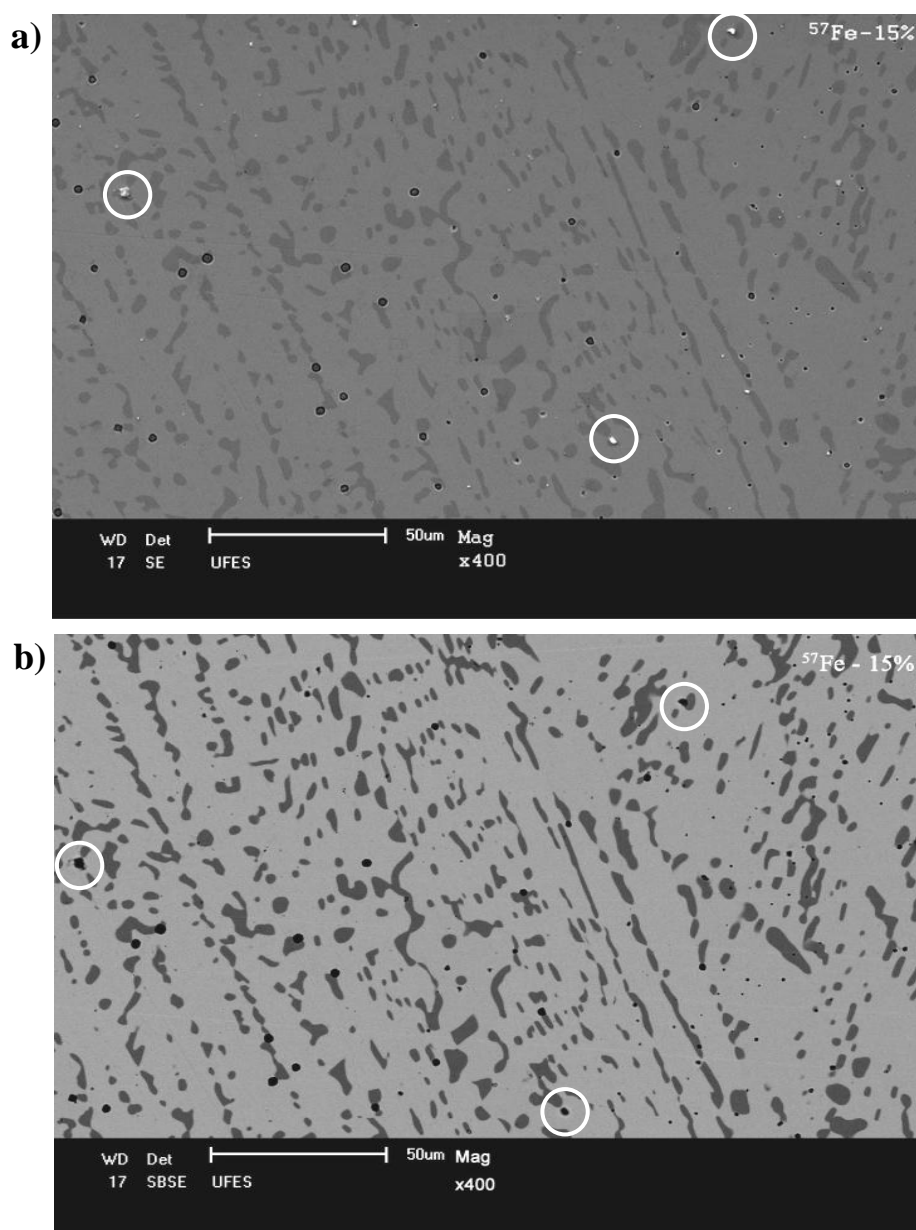


Figura 4.12 Micrografias da liga ^{57}Fe -15% obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) tomados com ampliação de 400x. No modo topologia SE (a) e no modo composição SBSE (b). Os círculos nas micrografias estão indicando resíduos de materiais, principalmente devido o processo de embutimento e polimento da amostra.

O “*Mapping*” da amostra ^{57}Fe -15% tem uma ampliação de 1000x e é mostrado nas Figuras 4.13 (b), (c), (d) e (e). Similar as análises de MEV-*Mapping* das ligas ^{57}Fe -0% e ^{57}Fe -7%, o mapeamento dos elementos que compõe a liga ^{57}Fe -15% são mostrados em cores.

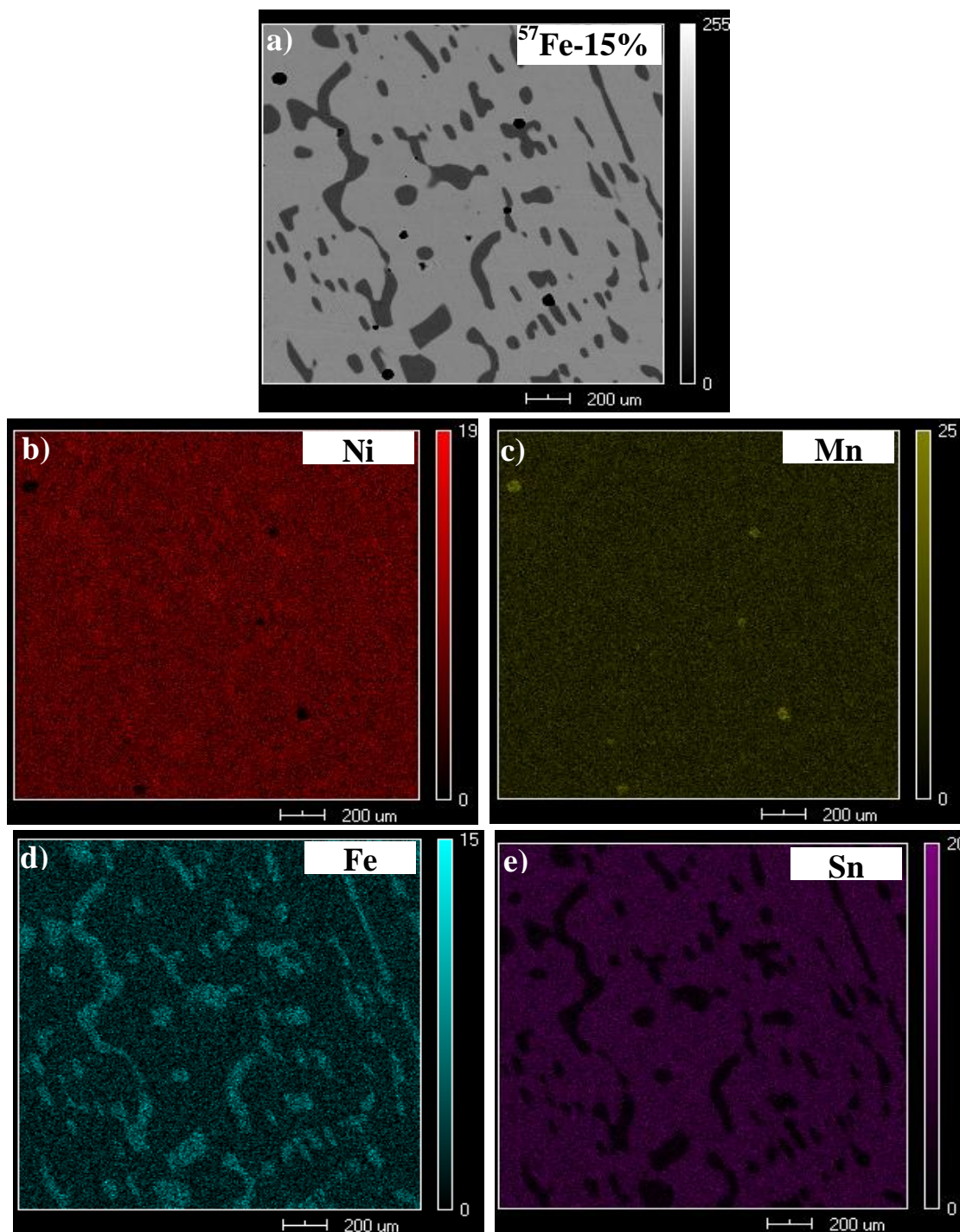


Figura 4.13 Mapeamento da composição atômica obtida através da técnica de MEV-Mapping com ampliação de 1000x. (a) Micrografia da liga ^{57}Fe -15%; (b) *mapping* do Ni (vermelho); (c) *mapping* do Mn (amarelo); (d) *mapping* do Fe (ciano) e (e) *mapping* do Sn (lilás).

De um modo geral, as análises das fases da liga ^{57}Fe -15% mostraram que: (i) Átomos de Ni, Mn e Sn em altas densidades e relativamente baixa concentração de átomos de Fe se encontram distribuídos em toda a superfície analisada da fase clara-matriz. (ii) O Ni, Mn e Fe se encontram em consideráveis

quantidades nas regiões cinza-estria, enquanto o Sn parece ser escasso. (iii) O átomo de Mn essencialmente se encontra na fase escura-esfera. Novamente, os resultados das análises com esta técnica sugerem boa distribuição atômica em cada fase observada e principalmente na fase clara-matriz.

As informações qualitativas das composições químicas da liga ^{57}Fe -15%, foram obtidas através de medidas de espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS). As Figuras 4.14 (a), (b) e (c) correspondem aos espectros de EDS realizados sobre uma região de fase observada na amostra ^{57}Fe -15%. As micrografias inseridas correspondem às regiões onde se realizaram as medidas de EDS e as setas nas micrografias permitem visualizar a região analisada.

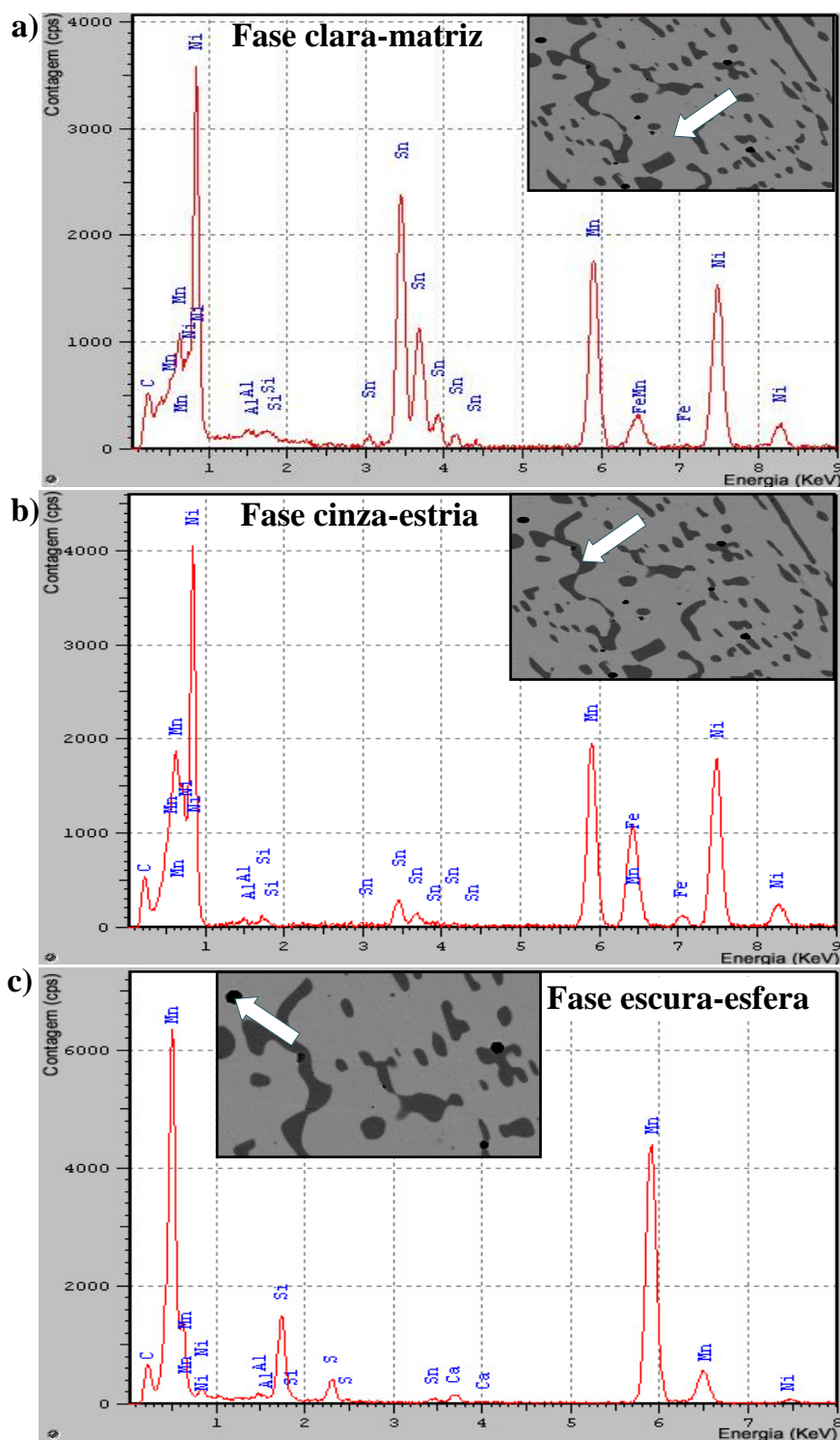


Figura 4.14 Espectros de EDS da liga ^{57}Fe -15% realizadas sobre a micrografia da (a) fase clara-matriz; (b) fase cinza-estria e (c) fase escura-esfera. As setas nas micrografias inseridas indicam as regiões onde foram realizadas as medidas de EDS.

Os resultados quantitativos realizados através do MEV/EDS para as fases clara-matriz, escura-esfera e cinza-estria da liga ^{57}Fe -15% são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem as fases observadas na liga ^{57}Fe -15%.

Elementos componentes	Composição atômica das fases formadas na liga ^{57}Fe -15% (% at)		
	Clara-matriz	Cinza-veia	Escura-esfera
Ni	$50 \pm 2,5$	$56 \pm 2,8$	$4 \pm 0,2$
Mn	$30 \pm 1,5$	$28 \pm 1,4$	$95 \pm 4,6$
Fe	$2 \pm 0,1$	$14 \pm 0,7$	0
Sn	$18 \pm 0,9$	$2 \pm 0,1$	$1 \pm 0,1$
Total	100	100	100

As análises quantitativas das fases observadas na liga ^{57}Fe -15% novamente mostraram que a fase majoritária (clara-matriz) tem composição próxima a da fase L_{21} , sendo ela $\text{Ni}_{50}(\text{Mn}_{30}\text{Fe}_2)\text{Sn}_{18}$ como mostrada na Tabela 4.3. Por outro lado, que a fase cinza-estria possui composição $\text{Ni}_{56}(\text{Mn}_{28}\text{Fe}_{14})\text{Sn}_2$ e a fase escura-esfera $\text{Ni}_4\text{Mn}_{95}\text{Sn}_1$.

Os resultados obtidos através de medidas de MEV das fases presentes nas amostras da Série-A ou ^{57}Fe -x%, (x= 0; 7; 15) são resumidamente dispostos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Composições obtidas a partir das análises de MEV/EDS das fases observadas nas amostras da Série-A.

Liga	Fase clara-matriz	Fase cinza-estria	Fase escura-esfera
^{57}Fe -0%	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$	-	Mn
^{57}Fe -7%	$\text{Ni}_{51}(\text{Mn}_{33}\text{Fe}_2)\text{Sn}_{14}$	$\text{Ni}_{57}(\text{Mn}_{32}\text{Fe}_9)\text{Sn}_2$	$\text{Ni}_5(\text{Mn}_{93})\text{Sn}_2$
^{57}Fe -15%	$\text{Ni}_{50}(\text{Mn}_{30}\text{Fe}_2)\text{Sn}_{18}$	$\text{Ni}_{56}(\text{Mn}_{28}\text{Fe}_{14})\text{Sn}_2$	$\text{Ni}_4(\text{Mn}_{95})\text{Sn}_1$

Assim, as fases claras-matrizes para as amostras ^{57}Fe -0% e ^{57}Fe -7% tem composições próximas as fases das ligas ricas em Mn (Ni-Mn-Sn) com estrutura, à temperatura ambiente, tipo L_{21} . Portanto são estas fases claras-matrizes as responsáveis pelas TFM's observadas nas medidas de $M(T)$ descritos acima (histerese térmica). Por outro lado, a fase clara-matriz da amostra ^{57}Fe -15% tem estrutura tipo L_{21} também, mas a TFM na liga sem Fe ocorre a baixíssimas temperaturas, portanto a adição de Fe possivelmente tenha levado a sua temperatura para temperaturas inferiores a 10K, limite mínimo de temperatura utilizado neste trabalho para medidas de $M(T)$. Adicionalmente, tanto a fase cinza-

estria como a fase escura-esfera, em todas as amostras analisadas, se encontraram fora das regiões onde a TFM é observada.

Finalmente os resultados de MEV/EDS sugerem: (i) Uma solubilidade para o ^{57}Fe na liga *Heusler* $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ de 2% quando os átomos de Mn são substituídos por Fe; (ii) o desaparecimento da TFM na liga ^{57}Fe -15% é devido a segregação de fases Ni-Mn-Sn fora da região de composição onde ocorre TFM na liga Ni-Mn-Sn.²

4.1.5 Medidas por espectroscopia *Mössbauer*

As medidas por espectroscopia *Mössbauer* foram realizadas em 300K e em 14K, com a finalidade de analisar e caracterizar as amostras ^{57}Fe -7% e ^{57}Fe -15%. As medidas foram realizadas no modo transmissão, utilizando uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh (30mCi). Uma folha de Fe natural foi usada para calibrar o espectrômetro (determinação da velocidade) e fornecer o deslocamento isomérico (δ) das fases observadas nas amostras em relação ao Fe metálico. A preparação da amostra para a espectroscopia *Mössbauer* se deu fazendo moagem, em grau de Ágata de um pequeno pedaço do botão fundido e tratado termicamente, até produzir um pó fino que permitiu sua dispersão em uma porta amostra de acrílico de 1cm de diâmetro. Esse porta amostra, por sua vez, foi colocado no espectrômetro *Mössbauer* à temperatura ambiente (300K) ou no criostato APD, para medidas em baixas temperaturas (14K), por um período de ~4 dias, como explicado no Capítulo 3. Os valores de deslocamento isomérico δ estão corrigidas com relação ao $\alpha\text{-Fe}$ à temperatura ambiente (O efeito *Doppler* de segunda ordem não é levado em consideração na correção de δ em 14K). Como mencionado, as amostras deste trabalho foram preparadas com ^{57}Fe , cujo enriquecimento é de 95%.

4.1.5.1 Ligas ^{57}Fe -7% e ^{57}Fe -15%

Na Figura 4.15 são mostrados os espectros *Mössbauer* das amostras ^{57}Fe -7% e ^{57}Fe -15% tomados em 14K e 300K, respectivamente. De um modo geral, em 300K os espectros das amostras ^{57}Fe -7% e ^{57}Fe -15% são compostos de duas componentes; um sexteto e um singleto. Por outro lado, em 14K o espectro da amostra ^{57}Fe -7% possui somente uma componente magnética alargada, o da

amostra ^{57}Fe -15% ainda mantém duas componentes como aquelas observadas em 300K. Dessa forma, os espectros das amostras ^{57}Fe -7% e ^{57}Fe -15% são ajustados com uma distribuição de sextetos e um singleto.

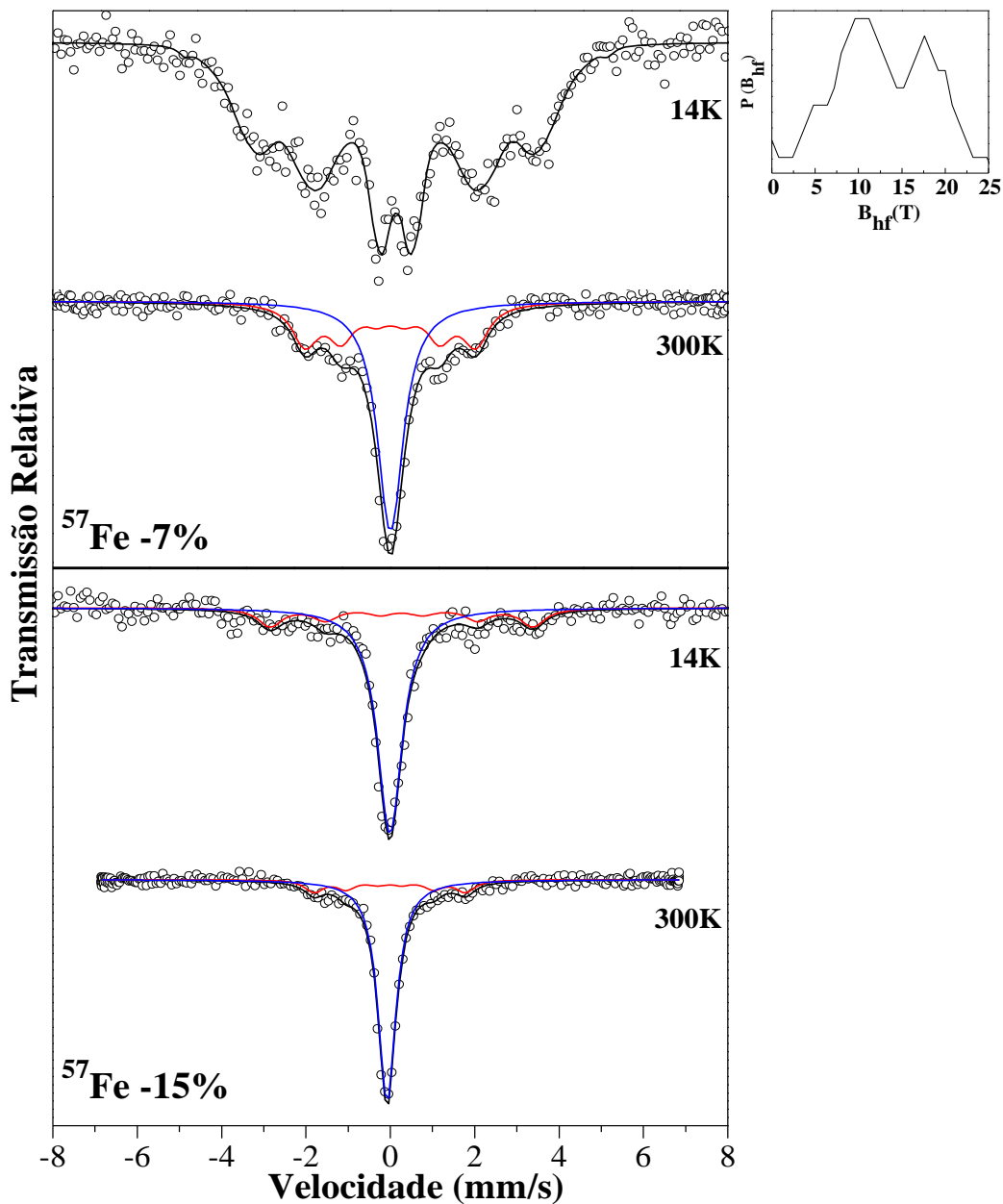


Figura 4.15 Espectros de absorção *Mössbauer* obtidos em 14K e 300K para as ligas ^{57}Fe -7% e ^{57}Fe -15%. Os pontos são dados experimentais e as linhas pretas, passando por estes pontos experimentais, são resultados dos ajustes onde foram usados dois sub-espectros: um singleto (azul) e outro sexteto (vermelho). A Figura da direita corresponde à curva de distribuição de campo magnético hiperfino (B_{hf} (T)), da amostra ^{57}Fe -7% em 14K.

