



**Universidade Estadual de Maringá–Uem  
Centro de Ciências Exatas – Dep Física**

**Yuri Vinicius Bruschi de Santana**

**Propriedades Estruturais e Magnéticas de Ligas  
 $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$  obtidos por síntese mecânica.**

**Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos**

**Maringá, Fevereiro de 2009**

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço aos meus pais, Antonio Moreira Santana e Marli Eva B. de Santana que são a grande base de minha vida, e aos meus irmãos Igor, Ithiara. A Vera L. P. Marquezone (Aua) que sempre esteve presente na minha vida e é como uma mãe/irmã.

A todos meus familiares: avós, tios, tias e primos.

Agradecer ao meu orientador Ivair A. dos Santos, por todos esses anos de orientação e principalmente paciência.

Aos grandes amigos, sempre presentes, tanto nas horas de festas como nas horas mais difíceis por assim dizer.

Agradecer aos professores e técnicos pela orientação e uso dos equipamentos durante a realização de medidas para que essa dissertação pudesse ser feita.

E finalmente a capes e ao departamento de física da UEM pelo suporte financeiro.

## Resumo

Neste trabalho conduzimos estudos relacionados a síntese e determinação de propriedades estruturais, micro-estruturais e magnéticas das ligas magnetocalóricas com estrutura Heusler e estequiometria nominal  $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ , obtidas por moagem em altas energias. Análises de refinamento estrutural através do método Rietveld em difratogramas de Raios X medidos em temperatura ambiente indicaram a presença das fases, martensítica com sete camadas de modulação (7M) e grupo espacial  $Pnmm$ , e austenítica com grupo espacial  $FM-3m$ , implicando que a temperatura de transição de fase estrutural se encontra na faixa de temperatura próxima a ambiente. Verificamos também que a porcentagem dessas fases varia de acordo com o tempo de moagem e o tratamento térmico pós moagem. Através de análises de microscopia eletrônica de varredura verificamos uma ampla distribuição de aglomerados compostos por pequenos micros e nano grãos de morfologias diferenciadas, tanto nas amostras tratadas quanto nas amostras não tratadas termicamente. Análises de magnetização em função da temperatura foram realizadas, nos possibilitando determinar a temperatura de transição ferro-paramagnética (temperatura de Curie  $T_C$ ), que variou de maneira significativa com relação ao tempo de moagem. A variação de entropia em função da temperatura,  $\Delta S$  (efeito magnetocalórico) foi calculada através da análise das curvas de magnetização em função do campo magnético a temperaturas constantes (isotermas). As amostras analisadas apresentaram valores pequenos de  $\Delta S$  quando comparadas as amostras fundidas de mesma composição. Entretanto, o poder de refrigeração encontrado para essas amostras mostrou-se extremamente elevado quando comparado com o de outros materiais, indicando que o método de moagem em altas energias configura-se como uma rota alternativa para a obtenção de materiais magnetocalóricos do sistema Ni-Mn-Ga, e que esses materiais podem ser utilizados como regeneradores em refrigeradores magnetocalóricos.

## Abstract

In this work, we conducted studies on the synthesis and determination of the structural, microstructural and magnetic properties of magnetocaloric Heusler alloys with nominal stoichiometry  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ , obtained by high-energy ball milling. Structural refinement analysis, performed by applying the Rietveld's method, indicated the presence of martensitic  $7M$  ( $Pnmm$  space group) and austenitic ( $Fm-3m$  space group) phases, indicating that the temperature of the structural phase transition between these phases is positioned near around room temperature. We also noticed that the percentage of these phases varies according to the time of milling, and the presence or absence of post-milling heat treatment. Analysis performed by scanning electron microscopy revealed a wide distribution of agglomerates, composed by (nano)particles of different scales and morphologies, both in as-milled or annealed samples. Temperature dependent magnetization measurements were performed, enabling us to determine the temperature ( $T_C$ ) of ferromagnetic to paramagnetic phase transition, which is highly dependent of milling time. The entropic changes,  $\Delta S$  (magnetocaloric effect), induced by applying external magnetic fields at constant temperatures (isotherms), were calculated by analyzing the magnetization curves. The studied samples showed small magnetocaloric effects when compared with arc-melted samples of the same composition. However, the relative cooling powers presented by high-energy ball milled and post-milling annealed  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$  samples were found to be extremely high when compared to other magnetocaloric materials, indicating that the high-energy ball milling protocol employed in this work can be considered as an alternative route to obtain magnetocaloric materials of the Ni-Mn-Ga system, and that these materials can be used in magnetic refrigerators as magnetocaloric regenerators.

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>VI</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>VIII</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 O Efeito Magnetocalórico .....	3
1.2 Descrição termodinâmica do Efeito Magnetocalórico.....	6
1.3 A Liga com Estrutura Heusler .....	12
1.3.1 A Liga Heusler $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ .....	13
<b>CAPÍTULO 2 -- MÉTODOS EXPERIMENTAIS (TEORIA) .....</b>	<b>20</b>
2.1 Moagem em Altas Energias:.....	20
2.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	21
2.3 Difração de Raios X.....	23
2.4 Magnetometria.....	26
<b>CAPÍTULO 3 -- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL. ....</b>	<b>28</b>
3.1 Preparação de Amostras.....	28
3.2 Técnicas e Métodos de Análise Empregados.....	30
3.2.1 Cálculo do Tamanho de Cristalito: Equação de Scherrer .....	30
3.2.3 Cálculo da Porcentagem de Fase.....	33
3.2.4 Cálculo de $\Delta S_T$ .....	37
<b>CAPÍTULO 4 -- RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>40</b>
4.1 Resultados Estruturais.....	41
4.1.1 Resultados de Difractometria de Raios X.....	41
4.1.2 Porcentagens de Fases nas Amostras Estudadas .....	54
4.1.3 Cálculo do Tamanho de Cristalito .....	57
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	58
4.2 Resultados de Análises Magnéticas.....	61
4.2.1 Magnetização em Função da Temperatura .....	61
4.2.2 Magnetização em Função do Campo Magnético .....	64
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS: .....</b>	<b>70</b>

# Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama entropia-temperatura ( $S-T$ ), que ilustra a existência do efeito magnetocalórico, representado aqui por seus dois parâmetros $\Delta S_M$ e $\Delta T_{ad}$ . $S_{Lat+El}$ é a soma das entropias da rede e eletrônica [03]. .....	4
Figura 2: Curvas de entropia em função da temperatura para campo magnético nulo (nesta figura, representado por $B = 0$ ) e campo aplicado $B_0$ . Os processos isotérmicos AB e CD juntamente com os processos “isocampos” BC e DA formam o ciclo de Ericsson magnético. $\Delta S_J$ é a entropia magnética $\Delta S_M$ [12]. .....	5
Figura 3: Estrutura cristalina de ambas (a) meia e b) liga Heusler completa ; estruturas $C1_b$ e $L2_1$ respectivamente. ....	12
Figura 4: Maioria das formações das ligas Heusler .....	13
Figura 5: Projeção no plano (001) da estrutura da liga Heusler ideal $L2_1$ mostrando: a) a cela $L2_1$ , b) cela unitária tetragonal de corpo centrado, c) e d) duas super celas ortorrômbicas com $5M$ e $7M$ respectivamente. Todas as celas possuem o mesmo eixo $c$ . Figura retirada da ref. [32]. ....	14
Figura 6: Retirada do trabalho de F. Albertine e col [07]; Ilustra a dependência da temperatura de Curie ( $T_c$ , O), e das transições austenítica-martensítica ( $T_{AM}$ , $\Delta$ ), e martensítica-austenítica ( $T_{MA}$ , $\nabla$ ) em função da concentração. ....	16
Figura 7: Retirada da ref. [08], ilustra a) magnetização em função do campo aplicado (isotermas), b) variação da entropia magnética para a liga $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ . ....	17
Figura 8: Retirada da ref. [39], evolução da transição de fase estrutural da liga $Ni_2MnGa$ em função da temperatura e tempo do tratamento térmico empregado. ....	18
Figura 9: Retirada da ref. [39], evolução do tamanho de cristalito da liga $Ni_2MnGa$ em função da temperatura e tempo do tratamento térmico empregado. ....	19
Figura 10: Foto do moinho Fritsch Pulverisette 6 .....	21
Figura 11: Foto do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) SS550 usado no Complexo Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP). ....	22
Figura 12: Planos refletindo raios X especularmente .....	23
Figura 13: a) esquema de um difratômetro, b) ilustração de uma medida de difração. ....	25
Figura 14: Esquema da parte interna do PPMS. A figura foi retirada do manual do equipamento e as legendas foram traduzidas. ....	27
Figura 15: (a) Sonda magnetométrica, na qual a amostra é introduzida. O colchete vermelho indica a região onde estão localizadas as bobinas coletoras. (b) Haste que suporta o canudo com a amostra. ....	27
Figura 16: figura retirada ref. [19]: Isotermas de magnetização em função da temperatura para o composto $MnAs$ . $\delta T$ é a diferença de temperatura entre duas isotermas consecutivas; $\delta H$ é o intervalo de campo magnético medido e $\delta M$ é a diferença entre a magnetização em uma isoterma para um determinado campo $H_i$ e a magnetização na isoterma seguinte para o mesmo campo $H_i$ . ....	38

Figura 17: retirada ref. [19]: Variação isotérmica da entropia calculada a partir das isothermas da Figura 14, usando as equações (1.12a) e (1.12b).....	39
Figura 18: Análises dos difratogramas para amostras com: a) 3 h, e b) 6 h de moagem .....	42
Figura 19: Análises dos difratogramas para amostras com: a) 9 h, e b) 12 h de moagem .....	43
Figura 20: Análises dos difratogramas para amostras com: a) 3 h, e b) 6 h de moagem tratadas termicamente a 1123 K durante 4 h. ....	44
Figura 21: Análises dos difratogramas para amostras com: a) 9 h, e b) 12 h de moagem tratadas termicamente a 1123 K durante 4 h. ....	45
Figura 22: Análises dos difratogramas para amostras com: a) 9 h, e b) 12 h de moagem tratadas termicamente a 1123 K durante 4 h (Ni-b). ....	46
Figura 23: Planos 220 das fases martensítica e austenítica para amostras com a) 3 h e 6 h de moagem.....	55
Figura 24: planos 220 para fase austenítica, o pico da fase martensítica desaparece indicando a diminuição ou desaparecimento da fase.....	56
Figura 25: difratograma do padrão utilizado para o cálculo do tamanho de cristalito <i>Si1106</i> . ....	57
Figura 26: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para amostras de estequiometria nominal $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ com a) 3 h e b) 6 h de moagem. ....	59
Figura 27: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para amostras de estequiometria nominal $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ com a) 3 h e b) 6 h de moagem tratadas termicamente durante 4 h a 1123 K. ....	60
Figura 28: Curvas de magnetização em função da temperatura durante aquecimento e resfriamento para amostra moída durante 3 h e tratada termicamente a 1123 K durante 4 h.....	62
Figura 29: Curvas de magnetização em função da temperatura durante aquecimento e resfriamento para amostra moída durante 6 h e tratada termicamente a 1123 K durante 4 h.....	62
Figura 30: Curvas de magnetização em função da temperatura para amostra moída durante 9 h e tratada termicamente a 1123 K durante 4 h (Ni-b).....	63
Figura 31: Curvas de magnetização em função da temperatura para amostra moída durante 12 h e tratada termicamente a 1123 K durante 4 h (Ni-b).....	63
Figura 32: Magnetização em função do campo aplicado para amostras moídas durante 3 h e tratada termicamente durante 4 h a 1123 K.....	64
Figura 33: Magnetização em função do campo aplicado para amostras moídas durante 6 h e tratada termicamente durante 4 h a 1123 K.....	65
Figura 34: Magnetização em função do campo aplicado para amostras moídas durante 9 h e tratada termicamente durante 4 h a 1123 K (Ni-b).....	66
Figura 35: Magnetização em função do campo aplicado para amostras moídas durante 12 h e tratada termicamente durante 4 h a 1123 K (Ni-b).....	66
Figura 36: Variação da entropia em função da Temperatura (efeito magnetocalórico) para as amostras moídas durante a) 9 h, b) 12 h com tratamento térmico pós moagem (Ni-b); .....	67

Figura 37: Variação da entropia em função da Temperatura (efeito magnetocalórico) para as amostras moídas durante 3 h tratadas termicamente durante 4 h a 1123 K. ....	69
Figura 38: Variação da entropia em função da Temperatura (efeito magnetocalórico) para as amostras moídas durante 6 h tratadas termicamente durante 4 h a 1123 K. ....	69

## Lista de Tabelas

Tabela 1: critérios numéricos de ajuste no método Rietveld: .....	32
Tabela 2: resumo das amostras feitas e fases obtidas nas mesmas. ....	47
Tabela 3: R-fatores obtidos nos refinamentos .....	48
Tabela 4: Parâmetros refinados para amostra moída durante 3 h sem tratamento térmico. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados. ....	49
Tabela 5: Parâmetros refinados para amostra moída durante 6 h sem tratamento térmico. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados. ....	49
Tabela 6: Parâmetros refinados para amostra moída durante 9 h sem tratamento térmico. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados. ....	50
Tabela 7: Parâmetros refinados para amostra moída durante 9 h sem tratamento térmico. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados. ....	50
Tabela 8: Parâmetros refinados para amostra moída durante 3 h tratada termicamente. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados. ....	50
Tabela 9: Parâmetros refinados para amostra moída durante 6 h tratada termicamente. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados. ....	51
Tabela 10: Parâmetros refinados para amostra moída durante 9 h tratada termicamente. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados. ....	51
Tabela 11: Parâmetros refinados para amostra moída durante 12 h tratada termicamente. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados. ....	52
Tabela 12: Parâmetros refinados para amostra moída durante 9 h tratada termicamente Ni-b. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados. ...	52
Tabela 13: Parâmetros refinados para amostra moída durante 12 h tratada termicamente Ni-b. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados. ...	53
Tabela 14: Posicionamento atômico da fase austenítica .....	53
Tabela 15: Porcentagem calculada, das fases austenítica e martensítica para amostras com 3hs e 6hs de moagem e tratadas termicamente. ....	54
Tabela 16: Tamanho de cristalito calculados com a equação de Scherrer. ....	58

# Introdução

Os refrigeradores comerciais utilizados hoje em indústrias, casas comerciais e mesmo em residências funcionam com base na compressão e expansão de um gás. O gás geralmente usado é um “freon”, nome dado a compostos de cloro, flúor, e carbono (CFCs); ou hidrogênio, cloro, flúor e carbono (os HCFCs). Tais gases, no entanto, são apontados como os principais responsáveis pela destruição da camada de ozônio [01, 02].

A crescente conscientização da sociedade em relação ao risco ambiental do uso dos “freons” tem impulsionado a busca de métodos alternativos de refrigeração. A solução pode estar na refrigeração magnética, processo que até recentemente só era usado em pesquisas científicas, em função do custo elevado e de limitações na eficiência da refrigeração na faixa de temperatura ambiente [02].

A diferença básica entre o resfriamento por compressão-descompressão de um gás e o resfriamento magnético é que, nesse último, a substância ativa (um composto magnético) esquentam ao ser submetida à aplicação de um campo magnético, e esfria quando o campo é removido. Este efeito é denominado de efeito magnetocalórico (EMC) [01, 02]

Neste sentido, os materiais magnetocalóricos vêm sendo estudados com crescente interesse, sobretudo desde 1997, com a descoberta do Efeito Magnetocalórico Gigante (EMCG) no composto  $Gd_5Ge_2Si_2$  [01].

Após a descoberta da liga  $Gd_5Ge_2Si_2$  e do EMCG uma série de outros compostos passaram a ser estudados [01, 03-06]. Um material que vem chamando a atenção de pesquisadores do mundo todo é a liga com estrutura Heusler  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ . Essa liga apresenta temperatura de transição estrutural extremamente sensível em função de sua composição, enquanto que a transição de fase magnética ocorre na faixa de temperatura ambiente e não é muito afetada pela mudança estequiométrica [02, 07, 08]. Isso possibilita induzir uma transição magneto-estrutural em torno da temperatura ambiente fazendo com que a variação de entropia seja maximizada [07,08]. Além disso, essas ligas são constituídas de materiais com custos relativamente baixos quando comparados a outros materiais como, por exemplo, Gd metálico.

Estas descobertas, aliadas à possibilidade de se utilizar materiais que apresentem EMCG como refrigerantes em refrigeradores magnéticos, que operem ao redor da temperatura ambiente, e ainda a busca de novas rotas para obtenção de materiais magnetocalóricos, são as principais motivações para este trabalho.

No primeiro capítulo, é feito uma revisão bibliográfica sobre o efeito magnetocalórico e as ligas com estrutura Heusler  $\text{Ni}_{2-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ . No segundo capítulo descrevemos a teoria dos métodos experimentais utilizados nas medidas efetuadas na dissertação. O capítulo 3 descreve o procedimento experimental empregado na obtenção e análise de dados empregados nesse trabalho. No quarto capítulo estão dispostos os resultados e as discussões. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras deste trabalho.

# Capítulo 1-- Revisão Bibliográfica

## 1.1 O Efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico (EMC) foi observado e reportado pela primeira vez por E. Warburg [09] em 1881. O EMC é intrínseco aos materiais magnéticos e se manifesta pela variação de temperatura de um material quando ocorre uma variação do campo magnético aplicado ao mesmo. O termo “efeito magnetocalórico” tem sido usado há algumas décadas [10, 11], mas ganhou grande notoriedade a partir de 1997, com o trabalho de V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [01], no qual reportaram o efeito magnetocalórico gigante (EMCG) no composto metálico  $Gd_5Ge_2Si_2$  ao redor da temperatura ambiente.

Para ilustrar melhor o EMC, será utilizada a Figura esquemática 1, na qual está representado um gráfico de entropia ( $S$ ) em função da temperatura ( $T$ ), retirado de um dos trabalhos de V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr. [03]. A entropia  $S(T, H)$ , a pressão constante, é expressa nessa referência como:

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_{Lat}(T) + S_{El}(T) \quad (1.1)$$

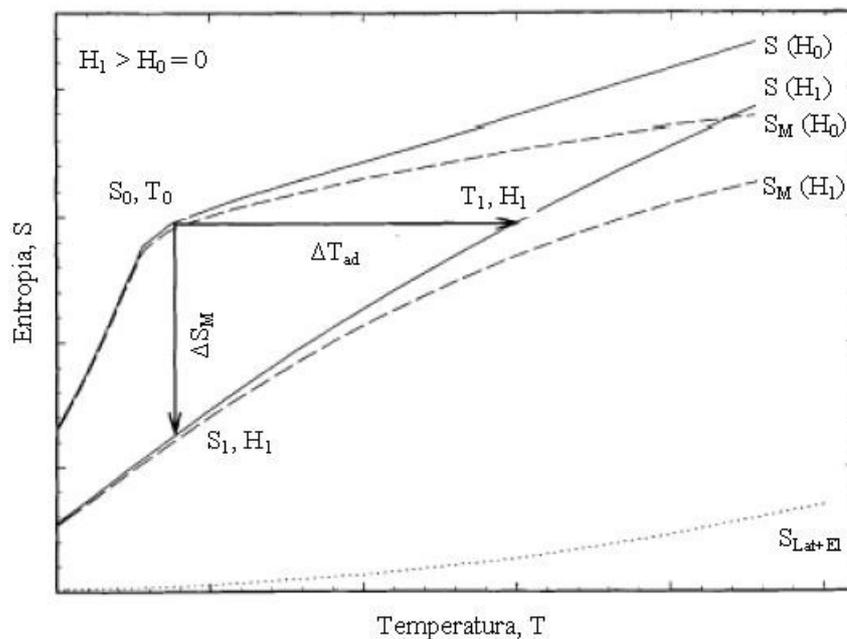
sendo  $H$  o campo magnético aplicado,  $S_M$  a entropia magnética,  $S_{Lat}$  a entropia da rede de átomos e  $S_{El}$  a entropia eletrônica. Em primeira aproximação podemos impor que  $S_{Lat}$  e  $S_{El}$  não dependem do campo magnético. Portanto se subtrairmos o valor da entropia total em um campo aplicado ( $H_1$ ) da entropia em campo nulo ( $H_0$ ), ambas na mesma temperatura, teremos:

$$\Delta S(T)_{\Delta H} \equiv S(T, H_1) - S(T, H_0) = S_M(T, H_1) - S_M(T, H_0) \equiv \Delta S_M(T)_{\Delta H}, \quad (1.2)$$

A variação isotérmica da entropia magnética  $\Delta S_M$  é um dos parâmetros importantes que quantifica o efeito magnetocalórico (caminho 1  $\rightarrow$  2). Nesse processo temos a condição inicial com  $S = S_0$  e  $T = T_0$ , e ao se aplicar um campo ( $H_1 > H_0$ ) em um processo isotérmico, há uma diminuição da entropia do sistema. Outro parâmetro importante do EMC é a variação adiabática da temperatura  $\Delta T_{ad}$ , também representada na Figura 1 (caminho 1  $\rightarrow$  3). Nesse caso, a aplicação do campo magnético leva a uma

variação na temperatura,  $T_0 \rightarrow T_1$ , e a entropia é mantida constante. Na próxima Seção (1.2), serão apresentadas as expressões matemáticas para o cálculo desses parâmetros, obtidas a partir de equações termodinâmicas clássicas.

Mas, qual é a importância do efeito magnetocalórico? Quais informações obtemos de  $\Delta S_M$  e  $\Delta T_{ad}$ ? Começaremos respondendo à segunda pergunta. Pela segunda lei da termodinâmica, a variação isotérmica da entropia total ( $\Delta S_T \equiv \Delta S$ ) está diretamente relacionada com a quantidade de calor entrando ou saindo do sistema analisado. Como em temperatura constante  $\Delta S_T = \Delta S_M$ ,  $\Delta S_M$  está do mesmo modo relacionada com essa troca de calor. Assim, quanto maior o valor de  $\Delta S_M$ , maior será o calor trocado entre o material magnetocalórico e sua vizinhança. O parâmetro  $\Delta T_{ad}$  nos informa a variação de temperatura que ocorre num processo a entropia constante (adiabático), partindo, por exemplo, de um estado com entropia  $S_0$ , temperatura  $T_0$  e campo  $H_0$  e terminando em outro estado com a mesma entropia  $S_0$  e temperatura e campos diferentes ( $T_1$  e  $H_1$ ), como está representado na Figura 1.



**Figura 1: Diagrama entropia-temperatura ( $S-T$ ), que ilustra a existência do efeito magnetocalórico, representado aqui por seus dois parâmetros  $\Delta S_M$  e  $\Delta T_{ad}$ .  $S_{Lat+El}$  é a soma das entropias da rede e eletrônica [03].**

Se pegarmos um ciclo termodinâmico, como o que está representado na Figura 2, teremos um ciclo de refrigeração, que, por se utilizar de materiais e campos

magnéticos, trata-se de um ciclo de refrigeração magnética. O processo de resfriamento magnético começa no estado **A**, quando o material é colocado a uma certa temperatura inicial ( $T_1$ ), por exemplo, 1 K ( $-272^\circ\text{C}$ ), o que pode ser feito através do contato térmico com hélio líquido. Em seguida é aplicado um campo magnético para diminuir a entropia do material, que evolui para o estado **B**. Isso é feito mantendo a temperatura do material constante (processo isotérmico). No exemplo ( $T_1 = 1$  K), o material permanece em contato com o hélio líquido. Sem esse contato, a temperatura do material aumentaria como acontece quando o gás é comprimido, em refrigeradores convencionais. Ao atingir o estado **B**, isola-se termicamente o material (eliminando-se o contato) e retira-se o campo magnético. Isso provoca uma redução na temperatura, sem troca de calor com o exterior (processo adiabático), pois o material está isolado termicamente. Sem qualquer variação na entropia, o sistema passa do estado **B** para o estado **C** e atinge uma temperatura final ( $T_2$ ) menor do que a inicial ( $T_1$ ).

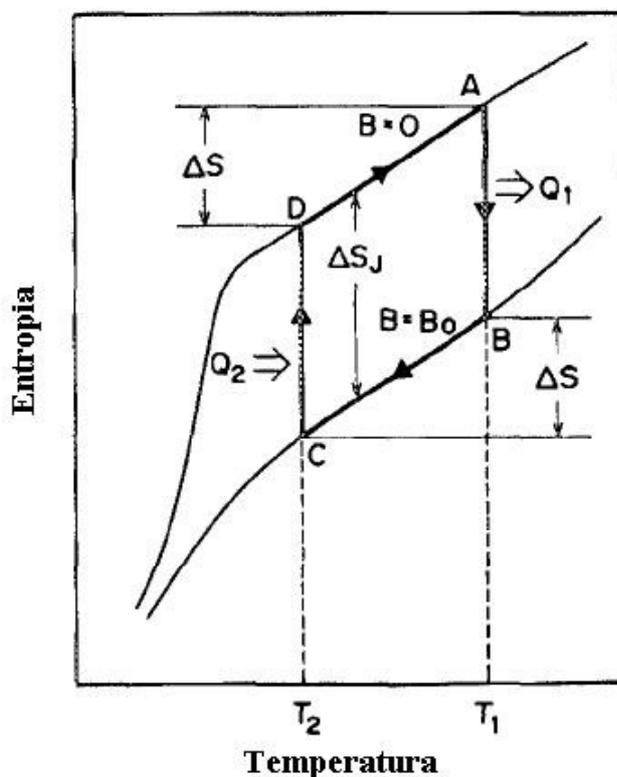


Figura 2: Curvas de entropia em função da temperatura para campo magnético nulo (nesta figura, representado por  $B = 0$ ) e campo aplicado  $B_0$ . Os processos isotérmicos AB e CD juntamente com os processos "isocampos" BC e DA formam o ciclo de Ericsson magnético.  $\Delta S_j$  é a entropia magnética  $\Delta S_M$  [12].

## 1.2 Descrição termodinâmica do Efeito Magnetocalórico

Dos parâmetros que quantificam o EMC, somente  $\Delta T_{ad}$  pode ser obtido diretamente; ou seja, pode-se realizar um experimento, no qual consegue-se medir a variação de temperatura que um certo material magnetocalórico quando esse sofre um processo adiabático. O  $\Delta T_{ad}$  pode também ser obtido indiretamente com o auxílio de medidas calorimétricas e o  $\Delta S_T$  pode ser obtido tanto por medidas magnéticas (método usado neste trabalho) quanto por medidas calorimétricas.

Para determinar estes parâmetros indiretamente será necessário o uso de algumas relações termodinâmicas já bem estabelecidas [13].

Dois grandezas termodinâmicas importantes são a energia livre de Helmholtz (F) e a energia livre de Gibbs (G). Elas são dadas por:

$$F = U - TS \quad (1.3)$$

$$G = U - TS + PV \quad (1.4)$$

sendo U a energia interna do sistema estudado, S a entropia total, P a pressão externa aplicada, V o volume e T a temperatura absoluta (em Kelvin).

A energia livre de Helmholtz é usada para sistemas a volume constante e a energia livre de Gibbs para sistemas à pressão constante (caso das medidas realizadas neste trabalho).

Fazendo  $dU = TdS - SdT - MdH$ , sendo M a magnetização e H o campo magnético, o diferencial total da energia livre de Gibbs é dado por:

$$dG = VdP - SdT - MdH \quad (1.5)$$

Para a energia livre de Gibbs os parâmetros internos S, M e V, conjugados às variáveis externas P, T e H, podem ser determinados pelas seguintes equações de estado:

$$S(T, H, P) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (1.6)$$

$$M(T, H, P) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P} \quad (1.7)$$

$$V(T, H, P) = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, H} \quad (1.8)$$

Combinando as equações (1.6) e (1.7), obtemos uma das equações termodinâmicas de Maxwell:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, P} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (1.9)$$

E a partir da equação (1.9) obtemos a seguinte integral:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.10)$$

na qual está omitido o índice P, que representa um processo isobárico.

A variação isotérmica da entropia total, que é um dos parâmetros do efeito magnetocalórico (EMC), depende da temperatura e do intervalo de campo magnético aplicado em um processo isotérmico. Fica evidente também que o máximo do  $\Delta S_T$  ocorre ao redor da temperatura de transição magnética, onde  $\partial M / \partial T$  atinge seu valor máximo. Temos, então, a primeira relação pela qual se pode obter, de modo indireto, o parâmetro  $\Delta S_T$ .

Antes de continuarmos com essa integral cabe aqui um breve comentário sobre as transições de fases, sejam elas magnéticas, estruturais ou de outra natureza. Entende-se por transição de 1ª ordem uma transição de fases descontínua em qualquer grandeza que seja, por definição, a primeira derivada da energia livre de Gibbs em

relação a alguma de suas variáveis (T, H, P) [14, 15]. Essas grandezas seriam, nesse caso, S, M e V [equações (1.6) a (1.8)]. No caso de uma transição de 2ª ordem, a transição de fases é descontínua em alguma grandeza que é segunda derivada da energia livre de Gibbs.

A validade da equação (1.10) foi discutida na literatura [16, 17] para o caso de compostos com transição magnética de primeira ordem. A. Giguère e colaboradores [16] sugeriram que a equação (1.10) fosse usada somente para transições de 2ª ordem e propuseram o uso da equação magnética de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dH}{dT} = -\frac{\Delta S_T}{\Delta M} \quad (1.11)$$

Aqui  $\Delta S_T$  e  $\Delta M$  são obtidos exatamente na temperatura de transição. Já K. A. Gschneidner e colaboradores [17] não concordaram, afirmando que a equação (1.10) é geralmente válida para transições de 1ª ordem, visto que, experimentalmente, não é observada transição descontínua de fato.

A equação numérica usada nesta dissertação foi tirada do trabalho de V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner [18] onde os autores usaram uma regra trapezoidal para resolver a integral na equação (1.10), ou seja:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \frac{1}{2\delta T} \left( \delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{K=2}^{N-1} \delta M_K \delta H_K + \delta M_N \delta H_N \right) \quad (1.12a)$$

Esta equação é aplicada a dados experimentais de magnetização em função do campo magnético, podendo ser usada mesmo para transições descontínuas, sem problemas com divergências. Na equação (1.12a),  $\delta T$  é o intervalo de temperatura entre isothermas,  $\delta M$  é a diferença de magnetização entre duas isothermas para o mesmo campo magnético aplicado e  $\delta H$  é o intervalo de campo magnético entre dois pontos medidos. Outra equação numérica usada na literatura [04] é apresentada a seguir na forma:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \sum_i \frac{M_i(T'_i, H_i) - M_i(T_i, H_i)}{T'_i - T_i} \Delta H_i, \quad (1.12b)$$

aqui  $T = (T'_i + T_i)/2$  e  $\Delta H_i$  é o intervalo de campo magnético aplicado.

Como foi mencionado anteriormente, o parâmetro  $\Delta S_T$  pode também ser obtido de modo indireto através de medidas de calorimetria. Para ilustrar esse fato, vamos novamente recorrer à termodinâmica clássica. A diferencial da entropia é dada pela seguinte relação [11, 18]:

$$dS(T)_{H,P} = \frac{C(T)_{H,P}}{T} dT \quad (1.13)$$

aqui  $C(T)_{H,P}$  é o calor específico a campo e pressão constante,  $S(T)_{H,P}$  é a entropia nas mesmas condições e  $T$  é a temperatura absoluta. Integrando os dois lados dessa equação:

$$S(T)_H = \int_0^T \frac{C(T)_H}{T} dT + S(0)_H \quad (1.14)$$

aqui  $S(0)_H$  é a entropia a temperatura de zero Kelvin, para um campo aplicado  $H$ . O índice  $P$  está omitido para simplificar a escrita. Para  $H = 0$ , a entropia total é dada do mesmo modo:

$$S(T)_{H=0} = \int_0^T \frac{C(T)_{H=0}}{T} dT + S(0)_{H=0} \quad (1.15)$$

$\Delta S_T$  é calculado pela diferença entre as equações (1.14) e (1.15). E como  $S(0)_H = S(0)_{H=0}$  [18],  $\Delta S_T$  é escrito na forma:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = S(T)_H - S(T)_{H=0} = \int_0^T \frac{C(T)_H - C(T)_{H=0}}{T} dT \quad (1.16)$$

Ou então na forma numérica:

$$\Delta S_T(T_n)_{\Delta H} = S(T_n)_H - S(T_n)_{H=0} = \frac{1}{2} \left\{ C(T_1)_H - C(T_1)_{H=0} + (T_{i+1} - T_i) \times \left[ \left( \frac{C(T_i)}{T_i} + \frac{C(T_{i+1})}{T_{i+1}} \right)_H - \left( \frac{C(T_i)}{T_i} + \frac{C(T_{i+1})}{T_{i+1}} \right)_{H=0} \right] \right\} \quad (1.17)$$

Sendo que  $n$  é o número de dados obtidos entre  $T_i$  e  $T_n$ .