Os parâmetros hiperfinos obtidos através dos ajustes dos espectros *Mössbauer* das amostras ^{57}Fe -7% e ^{57}Fe -15% estão dispostos na Tabela 4.5. Queremos ressaltar que a distribuição de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) é

devido à substituição aleatória dos átomos de Fe nos sítios cristalinos que, por sua vez, produz uma desordem química, conseqüentemente uma distribuição de parâmetros hiperfinos.

Tabela 4.5 Parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico δ , campo hiperfino B_{hf} , largura de linha Γ e área relativa em percentual) obtidos com os ajustes dos espectros *Mössbauer* das amostras ^{57}Fe -7% e ^{57}Fe -15%. Os erros nos parâmetros não ultrapassam 10% dos seus valores.

T(K)	Amostra	Sexteto		Singleto		Área (%)	
		B_{hf} (T)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	Sexteto	Singleto
300K	^{57}Fe -7% Austenítica	11	0,11	0,7	0,11	44	56
	^{57}Fe -15% Austenítica	11	0,10	0,5	0,03	19	81
14K	^{57}Fe -7% Martensítica	10 18*	0,23	–	–	100	–
	^{57}Fe -15% Austenítica	17	0,34	0,6	0,10	24	76

*Os dois valores de B_{hf} referem-se aos dois picos da distribuição de campo magnético hiperfino ($B_{hf}(T)$), mostrada na Figura 4.8 (curva de distribuição de campo da amostra ^{57}Fe -7% em 14K).

Das análises de MEV, temos que as micrografias indicaram a presença de duas fases nas amostras ^{57}Fe -7% e ^{57}Fe -15%, sendo que a fase nomeada de clara-matriz é majoritária em ambas as amostras. Além disso, em ambas as amostras, a fase cinza-estria tem maior quantidade de Fe, conseqüentemente, mesmo tendo uma contribuição menor do ponto de vista do MEV, pode ter uma contribuição mais significativa para a espectrometria *Mössbauer* devido à maior quantidade de Fe. Em resumo, da seção anterior, temos que as fases claras-matrizes correspondem as fases $\text{Ni}_{51}(\text{Mn}_{33}\text{Fe}_2)\text{Sn}_{14}$ e $\text{Ni}_{50}(\text{Mn}_{30}\text{Fe}_2)\text{Sn}_{18}$ para as amostras ^{57}Fe -7% e ^{57}Fe -15% respectivamente e as fases cinzas-estrias as fases $\text{Ni}_{57}(\text{Mn}_{36}\text{Fe}_9)\text{Sn}_2$ na amostra ^{57}Fe -7% e $\text{Ni}_{56}(\text{Mn}_{28}\text{Fe}_{14})\text{Sn}_2$ na amostra ^{57}Fe -15%, como resumido na Tabela 4.4. As fases claras-matrizes de ambas as amostras tem pequenas variações (dentro da incerteza das medidas de MEV ~5%), o que propiciará valores de parâmetros hiperfinos relativamente parecidos (pequenas diferenças em δ, B_{hf}).

Deste modo, como o sexteto está presente nas duas amostras e, em 300K, os valores de deslocamentos isoméricos ($\delta \sim 0,11$ mm/s) e campos magnéticos hiperfinos ($B_{hf} \sim 11$ T) são semelhantes para ambas as amostras $^{57}\text{Fe-7\%}$ e $^{57}\text{Fe-15\%}$, podemos associar a componente magnética dos espectros das duas amostras as suas fases claras-matrizes, mesmo tendo no caso da amostra $^{57}\text{Fe-15\%}$ menor área de absorção relativa via espectroscopia *Mössbauer* se comparada com a área de superfície observada pelas medidas de MEV.

Particularmente para a amostra $^{57}\text{Fe-7\%}$ poderíamos esperar somente uma componente via *Mössbauer*, já que o MEV mostrou que esta amostra tem $\sim 95\%$ da sua área devido a fase clara-matriz. Todavia, duas componentes foram observadas (sexteto e singleto) em 300K com mesmo δ ($\sim 0,11$ mm/s) e em 14K a curva $B_{hf}(T)$ de apresenta dois picos, com valores 10T e 18T para um mesmo valor do deslocamento isomérico ($\delta = 0,23$ mm/s). Como o material em 300K está próximo a transição magnética (ferro-paramagnética vide curva de $M(T)$ -Figura 4.2) e os valores de deslocamento δ são similares em 300K e 14K, podemos inferir que a vizinhança química é bastante semelhante e por tanto o singleto em 300K, que se ordena magneticamente em 14K, também é devido à fase clara-matriz.

Opostamente, a componente singleto ($\delta = 0,03$ mm/s) em 300K observada na amostra $^{57}\text{Fe-15\%}$ em 14K e 300K, pode ser atribuída a fase cinza-estria com composição $\text{Ni}_{56}(\text{Mn}_{28}\text{Fe}_{14})\text{Sn}_2$, devido a maior quantidade de Fe do que a fase clara-matriz. Devemos lembrar que a micrografia de MEV da amostra $^{57}\text{Fe-15\%}$ possui uma fração significativa da fase cinza-estria, quando comparada com a fase clara-matriz (vide Figura 4.15). Cabe ressaltar que a fase cinza-estria, da amostra $^{57}\text{Fe-7\%}$ com composição $\text{Ni}_{57}(\text{Mn}_{32}\text{Fe}_9)\text{Sn}_2$ é indefinida já que a componente sexteto (com área relativa 100%) pode estar mascarando a presença do singleto, conseqüentemente a fase com composição $\text{Ni}_{57}(\text{Mn}_{32}\text{Fe}_9)\text{Sn}_2$ da amostra $^{57}\text{Fe-7\%}$.

Em resumo, dos resultados obtidos por espectroscopia *Mössbauer* e MEV, inferimos que a fase clara-matriz com estrutura $L2_1$, associada ao sexteto, é a responsável pela histerese térmica observada nas medidas de magnetização $M(T)$ da amostra $^{57}\text{Fe-7\%}$. Portanto, o comportamento de decréscimo da temperatura, onde ocorre a transformação de fase martensítica (TFM) à medida

que a concentração de Fe aumenta observada nas medidas de $M(T)$, pode ser explicado por dois efeitos: (i) A adição de Fe reduz as regiões com interações antiferromagnéticas na liga mãe $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$, conforme reportado por *Brown e cols.*¹ e (ii) pelo fato de que existe um limite de solubilidade de Fe na liga $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ e que acima deste limite existe uma segregação de fases que estão com concentração de Sn fora da região onde a TFM ocorre.¹ De acordo com as medidas de MEV feitas nas amostras ^{57}Fe -7% e ^{57}Fe -15% o limite de solubilidade corresponde a composição austenítica da liga ^{57}Fe -7% ($Ni_{51}(Mn_{33}Fe_2)Sn_{14}$). Além disso, é estimado um momento magnético máximo de $\mu_{Fe}^{Ni-Mn} \cong \frac{18}{34} 2,2 \mu_B$ para os átomos de ^{57}Fe substituindo os átomos de Mn na liga $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$, estimado assumindo uma relação linear entre B_{hf} e μ_{Fe}^{Ni-Mn} .

4.2 Amostras da Série-B

Como discutido anteriormente, a liga *Full-Heusler* Ni_2MnSn não apresenta transição de fase martensítica (TFM), mas o excesso de Mn no sítio de Sn induz a TFM. Assim, na Série-A estudamos o efeito da substituição parcial de Mn por Fe na liga $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ (liga com excesso de Mn) que apresentou TFM em $\sim 280K$. Portanto, na Série-B estudamos a influência da substituição parcial de Sn ou por Cr ou por Fe na liga $Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}$ (Ni_2MnSn), ou seja, estudamos a liga $Ni_{50}Mn_{25}(Sn_{1-x}T_x)_{25}$ com $T = Cr$ ou Fe e $x = 0,10; 0,11; 0,12$. As notações utilizadas para referirmos as amostras serão aquelas as resumidas na última coluna da Tabela 3.1.

4.2.1 Substituição parcial de átomos de Sn por Cr

4.2.1.1 Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético aplicado $M(T, H)$ das amostras da Série-B com substituição parcial de átomos de Sn por Cr foram realizadas com o objetivo de investigar as propriedades magnéticas e a ocorrência da TFM nestas ligas.

4.2.1.1.1 Magnetização em função da temperatura $M(T)$

As curvas de $M(T)$ das amostras ($\text{Cr-x}\%$, $x = 10, 11, 12$) foram obtidas com o equipamento PPMS para temperaturas de até 320K, enquanto as medidas em mais altas temperaturas foram obtidas usando a balança de *Faraday* (descrito no Capítulo 3). As medidas com a balança de *Faraday* foram utilizadas para determinação da temperatura de *Curie* (T_C) das amostras com T_C superiores a 320K. Os dados obtidos com os dois equipamentos, PPMS e Balança de *Faraday*, foram ajustadas numa mesma curva, usando como referência a curva de $M(T)$ obtidas no PPMS. As medidas com o PPMS serão obtidas nos processos FC e FH no intervalo de temperatura de 10K até 320K.

Deste modo, nas Figuras 4.16 (a), (b) e (c) são apresentados as curvas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ das amostras Cr-10%, Cr-11% e Cr-12% respectivamente, obtidas com campo magnético aplicado de 0,05T. Em todos os casos, as curvas de $M(T)$ apresentam um comportamento ferromagnético. Ainda, uma análise mais minuciosa permite observar que a magnetização tende a diminuir ligeiramente em baixas temperaturas em aproximadamente 2 a 3% respeito da magnetização total. A origem deste comportamento é ainda desconhecida. No caso da amostra Cr-10% esta diminuição da magnetização ocorre em $T < 50\text{K}$, e o valor de T_C é de $\sim 294\text{K}$. As T_C 's das amostras Cr-11% e Cr-12% são superiores a amostra Cr-10%, com valor de $\sim 314\text{K}$ para as amostras Cr-11% e Cr-12%. Inclusive, sucede a redução da magnetização para $T < 70\text{K}$ para a amostra Cr-11% e para $T < 60\text{K}$ no caso da amostra Cr-12%. Entretanto, não foi observada nenhuma evidência de uma possível transformação de fase martensítica TFM (histerese térmica) nas amostras Cr-10%, Cr-11% e Cr-12%. Medidas de $M(T)$ das amostras com dopagem de Cr realizadas com campo aplicado de 5T, são mostradas no Apêndice A, mas os resultados não levam a conclusões diferentes.

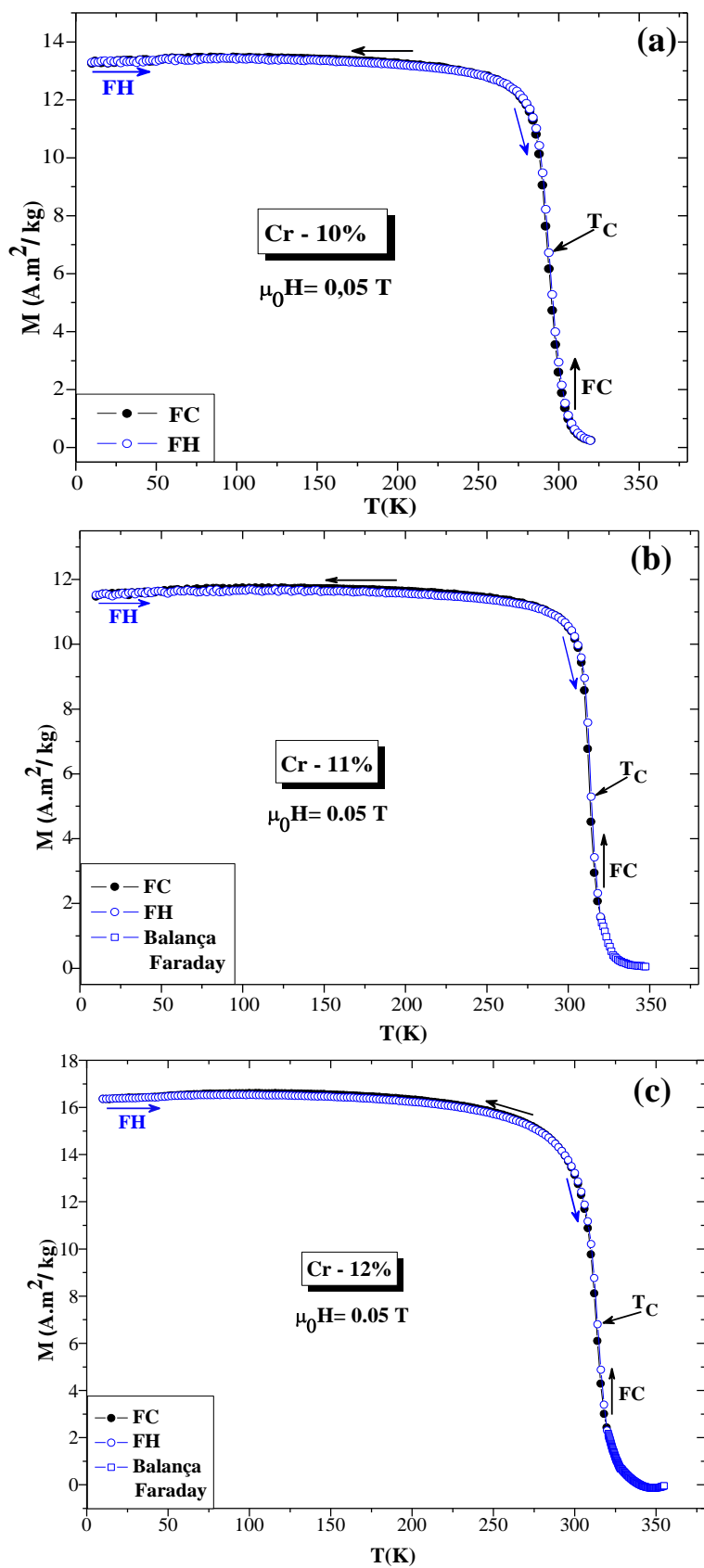


Figura 4.16 Curvas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ das amostras da Série-B com substituição parcial de Cr medidos através do equipamento PPMS ($T < 320\text{K}$) obtidas nos processos FC e FH e na balança de Faraday ($T > 320\text{K}$) com campo aplicado de $\mu_0 H = 0,05\text{T}$.

Uma análise do comportamento da temperatura de *Curie* nas amostras da Série-B com substituição de Sn por Cr mostra, que conforme ocorre à substituição de Cr a temperatura de *Curie* tem tendência a diminuir de 344K na amostra sem adição de Cr até 294K na amostra Cr-10%. Entretanto, que nas amostras Cr-11% e Cr-12% respeito da magnetização total, o valor de T_c de 314K se mantém, como pode ser observado na Figura 4.17.

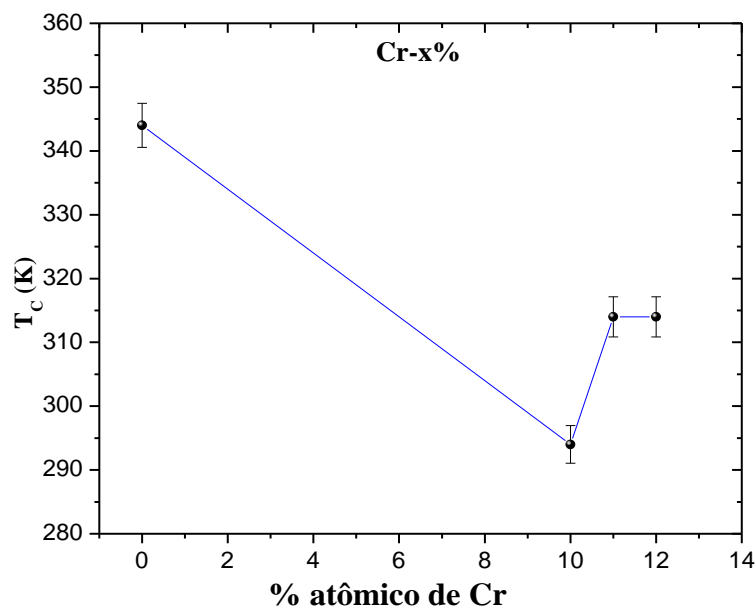


Figura 4.17 Comportamento da temperatura de *Curie* (T_c) em função das concentrações de Cr nas amostras da Série-B com substituição parcial de Sn por Cr (Cr-x%, x = 10, 11, 12).

4.2.1.1.2 Magnetização em função do campo magnético $M(H)$

As curvas de $M(H)$ das amostras Cr-10%, Cr-11% e Cr-12% da Série- B são mostradas na Figura 4.18, realizadas com campo magnético aplicado máximo de 5T em temperatura de 5K. Como observado, em todas as curvas de $M(H)$, a magnetização aumenta rapidamente em baixos campos (< 0,5T) depois a taxa de crescimento da magnetização decresce, indicando que todas as amostras têm um comportamento ferromagnético.

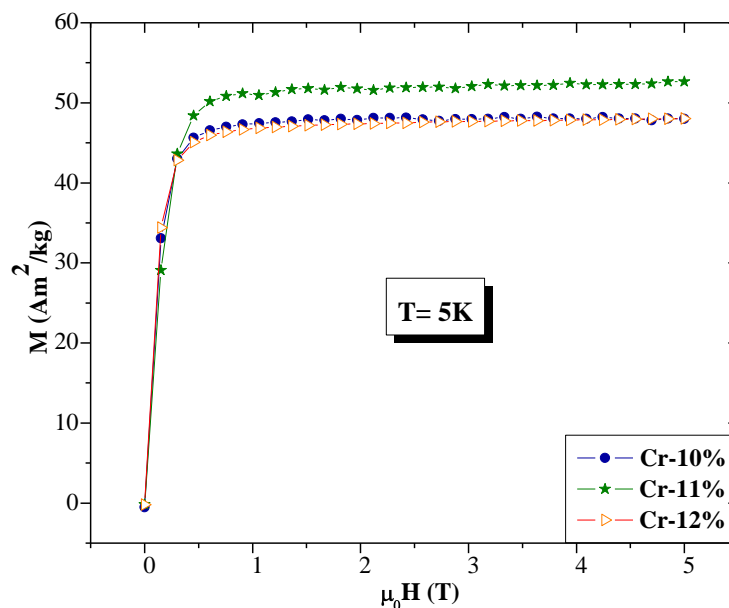


Figura 4.18 Curvas de magnetização em função do campo magnético $M(H)$ das amostras da Série-B, com substituição parcial de Sn por Cr, obtidos em temperatura de 5K e campo aplicado máximo de $\mu_0 H = 5T$.

A Figura 4.19 mostra a tendência da magnetização de “saturação” (M_S) em função da concentração de Cr, das amostras da Série-B com substituição parcial de Sn por Cr. De onde, é possível constatar a diminuição da magnetização de saturação conforme são adicionados concentrações de Cr na liga. Assim, como T_C , a M_S oscila à medida que concentrações de Cr crescem.

É interessante ressaltar que: (i) as magnetizações de saturação (M_S) das amostras Cr-10% e Cr-12% são praticamente iguais (vide Figura 4.19) e (ii) a M_S da amostra Cr-11% é superior as das outras ligas e aparentemente não atinge saturação completa mesmo em campos de 5T. As oscilações nos valores de T_C e da M_S são justificadas pela presença de segregações de fases, conforme será mostrado com os resultados de MEV.

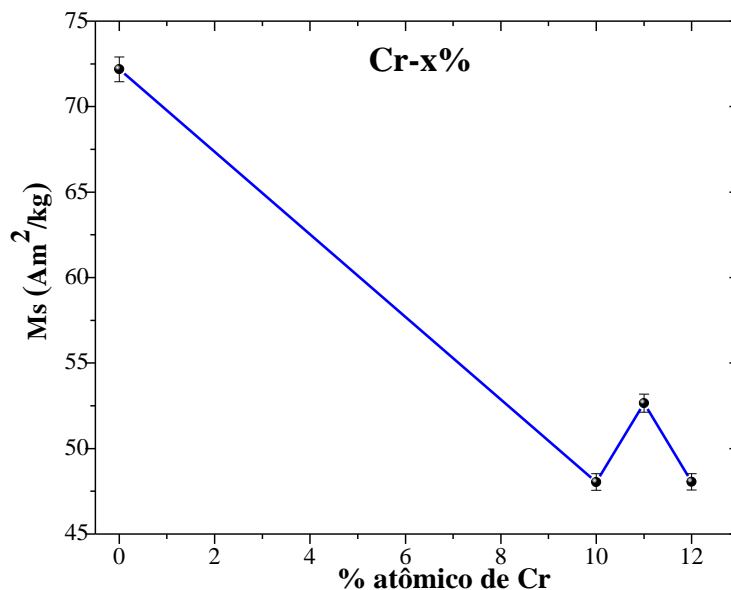


Figura 4.19 Magnetização de “saturação” (M_s) em função da concentração de Cr nas ligas da Série-B, com substituição parcial de Sn por Cr (Cr-x%, $x = 10, 11, 12$), obtidos em temperatura de 5K e campo aplicado até $\mu_0\mathbf{H} = 5T$.

Em resumo, tomando os resultados do comportamento das curvas de $M(T)$ das amostras (Cr-x%, $x = 10, 11, 12$) podemos dizer que: (i) não foi observada nenhuma característica particular associada à TFM nas amostras, (ii) tanto T_C como a M_S tem comportamentos similares (oscilam) à medida que é adicionado Cr na liga, (iii) as três amostras apresentam um pequeno decréscimo da magnetização, em torno de 2% respeito da magnetização total para $T < 70K$.

4.2.1.2 Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os estudos de caracterização estrutural das amostras Cr-x% ($x = 10, 11, 12$) foram realizados com auxílio das técnicas oferecidas pelo MEV. Estas medidas serão apresentadas na seguinte seqüência:

- (i) As micrografias foram obtidas através da técnica do MEV, para as medidas dos elétrons retro-espalhados (SBSE).
- (ii) Os mapeamentos das distribuições atômicas foram obtidos através da técnica do MEV-*Mapping*.
- (iii) Os resultados qualitativos e quantitativos sobre a composição atômica das amostras, obtidas através da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS).

4.2.1.2.1 Liga Cr-10%

Na Figura 4.20(a) é apresentada a micrografia da liga Cr-10%, obtida no modo SBSE, à temperatura ambiente, com amplificação de 400x. As micrografias sugerem fases com colorações e formato distintas. A majoritária delas com coloração mais clara, formando o “fundo” da figura que a denominamos de “fase clara-matriz”. Análises de EDS sugerem que a composição (Tabela 4.6) desta fase esta próxima a da fase $L2_1$ de ligas Ni- Mn-Sn ricas em Mn. Observamos também regiões com coloração escura, em pequenas quantidades, que na sua maioria tem formato de pontos, que a chamaremos como “fase escura-pontos”. As outras regiões com coloração intermediária entre às denominadas de fase clara-matriz e a fase escura-pontos, em formato de veias/estrias dispersas em grande parte do material, será nomeada de “fase cinza-estria”. Todavia, de uma observação mais cuidadosa, notamos regiões com formas geométricas bem definidas em pequenas quantidades e com coloração escura distribuídas em toda a superfície analisada. Os círculos na Figura 4.20(a), ressaltam algumas destas regiões geométricas dentro da micrografia e a Figura 4.20(b) tomada com uma ampliação de 8000x, ajuda a visualizar melhor a simetria delas. Entretanto, análises de EDS, mostraram que estas regiões geométricas são ricas em Cr.

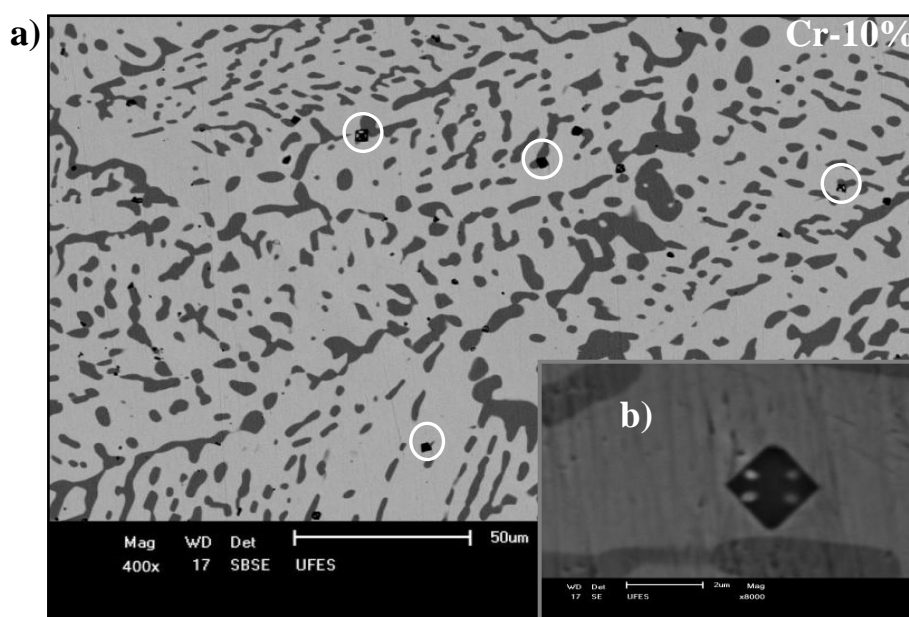


Figura 4.20 Micrografias da liga Cr-10%, tomadas à temperatura ambiente, obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). (a) no modo SBSE com ampliação de 400x. Os círculos brancos indicam algumas das regiões geométricas encontradas na amostra; (b) ampliação de uma das estruturas geométricas, tomada com ampliação 8000x.

As análises da distribuição química da liga Cr-10% obtidas através da técnica de MEV-*Mapping*, com ampliação de 2000x, estão mostradas nas Figuras 4.21(b), (c), (d) e (e). A medida com a técnica permite obter micrografias contendo informações acerca da distribuição atômica de cada elemento componente do material analisado.

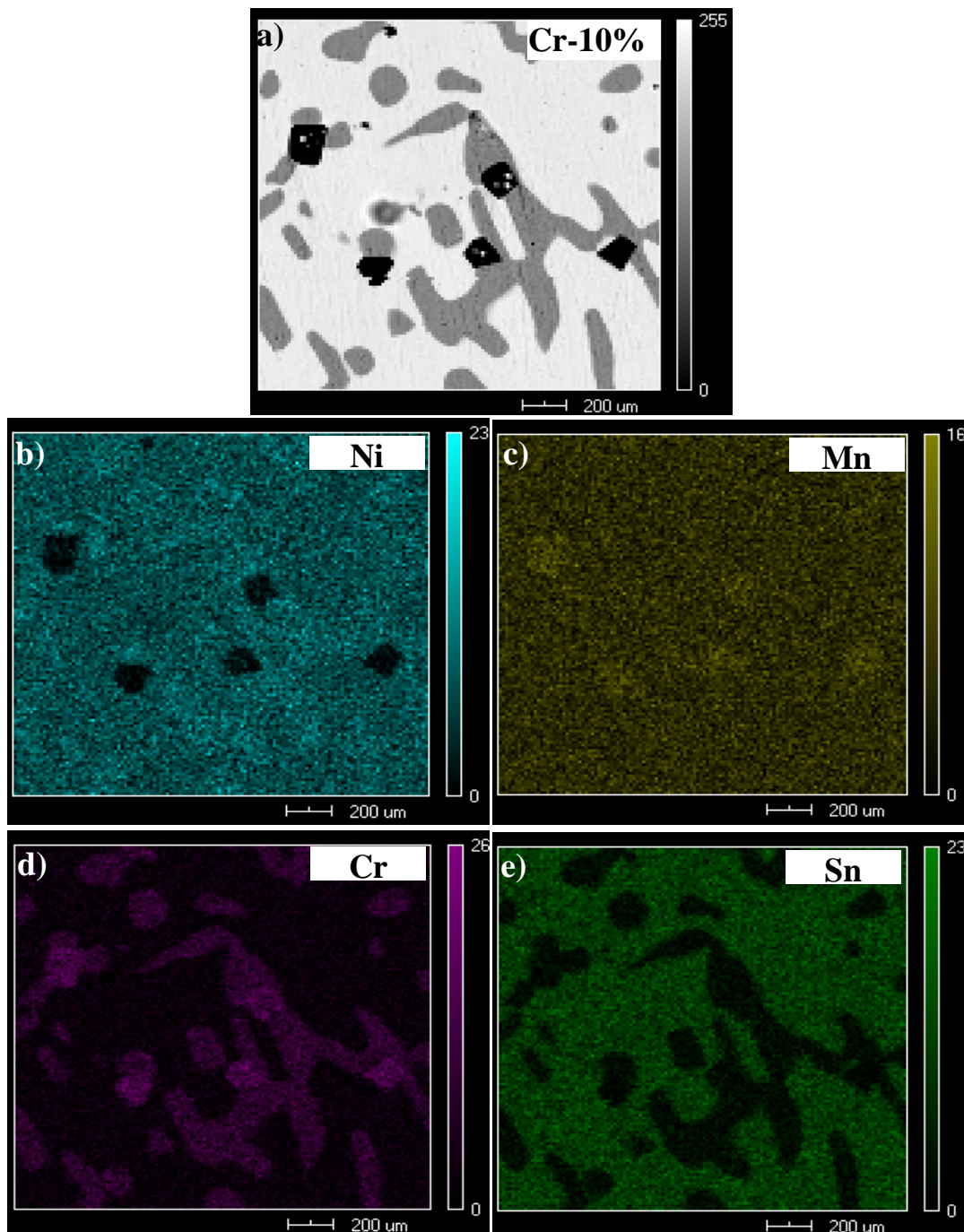


Figura 4.21 Mapeamento com ampliação de 2000x, da distribuição atômica da liga Cr-10% através da técnica MEV-*Mapping*. (a) micrografia da liga Cr-10%; (b) *mapping* do Ni (ciano); (c) *mapping* do Mn (amarelo); (d) *mapping* do Cr (lilás) e (e) *mapping* do Sn (verde).

Desta análise pode ser observado que: (i) grandes quantidades de Ni, Mn e Sn e mínimas quantidades de Cr estão distribuídas sobre a superfície das fases clara-matriz. (ii) Ni, Mn e Cr estão em grandes quantidades distribuídos sobre a fase cinza-estria, enquanto que estas regiões parecem ser ausentes de Sn. Esta última observação estaria sugerindo a substituição quase total dos átomos de Sn por Cr, (iii) na superfície da fase escura-pontos é observada essencialmente a distribuição de Cr e Mn.

As informações quantitativas e qualitativas das composições químicas das fases observadas na liga Cr-10% foram realizadas através de medidas por espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS). Assim, as Figuras 4.22 (a), (b) e (c), mostram as análises qualitativas, realizadas sobre as regiões das fases observadas na liga Cr-10% (fase clara-matriz, cinza-estria e escura-pontos), usando o modo EDS-Window oferecido pelo software do MEV. A imagem inserida corresponde à micrografia da amostra Cr-10%, tomada com ampliação de 2000x. As setas estão ressaltando as regiões analisadas.

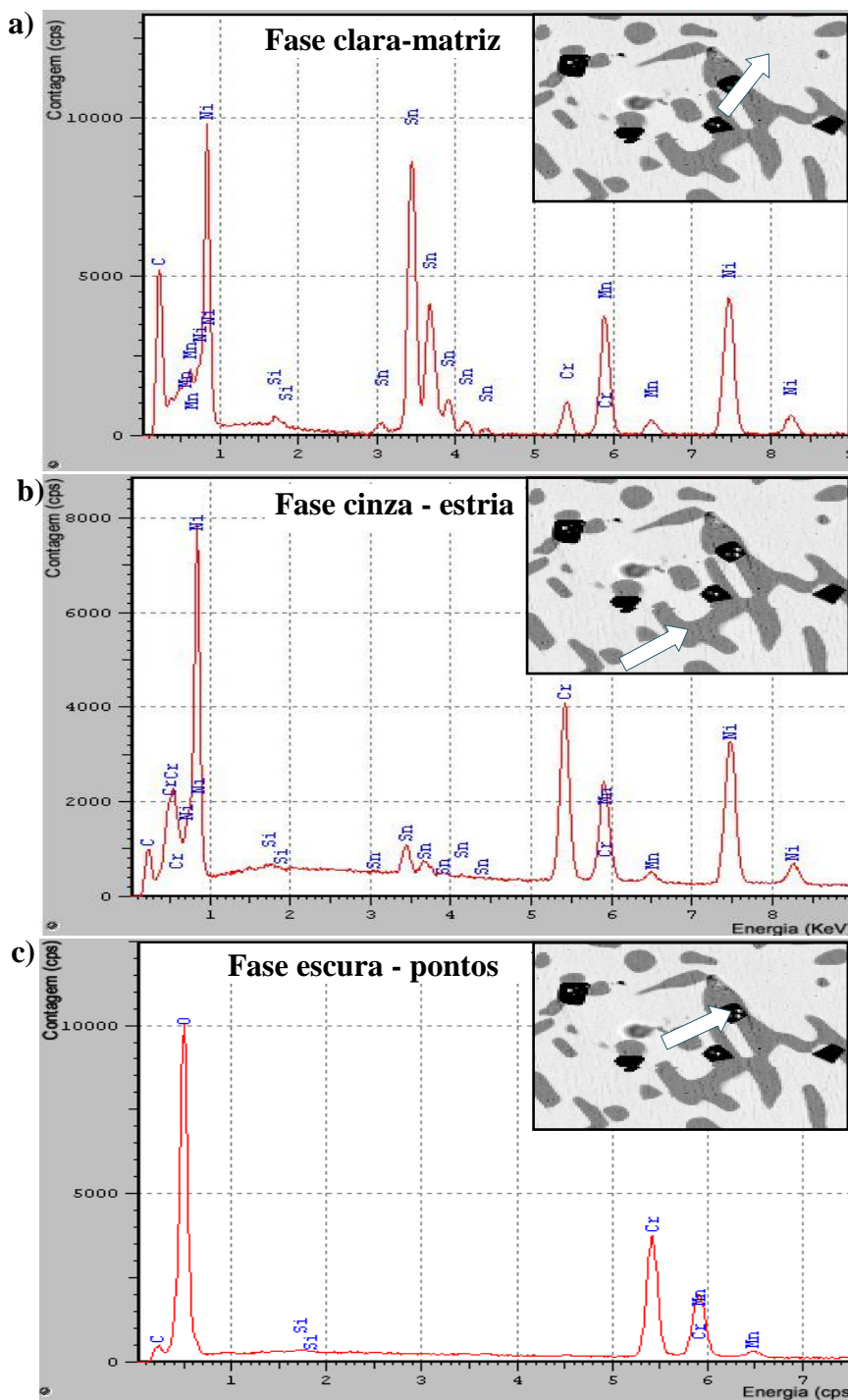


Figura 4.22 Espectros de EDS das fases observadas na liga Cr-10%. (a) fase clara-matriz; (b) fase cinza-estria e (c) fase escura-pontos. As setas nas micrografias inseridas indicam as regiões analisada por EDS.

Os valores quantitativos acerca das composições atômicas nas fases clara-matriz, cinza-estria e escura-pontos da liga Cr-10%, estão resumidos na Tabela 4.6. Os resultados apresentados foram obtidos após descontar os elementos que não formam parte da liga e apresentam uma incerteza de ~5%.

Tabela 4.6 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem as fases observadas na liga Cr-10% (fase clara-matriz, fase cinza-estria, fase escura pontos). As quantidades mostradas apresentam incerteza de aproximadamente 5% nas medidas.

Elementos componentes	Composição atômica das fases formadas na liga Cr-10% (%at)		
	Clara-matriz	Cinza-veia	Escura-pontos
Ni	50 ± 2,5	55 ± 2,8	0
Mn	22 ± 1,1	15 ± 0,8	37 ± 1,9
Cr	6 ± 0,3	28 ± 1,4	63 ± 3,2
Sn	22 ± 1,1	2 ± 0,1	0
Total	100	100	100

Observando os resultados apresentados na Tabela 4.6 é possível atribuir a fase clara-matriz (majoritária) a uma composição $Ni_{50}Mn_{22}(Sn_{22}Cr_6)$, que esta próxima à composição nominal $Ni_{50}Mn_{25}(Sn_{22,5}Cr_{2,5})$ da liga Cr-10%. Opostamente, tanto a fase cinza-estria, com composição $Ni_{55}Mn_{15}(Sn_2Cr_{28})$, como a fase escura-pontos com composição $Mn_{37}(Cr_{63})$, estão fora da composição nominal da liga Cr-10%. Cabe ressaltar que a fase escura-pontos tem composição em uma proporção de aproximadamente 2 de Cr para 1 de Mn.

4.2.1.2.2 Liga Cr-11%

A micrografia da liga Cr-11%, obtida no modo SBSE à temperatura ambiente e com amplificação de 400x é mostrada na Figura 4.23(a). Esta figura mostra regiões com características semelhantes às observadas na liga Cr-10%. Incluso também foram observadas as regiões geométricas, em pequenas quantidades, distribuídas em toda a superfície analisada da amostra (destacadas com círculos na Figura 4.23(a)). A Figura 4.23(b) é uma amplificação obtida em 6000x destas regiões. Portanto, as diferentes regiões ou fases observadas nesta liga serão nomeadas da mesma forma que a liga anterior: Fase clara-matriz para a coloração mais clara, fase cinza-estria e uma fase com formato de pontos não bem definidos como fase escura-pontos. A fase clara-matriz é novamente majoritária e tem composição química do sistema NiMnSn que tem fase $L2_1$ à temperatura ambiente, como veremos adiante com os resultados quantitativos de

EDS (Tabela 4.8). Entretanto, é nítido o crescimento da fração da fase tipo estrias em relação à liga anterior Cr-10%.

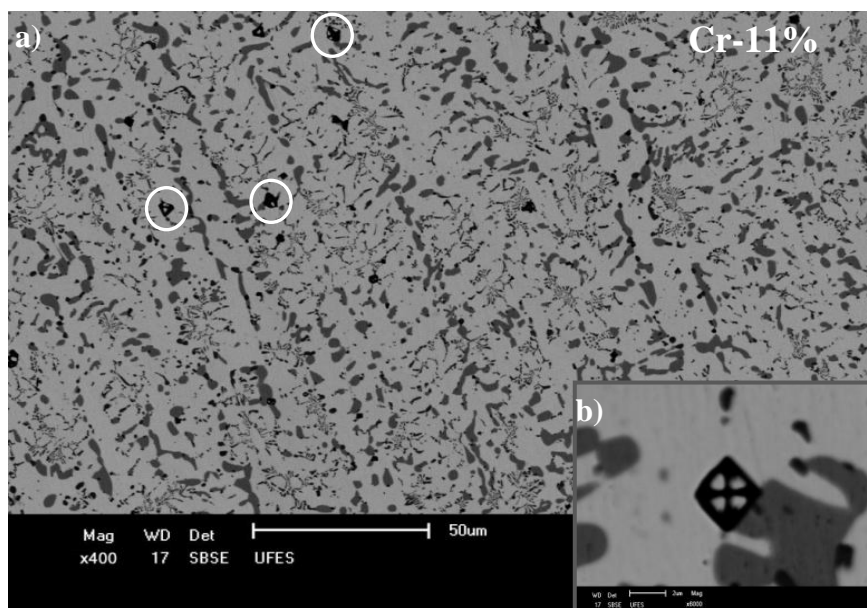


Figura 4.23 Micrografias da liga Cr-11% obtidas por microscopia eletrônica de varredura (a) no modo elétrons retroespalhados SBSE com ampliação de 1500x, os círculos brancos estão sinalando algumas das regiões simétricas encontradas na amostra; (b) micrografia com ampliação de 6000x de uma das regiões simétricas, tomada no modo SBSE.

Apresentamos nas Figuras 4.24 (b), (c), (d) e (e) os mapeamentos da distribuição atômica dos elementos que compõem a liga Cr-11%. As medidas, realizadas com auxílio da técnica de MEV-*Mapping*, foram tomadas com ampliação de 2000x, como mencionado os mapeamentos serão apresentados em cores pré-estabelecidos.

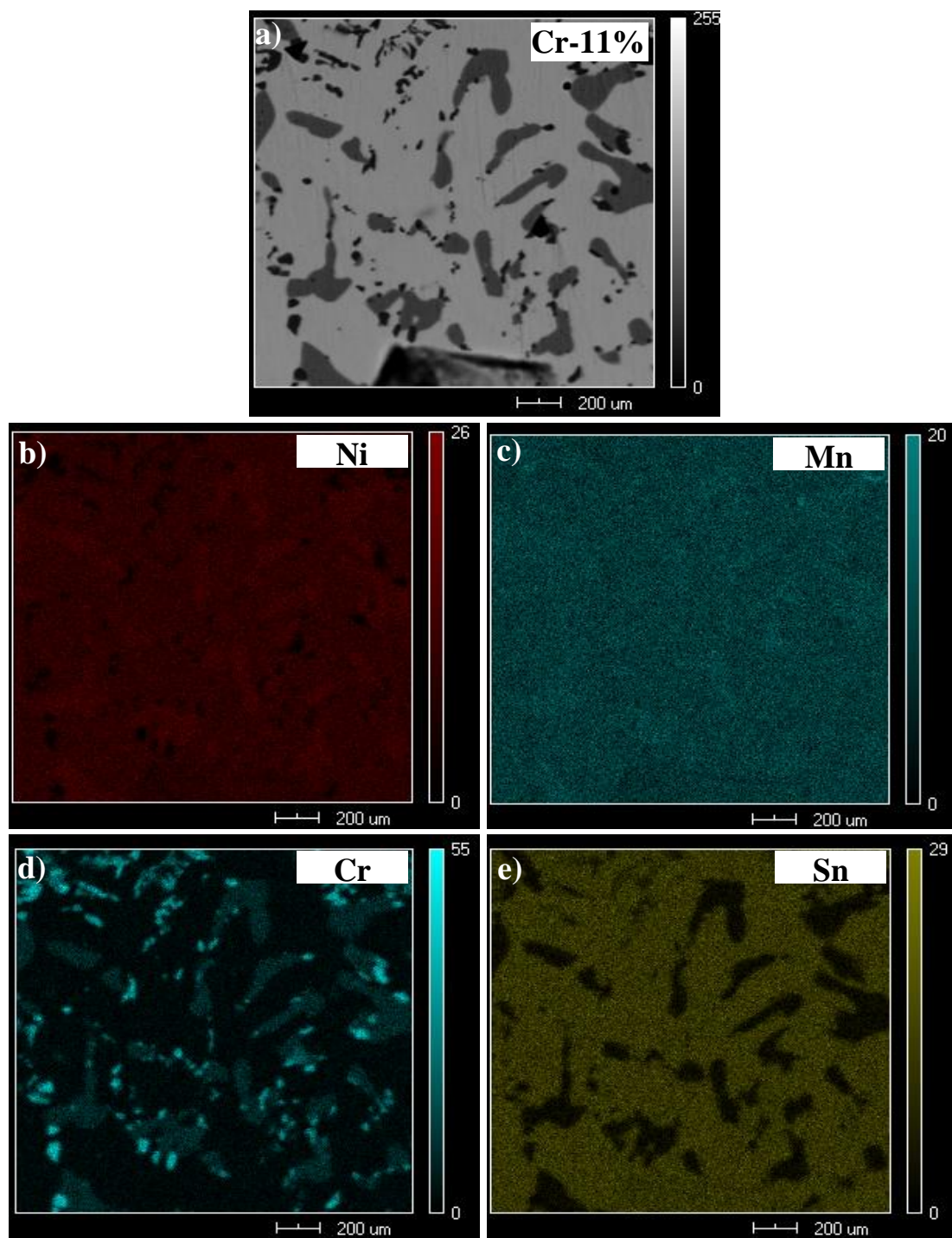


Figura 4.24 Mapeamento da distribuição atômica através da técnica “*Mapping*” do MEV com ampliação de 2000x. (a) micrografia da liga Cr-11%. (b) *mapping* do Ni (vermelho); (c) *mapping* do Mn (ciano); (d) *mapping* do Cr (ciano) e (e) *mapping* do Sn (amarelo).

Os resultados obtidos através das medidas com a técnica de MEV-*Mapping*, novamente mostraram que: (i) Grandes quantidades de Ni, Mn e Sn e menores quantidades de Cr se encontraram distribuídas uniformemente sobre a superfície da fase clara-matriz; (ii) a fase cinza-estria tem maiores quantidades de Ni, Cr e Mn e mínimas ou ausentes de Sn; (iii) na superfície da fase escura-pontos é observado basicamente átomos de Cr e Mn.