A partir dessas equações, podemos ver que, tendo os dados de calor específico do material em função da temperatura, para dois campos magnéticos  $H_1$  e  $H_2$ , pode-se obter facilmente  $\Delta S_T$ , sendo  $\Delta H = H_2 - H_1$ . Porém, pelo mesmo motivo (natureza da transição de fase) que não se utiliza diretamente a equação (1.10) no cálculo do  $\Delta S_T$ , não se utiliza também a equação (1.16) para o mesmo objetivo, mas sim a equação (1.17) [18].

Temos, então, duas relações que permitem calcular a variação isotérmica da entropia ( $\Delta S_T$ ), tanto a partir de dados de magnetização em função do campo magnético aplicado [equação (1.12)], quanto a partir de dados de calor específico em função da temperatura [equação (1.17)].

Para calcular  $\Delta T_{ad}$  indiretamente, várias referências [07, 08, 19-21] citam a seguinte relação como ferramenta para tal cálculo:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = - \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right) dH \quad (1.18)$$

Entretanto, essa não é uma equação prática mesmo usando uma forma numérica, pois seriam necessárias, além das medidas de magnetização, medidas de calor específico em função da temperatura para vários campos magnéticos diferentes.

Um terceiro parâmetro utilizado para analisar comparativamente materiais magnetocalóricos é a capacidade de refrigeração ( $q$ ) que é dado por [21, 23]:

$$q(\Delta T)_{\Delta H} = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T)_{\Delta H} dT \quad (1.19)$$

Aqui  $\Delta S_T(T)_{\Delta H}$  é a variação isotérmica da entropia supracitada,  $T_1$  é a temperatura da fonte fria do ciclo de refrigeração de interesse,  $T_2$  é a temperatura da fonte quente e  $\Delta T = T_2 - T_1$ . De fato,  $q$  é a área sob a curva de  $\Delta S_T \times T$  e quantifica o máximo de calor que pode ser transferido da fonte fria ( $T_1$ ) para a fonte quente ( $T_2$ ) em um ciclo. Para se comparar materiais diferentes, deve-se, de preferência, calcular  $q$  em um mesmo  $\Delta H$  [13, 23].

### 1.3 A Liga com Estrutura Heusler

O nome Heusler foi dado após o químico alemão Friedrich Heusler ter estudado uma liga em 1903. Ela continha duas partes de cobre, uma parte de manganês e uma parte de alumínio ( $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ) [24]. Estudos posteriores a Heusler, na liga  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  mostraram que tanto as propriedades magnéticas quanto as estruturais, podiam se variadas consideravelmente com a variação da temperatura e da composição química [25, 26].

As ligas Heusler são classificadas em dois grupos distintos segundo suas estruturas cristalinas: a) meia liga Heusler, com a forma  $XYZ$  com estrutura  $\mathbf{C1}_b$  (figura 3a) e liga Heusler completa, com a forma  $X_2YZ$  e estrutura  $\mathbf{L2}_1$  (figura 3b), sendo que  $X$  e  $Y$  são metais de transição, enquanto  $Z$  pode ser um semicondutor ou um metal não magnético (figura 4) [27]. A cela unitária da estrutura  $\mathbf{L2}_1$  consiste de quatro sub redes cúbicas de face centrada  $fcc$ , enquanto que a estrutura  $\mathbf{C1}_b$  é formada pela remoção de 1 dos sítios  $X$ .

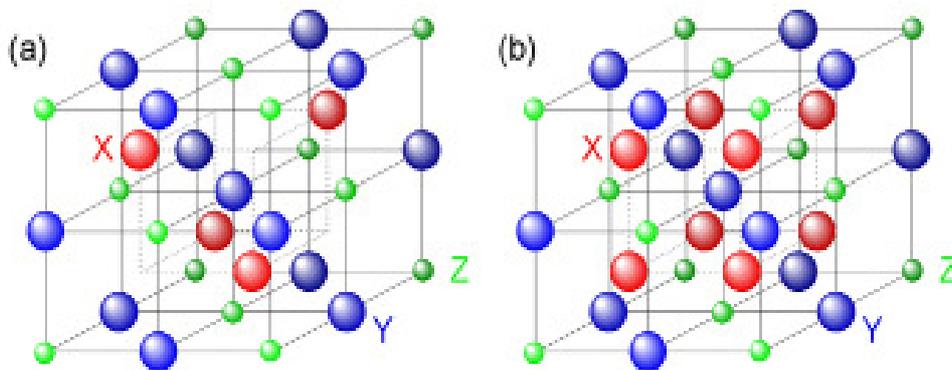


Figura 3: Estrutura cristalina de ambas (a) meia e b) liga Heusler completa ; estruturas  $\mathbf{C1}_b$  e  $\mathbf{L2}_1$  respectivamente.



Dessa maneira, as ligas do sistema Ni-Mn-Ga podem ser classificadas em 3 grupos baseados nas suas temperaturas de transição martensítica [30]:

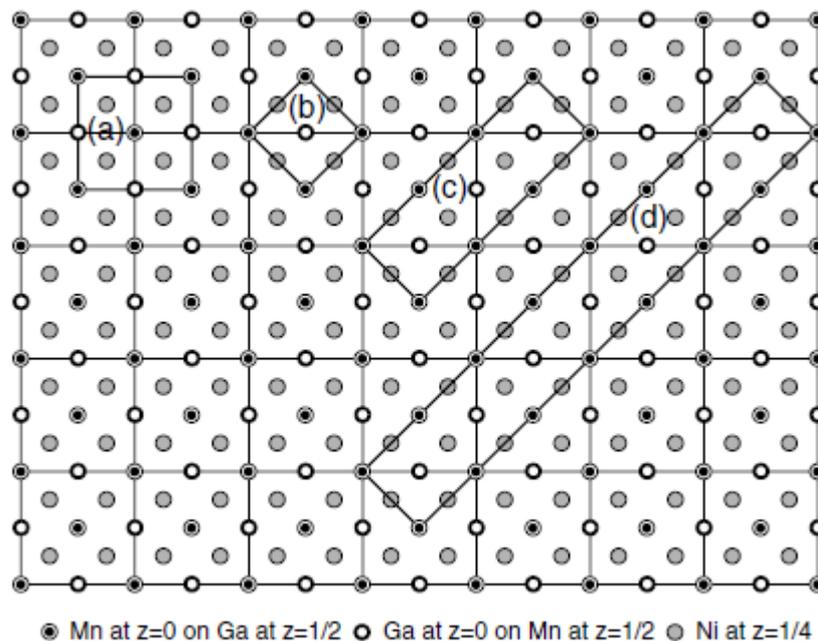
Grupo 1 – Ligas que estão próximas da composição estequiométrica: esse grupo exibe baixa temperatura de transição martensítica quando comparado com  $T_C$ .

Grupo 2 – Ligas possuem  $T_M$  próxima a temperatura ambiente mas ainda abaixo de  $T_C$ .

Grupo 3 – ligas que exibem  $T_M$  acima de  $T_C$ .

As 3 fases martensíticas bem conhecidas nesse sistema de ligas são tradicionalmente referidas como fases  $5M$ ,  $7M$ , e não moduladas ou  $NM$ . As fases  $5M$  e  $7M$  correspondem a 5 camadas (e 7 camadas) (5-layer e 7-layer) moduladas do plano  $(110)_A$  na direção  $[1\bar{1}0]_A$ , onde o subscrito A diz respeito a fase austenítica [31].

A figura 5 ilustra uma projeção no plano  $(001)$  da estrutura da liga Heusler ideal  $L2_1$  mostrando as celas que podem ocorrer na liga Heusler [32].



**Figura 5:** Projeção no plano  $(001)$  da estrutura da liga Heusler ideal  $L2_1$  mostrando: a) a célula  $L2_1$ , b) célula unitária tetragonal de corpo centrado, c) e d) duas super células ortorrômbicas com  $5M$  e  $7M$  respectivamente. Todas as células possuem o mesmo eixo  $c$ . Figura retirada da ref. [32].

A diferença nas temperaturas de transição martensítica e nas propriedades magneto-elásticas dos 3 grupos das ligas no sistema Ni-Mn-Ga são devidos a diferença

na estrutura cristalina da fase martensítica [53, 54]. Há, portanto, considerável interesse em entender a estrutura do Ni-Mn-Ga como função da composição.

Vários pesquisadores fizeram análises estruturais em amostras obtidas pelo método convencional de fusão a arco. Alguns deles estão citados a seguir.

Através do método Rietveld de análise estrutural, usando difração de nêutrons, P. J. Brown e col. [32] mostraram que a liga estequiométrica Ni<sub>2</sub>MnGa possui uma fase martensítica com estrutura ortorrômbica e grupo espacial *Pnmm* e com  $200\text{ K} < T_M < 255\text{ K}$ . R. Ranjan e col. [35] fizeram refinamento estrutural na liga não estequiométrica Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>, e também encontraram uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial *Pnmm* porém, com a variação de estequiometria houve também uma variação na temperatura de transição martensítica,  $185\text{ K} < T_M < 215\text{ K}$

Já L. Righi e col. [36] utilizaram um grupo do super-espaço *Immm(00γ)s00* para fazer o refinamento estrutural.

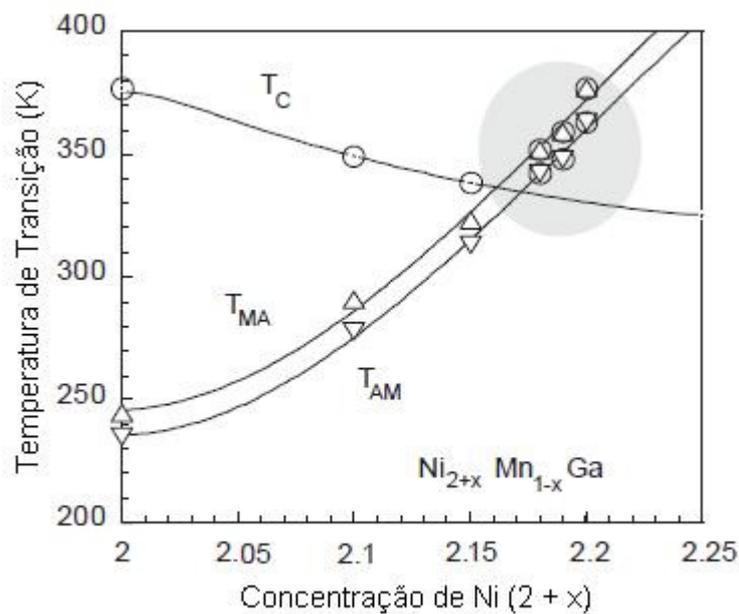
Em um trabalho mais recente, S. Banik e col. [06] fizeram o estudo estrutural para várias estequiometrias diferentes e obtiveram o grupo espacial *I4/mmm* com estrutura tetragonal para a fase martensítica em todas as estequiometrias estudadas. Portanto, não há ainda um entendimento satisfatório a respeito da estrutura e do grupo espacial da fase martensítica nessas ligas.

No entanto, até onde sabemos, não há um estudo conclusivo sobre a estrutura formada na fase martensítica. O método de obtenção das ligas, como temperatura de fusão, temperatura e tempo de tratamento térmico, entre outros, afetam a estrutura dessa fase fazendo com que se possa obter desde uma estrutura tetragonal, a uma estrutura ortorrômbica com ou sem modulação dos planos (NM, 5M, 7M).

De fato e devido a sua transição magneto-estrutural variar de acordo com sua composição em uma ampla área de temperaturas inclusive a ambiente, as ligas com estrutura Heusler do sistema Ni-Mn-Ga despertaram também grande interesse como materiais magnetocalóricos.

F. Albertini e col. [07] fizeram um estudo relacionando a variação das temperaturas de transição magnética ( $T_C$ ) e estruturais ( $T_M$ ) em função da composição da liga Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga com  $x = 0, 0,1, 0,15, 0,18, 0,19$  e  $0,20$  em amostras policristalinas preparadas por fusão a arco. Os autores reportaram que a co-ocorrência das

transições de fase magnética e estrutural acontece em uma faixa de composição de  $x = 0,18$  a  $x = 0,20$ . A figura 6, retirada desse trabalho, ilustra as temperaturas de transição de fase austenítica – martensítica ( $T_{AM}$ ) (durante o resfriamento da amostra), martensítica – austenítica ( $T_{MA}$ ) (durante o aquecimento da amostra) e magnética ( $T_c$ ), onde podemos observar a faixa composicional de co-ocorrência das transições os autores reportaram também a ocorrência de histerese térmica com pode ser observado (figura 6):



**Figura 6:** Retirada do trabalho de F. Albertine e col [07]; Ilustra a dependência da temperatura de Curie ( $T_c$ , O), e das transições austenítica-martensítica ( $T_{AM}$ ,  $\Delta$ ), e martensítica-austenítica ( $T_{MA}$ ,  $\nabla$ ) em função da concentração.

Analisando as curvas de magnetização isotérmicas, a variação de entropia  $\Delta S$  foi calculada pelos autores, que obtiveram o maior valor, de  $-15 \text{ J/Kg.K}$ , para as amostras com  $x = 0,18$  e  $x = 0,19$ , em um campo aplicado de  $1,8 \text{ T}$ .

Um trabalho semelhante foi publicado por A. A. Cherechukin e col. [08]. Porém, nesse trabalho apenas o cálculo da variação da entropia  $\Delta S$ , a partir das curvas de magnetização isotérmica, calculada para amostras com estequiometria  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  com  $x = 0,16, 0,18, 0,19, 0,20, 0,21$  foi apresentado. O maior valor de  $\Delta S$  encontrado foi para a amostra  $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ , alcançando  $-20,7 \text{ J/Kg.K}$  (Figura 7). Entretanto, mesmo com valores elevados de  $\Delta S$ , podemos observar na figura 7 que a

variação de entropia sobe e desce abruptadamente (pico estreito), indicando um baixo valor de capacidade de refrigeração  $q$  (equação. 1.19) para essa amostra.

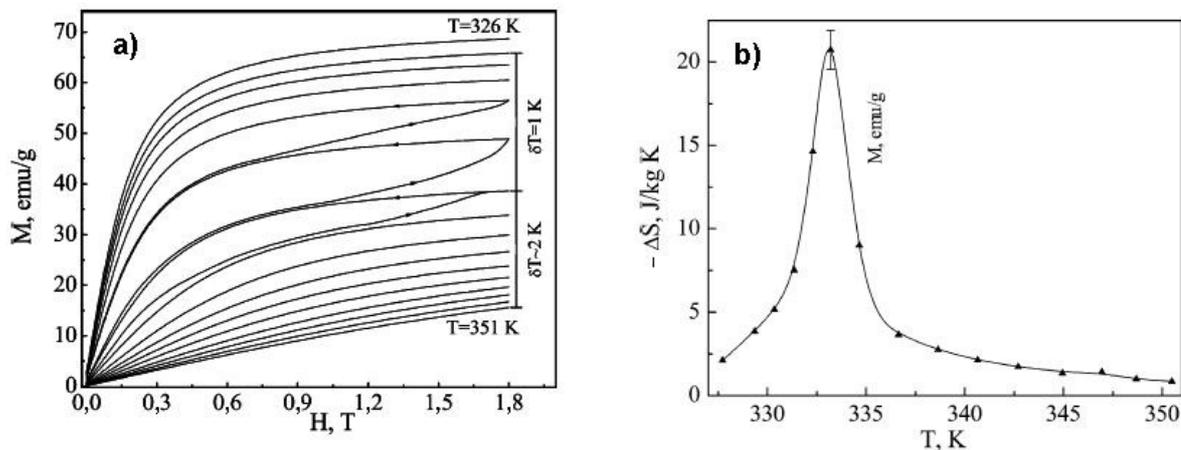


Figura 7: Retirada da ref. [08], ilustra a) magnetização em função do campo aplicado (isotermas), b) variação da entropia magnética para a liga  $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ .

J. Marcos e col. [37, 38] reportaram que próximo a temperatura de transição martensítica o efeito magnetocalórico é influenciado mutuamente pelos graus de liberdade magnéticos e estruturais. O fenômeno ocorre simultaneamente em múltiplas escalas de comprimento, desde escala atômica microscópica, até escalas mesoscópicas que se estendem da escala de domínios magnéticos dentro de variantes martensíticas a escala de variantes idênticos (“twins variants”)

Em uma outra linha de pesquisa, Y. D. Wang e colaboradores, [39] moeram uma liga  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  (composição química de 51% Ni, 27% Mn, 22% Ga), pré preparada durante 8 horas em um moinho vibratório de altas energias SPEX-8000. A liga foi obtida através de fusão por indução e forjada a quente com tamanho do pó de  $\sim 200 \mu\text{m}$ . Após a moagem os grãos estavam na escala aproximada de 10 nm. Os autores reportaram uma transição de fase estrutural de uma estrutura tetragonal (com menor simetria) para uma estrutura cúbica desordenada de face centrada (com maior simetria), que foi atribuída à deformação mecânica severa exercida pelo processo de moagem. Nesse trabalho foi realizado um estudo da evolução de transformação de fase em função da temperatura (Figura 8), e foi observado que as amostras moídas permanecem estáveis na fase cúbica desordenada até 523 K. Após aquecimento a 573 K uma transição de fase é observada. A temperaturas acima de 598 K a amostra

transiciona para a fase cúbica da estrutura Heusler (Figura 8). Há portanto uma coexistência de fases na faixa de temperatura de  $523 \text{ K} < T < 573 \text{ K}$ . Utilizando a equação de Scherrer os autores determinaram a evolução do tamanho de cristalito durante o tratamento térmico, onde foi constatado que o mesmo cresce com o aumento da temperatura em ambas as fases (figura 9).

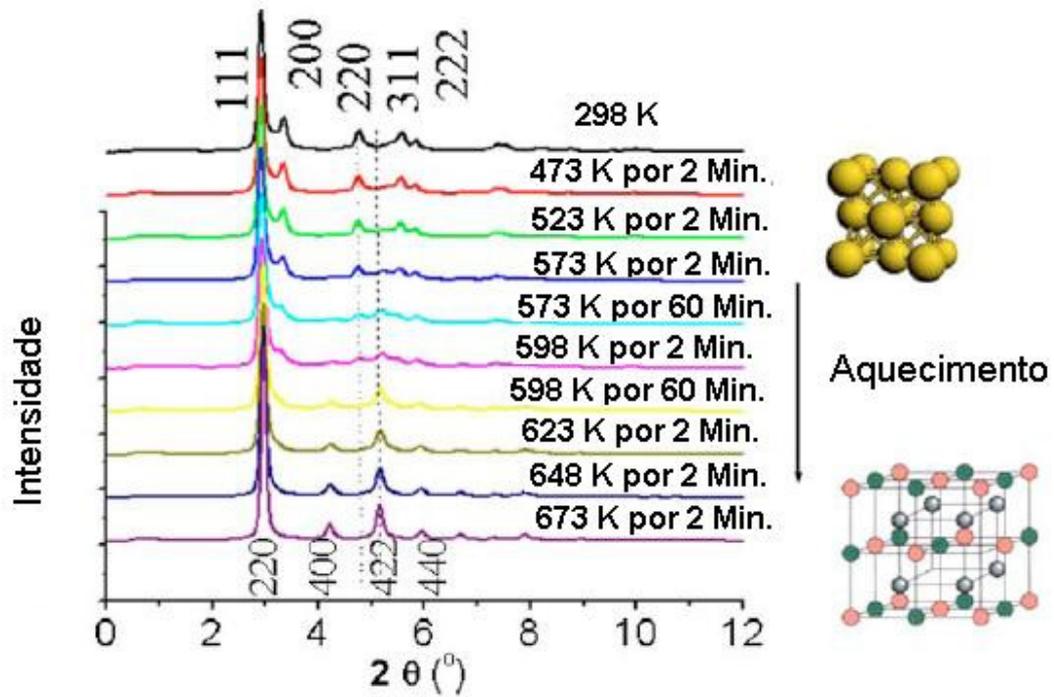


Figura 8: Retirada da ref. [39], evolução da transição de fase estrutural da liga  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  em função da temperatura e tempo do tratamento térmico empregado.

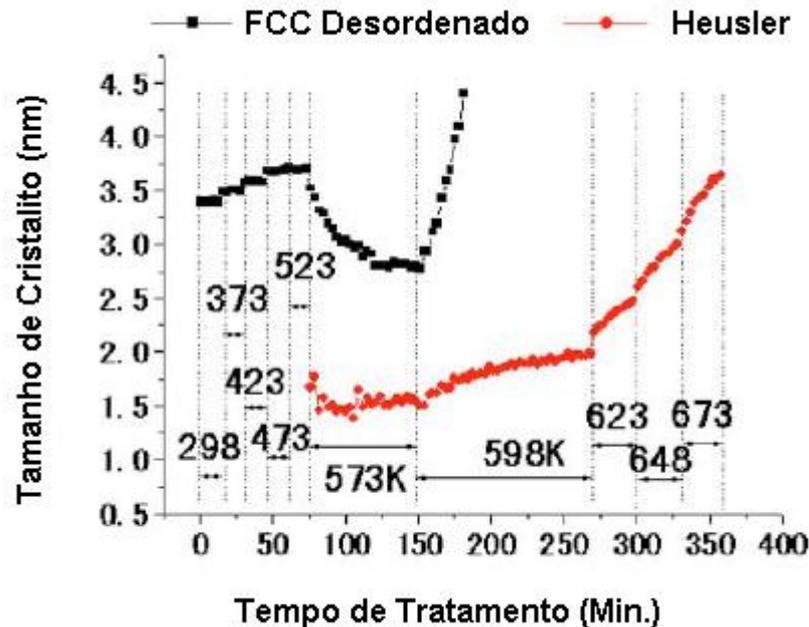


Figura 9: Retirada da ref. [39], evolução do tamanho de cristalito da liga  $Ni_2MnGa$  em função da temperatura e tempo do tratamento térmico empregado.

Neste contexto o fato de poder manipular as temperaturas de transição de fase estrutural e magnética, variando a composição e tamanho de partículas, fazendo com que essas ocorram simultaneamente e na faixa de temperatura ambiente tornam as ligas do sistema Ni-Mn-Ga extremamente atrativas na área de pesquisa de materiais magnetocalóricos. No entanto até onde sabemos as amostras produzidas para pesquisa até então foram obtidas pela técnica de fusão a arco. Com o intuito de buscar novas rotas para obtenção desses materiais e de observar a influencia desse novo processo de obtenção na estrutura da liga obtida, assim como na sua variação de entropia, empregamos o método de moagem em altas energias com diferentes tempos de moagem e tratamento térmico posterior, para a obtenção de ligas com estequiometria nominal  $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ . A vantagem de se empregar o método de moagem é que através desse podemos variar o tamanho de cristal nas amostras e, além disso, obter amostras pulverizadas, o que nos possibilita induzir quaisquer formas desejadas nas mesmas.

## **Capítulo 2 -- Métodos Experimentais (teoria)**

Nesse capítulo os métodos empregados para preparação, caracterização estrutural e magnética das amostras estão descritos de maneira simplificada, com o intuito de familiarizar o leitor com os procedimentos experimentais empregados nesta dissertação.

### **2.1 Moagem em Altas Energias:**

As amostras deste trabalho foram preparadas pelo processo de moagem em altas energias, em um moinho de bolas planetário Fritsch Pulverisette 6 (figura 10). Os moinhos de bolas planetários têm seu nome relacionado ao movimento de seus frascos, que é parecido com o movimento dos planetas. Estes são dispostos em um disco suporte e um mecanismo os induz a rodarem em torno do seu próprio eixo. A força centrífuga produzida pela rotação dos frascos em torno de seus próprios eixos, e aquela produzida pelo disco suporte, atuam no conteúdo dos frascos, que consiste no material para ser moído e nas bolas de moagem [40]. A moagem em altas energias é um processo complexo que envolve a otimização de um número elevado de variáveis para alcançar a fase e/ou microestrutura desejada. Alguns dos parâmetros importantes que têm efeito na constituição final da amostra são: tipo de moinho, recipiente de moagem, velocidade de moagem, tempo de moagem, proporção massa de bolas/massa de amostra, atmosfera de moagem e temperatura de moagem [40].



**Figura 10: Foto do moinho Fritsch Pulverisette 6**

## **2.2 Microscopia eletrônica de varredura**

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento. Essa é uma técnica que permite obter informações da morfologia, textura, topografia, superfície e tamanho dos grãos das amostras analisadas. O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações em nível de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons na amostra promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, “auger” e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência [41]. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SEI – “secondary electrons”) e retroespalhados (BEI – “backscattering electrons image”) emitidos pelo material analisado. A resolução obtida em imagens de SEI corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente, e que pode variar de acordo com as especificações do equipamento utilizado na análise. Outro condicionante de resolução

para a imagem de SEI são as condições de calibração do aparelho, tal como a intensidade da corrente e condições de vácuo. A imagem de BEI é gerada pela emissão de elétrons retroespalhados e demonstra diferenças composicionais na região ionizada da amostra. O volume da região ionizada depende do número atômico ( $Z$ ) médio da zona de interação da amostra com o feixe de elétrons. Por exemplo, a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $Z = 26$ ), desenvolve regiões de BEI maiores que o  $\text{Si}^{4+}$  ( $Z = 14$ ). As imagens BEI são representadas em tons de cinza, onde os tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com  $Z$  médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros. Contudo, a resolução da imagem de BEI é menor que a de SEI, pois as regiões de “backscattering” abrangem uma área maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada [41].



**Figura 11: Foto do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) SS550 usado no Complexo Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP).**

## 2.3 Difração de Raios X

Numa rede cristalina, os átomos (ou moléculas) estão regularmente espaçados a distâncias da ordem de  $10^{-10}$  m. Esses átomos (ou moléculas) podem servir de centros espalhadores para raios X, que são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda da mesma ordem de grandeza dessas distâncias inter-atômicas. Quando um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, os raios espalhados têm um padrão de intensidade que depende da interferência das ondas espalhadas em cada átomo do cristal, e de um fator característico dos átomos. Num cristal formado por vários tipos de átomos, cada tipo contribui de modo diferente para o espalhamento [43].

W. L. Bragg apresentou uma explicação simples para os feixes difratados por um cristal. Supondo que as ondas incidentes sejam refletidas especularmente (ângulo de incidência igual ao ângulo de reflexão) por planos de átomos paralelos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação como um espelho pouco prateado; os feixes difratados formam-se quando as reflexões provenientes de planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva, conforme indicado na figura 10.

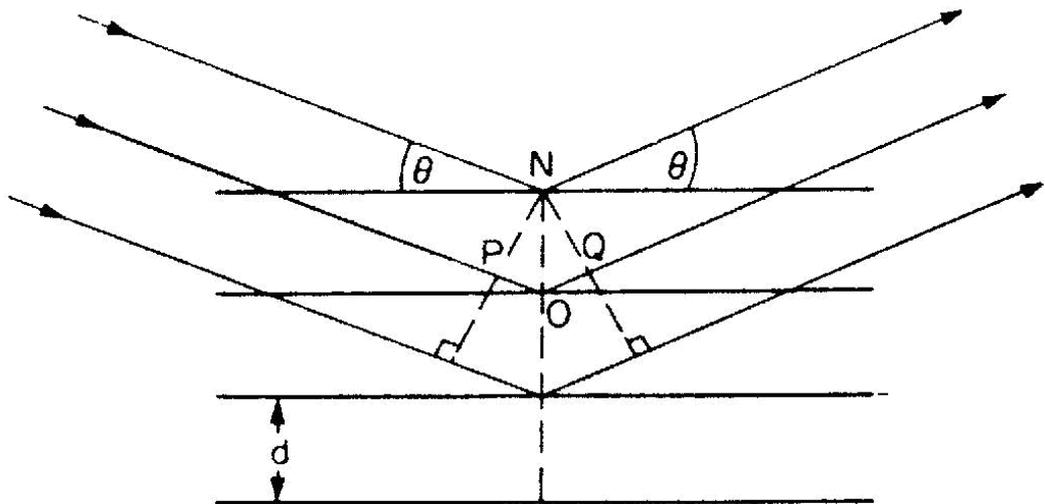


Figura 12: Planos refletindo raios X especularmente

A diferença de caminho óptico para raios refletidos por planos adjacentes é  $2d\sin\theta$ , sendo que  $\theta$  é medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva

da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho óptico for um número inteiro,  $n$ , de comprimentos de onda  $\lambda$ , de modo que:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

A equação (2.1) representa a lei de Bragg. Os ângulos para os quais ocorre difração são chamados de ângulos de Bragg. Embora a reflexão em cada plano seja especular, somente para certos valores de  $\theta$  somar-se-ão as reflexões provenientes de todos os planos paralelos, por estarem elas em fase, e fornecerão um feixe refletido.

Naturalmente, se cada plano fosse um espelho perfeito, só o primeiro plano do conjunto de planos paralelos deveria ser responsável pela reflexão, podendo refletir qualquer comprimento de onda. Porém, cada plano reflete somente cerca de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  da radiação incidente.

Para que ocorra a difração é necessária então uma casualidade entre  $d$ ,  $\theta$  e  $\lambda$ , sendo que os métodos experimentais de difratometria usados na análise de estruturas cristalinas são projetados para que esta condição seja satisfeita, tal como os experimentos que utilizam a geometria  $\theta$ - $2\theta$ , esquematicamente ilustrado na figura 11a. O feixe de raios X é gerado pela fonte S, incide na amostra C, a qual está sobre o suporte H. A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo O. O feixe difratado incide no detector G, o qual está sobre o suporte E. Os suportes E e H são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de  $2\theta$  graus do detector é acompanhado pela rotação de  $\theta$  graus da amostra. Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e reflexão serão iguais. Assim, a amostra é submetida ao processo de difração de certo ângulo inicial a um certo ângulo final gerando um padrão de difração típico (difratograma), como o esquematicamente ilustrado na figura 11b.

A intensidade do feixe difratado é proporcional a vários fatores. Os mais importantes são os átomos que constituem o plano que difrata os raios X e sua multiplicidade, assim como temperatura, absorção dos raios X pela amostra, entre outros.

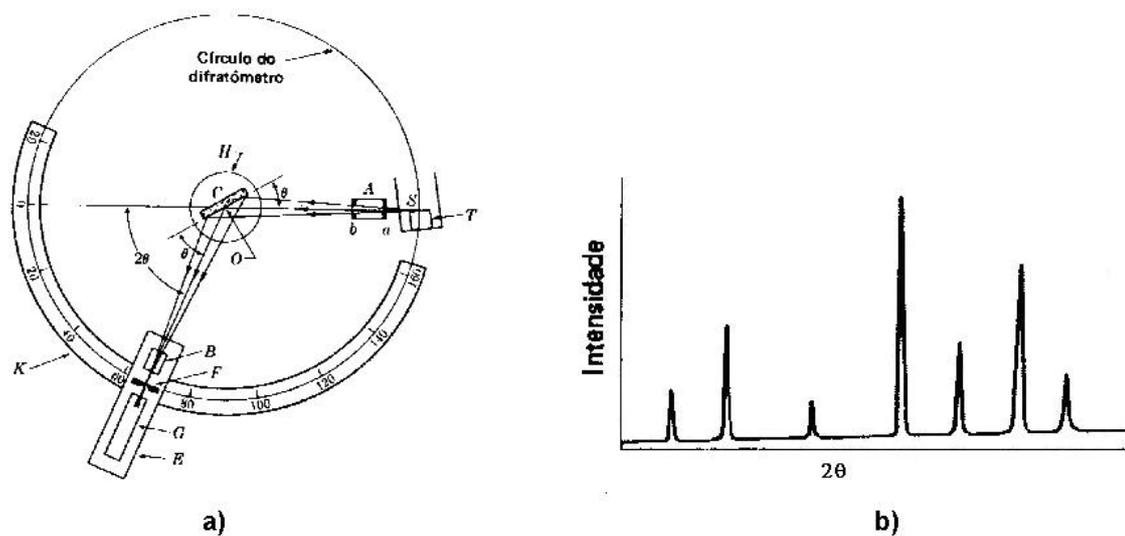


Figura 13: a) esquema de um difratômetro, b) ilustração de uma medida de difração.

A identificação das substâncias cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (International Center for Diffraction Data, antigo JCPDS-Joint Committee of Powder Diffraction Standards), sendo possível também calcular os parâmetros de cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar as fases presentes.

## 2.4 Magnetometria

Na Figura 12, está esquematizado o interior do PPMS (Physical Properties Measurement System). No espaço denominado espaço da amostra é colocada a sonda magnetométrica (Figura 13a). No interior da sonda, é introduzida a amostra a ser analisada, que é fixa em um canudo plástico, que por sua vez está seguro por uma vareta (Figura 13b). O campo magnético aplicado na amostra é produzido pela bobina supercondutora (Para manter a bobina no estado supercondutor e para atingir temperaturas próximas ao zero absoluto (0 K), utiliza-se hélio líquido no sistema) que está ao redor do espaço da amostra. Para quantificar a magnetização da amostra, o sistema a põe a movimentar-se verticalmente no interior da sonda magnetométrica. Essa movimentação induz pequenas correntes nas bobinas coletoras na extremidade da sonda (Figura 13a), com as quais o sistema determina um certo valor de magnetização. O controle de temperatura é garantido pela presença de termômetros dispostos em diferentes posições, sobretudo um deles bem próximo da amostra. No PPMS utilizado, pode-se, com segurança, variar a temperatura de 1,8 a 350 K e variar o campo magnético de 0 a 9 T.

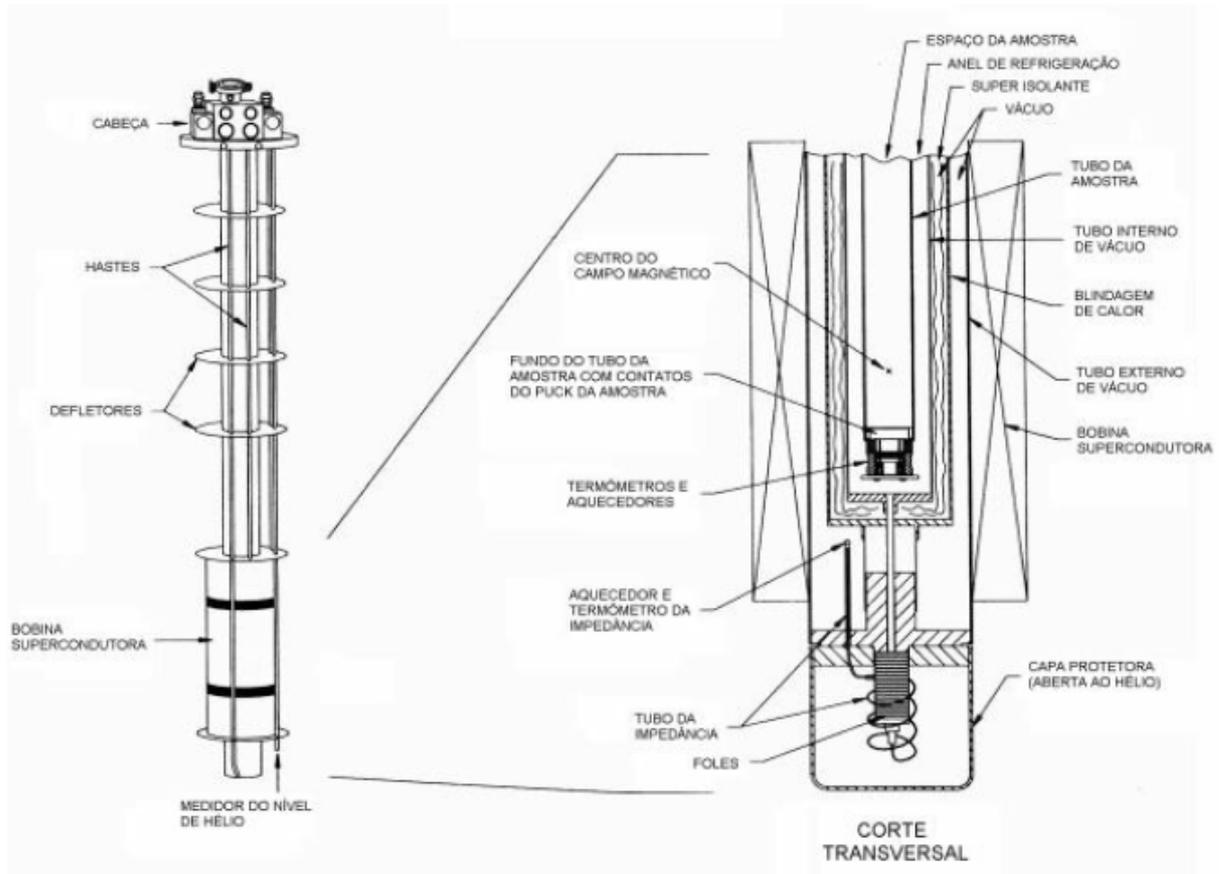


Figura 14: Esquema da parte interna do PPMS. A figura foi retirada do manual do equipamento e as legendas foram traduzidas.

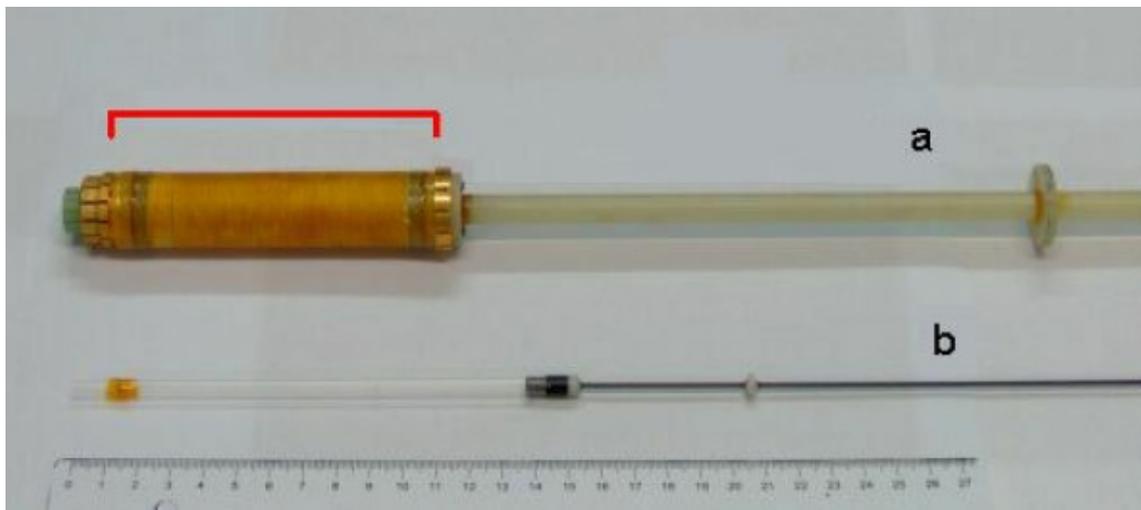


Figura 15: (a) Sonda magnetométrica, na qual a amostra é introduzida. O colchete vermelho indica a região onde estão localizadas as bobinas coletoras. (b) Haste que suporta o canudo com a amostra.

# Capítulo 3 -- Procedimento Experimental.

## 3.1 Preparação de Amostras

Os materiais usados, todos de pureza analítica, foram pesados em uma balança de precisão digital (precisão de 0,001 g) para se obter a estequiometria nominal  $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ , uma vez nessa estequiometria a liga apresenta maior variação de  $\Delta S$ , e  $T_C$  próximo a temperatura ambiente segundo a literatura [07]. Estes precursores foram moídos por intervalos de tempos diferenciados (3, 6, 9, e 12 h) com intervalos de 10 minutos para cada hora de moagem e a uma velocidade de 250 rotações por minuto (RPM), em atmosfera de Argônio. Foram usadas quinze esferas de aço de 2 gramas cada para cada grama de amostra, ou seja, a moagem foi realizada na proporção de 30 g de esfera para cada grama de amostra. As amostras foram tratadas termicamente a temperatura de 1123 K durante 4 horas, em fornos resistivos em fluxo de Argônio para evitar oxidação. Os tratamentos térmicos realizados objetivaram a diminuição e/ou eliminação de tensões provocadas pelo processo moagem e buscaram a formação da fase cúbica de estrutura Heusler [39]. Medidas de difração de raios X foram efetuadas utilizando-se um difratômetro Shimadzu XRD 6000, com radiação  $\text{CuK}_\alpha$ . As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas utilizando um microscópio Shimadzu Superscan SS-550.

As medidas de magnetometria foram realizadas utilizando-se um equipamento comercial fabricado pela empresa Quantum Design: o PPMS (Physical Properties Measurement System) no instituto de física Gleb Wataghin na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Medidas de magnetização em função da temperatura ( $M \times T$ ) foram feitas, a fim de se estudar o comportamento magnético das amostras. As medidas foram executadas aquecendo e resfriando a amostra seguindo o procedimento conhecido por zero “field cooling – field warming – field cooling” (ZFC-FW-FC), isto é, a amostra é resfriada da temperatura ambiente até a temperatura do início da medida em campo magnético nulo (“zero field cooling”); só então é aplicado o campo de interesse e inicia-se a

medição da magnetização em função da temperatura durante o processo de aquecimento da amostra (“field warming”). A seguir resfria-se a amostra sob a ação do campo aplicado, medindo-se intermitentemente sua magnetização (“field cooling”).

Foram determinadas também isotermas de magnetização em função do campo magnético aplicado ao redor da temperatura de transição magnética ( $T_C$ ) com o objetivo de calcularmos a variação isotérmica da entropia total  $\Delta S_T$ , que é um dos parâmetros empregados na quantificação do efeito magnetocalórico (EMC). O intervalo entre cada isoterma medida variou de 2 a 5 K; os intervalos de campo magnético utilizados foram de 0 a 2 T.

## 3.2 Técnicas e Métodos de Análise Empregados

### 3.2.1 Cálculo do Tamanho de Cristalito: Equação de Scherrer

A partir dos difratogramas obtidos a equação de Scherrer [45] foi empregada para se calcular o tamanho de cristalito das amostras, a equação é dada por:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.1)$$

sendo  $t$  o tamanho de cristalito (em angstrom),  $\lambda$  o comprimento de onda do raios X e  $\theta_B$  o ângulo de Bragg. O alargamento de linha,  $B$ , é medido a partir da largura do pico escolhido para se fazer o cálculo, a meia altura e é obtido pela fórmula de Warren [43]:

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2 \quad (3.2)$$

sendo  $B_M$  a largura do pico a meia altura medido em radianos, e  $B_S$  a largura correspondente do pico de um material padrão misturado com a amostra, o qual o tamanho de partícula é consideravelmente maior que 2000 Å e que possui um pico de difração próximo ao pico relevante da amostra. Nesse trabalho o padrão utilizado foi o *Si1106*.

### 3.2.2 Refinamento Estrutural Rietveld

Para se estabelecer os parâmetros estruturais das fases formadas nas amostras, os difratogramas obtidos foram submetidos a um refinamento estrutural, e o método empregado neste trabalho foi o de refinamento estrutural Rietveld [44], que baseia-se na construção de um padrão de difração calculado ou um padrão de difração simulado, de acordo com um modelo para a estrutura cristalina obtida pela introdução direta das grandezas pertinentes para descrevê-la, e seu refinamento ou ajuste, visando obter uma mínima diferença em comparação com o padrão de difração experimental, onde se

toma, sob determinados critérios, os parâmetros do padrão simulado e refinado como sendo suficientemente próximos aos dos parâmetros da estrutura real de nossa amostra [44].

Por meio das informações cristalográficas do grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas, com valores próximos aos valores reais da estrutura do material em estudo, um padrão de difração pode ser simulado com o uso de uma equação ou modelo, que fornece a intensidade de cada reflexão sugerida por Rietveld [45] na forma:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (3.3)$$

Sendo:

$s$  o fator de escala

$K$  representa os índices de Miller, h, k, l, para a reflexão de Bragg.

$L_K$  este fator contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade.

$F_K$  é o fator de estrutura da k-ésima reflexão de Bragg.

$\Phi$  função perfil da reflexão.

$2\theta_i$  o ângulo do i-ésimo ponto no padrão.

$2\theta_K$  o ângulo de Bragg calculado.

$P_K$  a função orientação preferencial.

$A$  o fator de absorção.

$y_{bi}$  a intensidade da linha de base no i-ésimo passo.

Esta equação, fornece a intensidade simulada para definir um padrão de difração simulado, que pode se ajustar de forma mais satisfatória a um padrão de difração experimental. Os parâmetros, específicos de cada fase no padrão simulado, que variam durante o refinamento são:

- i) Estruturais: posições atômicas, parâmetros de rede, ocupação de sítio, fator de escala e parâmetros de vibração térmica.

- ii) Não estruturais: parâmetros de largura a meia altura (U, V, W), assimetria, 2θ-zero, orientação preferencial e coeficientes de “background”.

De acordo com seu nome (Refinamento Rietveld), este não é um método de solução de estrutura, mas sim um método de refinamento de estrutura, assim, ao início do refinamento, é necessário:

- i) Medidas precisas de intensidades do feixe difratado, dadas em passo 2 θ;
- ii) Um modelo inicial para a estrutura cristalina próxima a estrutura real do material em estudo.

Ao se fazer o refinamento, ainda são necessários critérios numéricos que confirmem se os parâmetros simulados estão suficientemente próximos dos de nossa amostra. Esses critérios são conhecidos como “critérios de ajuste”, “R-fatores”, ou resíduos [44] e estão dispostos na tabela 1:

**Tabela 1: critérios numéricos de ajuste no método Rietveld:**

$$R_p = \frac{\sum |y_{i\_exp} - y_{i\_sim}|}{\sum y_{i\_exp}} \qquad R_{exp} = \left[ (N - P) / \sum w_i y_{i\_exp}^2 \right]^{1/2}$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_{i\_exp} - y_{i\_sim})^2}{\sum w_i y_{i\_exp}^2} \right\}^{1/2} \qquad \chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

Nas equações apresentadas na tabela acima temos:

$I_{K\_exp}$  é a intensidade experimental para a *k-ésima* reflexão de Bragg

$I_{K\_sim}$  é a intensidade simulada para a *k-ésima* reflexão de Bragg

$y_{i\_exp}$  é a intensidade experimental para o *i-ésimo* ponto no padrão de difração

$y_{i\_sim}$  é a intensidade simulada para o *i-ésimo* ponto no padrão de difração

$$w_i = 1 / y_{i\_exp}$$

O resíduo  $R_p$  mede a concordância entre o perfil de difração simulado e o perfil experimental e é obtido através das diferenças das intensidades do padrão simulado e

experimental.  $R_p$  é menos afetado pela estatística da radiação de “background”, sendo um indicador importante principalmente da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real. Já o resíduo  $R_{wp}$  considera o erro associado a cada valor da intensidade, utilizando o fator de ponderação  $w_i$ . O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos. Portanto as regiões mais próximas da borda inferior dos picos devem ter maior peso neste valor.

$R_{wp}$  é o indicador que melhor representa a aproximação do modelo, já que o numerador é justamente o resíduo  $S_y$  do método de mínimos quadrados. Os fatores que modificam  $R_{wp}$ , são a diferença na forma dos picos (como a largura) e a estatística da radiação de background.

Quando  $R_{wp}$  alcança o valor abaixo dos 20%, e pouco maior que o erro esperado  $R_{exp}$ , pode-se concluir que o padrão simulado teve uma aproximação ao padrão observado aceitável [44].

$\chi^2$  é o quadrado da divisão entre  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$ , quanto menor o valor de  $\chi^2$  melhor a qualidade do refinamento.

### 3.2.3 Cálculo da Porcentagem de Fase

A análise quantitativa, por difração de raios X, é baseada no fato de que a intensidade no padrão de difração de uma fase particular em uma mistura de fases depende da concentração daquela fase na mistura. A relação entre intensidade e concentração não é geralmente linear, porque a intensidade difratada depende fortemente do coeficiente de absorção, da mistura e este varia com a concentração.

Para encontrar a relação entre intensidade difratada e concentração, devemos voltar a equação básica para a intensidade difratada por um espécime em pó [46]. A forma dessa equação depende do tipo de aparelho usado, câmera ou difratômetro; considerando o caso do difratômetro (aparelho utilizado nas medidas desse trabalho). A expressão exata para a intensidade difratada por um espécime em pó monofásico em um difratômetro é dada por [46]:

$$I = \left( \frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left[ \left( \frac{\mu_0}{4 \pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \left( \frac{1}{v^2} \right) \left[ |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left( \frac{e^{-2m}}{2\mu} \right) \quad (3.4)$$

Sendo:

$I$  a intensidade integrada por unidade de comprimento da linha de difração;

$I_0$  a intensidade do feixe incidente;

$A$  a área de secção reta do feixe incidente;

$\lambda$  comprimento de onda do feixe incidente;

$r$  raio do círculo do difratômetro;

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ m.Kg.C}^{-2}$

$e$  é a carga do elétron;

$m$  a massa do elétron;

$v$  volume da cela unitária;

$F$  fator de estrutura;

$p$  fator multiplicidade;

$\theta$  ângulo de Bragg;

$e^{-2m}$  o fator temperatura;

$\mu$  o coeficiente de absorção linear, o qual entra como fator de absorção  $1/2 \mu$ .