Valores quantitativos dos elementos em cada fase da liga Cr-11% são mostrados nas Figuras 4.25 (a), (b) e (c) correspondendo às fases clara-matriz, cinza-estria e escura-pontos, respectivamente. As imagens inseridas correspondem a uma seção da micrografia, tomadas com ampliação de 6000x. As setas estão ressaltando a região analisada.

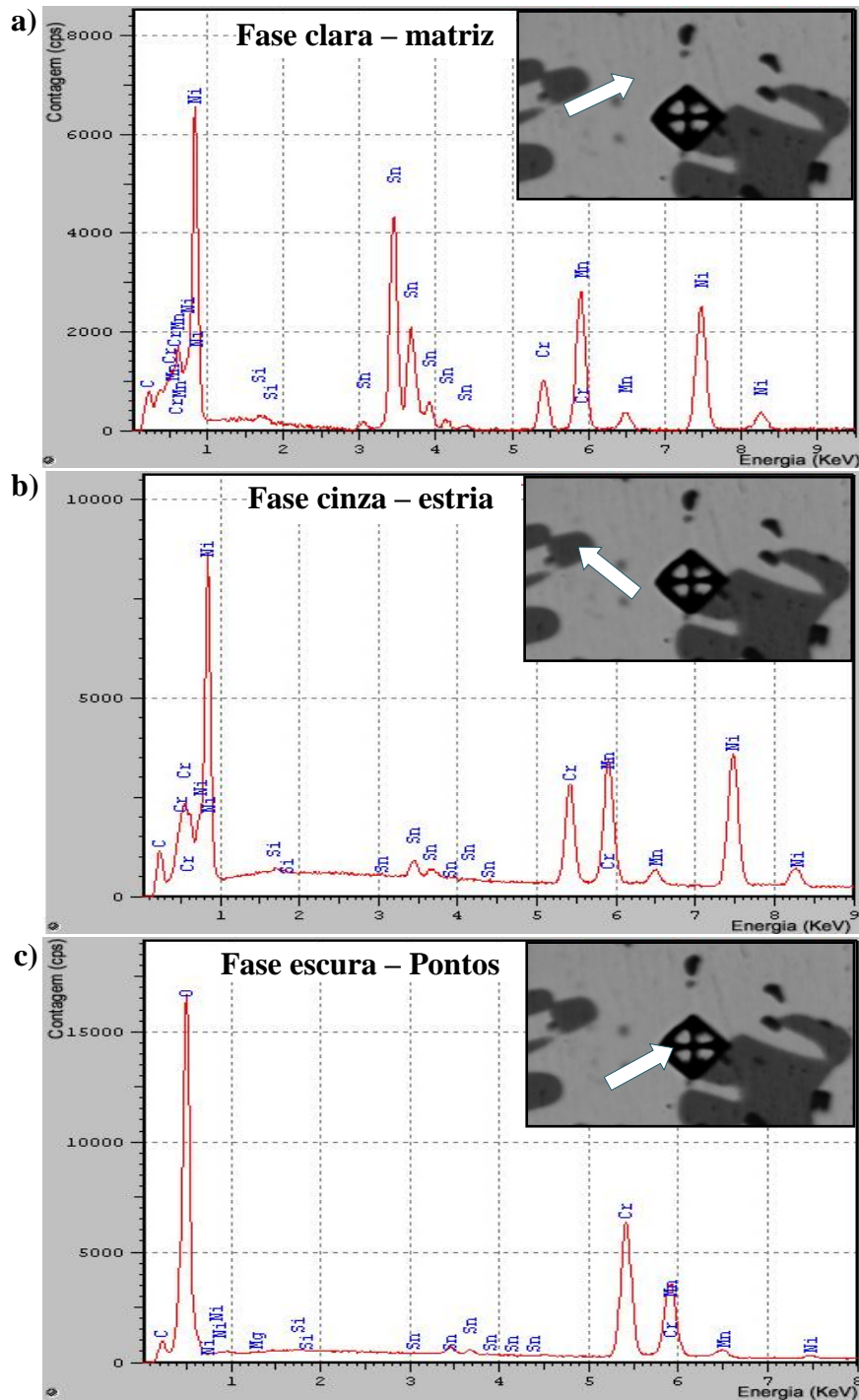


Figura 4.25 Espectros de EDS obtidos a 300K realizados sobre a micrografia das fases na liga Cr-11%. (a) fase clara-matriz; (b) fase cinza-estria e (c) fase escura-pontos. As setas nas micrografias inseridas indicam a região onde foram realizadas as medidas de EDS.

As informações quanto às análises quantitativas das fases observadas na liga na liga Cr-11%, realizados através do MEV/EDS, são resumidas na Tabela 4.7. Os resultados apresentam uma incerteza de ~5%, e foram obtidos considerando somente os elementos componentes da liga.

Tabela 4.7 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem as fases observadas na liga Cr-11% (fase clara-matriz, fase cinza-estria, fase escura pontos). Os resultados apresentam incerteza de aproximadamente 5% nas medidas.

Elementos constituintes	Composição atômica das fases formadas na liga Cr-11% (%at)		
	Clara-matriz	Cinza-veia	Escura-pontos
Ni	48 ± 2,4	57 ± 2,9+	3 ± 0,2
Mn	26 ± 1,3	23 ± 1,2	32 ± 0,2
Cr	9 ± 0,5	18 ± 0,9	63 ± 3,2
Sn	18 ± 0,9	2 ± 0,1	2 ± 0,1
Total	100	100	100

Os resultados dos resumidos Tabela 4.7 mostraram que a fase clara-matriz (majoritária) tem composição nominal $Ni_{48}Mn_{26}(Sn_{18}Cr_9)$ próxima da liga de *Heusler* estudada (Cr-11%). A saber, a composição nominal da liga Cr-11% corresponde a $Ni_{50}Mn_{25}(Sn_{22}Cr_3)$ como resumido na Tabela 3.1. As fases cinza-estria, com composição $Ni_{57}Mn_{23}(Sn_2Cr_{18})$ e escura-pontos, com composição $Ni_3Mn_{32}(Sn_2Cr_{63})$, estão fora da composição nominal da liga Cr-10%. Também na fase escura-pontos é observada a proporção de 2 átomos de Cr para 1 de Mn, aproximadamente.

4.2.1.2.3 Liga Cr-12%

Nas Figuras 4.26 (a) e (b) são apresentadas as micrografias, obtidos em 300K, da amostra Cr-12% realizadas no modo SBSE com ampliações de 400x e 1600x, respectivamente e estão ressaltadas com os círculos na Figura 4.26(b). Outra vez, as micrografias mostram regiões (fases) com características semelhantes às observadas nas amostras anteriores (Cr-10% e Cr-11%) e, portanto, serão denominadas da mesma forma. Novamente, a fase clara-matriz corresponde à fase majoritária e tem composição próxima a da fase $L2_1$ das ligas Ni-Mn-Sn ricas em Mn. De novo, é observado o crescimento substancial da fase tipo estrias em relação às amostras anteriores. Nesta liga foram também observadas as regiões escuras com formas geométricas bem definidas, distribuídas na superfície da amostra estudada, conforme ressaltado com círculos na micrografia da Figuras 4.26 (b).

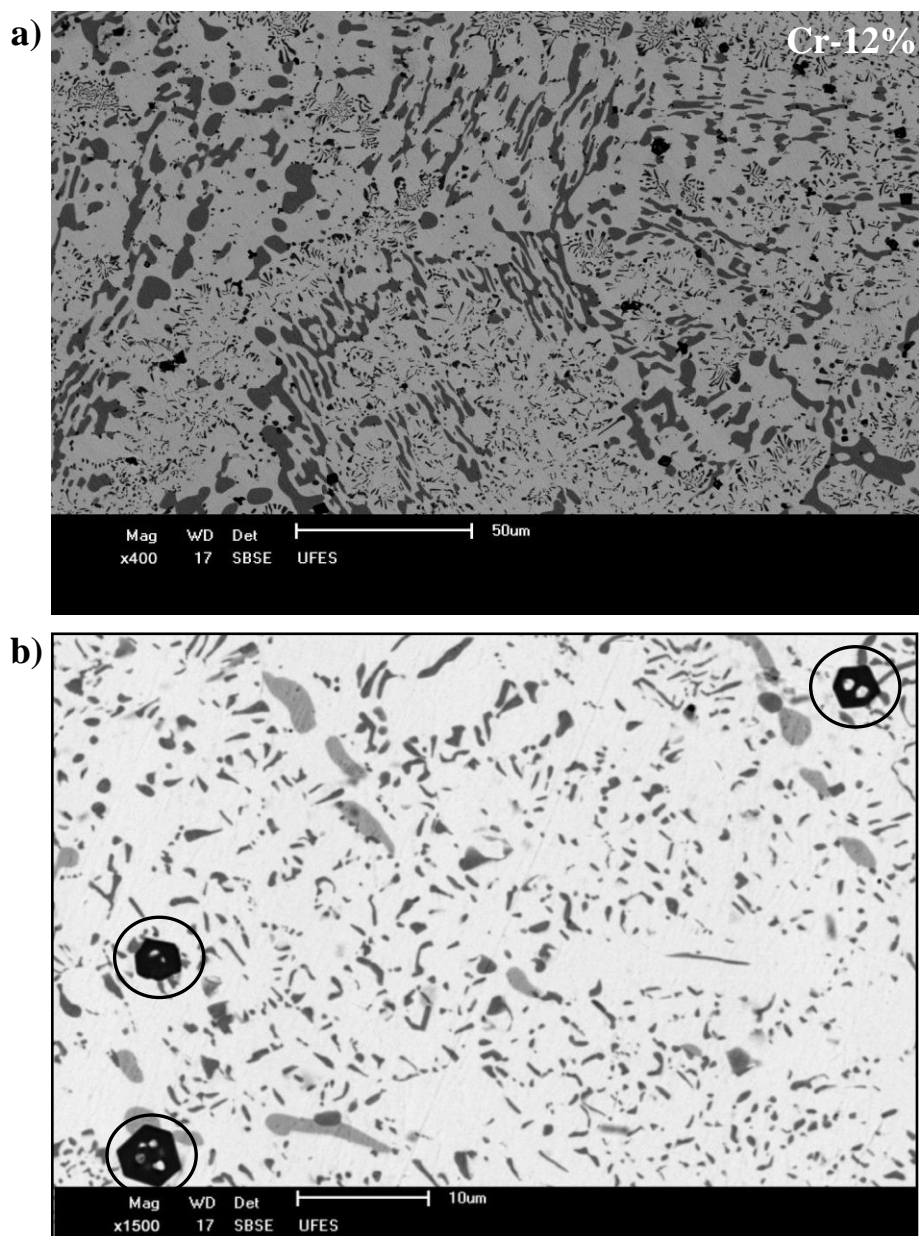


Figura 4.26 Micrografias da liga Cr-12% tomadas à temperatura ambiente no modo SBSE obtidas, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com ampliações de (a) 400x e (b) 1500x. Os círculos na figura indicam alguns das regiões escuras com formas geométricas.

O mapeamento atômico da liga Cr-12%, realizado com auxílio da técnica do MEV- *Mapping* medidos à temperatura ambiente com amplificação de 3000x, são mostrados nas Figuras 4.27 (b), (c), (d) e (e).

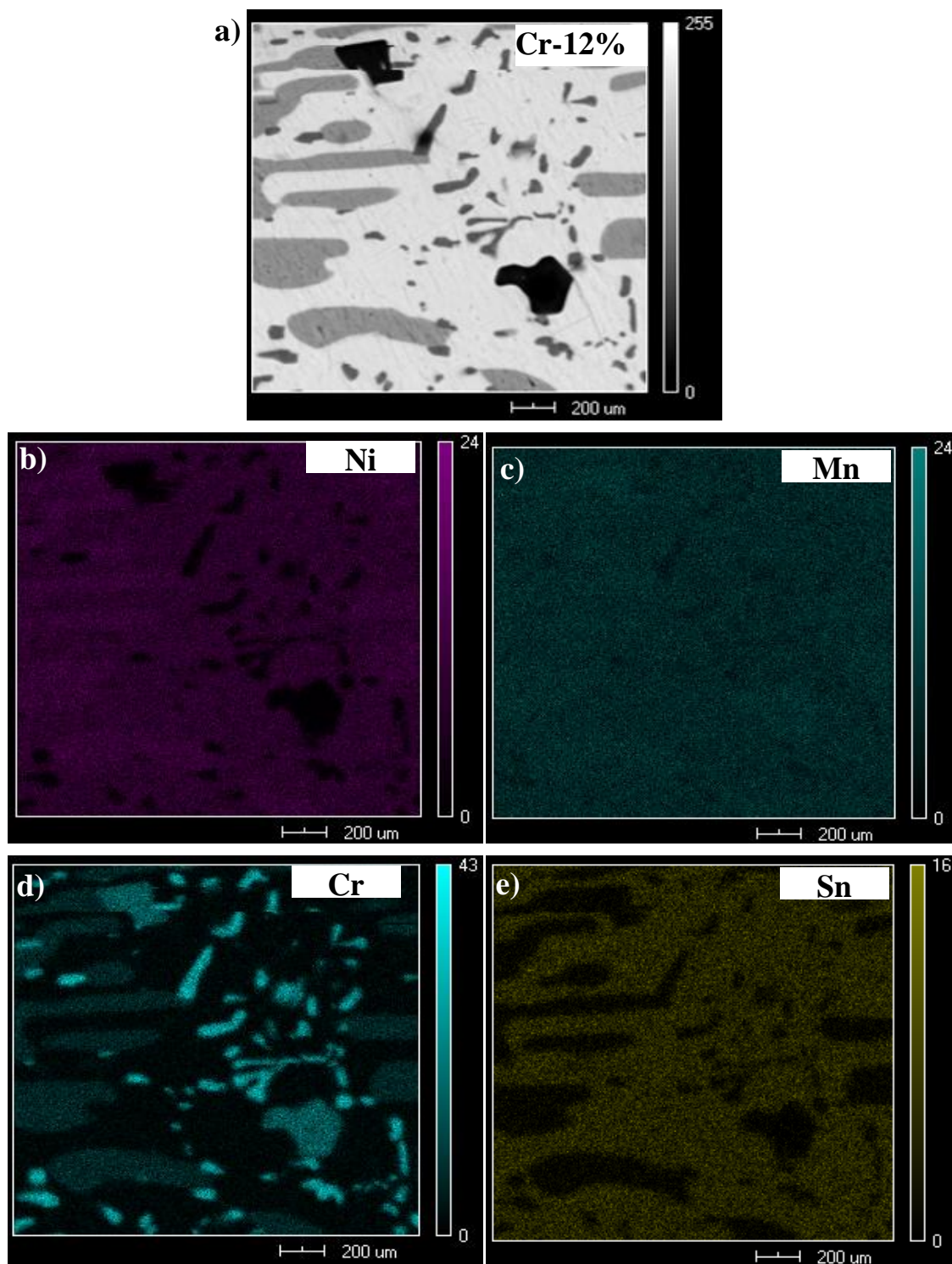


Figura 4.27 Mapeamento da distribuição atômica através da técnica “Mapping” do MEV com ampliação de 3000x. (a) micrografia da liga Cr-12%; (b) *mapping* do Ni (lilás); (c) *mapping* do Mn (ciano); (d) *mapping* do Cr (ciano) e (e) *mapping* do Sn (amarelo).

Os resultados do MEV-*Mapping*, novamente mostraram as mesmas características observadas nas ligas Cr-10% e Cr-11%, ou seja; (i) Grandes quantidades de Ni, Mn e Sn e pouco Cr estão distribuídos na fase clara-matriz; (ii) grandes quantidades de Ni, Cr e Mn e mínimas ou ausentes de Sn estão distribuídos na fase cinza-estria; (iii) na fase escura-pontos o predomínio é essencialmente dos átomos de Mn e Cr.

Informações qualitativas acerca da composição química das fases observadas na liga Cr-12% estão apresentadas nas Figuras 4.28 (a), (b) e (c). Estas medidas foram analisadas em uma pequena região das fases, usando o modo EDS-Window. As imagens inseridas correspondem a uma seção da micrografia, tomada com ampliação de 1500x. As setas estão ressaltando as regiões analisadas.

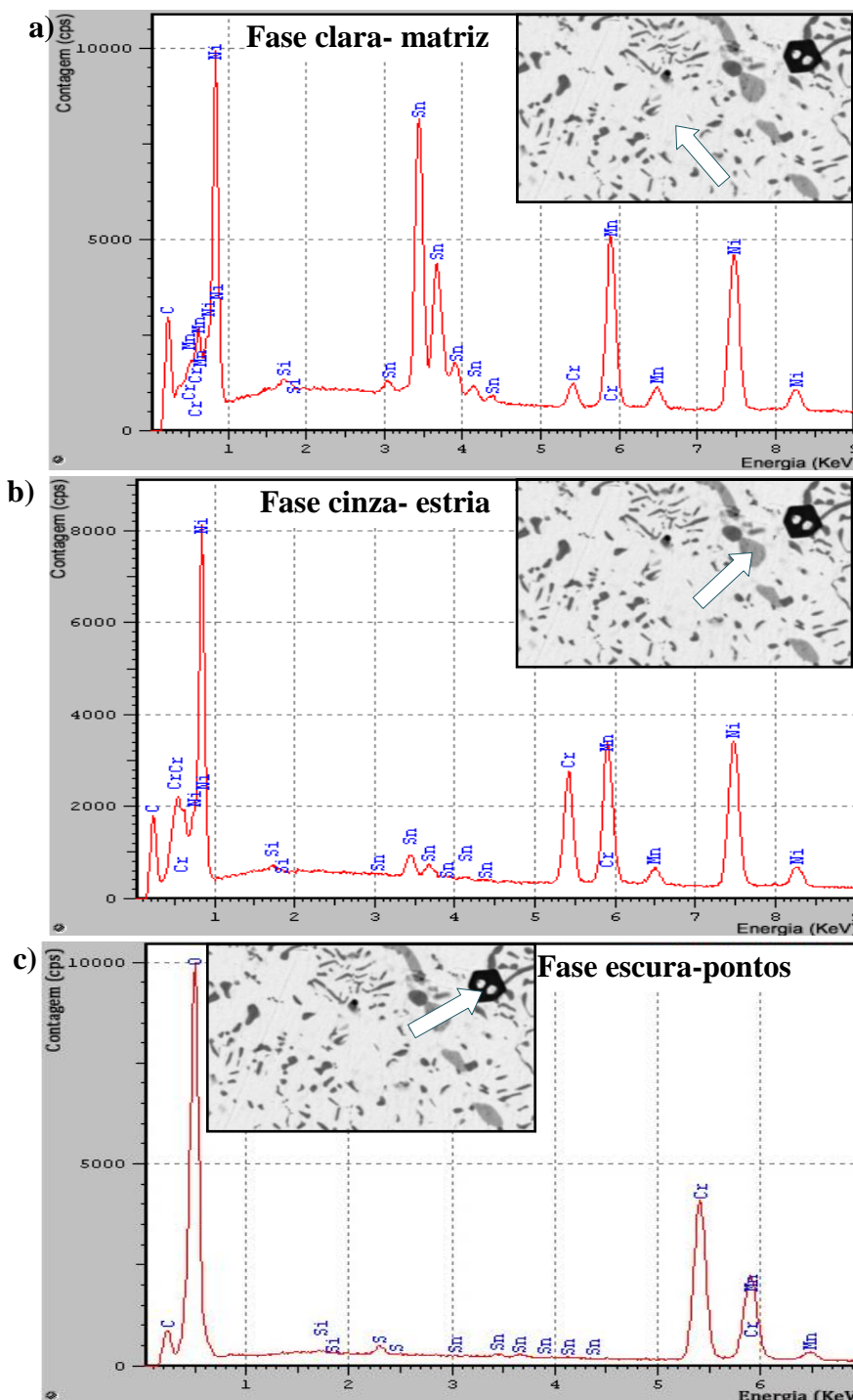


Figura 4.28 Espectros de EDS realizados sobre as fases da liga Cr-12%. (a) fase clara-matriz; (b) fase cinza-estria e (c) fase escura-pontos. As setas, nas micrografias inseridas, indicam a região onde foram realizadas as medidas de EDS.

As informações quantitativas das fases observadas na liga Cr-12% estão resumidas na Tabela 4.8. Estes resultados apresentam uma incerteza de 5% (incerteza do equipamento nas medidas de EDS) e foram obtidos após descontar

os elementos que não formam parte dos elementos componentes da liga, conforme discutido no início das medidas de MEV.

Tabela 4.8 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem as fases observadas na liga Cr-12% (fase clara-matriz, fase cinza-estria, fase escura-pontos). As quantidades mostradas apresentam uma incerteza de aproximadamente 5% nas medidas.

Elementos componentes	Composição atômica das fases formadas na liga Cr-12% (%at)		
	Clara-matriz	Cinza-veia	Escura-pontos
Ni	51	56	0
Mn	27	24	36
Cr	3	18	64
Sn	19	2	0
Total	100	100	100

Os resultados, mostrados na Tabela 4.8 novamente indicam que a composição da fase clara-matriz ($\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{27}(\text{Sn}_{19}\text{Cr}_3)$) se encontra próxima da composição nominal da liga Cr-12% ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}(\text{Sn}_{22}\text{Cr}_3)$). Entretanto, as fases cinza-estria e escura-pontos, com composições $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{24}(\text{Sn}_2\text{Cr}_{18})$ e $\text{Mn}_{36}(\text{Cr}_{64})$ respectivamente, se encontram fora da composição nominal da liga Cr-12%. Os resultados sugerem que o Cr está substituindo a maior parte dos sítios de Sn. Nesta liga, também é observada a proporção de aproximadamente 2 para 1 entre os átomos de Cr e Mn, respectivamente.

Em resumo, tomando os resultados obtidos através das medidas das diferentes técnicas da microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizados nas amostras da Série-B com substituição parcial de Cr (Cr-x%, x=10, 11, 12) podemos concluir que:

- (i) As micrografias mostram a presença de duas fases segregadas nas amostras, sendo que, em todas as amostras, a fase nomeada de clara-matriz é majoritária. Além disso, a fase-cinza tipo estrias aumenta com a concentração de Cr na liga Ni_2MnSn ;
- (ii) Em todas as amostras a fase escura-pontos tem composição aproximada de 2 átomos de Cr para 1 de Mn (Cr_2Mn).