A equação (3.4) pode ser consideravelmente simplificada para casos especiais. Na forma que está, ela pode ser aplicada apenas em uma substância pura. Mas suponha que queiramos analisar uma mistura de duas fases,  $\alpha$  e  $\beta$ . Então podemos nos concentrar em uma linha particular da fase  $\alpha$  e reescrever a equação (3.4) em termos dessa fase sozinha.  $I$  agora se torna  $I_\alpha$ , a intensidade da linha selecionada da fase  $\alpha$ , e o lado direito da equação deve ser multiplicado por  $c_\alpha$ , a fração volumétrica de  $\alpha$  na mistura, para permitir o fato de a fração de volume difratado de  $\alpha$  na mistura ser menor do que ele deveria ser se o espécime fosse puro  $\alpha$ . Finalmente, nós devemos substituir  $\mu_m$  por  $\mu$ , sendo  $\mu_m$  o coeficiente de absorção linear da mistura. Nessa nova equação, todos os fatores são constantes e independentes da concentração de  $\alpha$ , exceto  $c_\alpha$  e  $\mu_m$ . E podemos escrever:

$$I_{\alpha} = \frac{K_1 c_{\alpha}}{\mu_m} \quad (3.5)$$

sendo  $K_1$  uma constante. O valor de  $K_1$  é desconhecido, pois  $I_0$  é geralmente desconhecido. Entretanto,  $K_1$  irá se cancelar se medirmos a proporção de  $I_{\alpha}$  a intensidade de alguma linha de referência padrão. A concentração de  $\alpha$  pode então ser encontrada por essa proporção.

Os três principais métodos de análise diferem em o que é usado como material padrão:

- i) método do padrão externo (uma linha de  $\alpha$  puro);
- ii) método de comparação direta (uma linha de outra fase na mistura)
- iii) método do padrão interno (uma linha de um material diferente misturado no espécime);

O método utilizado neste trabalho foi o método de comparação direta e será descrito a seguir:

Este método é de grande interesse metalúrgico, pois pode ser aplicado diretamente a agregados policristalinos. Desde seu desenvolvimento, ele tem sido amplamente usado para medir a quantidade de austenita retida no aço endurecido, e será descrito aqui em termos deste problema específico, embora o método seja bastante geral.

Assumindo que aço endurecido possua apenas duas fases, martensítica e austenítica, o problema consiste em determinar a composição da mistura quando as duas fases têm a mesma composição, mas estruturas cristalinas diferentes. O método do padrão externo não pode ser usado, pois usualmente é impossível obter uma amostra de referência de austenita pura, ou de concentração de austenita conhecida, de mesma composição química da austenita desconhecida. Ao invés disso iremos prosseguir da seguinte forma: na equação (3.4) colocamos:

$$K_2 = \left( \frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \right) \left[ \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] e$$

$$R = \left( \frac{1}{v^2} \right) \left[ |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] (e^{-2M}) \quad (3.6)$$

A intensidade difratada é então dada por:

$$I = \frac{K_2 R}{2\mu} \quad (3.7)$$

sendo  $K_2$  uma constante, independente do tipo e quantidade da substância difratada, e  $R$  dependente de  $\theta$ ,  $hkl$ , e do tipo de substância. Designando austenita pelo subscrito  $a$ , e martensita pelo subscrito  $m$ , podemos escrever a eq. (3.7) para uma linha de difração particular de cada fase:

$$I_a = \frac{K_2 R_a c_a}{2\mu_m} \quad (3.8a)$$

$$I_m = \frac{K_2 R_m c_m}{2\mu_m} \quad (3.8b)$$

Dividindo (3.8a) por (3.8b) temos:

$$\frac{I_a}{I_m} = \frac{R_a c_a}{R_m c_m} \quad (3.9)$$

O valor de  $c_a/c_m$  pode portanto ser obtido a partir de uma medida de  $I_a/I_m$  e um cálculo de  $R_a$  e  $R_m$ . Note que para calcular os valores dos  $R$  é necessário um conhecimento da estrutura cristalina e dos parâmetros de rede de ambas as fases. Encontrado  $c_a/c_m$ , usamos a relação de adição:

$$c_a + c_m = 1 \quad (3.10)$$

Ao escolher linhas de difração para medidas, devemos ter certeza de evitar linhas adjacentes próximas ou sobrepostas para as diferentes fases.

### 3.2.4 Cálculo de $\Delta S_T$

Mostramos anteriormente as equações (1.12a) e (1.12b) [18, 19], reapresentadas abaixo, são aquelas que podemos utilizar para calcular a variação isotérmica da entropia total,  $\Delta S_T$ , a partir dos dados de magnetização em função do campo magnético:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \frac{1}{2\delta T} \left( \delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{K=2}^{N-1} \delta M_K \delta H_K + \delta M_N \delta H_N \right) \quad (1.12a)$$

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \sum_i \frac{M_i(T'_i, H_i) - M_i(T_i, H_i)}{T'_i - T_i} \Delta H_i \quad (1.12b)$$

Os termos da primeira equação estão representados na Figura 14. Comparando os termos das duas equações, temos que:  $T'_i - T_i = \delta T$  quando os intervalos entre as isotermas forem sempre iguais;  $M_i(T'_i, H_i) - M_i(T_i, H_i) \equiv \delta M_i$ , que significa a diferença entre a magnetização em uma isoterma para um determinado campo  $H_i$  e a magnetização na isoterma seguinte para o mesmo campo  $H_i$ ; e  $\Delta H_i \equiv \delta H_i$ , ou seja, os dois termos representam o intervalo de campo magnético medido.

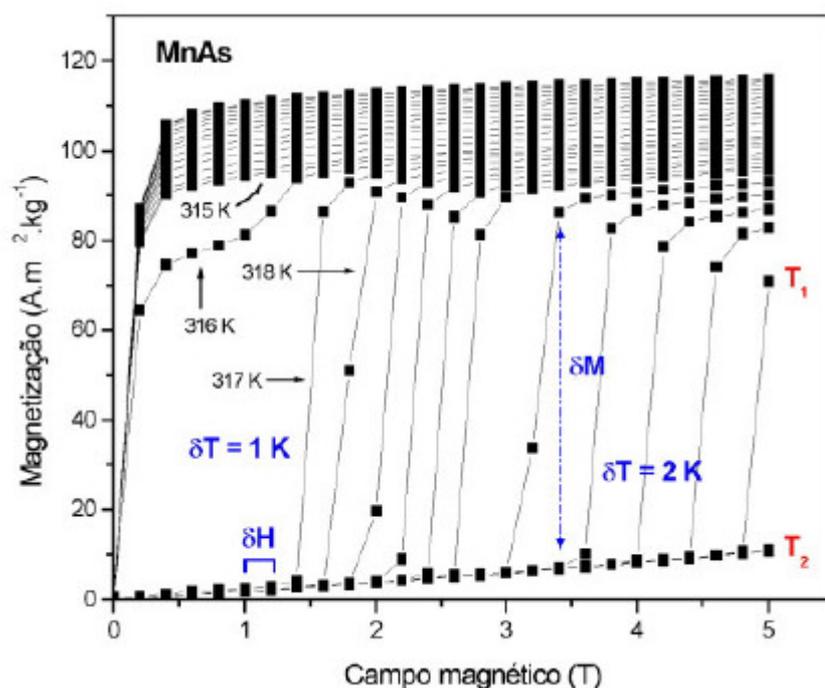


Figura 16: figura retirada ref. [19]: Isotermas de magnetização em função da temperatura para o composto MnAs.  $\delta T$  é a diferença de temperatura entre duas isotermas consecutivas;  $\delta H$  é o intervalo de campo magnético medido e  $\delta M$  é a diferença entre a magnetização em uma isoterma para um determinado campo  $H_i$  e a magnetização na isoterma seguinte para o mesmo  $H_i$

Essas duas equações são derivadas da mesma equação (1.10), usando a aproximação dos trapézios [equação (1.12a)] ou a dos retângulos [equação (1.12b)]. Na prática, essas duas equações produzem os mesmos resultados se as curvas de  $M \times H$  forem “bem comportadas”, como é o caso dos compostos com transição de 2ª ordem. Mesmo para transições de 1ª ordem, as quais produzem transições induzidas pelo campo como as mostradas na Figura 14, os valores de  $\Delta S_T$  são muito semelhantes. Se  $\delta M_i$  for grande para o último  $H_i$ , como é o caso entre as isotermas  $T_1$  e  $T_2$ , haverá uma pequena diferença entre os valores  $\Delta S_T$  obtidos pelas duas equações, como poder ser observado na Figura 15.

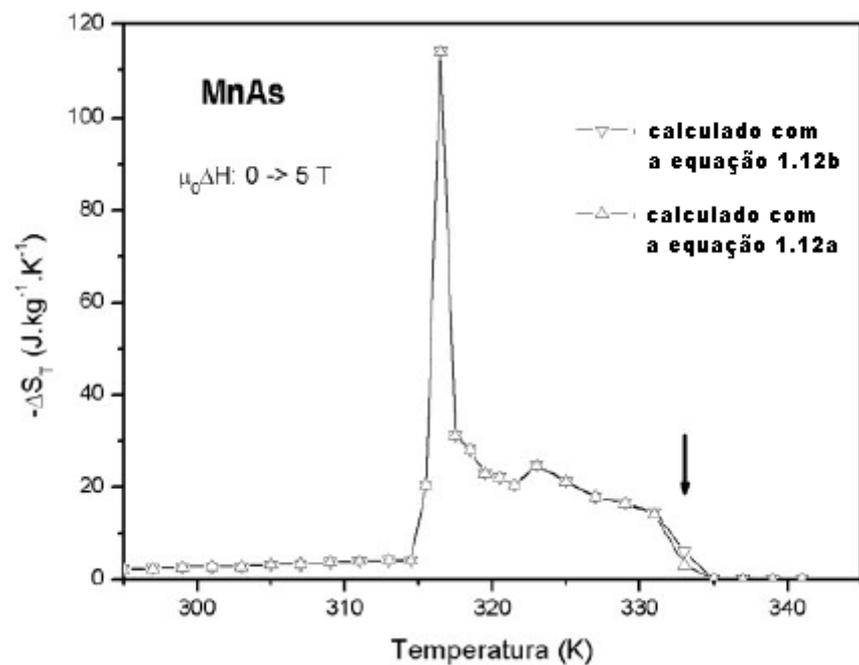


Figura 17: retirada ref. [19]: Variação isotérmica da entropia calculada a partir das isotermas da Figura 14, usando as equações (1.12a) e (1.12b).

## Capítulo 4 -- Resultados e Discussões

Antes de apresentar os resultados obtidos, cabe aqui um breve comentário sobre alguns problemas encontrados durante realização deste trabalho. Como se trata de um trabalho pioneiro de obtenção de ligas Ni-Mn-Ga através de moagem em altas energias, não era sabido como ou se o tempo de moagem iria influenciar na estrutura das amostras, nem mesmo se seria formada a liga desejada (Heusler). Portanto, inicialmente foi estipulado que se fizesse amostras com 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 e 24 h de moagem. As primeiras amostras com 1, 3 e 6 h foram feitas utilizando-se Ga com 99,99% de pureza, Mn com 99,99% de pureza, ambos em forma volumétrica. O Ni utilizado inicialmente também estava em forma volumétrica, porém devido a alta dureza desse material não foi possível a moagem do mesmo e se fez necessário a utilização do Ni em pó. Na tentativa inicial foi observado que apenas 1 h de moagem não era suficiente, pois além do Ni havia pedaços dos outros elementos intactos. Como a quantidade de Ni em pó era baixa, foram feitas e processadas amostras com 3 e 6 h de moagem e encaminhadas para DRX e posteriormente foram realizadas medidas magnéticas. Como os resultados encontrados para essas duas amostras foram satisfatórios, novas amostras foram processadas, porém agora com 9 e 12 h de moagem. Porém, para o processamento dessas amostras o Ni que possuíamos havia acabado. Análises de DRX foram realizadas nessas amostras e um padrão foi constatado (como será apresentado a seguir), mas houve uma espera de mais de 6 meses para que conseguíssemos fazer as medidas magnéticas, e por não possuímos uma câmara de vácuo ou outro meio de armazenar as amostras em atmosfera inerte, a forma de armazenamento utilizada não era confiável e foi observado que as amostras haviam escurecido, indicando que essas haviam oxidado. Novas amostras foram feitas com 9 e 12 h de moagem para que as medidas magnéticas fossem realizadas, porém, O Ni utilizado nessas novas amostras não foi o mesmo que o utilizado nas primeiras. Elas foram feitas com um novo Ni, do laboratório Aldrich com 99,99% de pureza, e esse novo Ni iremos diferenciar do Ni inicial chamando aqui de Ni-b. Feitas essas observações seguem os resultados obtidos.

## 4.1 Resultados Estruturais

### 4.1.1 Resultados de Difractometria de Raios X

Utilizando os difratogramas obtidos, realizamos o refinamento estrutural Rietveld para analisar as estruturas e fases formadas nas amostras. Estes difratogramas indicam que as amostras apenas moídas (feitas com o Ni inicial) apresentam fase predominante martensítica  $7M$ , com grupo espacial  $Pnmm$ , e uma fase secundária austenítica com grupo espacial  $FM-3M$ . Verificamos que com o aumento do tempo de moagem a quantidade de fase martensítica aumenta, diminuindo a quantidade de fase austenítica (figuras 16 e 17). Nas amostras com 3 h e 6 h de moagem verificamos também a presença de Mn puro (figuras 16a e 16b). Nas amostras submetidas a tratamento térmico pós-moagem, pode-se constatar o contrário do verificado para as amostras apenas moídas, ou seja, essas apresentaram uma fase principal austenítica, com grupo espacial  $FM-3M$ , e uma fase secundária martensítica  $7M$ , com grupo espacial  $Pnmm$ , sendo que o aumento do tempo de moagem diminui a quantidade de fase secundária e aumenta quantidade da fase principal (figuras 18 e 19). Com base nesses resultados podemos inferir que a temperatura de transição estrutural, direta e inversa, está próxima a temperatura ambiente, ou seja, as amostras apenas moídas estão sofrendo uma transição de fase austenítica  $\rightarrow$  martensítica, enquanto que as amostras tratadas sofreram essa transição durante o aquecimento e começaram a sofrer uma transição inversa austenítica  $\rightarrow$  martensítica durante o resfriamento. A coexistência dessas fases foi citada na literatura [35] para a amostra  $Ni_2Mn_{1.05}Ga_{0.95}$  com  $180\text{ K} < T_M < 215\text{ K}$ . No entanto, um estudo mais detalhado, utilizando-se DRX em função da temperatura, poderia nos dar uma informação mais precisa da faixa de temperaturas das possíveis transições estruturais apresentadas por essas amostras.

Já os difratogramas obtidos para as amostras feitas com o Ni-b, submetidas a tratamento térmico pós-moagem, exibem como fase principal a martensítica  $7M$ , de mesmo grupo espacial  $Pnmm$ . Porém os difratogramas dessas amostras apresentam também uma segunda fase de  $Ga_4Fe_3$  (JCPDS 29-0621), com grupo espacial  $C2/m$

(figura 20). O ferro presente nessa fase é provavelmente proveniente de contaminação, originada ou das esferas ou do vaso de moagem.

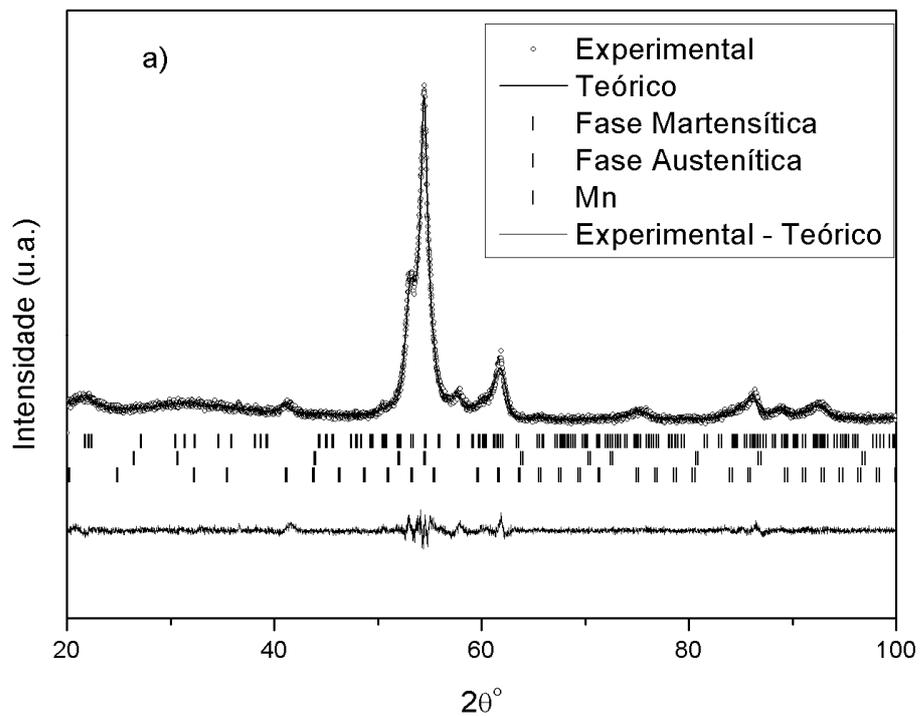
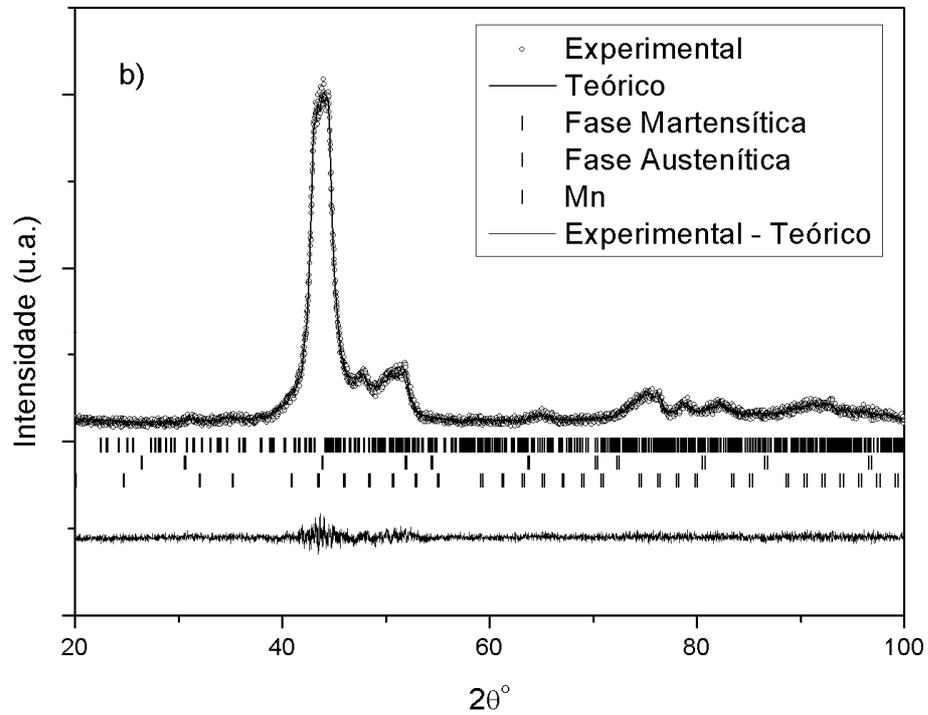


Figura 18: Análises dos difratogramas para amostras com: a) 3 h, e b) 6 h de moagem

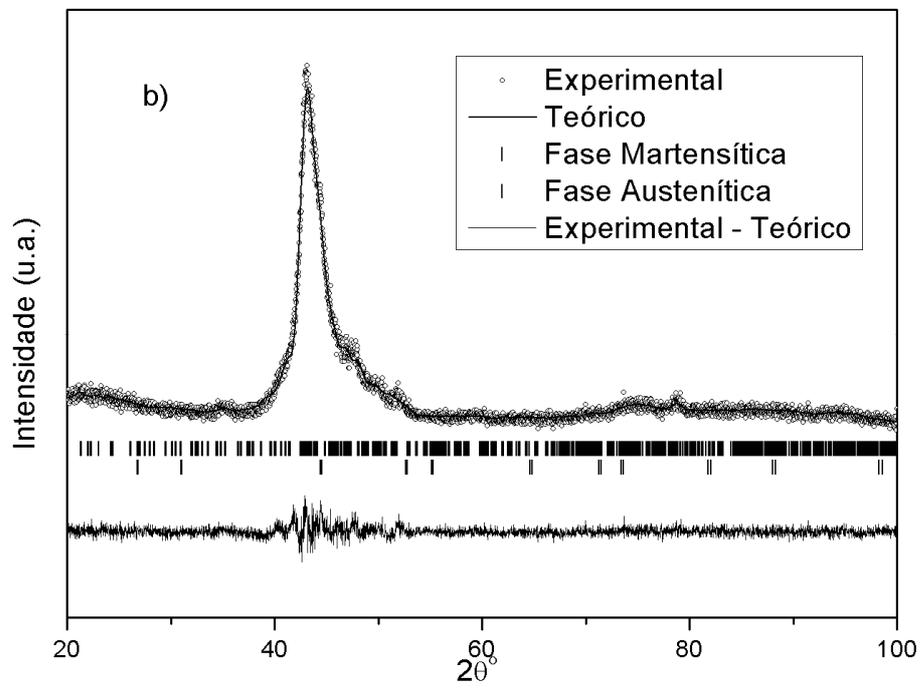
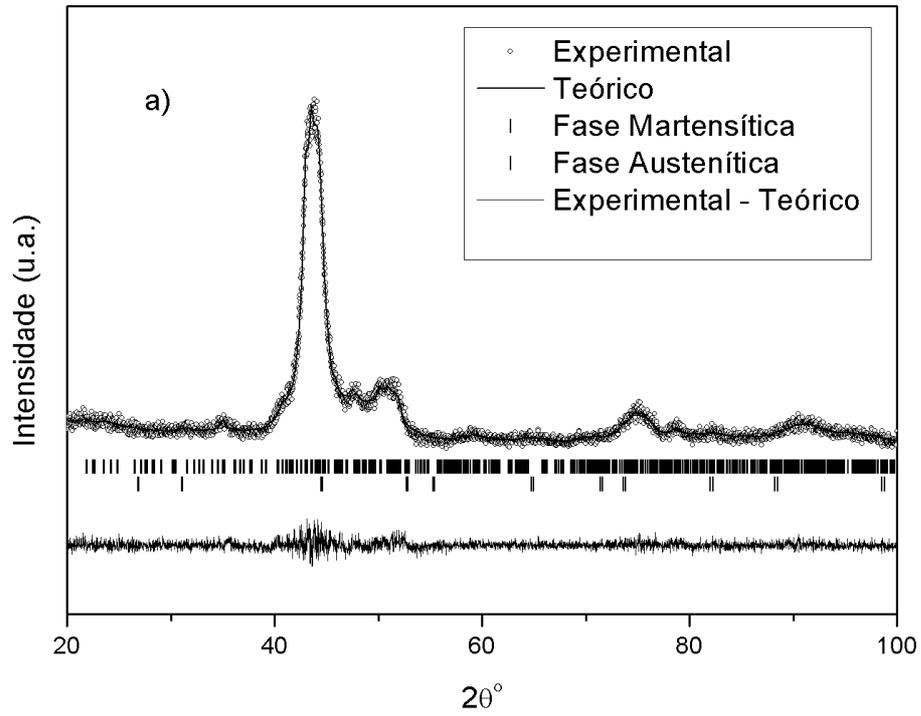
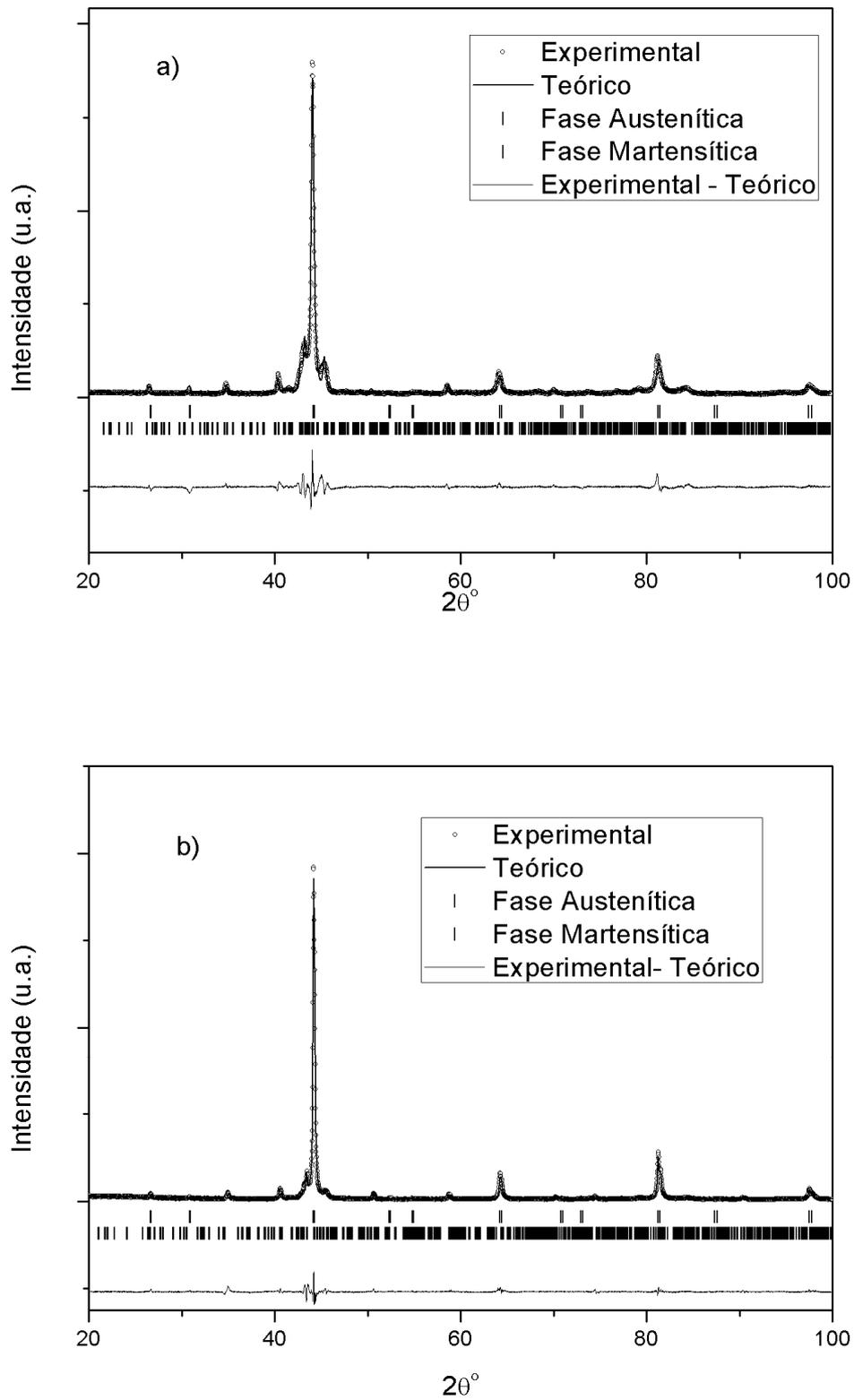
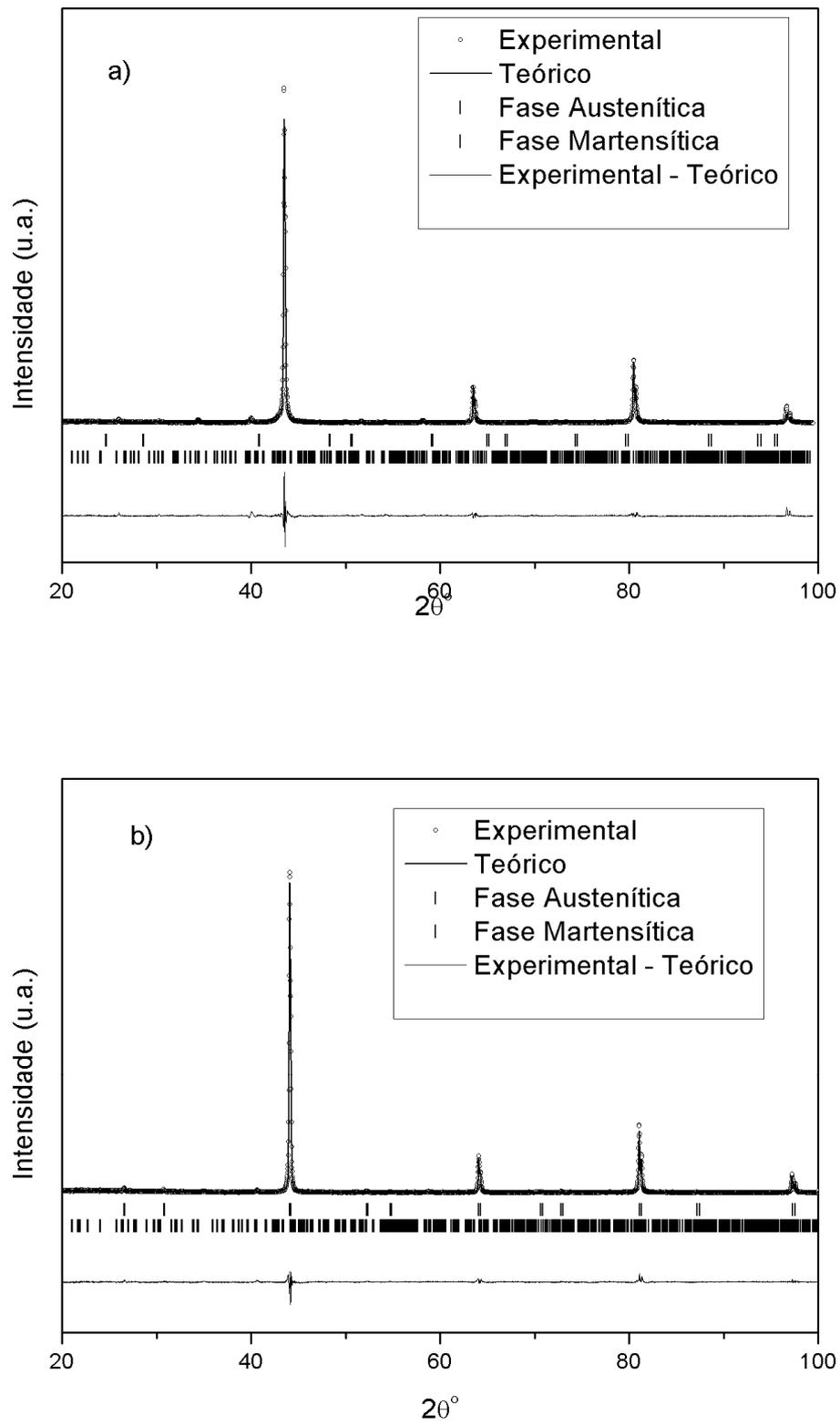


Figura 19: Análises dos difratogramas para amostras com: a) 9 h, e b) 12 h de moagem



**Figura 20: Análises dos difratogramas para amostras com: a) 3 h, e b) 6 h de moagem tratadas termicamente a 1123 K durante 4 h.**



**Figura 21:** Análises dos difratogramas para amostras com: a) 9 h, e b) 12 h de moagem tratadas termicamente a 1123 K durante 4 h.