- (iii) As análises da distribuição atômica com *MEV-Mapping* indicam boa distribuição atômica, em todas as amostras;
- (iv) As análises de MEV/EDS, realizadas nas fases presentes das amostras Cr-x%, x = 10, 11, 12 com composições resumidas na Tabela 4.9 mostraram que somente as composições das fases clara-matriz tem composição próxima a composição nominal da fase L2₁ (austenítica) das ligas de *Heusler* Ni₂Mn_{2-x}Sn_x;¹
- (v) Não foi observada TFM nas ligas com Cr, pois a adição deste elemento provoca segregação de fases.
- (vi) Existe uma precipitação com composição essencialmente de Cr com forma geométrica bem definida.

Tabela 4.9 Composições nominais das fases observadas nas amostras da Série-B, com substituição parcial de átomos de Sn por Cr, obtidos a partir das análises de MEV/EDS, cujos resultados apresentam uma incerteza de 5% correspondente à incerteza do equipamento.

Amostras	Fase clara-matriz	Fase cinza-estria	Fase escura-esfera
Cr-10%	Ni ₅₀ Mn ₂₂ (Sn ₂₂ Cr ₆)	Ni ₅₅ Mn ₁₅ (Sn ₂ Cr ₂₈)	Mn ₃₇ (Cr ₆₃)
Cr-11%	Ni ₄₈ Mn ₂₆ (Sn ₁₈ Cr ₉)	Ni ₅₇ Mn ₂₃ (Sn ₂ Cr ₁₈)	Ni ₃ Mn ₃₂ (Cr ₆₃)Sn ₂
Cr-12%	Ni ₅₁ Mn ₂₇ (Sn ₁₉ Cr ₃)	Ni ₅₆ Mn ₂₄ (Sn ₂ Cr ₁₈)	Mn ₃₆ (Cr ₆₄)

4.2.2 Substituição parcial de átomos de Sn por Fe

4.2.2.1 Medidas de magnetização

Similarmente ao estudo com as amostras de Cr, as medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado M(T, H) das amostras da Série-B com substituição parcial de átomos de Sn por Fe, foram realizadas visando investigar a TFM nas ligas.

4.2.2.1.1 Magnetização em função da temperatura M(T)

As medidas de M(T) para amostras (Fe-x%, x = 10; 11; 12) foram realizadas no equipamento PPMS para temperaturas de até 320K e na balança de *Faraday* para

medidas em mais altas temperaturas, com campo de prova de 0,05T. As medidas de $M(T)$ em mais altas temperaturas foram realizadas para determinar as T_C das amostras. As medidas com o PPMS foram obtidas nos processos FC e FH no intervalo de temperatura de 10K até 320K, seguindo o procedimento descrito no Capítulo 3. Os dados obtidos com os equipamentos PPMS e balança de *Faraday* são ajustadas seguindo a curva de $M(T)$ do processo de FH obtido no PPMS.

As curvas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ das amostras Fe-10%, Fe-11% e Fe-12% são apresentadas nas Figuras 4.29 (a), (b), (c), respectivamente. Os resultados das medidas de $M(T)$ em todas as amostras com substituição de Fe mostraram características similares, onde temos que todas apresentam um comportamento típico de um ferromagneto. Entretanto, uma observação minuciosa das curvas de magnetização permite distinguir duas ligeiras diminuições da magnetização, acontecendo em todas as amostras. Uma dessas diminuições nos valores da magnetização ocorrendo em baixas temperaturas e a outra ocorrendo próxima à temperatura de transição magnética PM-FM no estado ferromagnético. A origem da 1ª redução anômala da magnetização ($T < 70K$) é ainda desconhecida.

Particularmente, a liga Fe-10%, apresentada na Figura 4.29(a) tem $T_C \sim 363K$, e mostra o segundo decréscimo (aumentando T) nos valores da magnetização em 284K (início). Este decréscimo sugere outra transição magnética com T_C inferior a 363K. Na amostra Fe-11% com $T_C \sim 361K$, o segundo decréscimo ocorre em $\sim 250K$, conforme pode ser observado na Figura 4.29(b). Na amostra Fe-12% com $T_C \sim 365K$ (Figura 4.29(c)), este segundo decréscimo da magnetização, perto da transição magnética PM-FM, é mais pronunciado do que os observados nas amostras Fe-10% e Fe-11%, e ocorre em $\sim 200K$.

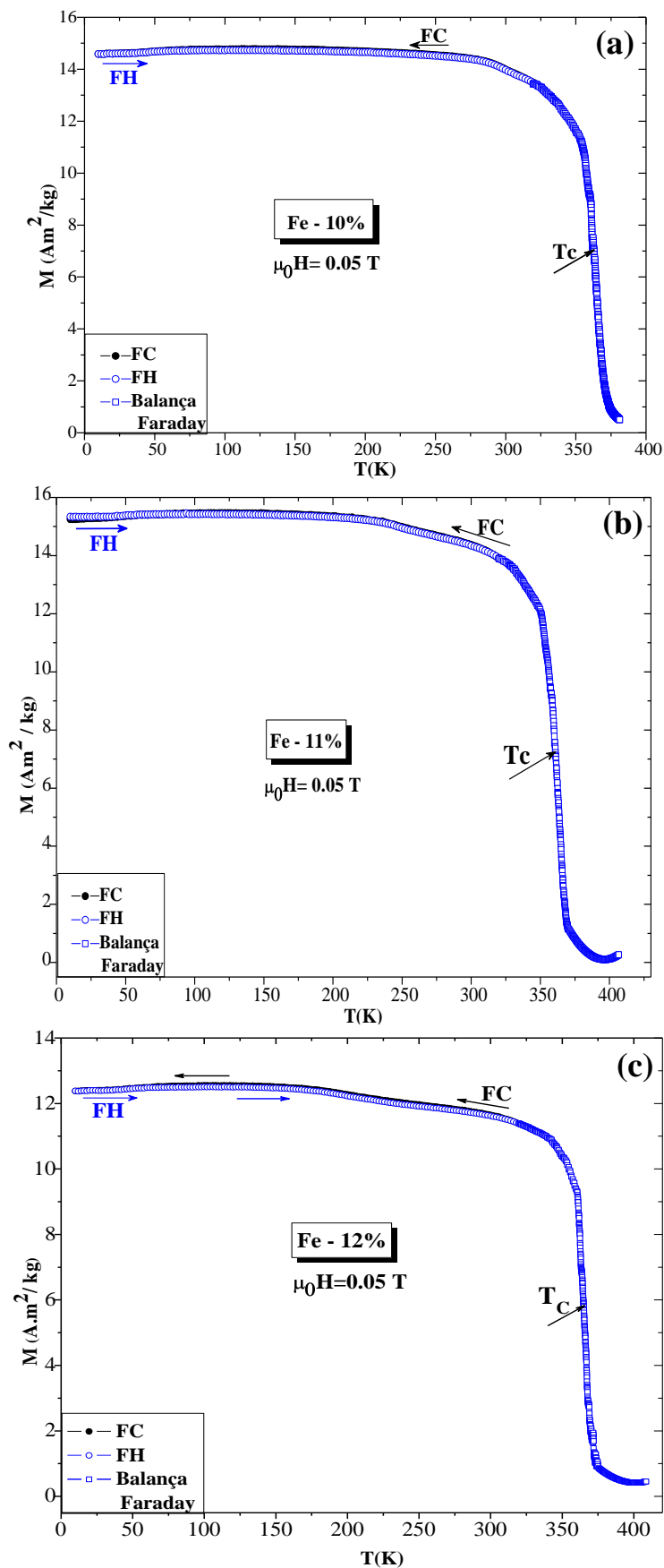


Figura 4.29 Curvas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ das amostras da Série-B com substituição parcial de Fe, medidos através do equipamento PPMS ($T <$

320K) obtidas nos processos FC e FH e na balança de *Faraday* ($T > 320\text{K}$) com campo aplicado de $\mu_0 H = 0,05\text{T}$.

Destas análises, é possível inferir que à medida que Fe é adicionado na liga Ni_2MnSn , a temperatura, onde ocorre o decréscimo próximo da transição magnética PM-FM, diminui ($M(T)$ aumentando T). Dessa forma, as amostras Fe- $x\%$ ($x = 10, 11, 12$) tem, pelo menos, duas fases magnéticas com T_C 's em altas temperaturas ($T > 300\text{K}$) e a outra em baixas temperaturas ($T < 300\text{K}$), sendo que o comportamento dos T_C 's da fase majoritária, ou seja, para $T > 300\text{K}$ em relação à concentração de Fe é mostrado na Figura 4.30.

Cabe ressaltar que o T_C para as ligas Fe- $x\%$ também oscilam à medida que a concentração de Fe aumenta, mas com uma tendência de aumentar se comparado com a liga pura (Ni_2MnSn), contrariamente ao observado nas amostras com Cr. Também não foi observada histerese térmica em nenhuma destas amostras, como consequência não existe indícios da TFM.

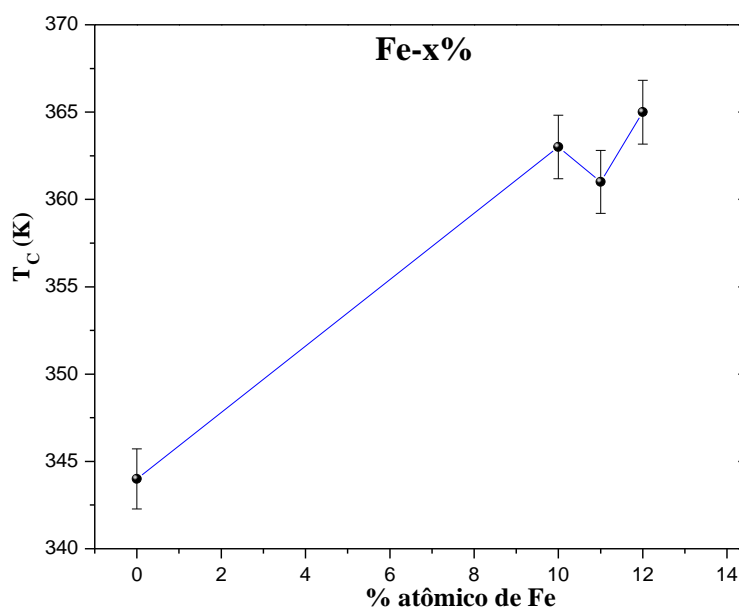


Figura 4.30 Comportamento da temperatura de Curie (T_C) em função das concentrações de Fe nas amostras da Série-B com substituição parcial de Sn por Fe (Fe- $x\%$, $x = 10, 11, 12$).

4.2.2.1.2 Magnetização em função do campo magnético $M(H)$

As curvas $M(H)$ das ligas Fe- $x\%$ ($x = 10, 11, 12$) são mostradas na Figura 4.31 e foram obtidas com campo magnético aplicado máximo de 5T e em 5K.

Estas curvas $M(H)$ apresentam um comportamento de um material ferromagnético, mas com uma característica particular que é a não saturação da magnetização para campos altos de até 5T; sugerindo ou coexistências de fases magnéticas como já discutidas com os dados de $M(T)$ ou regiões antiferromagnética/paramagnética nestas amostras.

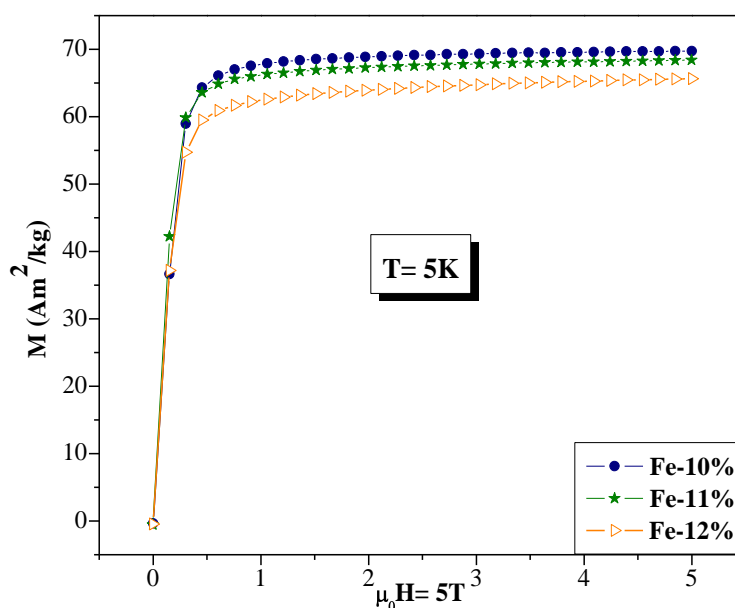


Figura 4.31. Curvas de magnetização em função do campo magnético $M(H)$, das amostras da Série-B, com substituição parcial de Sn por Fe, obtidos em temperatura de 5K e campo aplicado até $\mu_0 H = 5T$.

Apartir das curvas de $M(H)$ é obtida a tendência da magnetização de “saturação” das amostras em função da concentração de Fe. Inversamente do comportamento do T_C que aumenta à medida que a concentração de Fe é aumentada na amostra, a magnetização de saturação diminui, conforme observado na Figura 4.32.

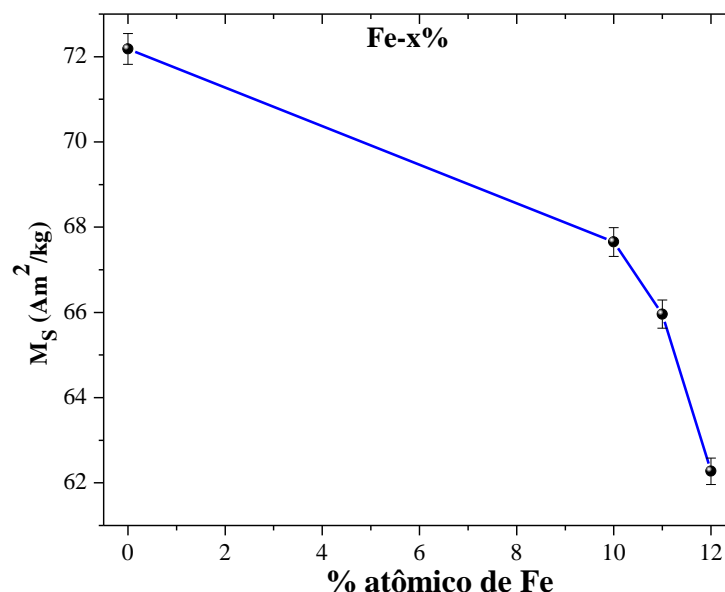


Figura 4.32. Magnetização de “saturação” em função da concentração de Fe nas ligas da Série-B, (Fe-x%, x = 10, 11, 12), com substituição parcial de Sn por Fe, obtidos em temperatura de 5K e campo aplicado de $\mu_0 H = 5T$.

Em resumo, os resultados das medidas de magnetização realizados nas amostras (Fe-x%, x = 10, 11 e 12) mostraram que: (i) não existe nenhuma evidência associado a uma TFM, (ii) o comportamento do T_C e da magnetização de “saturação” (M_S) têm comportamentos contrários à medida que ocorre a substituição de Fe. Enquanto, que o T_C aumenta a magnetização de saturação diminui, à medida que o Fe é adicionado, (iii) todas as três amostras apresentam redução “anômala” da magnetização à medida que se aumenta a concentração de Fe, sugerindo uma segunda fase magnética que tem seu T_C dependendo da concentração de Fe, já que a temperatura onde ocorre a redução anômala de magnetização diminui com o acréscimo do Fe, (iv) os comportamentos de T_C são contrários nas amostras com adição de Fe é Cr, ou seja, enquanto o T_C no caso da substituição com Fe aumentam, o T_C nas amostras com substituição de Cr diminuem.

4.2.2.2 Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Da mesma maneira que nas amostras com Cr, a caracterização das amostras com substituição de Fe, (Fe-x%, x = 10, 11 e 12), foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas medidas serão

apresentadas seguindo a mesmas considerações feitas nas medidas de MEV nas amostras com substituição de Cr.

4.2.2.2.1 Liga Fe-10%

A micrografia da liga Fe-10% é mostrada na Figura 4.33, obtida no modo SBSE, com amplificação de 400x. Esta micrografia indica regiões com forma e coloração distintas. As regiões mais claras, que estão formando o fundo da figura, são majoritárias, e serão nomeadas de “fase clara-matriz”. Observamos também outras duas regiões com colorações mais escuras; uma com forma de pontos (esferas) em pequenas quantidades, que chamaremos de “fase escura-esfera” e a outra em formato alargado (veias/estrias), com coloração intermediária entre o fundo e a fase escura-esfera, dispersas em grande parte do material, que será nomeada de “fase cinza-estria”.

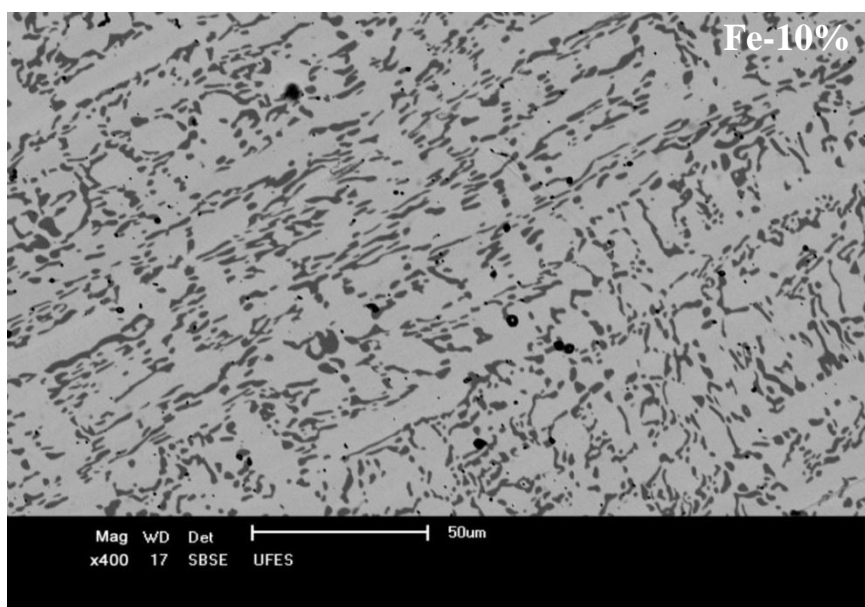


Figura 4.33 Micrografia da liga Fe-10%, tomada à temperatura ambiente, com ampliação de 400x por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), usando o modo dos elétrons retro-espalhados SBSE.

O mapeamento, com respeito à distribuição atômica na liga Fe-10%, foi realizado usando a técnica de “*Mapping*” com ampliação de 800x. Como mencionado, as micrografias obtidas por esta técnica permite conhecer, como estão distribuídos os elementos componentes da amostra, a saber, Ni, Mn, Sn e

Fe, nas fases observadas. Estas micrografias são produzidas em cores pré-determinadas. Assim, as Figuras 4.34 (b), (c), (d) e (e) mostram as micrografias com a distribuição de cada um dos elementos constituintes da amostra.

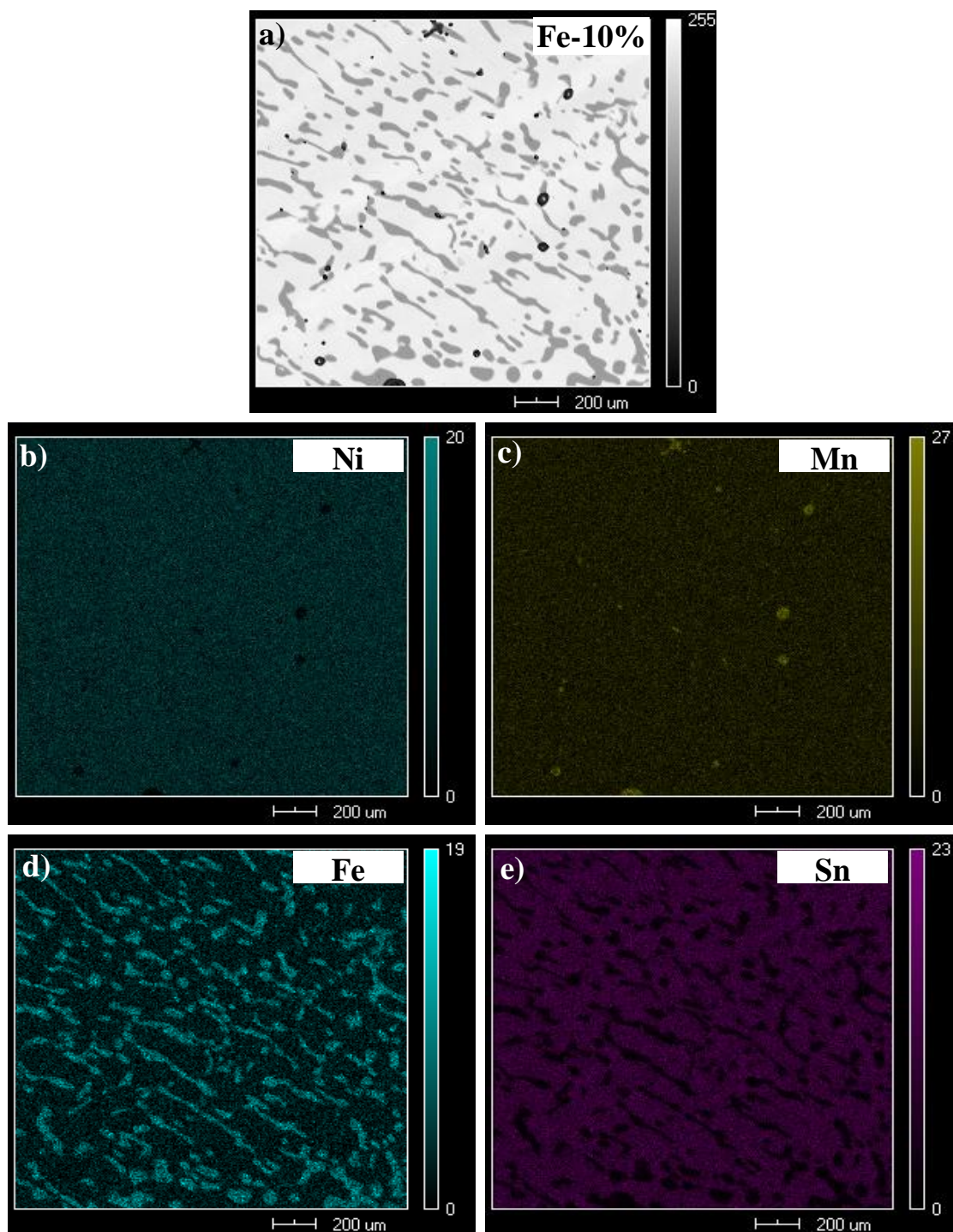


Figura 4.34 Mapeamento da distribuição atômico obtido através da técnica de MEV-*Mapping* com ampliação de 800x. (a) micrografia da liga Fe-10%; (b) *mapping* do Ni (ciano); (c) *mapping* do Mn (amarelo); (d) *mapping* do Fe (ciano) e (e) *mapping* do Sn (lilás).

Os resultados das medidas de MEV-*Mapping* mostram que: (i) Grandes quantidades de Ni, Mn, e Sn e menores quantidades de Fe, se encontram uniformemente distribuídas nas regiões da fase clara-matriz; (ii) Ni, Mn, e Fe também são observados em grandes quantidades distribuídas uniformemente nas regiões da fase cinza-estria, enquanto que o Sn parece estar ausente ou em mínimas quantidades nestas regiões; (iii) o Mn essencialmente se encontra nas regiões da fase-escura. Os resultados indicam boa distribuição atômica dentro de cada fase observada.

As informações qualitativas, quanto à composição química da liga Fe-10%, são mostrados nas Figuras 4.35 (a), (b) e (c). As medidas foram realizadas tomando uma pequena área (EDS no modo *window*) das fases observadas na amostra (fase clara-matriz, cinza-estria e escura-esfera). As imagens inseridas correspondem a uma seção da micrografia tomada com ampliação de 2000x. As setas estão indicando as regiões analisada.

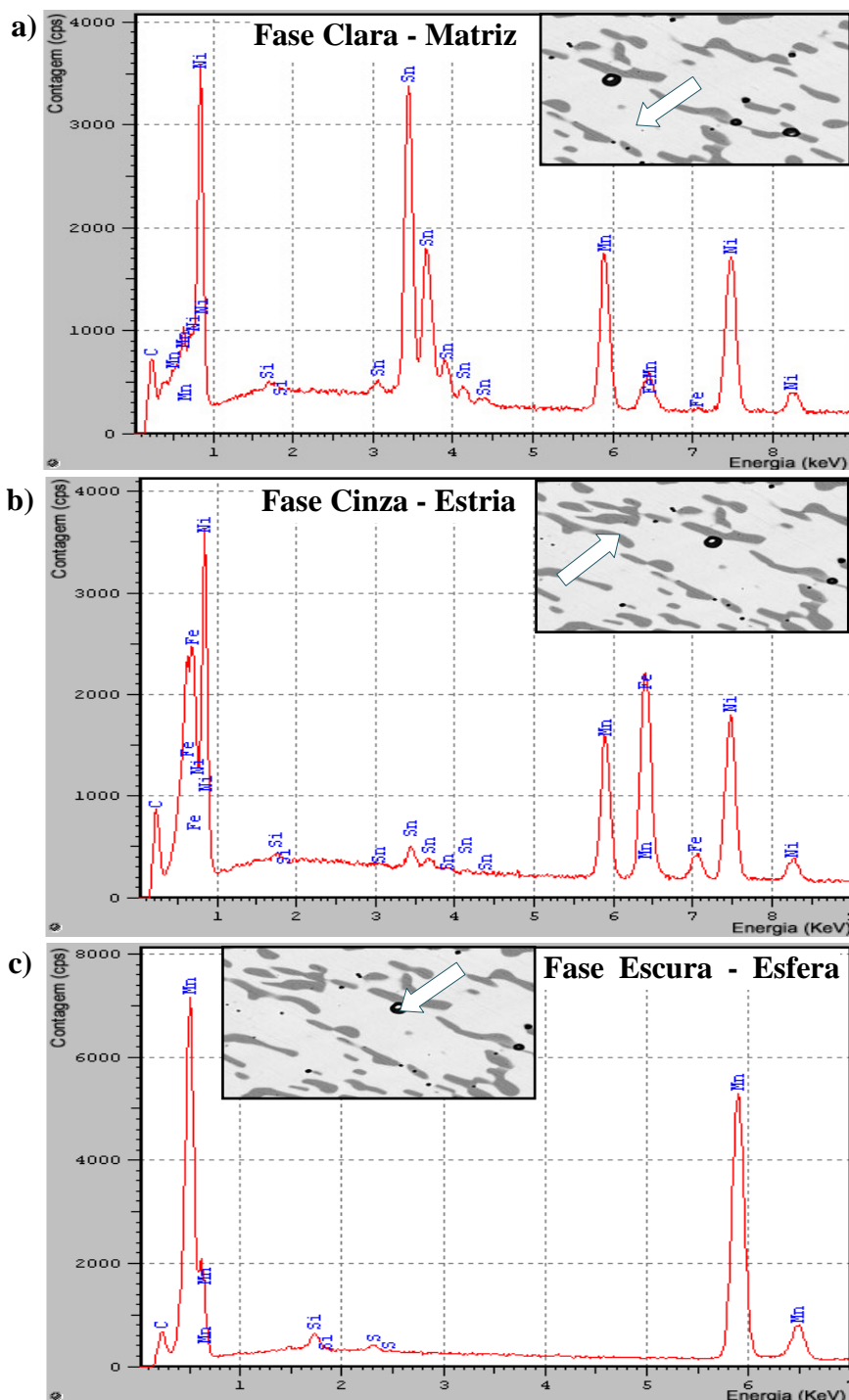


Figura 4.35 Espectros de EDS realizados sobre as micrografias das fases da liga Fe-10%. (a) fase clara-matriz; (b) fase cinza-estria e (c) fase escura-esfera. As setas nas micrografias inseridas indicam as regiões onde foram realizadas as medidas de EDS.

Na Tabela 4.10, são resumidos os resultados quantitativos obtidos a partir das medidas realizadas com MEV/EDS das fases observadas na amostra Fe-10%. Conforme já mencionado anteriormente, os resultados quantitativos foram obtidos após serem descontados os elementos extras que não formam parte da composição da liga. Os resultados mostrados apresentam uma incerteza de

aproximadamente 5%, relativo à incerteza do equipamento nas medidas de MEV/EDS.

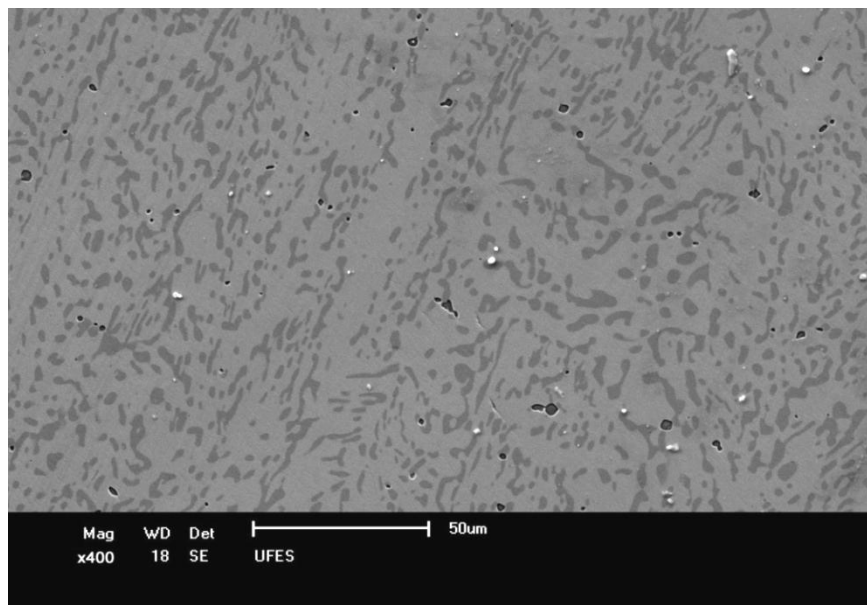
Tabela 4.10 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem as fases observadas na liga Fe-10%. Os resultados apresentam uma incerteza aproximada de 5% nas medidas.

Elementos componentes	Composição atômica das fases formadas na liga Fe-10% (%at)		
	Clara-matriz	Cinza-estria	Escura-esfera
Ni	50 ± 2,5	48 ± 2,4	
Mn	26 ± 1,3	19 ± 1	100 ± 5
Fe	3 ± 0,2	31 ± 1,6	
Sn	21 ± 1	2 ± 0,1	
Total	100	100	100

Em resumo, dos resultados mostrados na Tabela 4.9 para a amostra Fe-10%, podemos inferir que a fase majoritária (fase clara-matriz) tem composição ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}(\text{Sn}_{21}\text{Fe}_3)$) próxima a composição nominal da liga de *Heusler* estudada $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}(\text{Sn}_{22,5}\text{Fe}_{2,5})$. As outras duas fases observadas cinza-estria (com composição $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{19}(\text{Sn}_2\text{Fe}_{31})$) e escura-esfera (com composição só de Mn) estão fora da composição nominal da liga.

4.2.2.2.2 Liga Fe-11%

Na Figura 4.36 é apresentada a micrografia da amostra Fe-11%, tomada à temperatura ambiente, por elétrons secundários (SE) com amplificação de 400x. A micrografia desta amostra não apresenta muitas diferenças se comparada com a micrografia da amostra Fe-10%, ou seja, também são observadas as diferentes regiões encontradas na amostra Fe-10%, tanto do ponto de vista da forma como da coloração; logo serão nomeadas similarmente. Novamente a fase clara-matriz é majoritária, e a fase escura se encontra em menor quantidade distribuída na superfície analisada da amostra. Entretanto, é importante notar o aumento da fração da “fase cinza-estria”, além da tendência de se agrupar à medida que Fe é adicionado na amostra.



Mag	WD	Det		50um
x400	18	SE	UFES	

Figura 4.36 Micrografia da amostra Fe-11% obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), tomada à temperatura ambiente no modo topologia com elétrons secundários SE com ampliação de 400x.

As distribuições atômicas na liga Fe-11%, são mostrados nas Figuras 4.37 (b), (c), (d) e (e) tomadas com ampliação de 1500x. As micrografias mostram a distribuição de cada elemento componente da liga (Ni, Mn, Fe e Sn) em cores, permitindo ter uma noção geral de como é a distribuição destes elementos nas fases observadas na amostra.

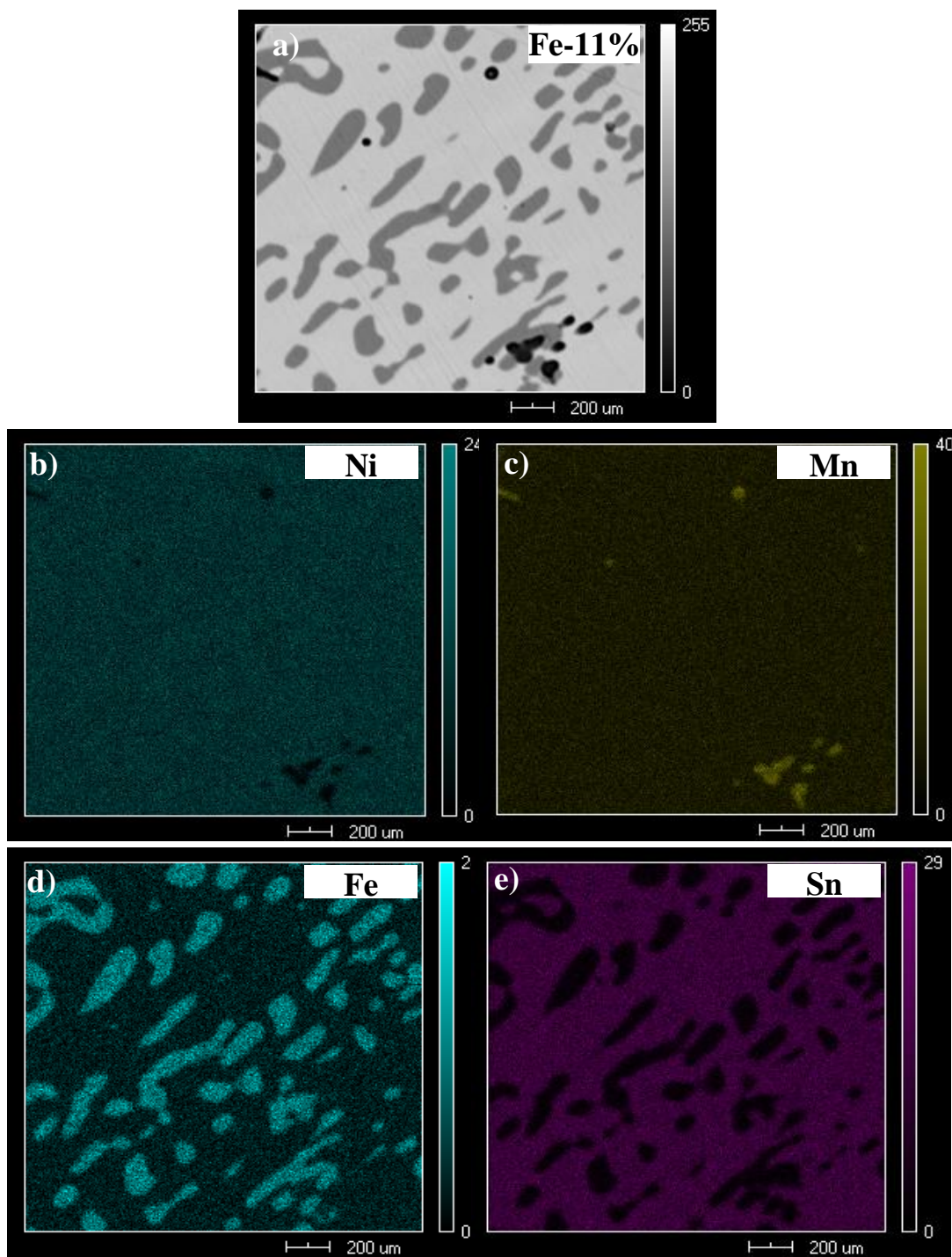


Figura 4.37 Mapeamento da distribuição atômica, obtido através da técnica do MEV-*Mapping* com ampliação de 1500x. (a) micrografia da liga Fe-11%; (b) *mapping* do Ni (ciano); (c) *mapping* do Mn (amarelo); (d) *mapping* do Fe (ciano) e (e) *mapping* do Sn (lilás).

As análises com esta técnica mostraram que: (i) na superfície da fase clara-matriz é observada a distribuição de grandes quantidades de Ni, Mn e Sn e menores quantidades de Fe; (ii) grandes quantidades de Ni, Mn, e Fe e mínimos ou ausentes de Sn distribuídas na fase cinza-estria; (iii) na superfície da fase escura-esfera é observado essencialmente átomos de Mn. Estes resultados sugerem boa distribuição atômica em cada fase observada, igualmente aos resultados observados nas amostras Fe-10%.

As Informações qualitativas quanto à composição química das fases observadas na liga Fe-11% são mostradas nas Figuras 4.38 (a), (b) e (c), respectivamente. As medidas foram realizadas sob uma pequena área das fases observadas na amostra, foi utilizando nas medidas o modo *EDS-window*. As imagens inseridas correspondem a uma seção da micrografia, tomadas com ampliação de 1500x, que foram colocadas com a finalidade de observar a região analisada (as setas indicam regiões analisadas).

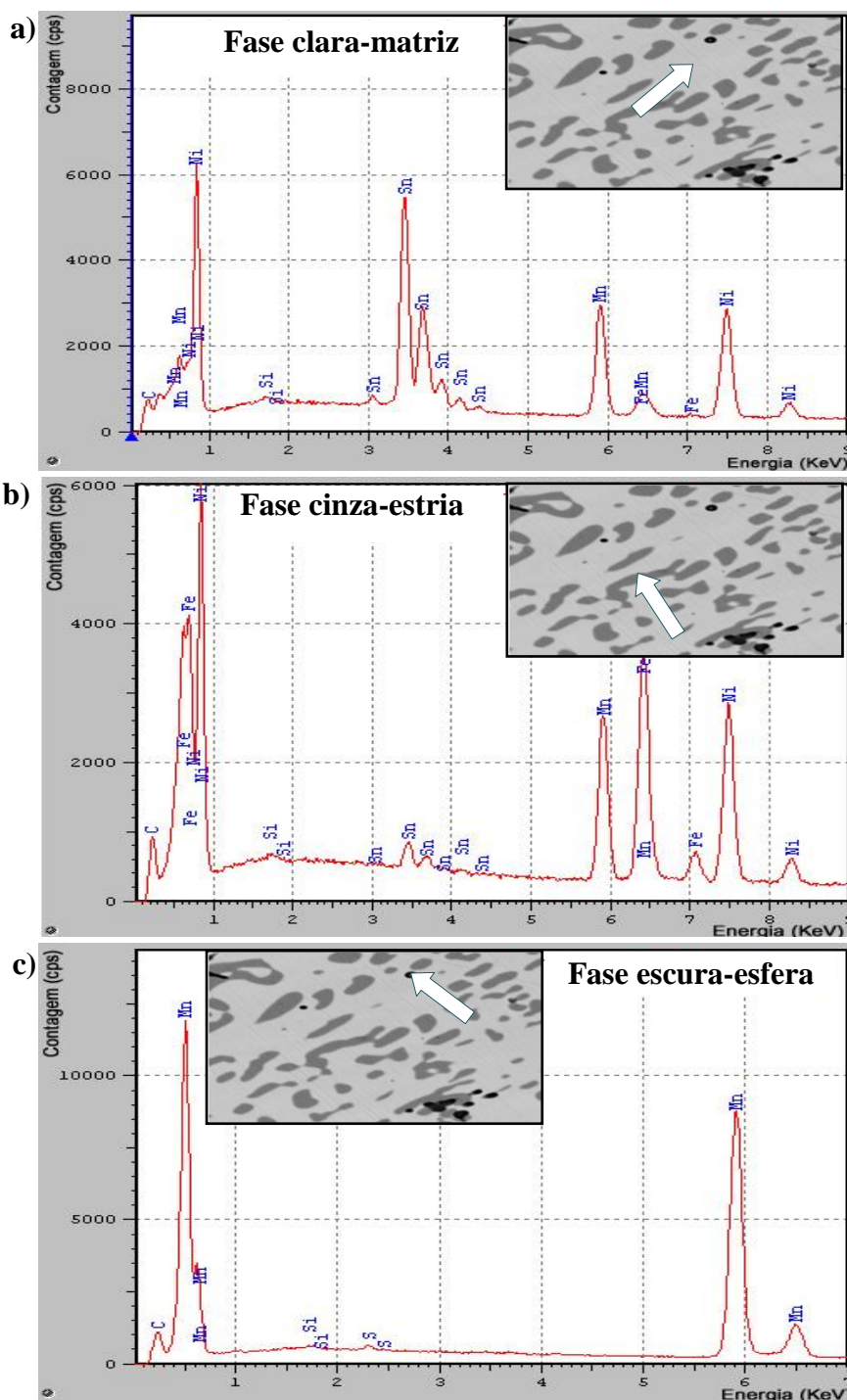


Figura 4.38 Espectros de EDS das fases observadas na liga Fe-11%. (a) fase clara-matriz; (b) fase cinza-estria e (c) fase escura-esfera. As setas nas micrografias inseridas indicam as regiões onde foram realizadas as medidas de EDS.

Os resultados quantitativos das medidas realizadas com MEV/EDS sob a composição química das fases observadas na liga Fe-11% são apresentados na Tabela 4.11. Estes resultados foram obtidos considerando somente os elementos componentes da liga Fe-11% e têm uma incerteza de aproximadamente 5%.

Tabela 4.11 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem as fases observadas na liga Fe-11%. As quantidades mostradas apresentam incerteza de aproximadamente 5% nas medidas.

Elementos componentes	Composição atômica das fases formadas na liga Fe-11% (%at)		
	Clara-matriz	Cinza-veia	Escura-esfera
Ni	49 ± 2,5	48 ± 2,4	0
Mn	26 ± 1,3	20 ± 1	100 ± 5
Fe	4 ± 0,2	31 ± 1,6	0
Sn	21 ± 1	1 ± 0,1	0
Total	100	100	100

Novamente, a fase clara-matriz com composição $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{26}(\text{Sn}_{21}\text{Fe}_4)$ mostrada na Tabela 4.11, tem composição próxima a composição nominal da liga Fe-11% ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}(\text{Sn}_{22}\text{Fe}_3)$) resumida na Tabela 3.1). Todavia, as fases cinza-estria, com composição $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{20}(\text{Sn}_1\text{Fe}_{31})$, e a escura-esfera, com composição só contendo Mn, estão fora da composição nominal da liga estudada.

4.2.2.2.3 Liga Fe-12%

A micrografia para a liga Fe-12% foi tomada à temperatura ambiente com amplificação de 400x, no modo por elétrons secundários (SBSE), conforme mostrada na Figura 4.39. De novo, a micrografia mostra três fases distintas com como observado nas ligas anteriores (Fe-10% e Fe-11%), conseqüentemente serão nomeadas da mesma forma (fase clara-matriz, fase cinza-estria e fase escura-esfera). Temos que a fase majoritária também corresponde à fase clara-matriz. Entretanto, é nitido o crescimento da fração da “fase cinza-estria” na liga Fe-12% em relação à amostra Fe-10% e Fe-11%. Certas quantidades das regiões da fase cinza-estria modificaram sua forma, de um formato tipo “estrias” para formas agulhadas, sendo que muitas delas tendem a agrupar-se.

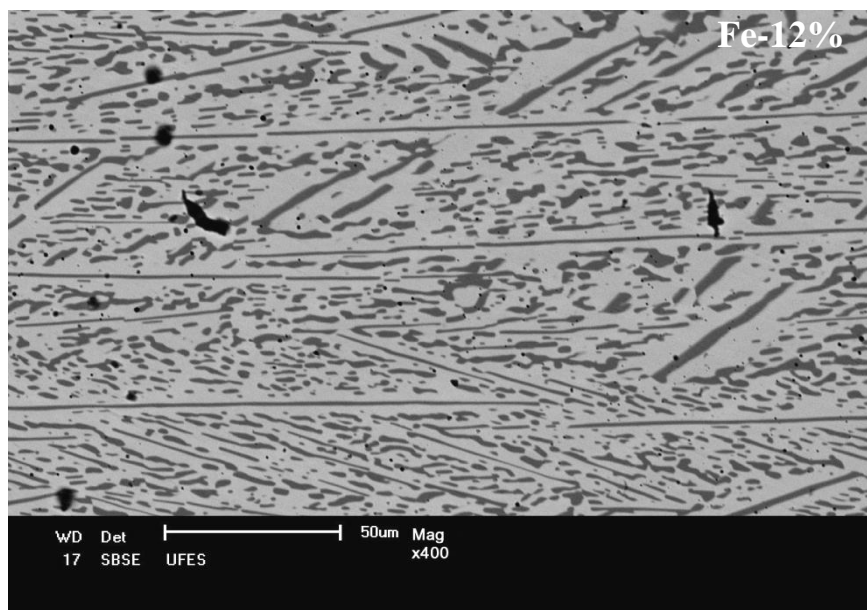


Figura 4. 39 Micrografias tomadas à temperatura ambiente da liga Fe-12% obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no modo SBSE.

As análises das distribuições atômicas na liga Fe-12%, realizadas com o auxílio da técnica *MEV-Mapping*, estão apresentadas nas Figuras 4.40 (b), (c), (d) e (e). As micrografias obtidas com esta técnica mostram a distribuição individual de cada um dos elementos pertencentes da liga em cores pré-determinados.

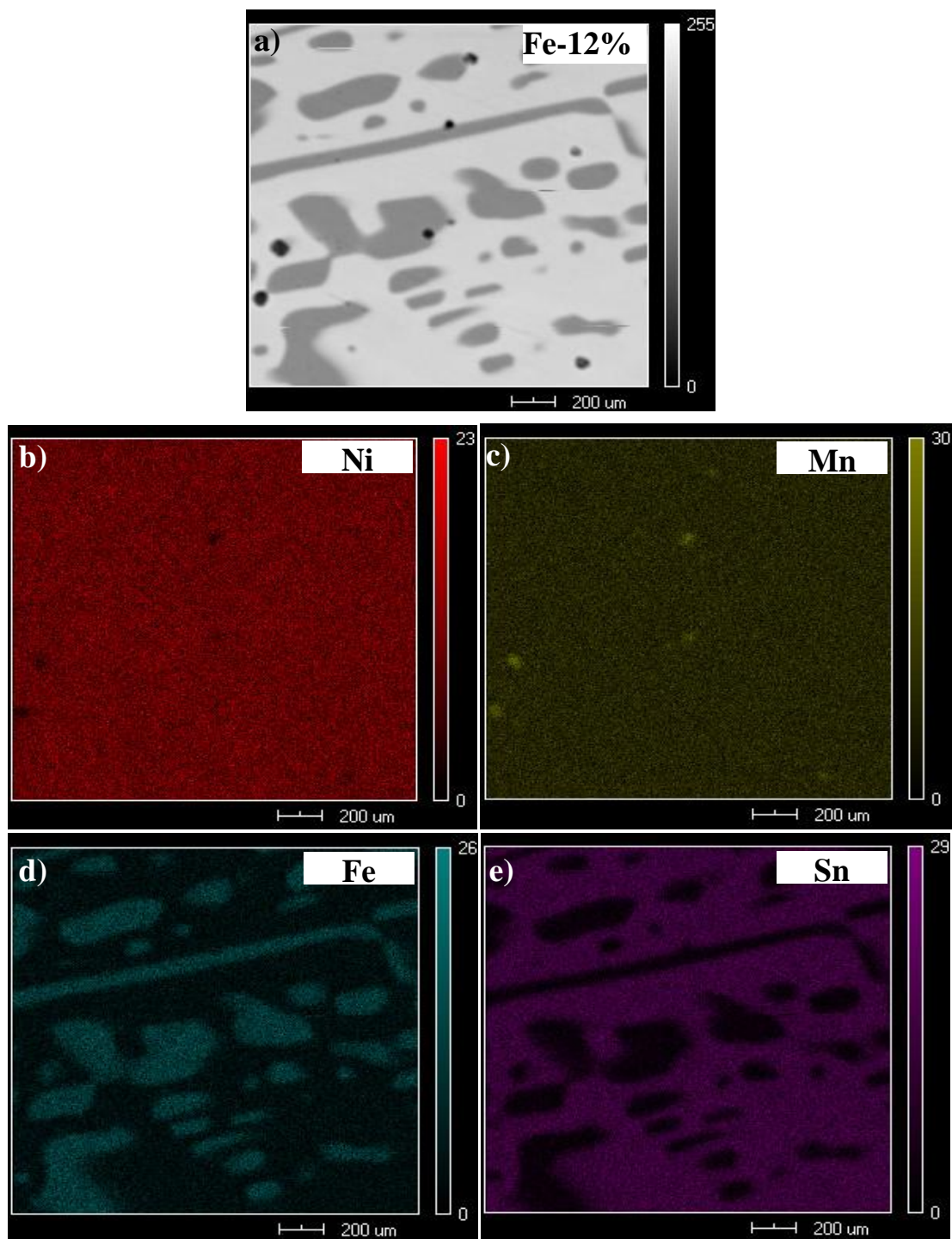


Figura 4.40 Mapeamento da distribuição atômica, obtida através da técnica do MEV-*Mapping*, com ampliação de 2700x. (a) micrografia da liga Fe-12%; (b) *mapping* do Ni (vermelho); (c) *mapping* do Mn (amarelo); (d) *mapping* do Fe (ciano) e (e) *mapping* do Sn (lilás).

Estas análises indicaram que: (i) Na superfície da fase clara-matriz se encontram distribuídas grandes quantidades de Ni, Mn e Sn e pouco Fe; (ii) a fase cinza sugere grandes quantidades de Ni, Mn, e Fe, sendo a concentração de Sn escassas; (iii) na superfície da fase escura-esfera é observado essencialmente átomos de Mn.

As informações qualitativas acerca da composição química da liga Fe-12%, obtidas por medidas de MEV/EDS, são mostradas nas Figuras 4.41 (a), (b) e (c) realizadas sob pequenas áreas das fases observadas na amostra, utilizando o modo *EDS-window*. As imagens inseridas correspondem a uma seção das micrografias, tomadas com ampliação de 2000x. As setas estão ressaltando a região analisada.

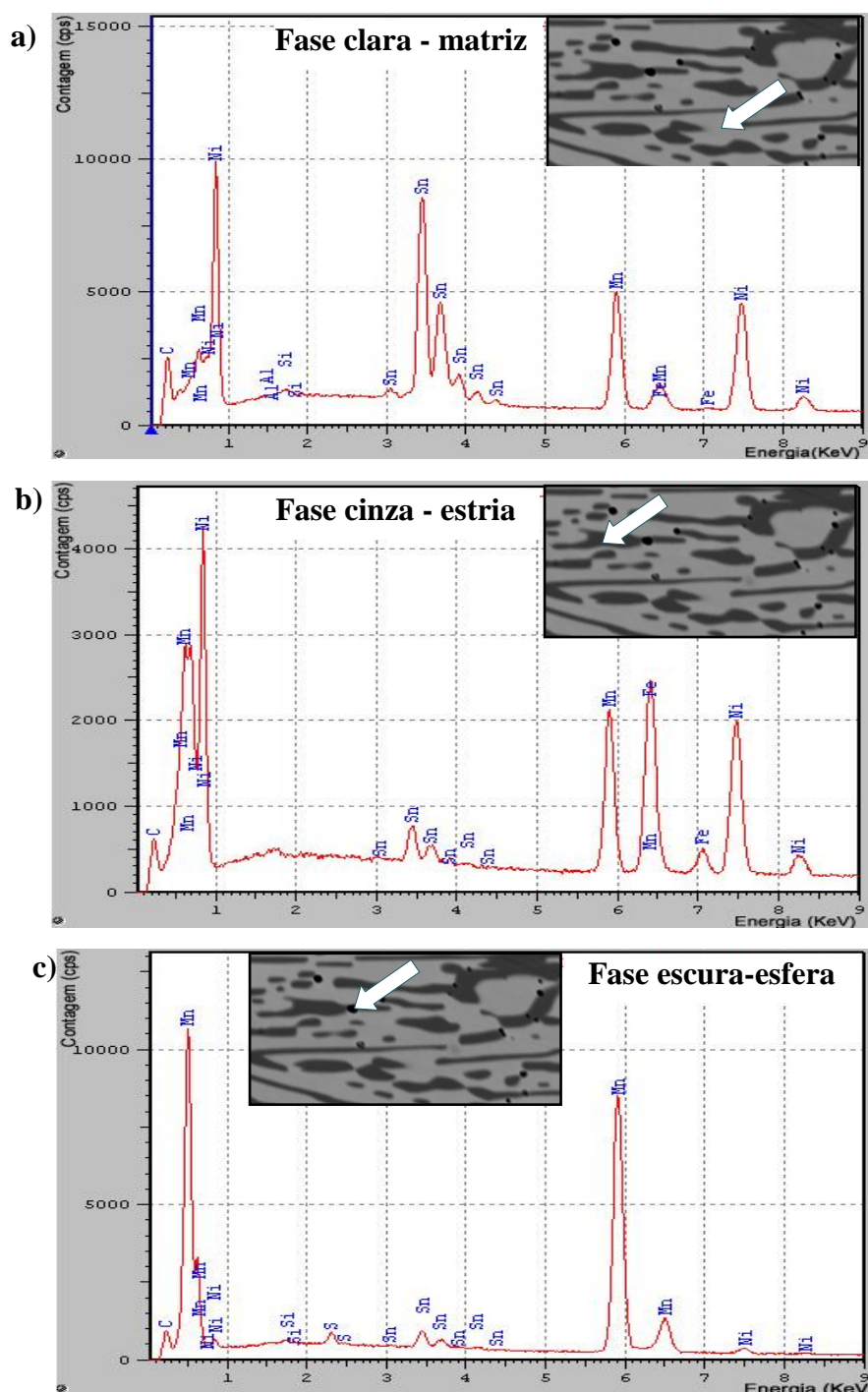


Figura 4.41 Espectros de EDS realizados sobre as micrografias das fases da liga Fe-12%. (a) fase clara-matriz; (b) fase cinza-estria e (c) fase escura-esfera. As setas nas micrografias inseridas indicam as regiões onde foram realizadas as medidas de EDS.

Os resultados quantitativos obtidos a partir das medidas de EDS/MEV das fases observadas na liga Fe-12% (fase clara-matriz, cinza-estria e escura-esfera) são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Quantidades, em percentuais atômicos, dos elementos que compõem as fases observadas na liga Fe-12%. As quantidades mostradas apresentam incerteza de aproximadamente 5% nas medidas.

Elementos componentes	Composição atômica das fases formadas na liga Fe-12% (%at)		
	Clara-matriz	Cinza-veia	Escura-esfera
Ni	50 ± 2,5	46 ± 2,3	4 ± 0,2
Mn	28 ± 1,4	23 ± 1,2	94 ± 4,7
Fe	2 ± 0,1	29 ± 1,5	0
Sn	20 ± 1	2 ± 0,1	2 ± 0,1
Total	100	100	100

Desta análise, observamos que a fase clara-matriz (majoritária), com composição $Ni_{50}Mn_{28}(Fe_2Sn_{20})$, se encontra com composição próxima a da liga Fe-12%, que é de $Ni_{50}Mn_{25}Sn_{22}Fe_3$. Novamente, as fases, cinza-estria e escura-esfera se encontram fora do valor nominal da liga preparada.

Os resultados obtidos através das medidas com as diferentes técnicas da microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizados nas amostras da Série-B com substituição parcial de Fe (Fe-x%, x=10, 11, 12), mostraram o seguinte:

- (i) As micrografias mostram a presença de duas fases segregadas com Ni-Mn-Fe-Sn nas amostras, tendo, em todas as amostras, a fase nomeada de clara-matriz como é majoritária. Entretanto, que a fase-cinza, aumenta e tomam formato diferente conforme o Fe é adicionado.
- (ii) As análises da distribuição atômica com MEV-*Mapping* indicam boa distribuição atômica em todas as amostras.
- (iii) As análises de MEV/EDS mostraram que somente a composição da fase clara matriz (vide Tabela 4.13) se encontra próxima a composição nominal da fase $L2_1$ (austenítica) da liga de *Heusler* estudada Ni_2MnSn (ou $Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}$).

Tabela 4.13 Composições nominais das fases observadas nas amostras da Série-B, com substituição parcial de átomos de Sn por Fe, obtidos a partir das análises de MEV/EDS.

Amostras	Fase clara-matriz	Fase cinza-estria	Fase escura-esfera
Fe-10%	Ni ₅₀ Mn ₂₆ (Sn ₂₁ Fe ₃)	Ni ₄₈ Mn ₁₉ (Sn ₂ Fe ₃₁)	Mn
Fe-11%	Ni ₄₉ Mn ₂₆ (Sn ₂₁ Fe ₄)	Ni ₄₈ Mn ₂₀ (SnFe ₃₁)	Mn
Fe-12%	Ni ₅₀ Mn ₂₈ (Sn ₂₀ Fe ₂)	Ni ₄₆ Mn ₂₃ (Sn ₂ Fe ₂₉)	Ni ₄ Mn ₉₄ Sn ₂

Em resumo, os resultados de magnetização e de MEV sugerem que a adição de Fe na liga Ni₅₀Mn₂₅Sn₂₅ provoca segregação de fases magnéticas com T_C 's distintivos (vide tabela 4.14 abaixo). Portanto, mesmo para pequenas quantidades de Fe (< 3% atômico) acontece segregação de fase, inviabilizando a ocorrência da TFM.

Tabela 4.14 Valores de $T_C^A(K)$ e $T_C^2(K)$ obtidos das amostras (Fe-x%, x = 10, 11 e 12) e suas correspondentes composições.

	Fe-10%	Fe-11%	Fe-12%
Fase	Ni ₅₀ Mn ₂₆ (Sn ₂₁ Fe ₃)	Ni ₄₉ Mn ₂₆ (Sn ₂₁ Fe ₄)	Ni ₅₀ Mn ₂₈ (Sn ₂₀ Fe ₂)
$T_C^A(K)$	363	361	365
Fase	Ni ₄₈ Mn ₁₉ (Sn ₂ Fe ₃₁)	Ni ₄₈ Mn ₂₀ (Sn ₁ Fe ₃₁)	Ni ₄₆ Mn ₂₃ (Sn ₂ Fe ₂₉)
$T_C^2(K)$	~284	~250	~200

$T_C^A(K)$: temperatura de Curie da fase tipo L2₁ (majoritária), obtida como ponto de inflexão da curva de M(T).

$T_C^2(K)$: temperatura de Curie da fase com composição fora do intervalo L2₁ (obtida como a temperatura de início da transição).

Conclusões

Neste trabalho de dissertação de mestrado, preparamos, por fusão a arco voltaico, duas séries distintas de amostras. Na Série-A produzimos ligas do tipo $\text{Ni}_{50}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{36}\text{Sn}_{14}$ $x = 0, 0,07; 0,15$, enquanto que na Série-B preparamos dois outros conjuntos de ligas, ou seja, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}(\text{Sn}_{1-x}\text{T}_x)_{25}$, com $x = 0,10; 0,11; 0,12$ e $\text{T} = \text{Cr}$ ou Fe . Investigamos os efeitos destas substituições parciais nas propriedades magnéticas e estruturais das ligas das Séries-A e B com: (a) medidas de magnetização DC (em função da temperatura $M(T)$ e do campo magnético aplicado $M(H)$), onde mostramos a ocorrência ou não da TFM, (b) medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde constatamos a presença de fases químicas diferentes e, no caso da Série-A, (c) medidas de espectrometria *Mössbauer* do ^{57}Fe , já que as amostras foram preparadas com ^{57}Fe .

Das medidas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ realizadas nas amostras da Série-A ($\text{Fe}-x\%$, $x = 0, 7, 15$), observamos os resultados reportados na literatura, ou seja, a ocorrência e o decréscimo da temperatura de TFM à medida que é adicionado átomos de ^{57}Fe na liga martensítica $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ (ou $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$), com o desaparecimento/ausência desta transformação estrutural na liga com 15% de Fe ($^{57}\text{Fe}-15\%$). O efeito da redução da temperatura da TFM foi inicialmente explicado por Passamani e cols. (2009)¹⁹ como sendo devido basicamente ao desaparecimento (redução de regiões) de interações antiferromagnéticas de curto alcance na liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ quando átomos de Fe eram adicionados nos sítios de Mn. Entretanto, nossos resultados de MEV e de espectroscopia *Mössbauer* mostram que a amostra $^{57}\text{Fe}-15\%$ apresenta, pelo menos, duas fases quimicamente distintas e que as composições químicas das fases observadas estão fora da região de concentração de Mn, onde é observada a TFM na liga *Heusler* Ni-Mn-Sn. Além disso, inferimos a partir de nossos resultados que os átomos de Fe, mesmo sendo átomos tipo-X nas ligas de *Heusler* X_2YZ , ocupam sítios dos átomos de Mn, que são átomos tipo-Y. Esta afirmação está baseada no fato de que átomos tipo-X nas ligas de *Heusler* Ni-Mn não possuem momentos magnéticos ($\mu_{\text{Fe}}^{\text{Ni-Mn}}$) e nossos resultados mostram que os átomos de Fe possuem momento magnético ($\mu_{\text{Fe}}^{\text{Ni-Mn}}$) não nulo, ou seja, valor

não nulo para o campo magnético hiperfino (B_{hf}). Dessa forma, como os átomos de Fe estão substituindo os de Mn e como a magnetização de saturação aumenta com o aumento da concentração de Fe nas ligas da Série-A, podemos concluir que a adição de Fe realmente reduz o número de regiões com interações antiferromagnéticas, mas que um excesso de Fe leva a segregação de fases Ni-Mn-Sn com composição química em Mn fora da região onde ocorre a TFM reportada por *Krenke e Cols.*¹

Além disso, assumindo a relação linear entre B_{hf} e o μ_{Fe}^{Ni-Mn} , estimamos que o momento magnético dos átomos de ^{57}Fe substituindo os átomos de Mn na fase $L2_1$ das ligas $^{57}\text{Fe-7\%}$ ($\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{33}\text{Fe}_2\text{Sn}_{14}$ - resultado de MEV) e $^{57}\text{Fe-15\%}$ ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_2\text{Sn}_{18}$ - resultado de MEV) como sendo de $\mu_{Fe}^{Ni-Mn} \cong 1,2\mu_B$. Ainda das medidas de *Mössbauer*, determinamos os valores de deslocamentos isoméricos (δ), com relação ao ferro metálico em 300K, de 0,11mm/s e 0,23mm/s (sem a correção do efeito *Doppler* de segunda ordem) para as fases austenítica ($L2_1$) e martensítica, respectivamente observadas na amostra $^{57}\text{Fe-7\%}$.

Os dados obtidos com as amostras da Série-B sugerem que nem o Fe e nem o Cr, mesmo em concentrações menores que 3% atômicos, substituem totalmente os átomos de Sn na fase $L2_1$ (austenítica), ou seja, estes elementos (Fe ou Cr) diferentemente do Mn favorecem segregações de fases na liga *Heusler* $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$. Estas fases de Ni-Mn-Sn têm composições químicas fora da região de concentração de Mn onde é encontrada a ocorrência da TFM. Este fato explica a ausência de TFM nas ligas substituídas ou com Cr ou com Fe. Além disso, os dados apresentados aqui mostram mais uma vez, entre vários outros reportados na literatura, que as propriedades magnéticas de volume ($M(T)$ ou $M(H)$) devem ser cuidadosamente analisadas, pois flutuações em suas quantidades (T_C , M_S , etc) pode não ser devido a um efeito físico anômalo oriundo da substituição, mas sim devido à contribuição simultânea das diferentes fases para estas quantidades, podendo levar a conclusões equivocadas.

Finalmente, cabe ressaltar o resultado interessante que foi obtido nas amostras com Cr, onde em todas as ligas produzidas neste trabalho, observamos a presença de cristais de Cr com formas geométricas (polígonos) bem definidos e tamanhos da ordem de micra ($\sim 2 \mu\text{m}$ a $5 \mu\text{m}$).

Apêndice A

A. Algumas definições ao respeito da TFM

A transformação de fase martensítica é uma transformação estrutural, não-difusional, por distorção da malha de *Bravais* (cooperação), com mudança de forma predominantemente cisalhante e cuja morfologia e cinética são determinadas pela energia elástica da transformação. *Morris e Olson, 1986.*⁵⁷

O início da transformação martensítica ocorre quando os primeiros volumes da fase austenítica se transformam em martensita. A temperatura na qual isso ocorre é conhecida como M_i . Quando a transformação martensítica ocorre, a estrutura do material passa, por exemplo, de cúbica de faces centradas (CFC) para cúbica de corpo centrado (CCC), por um processo que aparentemente pode ser descrito como um cisalhamento brusco.

As ligas ferrosas apresentam-se como materiais de interesse tecnológico, pois a austenita que as compõe é perfeitamente estável à temperatura ambiente e diferentes níveis de martensita podem ser obtidos com facilidade por resfriamento.

A1. Aspectos Termodinâmicos

Para tratar os aspectos termodinâmicos da transformação martensítica devemos considerar as seguintes temperaturas: (M_i) temperatura do início da formação da martensita; (M_f) temperatura do fim da formação da martensita (obtida da curva FC); e (A_i) temperatura do início da transformação reversa; (A_f) temperatura do fim da transformação reversa. Enquanto os parâmetros A_i e A_f são em geral definidos em curvas de aquecimento da amostra, os parâmetros M_i e M_f são definidos em curvas de resfriamento da amostra, tal como mostramos na Figura A para medidas de magnetização.

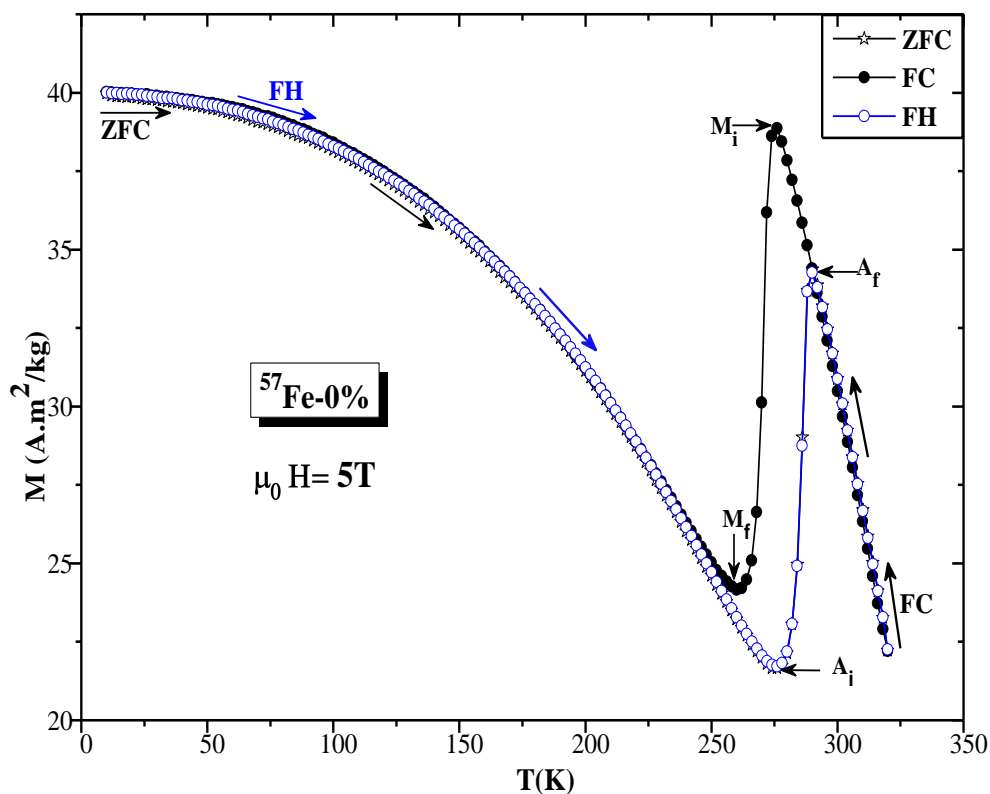


Figura A. Curva de magnetização em função da temperatura da amostra $^{57}\text{Fe-0\%}$, ilustrando a histerese da transformação martensítica no resfriamento, e na transformação reversa sob aquecimento, onde as setas indicam as temperaturas de transição martensíticas e austeníticas inicial e final e o sentido dos processos FC e FH na qual a TFM foi obtida.

Deste modo, a histerese térmica é a mudança abrupta da magnetização num intervalo de temperatura específica. Esta histerese é caracterizada pelo parâmetro ΔT , que foi obtida a partir das temperaturas de transição austenítica e martensítica das curvas de $M(T)$ tomadas a 5T e definida por:

$$\Delta T = \frac{(A_i + A_f) - (M_i + M_f)}{2}$$

Onde:

A_i : Temperatura de transição austenítica inicial;

A_f : Temperatura de transição austenítica final;

M_i : Temperatura de transição martensítica inicial;

M_f : Temperatura de transição martensítica final;

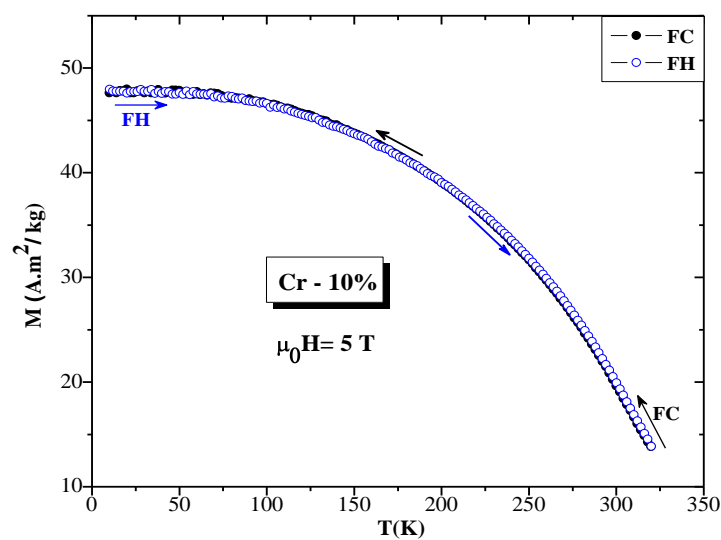
Apêndice B

B. Medidas de magnetização em função da temperatura

M(T)

Neste apêndice apresentaremos as medidas de M(T) realizadas nas amostras da Série-B, tanto com substituição parcial de átomos de Fe como de Cr que foram medidas com campo magnético aplicado de 5T, nos processos de medida FC e FH.

B1. Curvas de M(T), das amostras da Série-B, com substituição parcial de átomos de Cr (Cr-x%, x=10, 11, 12)



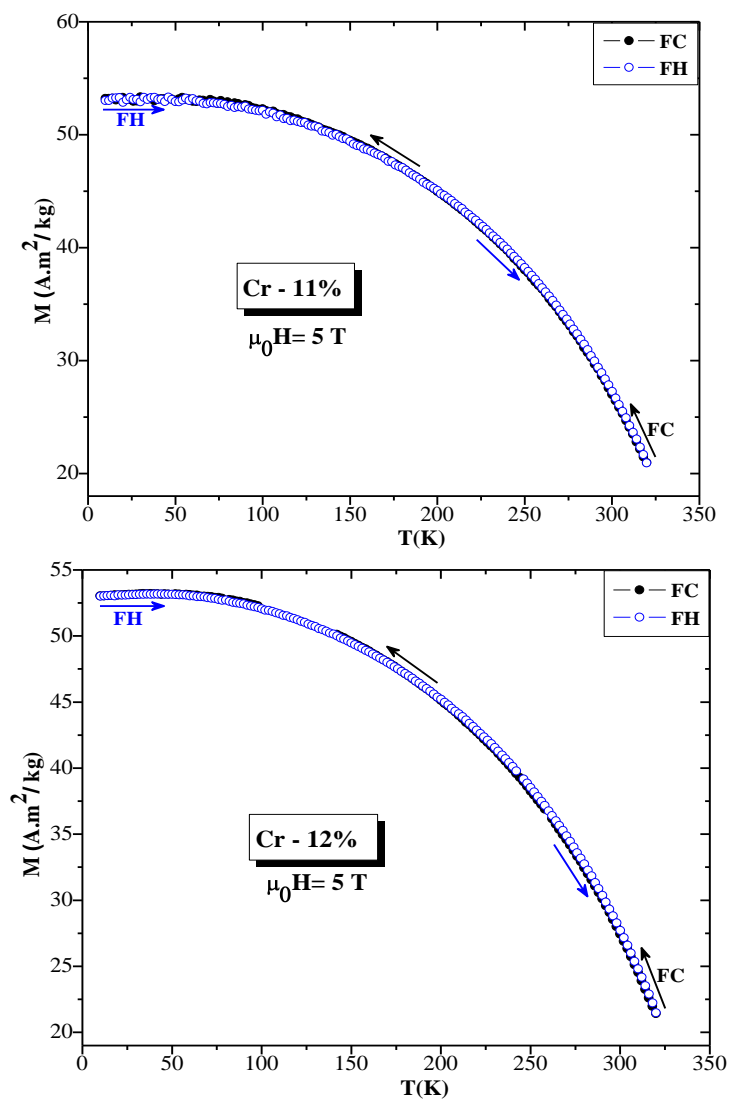
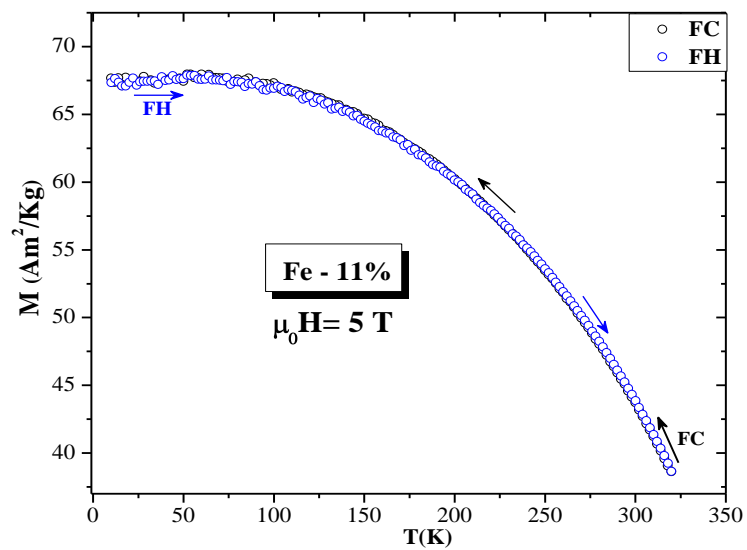
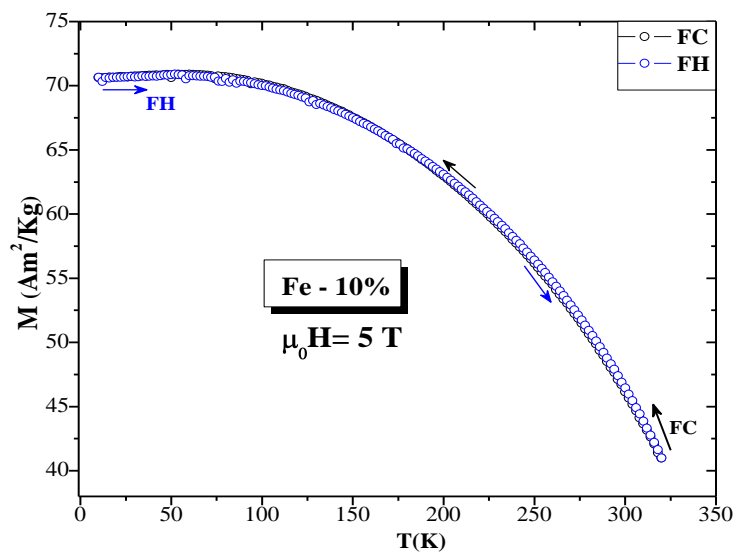


Figura B1. Curva de magnetização em função da temperatura das amostras da série-B, com substituição parcial de átomos de Sn por Cr (Cr-x%, $x = 10, 11, 12$), nos processos FC e FH obtidas em campo magnético aplicado de 5T.

B2. Curvas de $M(T)$, das amostras da Série-B, com substituição parcial de átomos de Fe (Fe-x%, x = 10, 11, 12)



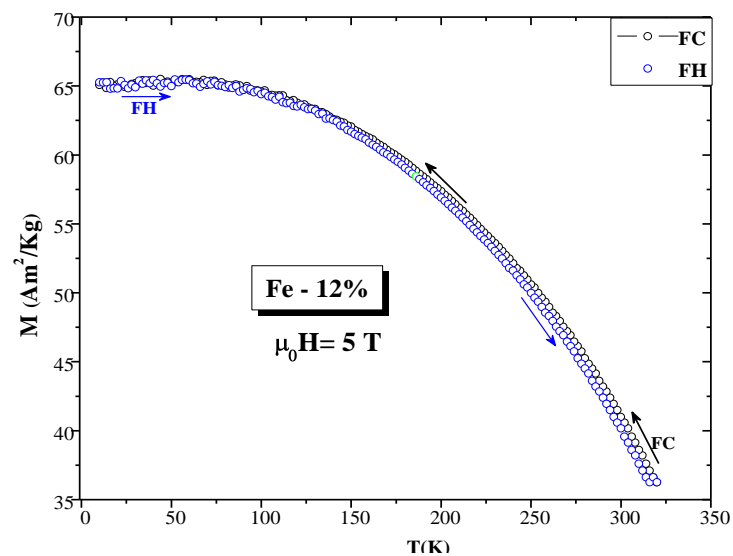


Figura B2. Curva de magnetização em função da temperatura das amostras da série-B, com substituição parcial de átomos de Sn por Fe (Fe-x%, $x = 10, 11, 12$), nos processos FC e FH obtidas em campo magnético aplicado de 5T.

Referências Bibliográficas

- ¹ T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa and A. Planes. ***Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys.*** *Physical Review B*, **72**, 014412 (2005).
- ² P.J. Brown, A.P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, K-U Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf and K.R.A. Ziebeck. ***The magnetic and Structural Properties of the Magnetic Shape Memory Compound Ni₂Mn_{1.44}Sn_{0.56}.*** *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**, 2249 (2006).
- ³ P.J. Webster, K. R.A. Ziebeck, S.L. Town and M.S. Peak. ***Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa.*** *Philosophical Magazine Part B*, **49**, 295 (1984).
- ⁴ D.E. Hodgson, W.H. Ming and R.J. Biermann. ***Shape Memory Alloys.*** *ASM International, Metals Handbook*, **2**, 897 (1990).
- ⁵ D. Mantovani. ***Shape memory alloys: Properties and biomedical applications.*** *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **52**, 36 (2000).
- ⁶ P.M.C.L. Pacheco and M.A. Savi. ***Modeling and simulation of a shape memory release device for aerospace applications.*** *Revista de Engenharia e Ciências Aplicadas* (2000).
- ⁷ Y. Chu, K. Dai, M. Zhu and X. Mi. ***Medical application of NiTi shape memory alloy in China.*** *Materials Science Forum*, **55**, 327 (2000).
- ⁸ G. Airoidi and G. Riva. ***The NiTi alloys in orthodontics.*** *Bio-Medical Materials and Engineering*, **6**: 299 (1996).
- ⁹ R. A. de Groot and F.M. Mueller and P.G. Van Engen, K. H. J. Buschow. ***New class of materials: Half-Metallic Ferromagnets.*** *Physical Review Letters*, **50**, 2024 (1983).
- ¹⁰ D.P. Oxley, R.S. Tebble and K.C. Williams. ***Heusler Alloys.*** *Journal of Applied Physics*, **34**, 1362 (1963).
- ¹¹ T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa and A. Planes. ***Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys.*** *Nature Materials*, **4**, 450 (2005).

- ¹² R. Kainuma, K. Oikawa, W. Ito, Y. Sutou, T. Kanomata and K. Ishida; ***Metamagnetic shape memory effect in NiMn-based Heusler-type alloys.*** *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 1837 (2008).
- ¹³ Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa. ***Magnetic and martensitic transformations of MiMnX (X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys.*** *Applied Physics Letters*, **85**, 4358 (2004)
- ¹⁴ S. M. Podgornykh, S. V. Streltsov, V.A. Kazantsev, E.I. Shreder. ***Heat capacity of Heusler alloys: Ferromagnetic Ni₂MnSb, Ni₂MnSn, NiMnSb and antiferromagnetic CuMnSb.*** *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, **311**, 530 (2007).
- ¹⁵ T. Krenke, E. Duman and M. Acet, X. Moya, L. Mañosa and A. Planes. ***Effect of Co and Fe on the inverse magnetocaloric properties of Ni-Mn-Sn.*** *Journal of Applied Physics*, **102**, 033903 (2007).
- ¹⁶ P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. ***The paramagnetic properties of Heusler alloys containing iron*** *Physics Letters A*, **98**, 51 (1983).
- ¹⁷ Kaushik Bhattacharya. ***Microstructure of martensite: why it forms and it give rise to the shape- memory effect.*** Oxford Series Materials Modeling, Oxford University Press, (2003).
- ¹⁸ K. Otsuka and C. M. Wayman; T. Saburi, T. Tadaki, T. Maki; Y. Suzuki, J. Van Humbeeck, R. Stalmans, K. Uchino, M. Irie, K. N. Melton, I. Ohkata and S. Miyazaki. ***Shape Memory Materials.*** Cambridge University Press (1998).
- ¹⁹ E. Passamani, F. Xavier, E. Favre-Nicolin, C. Larica, A.Y. Takeuchi, I.L. Castro and J.R. Proveti. ***Magnetic Properties of NiMn-based Heusler alloys influenced by Fe atoms replacing Mn.*** *Journal of Applied Physics*, **105**, 033919 (2009).
- ²⁰ Ge Yanling; ***The Crystal and Magnetic Microstructure of Ni-Mn-Ga Alloys.*** Doctoral Thesis in Materials and Earth Sciences, Helsinki University of Technology, (2007).
- ²¹ A. Ayulela, J. Enkovaara, K. Ullakko and R.M. Nieminen. ***Structural properties of magnetic Heusler alloys.*** *Journal of Physics: Condensed Matter*. **11**, 2017 (2002).
- ²² J.Kübler, A.R. Williams and C.B. Sommers. ***Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys.*** *Physical Review B*, **28**, 1745 (1983).

- ²³ H.E. Şaşıoğlu; L.M. Sandratskii, P. Bruno and I. Galanakis. ***Exchange interactions and temperature dependence of the magnetization in half-metallic Heusler alloys.*** *Physical review B*, **72**, 184415 (2006).
- ²⁴ A.A. Cherechukin, I.E. Dikshtein, D.I. Ermakov, A.V. Glebov, V.V. Koledov, D.A. Kosolapov, V.G. Shavrov, A.A. Tulaikova, E.P. Krasnoperov and T. Takagi. ***Shape memory effect due to magnetic field-induced thermoelastic martensitic transformation in polycrystalline Ni-Mn-Fe-Ga alloy.*** *Physic letters A*, **291**, 175(2001).
- ²⁵ I.Galanakis, Ph. Mavropoulos and P. H. Dederichs. ***Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles.*** *Journal of Physics D: Applied Physics*, **39**, 765 (2005).
- ²⁶ Nanomag-Riken. [online] Nanomag-Riken http://www.riken.jp/lab-www/nanomag/research/heusler_e.html.
- ²⁷ E. Sasioglu, L. M. Sandratskii and P. Bruno. ***Role of the Conduction Electrons in Mediating Exchange interactions in Heusler Alloys.*** *Journal of Physics: Condensed Matter*. **77**, 064417 (2008).
- ²⁸ Edward Beattie Stephenson. ***Magnetic properties of Heusler alloys*** University Illinois Bulletin, Bulletin N° 47, **8** (1910).
- ²⁹ A.J. Bradley and J.W. Rodgers. ***The Crystal Structure of the Heusler Alloys*** Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 340 (1934). [online] <http://www.jstor.org/pss/2935562>
- ³⁰ H.H. Potter. ***The x-ray structure and magnetic properties of single crystals of Heusler alloy.*** Proceedings of the Royal Society, **41**, 135 (1929).
- ³¹ S. Wirth, A. Leithe-Jasper, A.N. Vasil'ev and J.M.D. Coey. ***Structural and magnetic properties of Ni₂MnGa.*** *Journal of Magnetism and magnetic materials* **167**, L7 (1997).
- ³² E. Dagotto; Jan Burgy and Adriana Moreo. ***Nanoscale phase separation in colossal magnetoresistance materials: lessons for the cuprates.*** *Solid-states Communications*, **126**, 9, (2002).
- ³³ S.B. Roy and P. Chaddah. ***First order magneto-structural phase transition in various functional materials.*** *Physics of materials*, **88**, 71 (2005).
- ³⁴ S.B. Roy, M.K. Chattopadhyay, M.A. Manekar, K.J.S. Sokhey and Chaddah. ***First order magneto-structural transitions in functional magnetic materials:***

- phase-coexistence and metastability.** *Bulletin of materials Science*, **29**, 623 (2006).
- ³⁵ M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler and N. Ali. **Exchange Bias in Bulk Mn Rich Ni-Mn-Sn Heusler Alloys.** *Journal of Applied Physics*, **102**, 113914 (2007).
- ³⁶ S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova and D.M. Treger. **Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future.** *Science*, **294**, 1488 (2001).
- ³⁷ A. Yamasaki, L. Chioncel, A.I. Lichtenstein, and O.K. Andersen. **Model Hamiltonian parameters for half-metallic ferromagnets NiMnSb and CrO₂.** *Physical Review B*, **74**, 024419 (2006).
- ³⁸ A.G. Gavriluk, G.N. Stepanov, V.A. Sidorov and S.M. Irkaev. **Hyperfine magnetic fields and Curie temperature in the Heusler alloy Ni₂MnSn at high pressure.** *Journal of Applied Physics*, **79**, 2609 (1996).
- ³⁹ X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, M. Acet and E. F. Wassermann. **Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys.** *Materials Science and Engineering A*, **438**, 911 (2006).
- ⁴⁰ R. Kainuma, K. Oikawa, W. Ito, Y. Sutou, T. Kanomata and K. Ishida. **Metamagnetic shape memory effect in NiMn-based Heusler-type alloys.** *Journal of material chemistry*, **18**, 1837 (2008).
- ⁴¹ S. Plogmann, T. Schlathölter, J. Braun, M. Neumann, Yu M. Yarmoshenko, M.V. Yablonskikh, E.I. Shreder, E.Z. Kurmaev, A. Wrona and A. Ślebarski. **Local moments in Mn-based Heusler alloys and their electronic structures.** *Physical Review B*, **60**, 6428 (1999).
- ⁴² A. M. Brinatti. **Análise por Cristalografia de raios X de uma liga Heusler (Co₂ScSn) e de material biocerâmico através do método de Rietveld.** Dissertação de Mestrado em Ciências. Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos (1993).
- ⁴³ C. Paduani, R.G. da Silveira, W.E. Pottker, J.D. Ardisson, J. Schaf, A.Y. Takeuchi, and M.I. Yoshida. **Evidence of ferromagnetism in off-stoichiometric Fe_{2,5-x}V_{1+x}Al_{0,5}(X₂YZ) Heusler Alloys.** *Journal of alloys and compounds*, **457**, 24 (2008).
- ⁴⁴ F. Xavier. **Influência da substituição de Mn por Fe sobre o efeito magnetocalórico inverso de ligas de Heusler tipo Ni-Mn-Sn.** Dissertação de Mestrado em Física. Universidade Federal do Espírito Santo, (2008).

- 45 C.C.M. Campbell. **Hyperfine field systematics in Heusler alloys.** *Journal of Physics F: Metal Physics*, **5**, 1931 (1975).
- 46 M. Alzamora. **Antiferromagnetismo e ponto crítico quântico no composto $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ sob pressão.** Tese de Doutorado em Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, (2007).
- 47 T. Krenke, X. Moya, S. Aksoy, M. Acet, P. Entel, Ll. Mañosa, A. Planes, Y. Elerman, A. Yücel and E.F. Wassermann. **Electronic aspects of the martensitic transition in Ni-Mn based Heusler alloys.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 2788 (2007).
- 48 R.C. O'Handley. **Model for strain and magnetization in magnetic shape-memory alloys.** *Journal of Applied Physics*, **83**, 3263 (1998).
- 49 K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley and V.V. Kokorin. **Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals.** *Applied Physics Letters*, **69**, 1966 (1996).
- 50 K. Bhattacharya, S. Conti, G. Zanzotto and J. Zimmer. **Crystal symmetry and the reversibility of martensitic transformations.** *Nature* **428**, 55 (2004).
- 51 P.J. Brown, J. Crangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K.-U. Neumann, B. Ouladdiaf and K.R.A. Ziebeck. **The Crystal Structure and Phase Transitions of the Magnetic Shape Memory Compound Ni_2MnGa .** *Journal of Physics: Condens. Matter*, **14**, 10159 (2002).
- 52 Alexey T. Zayak; **A first-principles investigation of the magnetic, structural and dynamical properties of Ni_2MnGa .** Doctoral thesis. University of Duisburg Essen, (2003).
- 53 N.N. Greenwood and T.C. Gibb. **Mössbauer spectroscopy.** Barnes and Noble, Inc., London (1972).
- 54 V. Pedruzzi. **Estudo das propriedades estrutural e magnética das ligas nanocristalinas Fe_2Co e $(Fe_2Co)_{0,30}Cu_{0,70}$ obtidas por moagem de altas energias (MAE).** Dissertação de Mestrado em Física. Universidade Federal do Espírito Santo, (2000).
- 55 **Quantum Design.** [Online]; Quantum Design.
<http://www.qdusa.com/products/ppms.html>.

- ⁵⁶ B.D. Cullity; *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Company (1972).
- ⁵⁷ C. Morris, G.B. Olson; *Dislocation Theory of Martensitic Transformations in Dislocations in Solids*. Elsevier Science Publishers B. V. (1986).