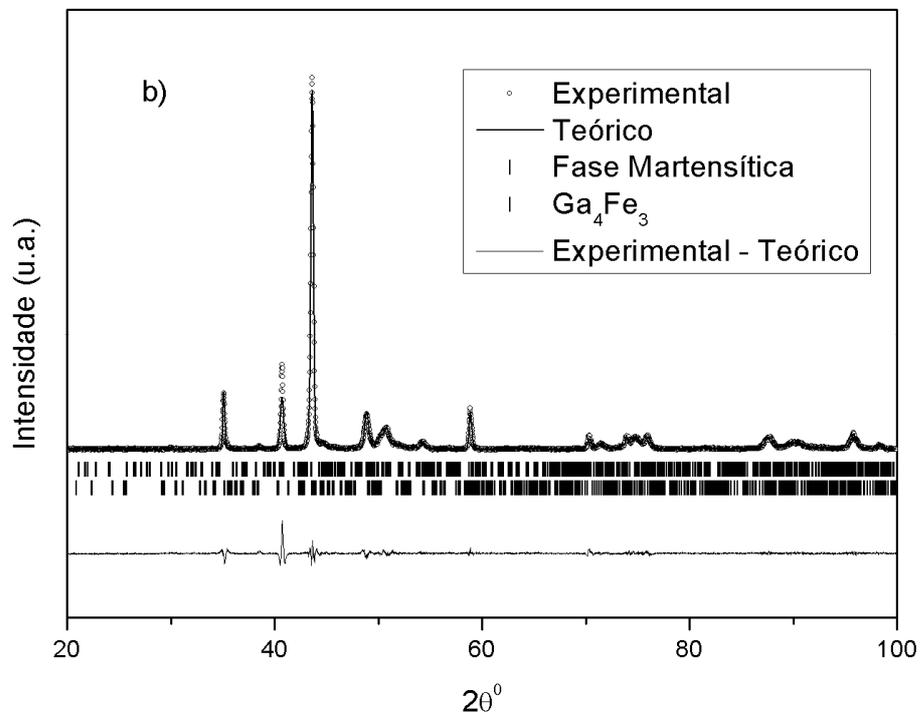
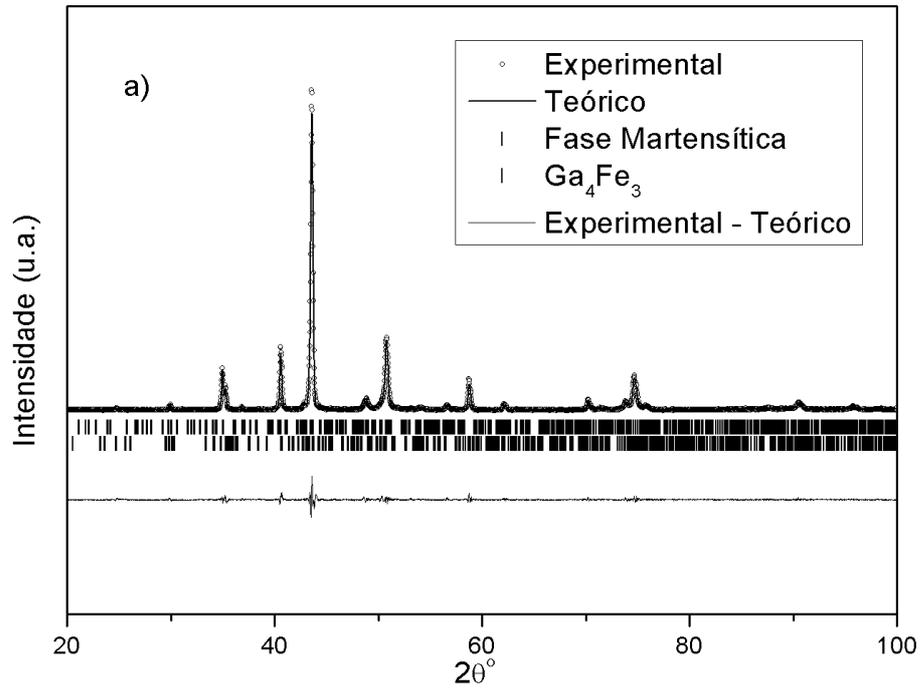


Figura 22: Análises dos difratogramas para amostras com: a) 9 h, e b) 12 h de moagem tratadas termicamente a 1123 K durante 4 h (Ni-b).

O grupo espacial *FM-3M* da base austenítica de nossas amostras é o mesmo reportado na literatura para a fase austenítica, em diferentes composições químicas da liga  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  [06, 32, 35, 39]. O grupo espacial *Pnm*, para a fase martensítica *7M* também é descrito na literatura [32, 35]. Fizemos uma tentativa de refinamento com outros dois grupos espaciais descritos na literatura para a fase martensítica, *I4/mmm* [06], e *Fmmm* [47], no entanto, o ajuste dos mesmos não foi satisfatório.

Na fase Martensítica utilizada, não conseguimos refinar os posicionamentos atômicos, e, portanto, para essa fase apenas o perfil foi utilizado. Tentamos utilizar os posicionamentos atômicos encontrados na literatura [32, 35], no entanto os mesmos não convergiram, e mesmo com novos cálculos para esses posicionamentos não obtivemos sucesso.

Novas amostras utilizando-se o Ni-b foram preparadas a fim de se verificar se havia ocorrido contaminação, oxidação ou erros no processo de moagem. Porém, os mesmos resultados foram obtidos, deixando a dúvida do porque da nova fase  $Ga_4Fe_3$  nas amostras onde foi utilizado o Ni-b, e se essa contaminação de Fe é devido ao vaso de moagem e/ou as esferas. Além disso, a mudança de precursor parece ter influenciado de forma negativa no processo de obtenção de amostras, já que não foi constatada a presença da fase austenítica nos mesmos. Um resumo dos resultados obtidos por DRX é apresentado na Tabela 2.

Observando e analisando estes resultados podemos afirmar que a moagem em altas energias pode ser uma rota alternativa para a obtenção de materiais magnetocalóricos do sistema Ni-Mn-Ga. Além disso, podemos aferir que o tempo de moagem influencia na estrutura formada, assim como o tratamento térmico, que induz uma transição estrutural da fase martensítica para a fase austenítica.

Na tabela 3 estão indicados os critérios numéricos (R-fatores) obtidos nos refinamentos de cada amostra.

**Tabela 2: resumo das amostras feitas e fases identificadas nas mesmas.**

Tempo de moagem	Tratamento térmico	Fases identificadas
3 h	Sim, 4 h a 850 °C	Martensítica 7M <i>Pnnm</i> , austenítica <i>FM-3M</i> ,
3 h	Não	Martensítica 7M <i>Pnnm</i> , austenítica <i>FM-3M</i> , Mn <i>P4132</i>
6 h	Sim, 4 h a 850 °C	Martensítica 7M <i>Pnnm</i> , austenítica <i>FM-3M</i>
6 h	Não	Martensítica 7M <i>Pnnm</i> , austenítica <i>FM-3M</i> , Mn <i>P4132</i>
9 h	Sim, 4 h a 850 °C	Martensítica 7M <i>Pnnm</i> , austenítica <i>FM-3M</i>
9 h	Não	Martensítica 7M <i>Pnnm</i> , austenítica <i>FM-3M</i>
12 h	Sim, 4 h a 850 °C	Martensítica 7M <i>Pnnm</i> , austenítica <i>FM-3M</i>
12 h	Não	Martensítica 7M <i>Pnnm</i> , austenítica <i>FM-3M</i>
9 h (Ni-b)	Sim, 4 h a 850 °C	Martensítica 7M <i>Pnnm</i> , Ga <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> <i>C2/m</i>
12 h (Ni-b)	Sim, 4 h a 850 °C	Martensítica 7M <i>Pnnm</i> , Ga <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> <i>C2/m</i>

**Tabela 3: R-fatores obtidos nos refinamentos**

Amostra	Rp	Rwp	Rexp	$\chi^2$
3 h	21,3	17,4	14,4	1,46
6 h	19,8	16,9	15,27	1,23
9 h	30,3	23,1	20,86	1,23
12 h	30,7	22,8	20,33	1,26
3 h Tratada	19,7	18,6	10,7	3,01
6 h Tratada	23,3	22,1	11,43	3,74
9 h Tratada	33,4	31,5	14,04	5,03
12 h Tratada	31,1	27,7	14,58	3,60
9 h Tratada Ni-b	23,3	24,2	14,39	2,83
12 h Tratada Ni-b	26,3	28,4	15,07	3,55

Observando os R-Fatores obtidos, podemos observar que, a maioria das amostras apresentam Rwp abaixo ou próximo de 20, e  $\chi^2$  abaixo de 4, fato que indica boa qualidade dos refinamentos [44]. Entretanto, como não foram usados os posicionamentos atômicos para as fases martensítica e  $\text{Ga}_4\text{Fe}_3$ , os valores para os R-fatores assim como o de  $\chi^2$  não são valores plenamente confiáveis. Portanto o que podemos dizer com certeza baseados nos resultados desses refinamentos é que obtivemos as fases presentes em cada amostra de uma maneira mais apropriada do que se tivéssemos apenas feito a indexação dos picos através das fichas do JCPDS. O parâmetros que foram refinados estão apresentados nas tabelas 4-13:

**Tabela 4: Parâmetros refinados para amostra moída durante 3 h sem tratamento térmico. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados.**

3 h sem tratamento	Fase Martensítica	Fase Austenítica	Mn
Parâmetro de rede a	5,538	5,830	6,203
Parâmetro de rede b	5,864	5,830	6,203
Parâmetro de rede c	5,703	5,830	6,203
Shape1	0,04696	0,25367	0,14985
W	1,355276	0,228709	1,296378
zero	0,47356		
Scale	X	0,45972E-06	X

**Tabela 5: Parâmetros refinados para amostra moída durante 6 h sem tratamento térmico. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados.**

6 h sem tratamento	Fase Martensítica	Fase Austenítica	Mn
Parâmetro de rede a	3,987	5,837	6,238
Parâmetro de rede b	28,430	5,837	6,238
Parâmetro de rede c	5,263	5,837	6,238
Shape1	0,49385	0,49385	0,49385
W	0,297336	0,297336	0,297336
zero	0,38642		
Scale	X	0,27597E-06	X

**Tabela 6: Parâmetros refinados para amostra moída durante 9 h sem tratamento térmico. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados.**

9 h sem tratamento	Fase Martensítica	Fase Austenítica
Parâmetro de rede a	4,030	5,721
Parâmetro de rede b	29,188	5,721
Parâmetro de rede c	5,199	5,721
W	0,865434	0,865434
zero	-0,25394	
Scale	X	0,52849E-06

**Tabela 7: Parâmetros refinados para amostra moída durante 9 h sem tratamento térmico. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados.**

12 h sem tratamento	Fase Martensítica	Fase Austenítica
Parâmetro de rede a	4,204	5,763
Parâmetro de rede b	29,341	5,763
Parâmetro de rede c	5,431	5,763
W	0,68359	0,68359
Shape l	0,35297	0,35297
Zero	-0,19563	
Scale	X	0,68302E-06

**Tabela 8: Parâmetros refinados para amostra moída durante 3 h tratada termicamente. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados.**

3 h tratada	Fase Martensítica	Fase Austenítica
Parâmetro de rede a	4,164	5,797
Parâmetro de rede b	29,472	5,797
Parâmetro de rede c	5,384	5,797
W	0,058921	0,233750
Shape l	0,90000	0,90000
Zero	0,20831	
V	0,015015	X
U	0,005507	X
Scale	X	0,71038E-06

**Tabela 9: Parâmetros refinados para amostra moída durante 6 h tratada termicamente. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados.**

6 h tratada	Fase Martensítica	Fase Austenítica
Parâmetro de rede a	4,261	5,797
Parâmetro de rede b	29,543	5,797
Parâmetro de rede c	5,534	5,797
W	0,042769	0,129592
U	0,005507	X
Zero	0,00576	
V	-0,025130	-0,285632
Scale	X	0,29025E-06
Shape1	0,90000	0,90000

**Tabela 10: Parâmetros refinados para amostra moída durante 9 h tratada termicamente. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados.**

9 h tratada	Fase Martensítica	Fase Austenítica
Parâmetro de rede a	4,239	5,808
Parâmetro de rede b	29,632	5,808
Parâmetro de rede c	5,402	5,808
W	0,099552	0,099552
Zero	0,00177	
V	-0,269850	-0,269850
Scale	X	0,24016E-06
Shape1	0,56185	0,56185

**Tabela 11: Parâmetros refinados para amostra moída durante 12 h tratada termicamente. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados.**

12 h tratada	Fase Martensítica	Fase Austenítica
Parâmetro de rede a	4,268	5,806
Parâmetro de rede b	29,600	5,806
Parâmetro de rede c	5,592	5,806
W	0,011816	0,011816
Zero	0,01074	
V	0,023064	-0,000191
Scale	X	0,12811E-06
Shape1	0,16754	0,32070
U	0,808381	0,017994

**Tabela 12: Parâmetros refinados para amostra moída durante 9 h tratada termicamente Ni-b. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados.**

9 h tratada Ni-b	Fase Martensítica	Ga <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub>
Parâmetro de rede a	4,243	9,981
Parâmetro de rede b	29,766	7,663
Parâmetro de rede c	5,454	7,855
W	0,042311	0,040982
Zero	-0,00604	
V	0,001463	0,015015
Shape1	0,04999	0,04999
U	0,005507	0,005507

**Tabela 13: Parâmetros refinados para amostra moída durante 12 h tratada termicamente Ni-b. São apresentados apenas os parâmetros de fato refinados.**

12 h tratada Ni-b	Fase Martensítica	Ga <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub>
Parâmetro de rede a	4,253	10,015
Parâmetro de rede b	29,663	7,950
Parâmetro de rede c	5,524	7,726
W	0,247679	0,072850
Zero	0,06126	
V	-0,259110	-0,044095
Shape l	0,01370	0,01370
U	X	0,005507

Os posicionamentos atômicos da fase Austenítica são apresentados na tabela 14:

**Tabela 14: Posicionamento atômico da fase austenítica**

	X	Y	Z	Ocupação de Sítio (Occ)
Mn	0,00	0,00	0,00	1,00
Ga	0,50	0,50	0,50	0,50
Ni	0,25	0,25	0,25	1,00

## 4.1.2 Porcentagens de Fases nas Amostras Estudadas

Utilizando o método de comparação direta descrito na seção 3.2.3, foi possível calcular a porcentagem das fases existentes nas amostras. O plano ilustrativo utilizado foi o 220 (*hkl*) uma vez que este plano está presente nas duas fases. Apenas nas amostras com 3 h e 6 h de moagem tratadas termicamente (figura 21) foi possível a aplicação do método, pois nas amostras com 9 h e 12 h de moagem tratadas a quantidade de fase martensítica é muito baixa, e o pico de difração referente ao plano 220 dessa fase não aparece (figura 22). Já nas amostras apenas moídas, os picos estão sobrepostos, e também não foi possível a aplicação desse método. A tabela 4 mostra as porcentagens encontradas para cada fase:

**Tabela 15: Porcentagem calculada, das fases austenítica e martensítica para amostras com 3hs e 6hs de moagem e tratadas termicamente.**

	Fase austenítica %	Fase martensítica %
3 h tratada	90	10
6 h tratada	96	4

A partir desses resultados e do fato de que plano 220 da fase martensítica não aparecer nas amostras com 9 h e 12 h de moagem, pode-se presumir que a porcentagem de fase nessas amostras é superior a 96%.

Pode-se observar a partir dos dados apresentados na tabela acima que o tempo de moagem influencia de maneira direta a estrutura cristalina das amostras. Entretanto, e embora a co-ocorrência dessas duas fases tenha sido reportada na literatura para amostras fundidas [32, 39], até onde sabemos não há na literatura um estudo relacionando a influência do tempo de moagem nas porcentagens das fases obtidas, não sendo possível, portanto fazer uma comparação direta com outros dados da literatura.

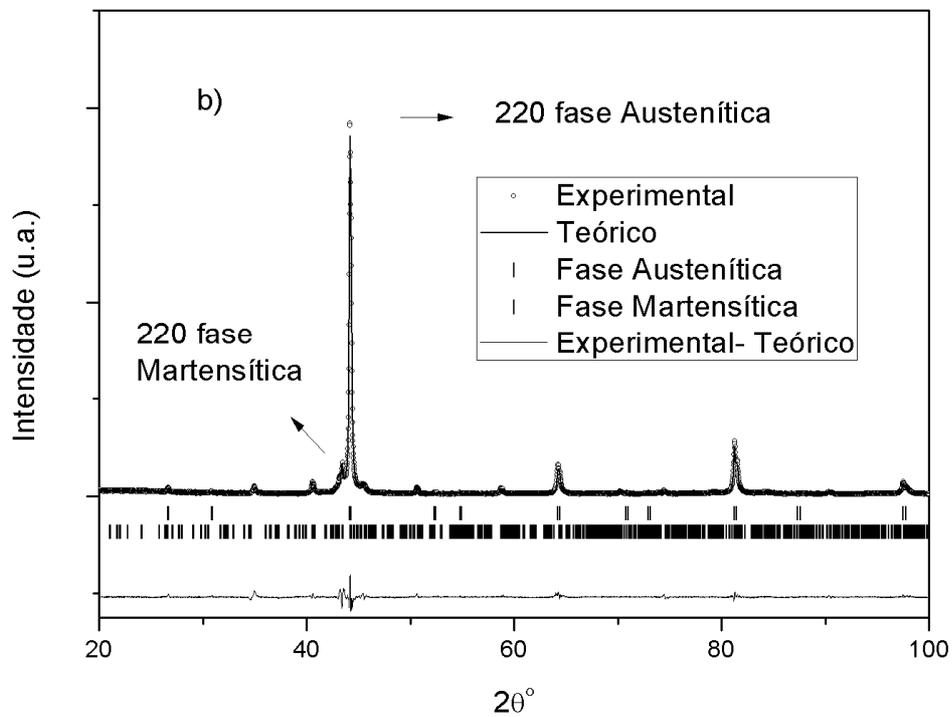
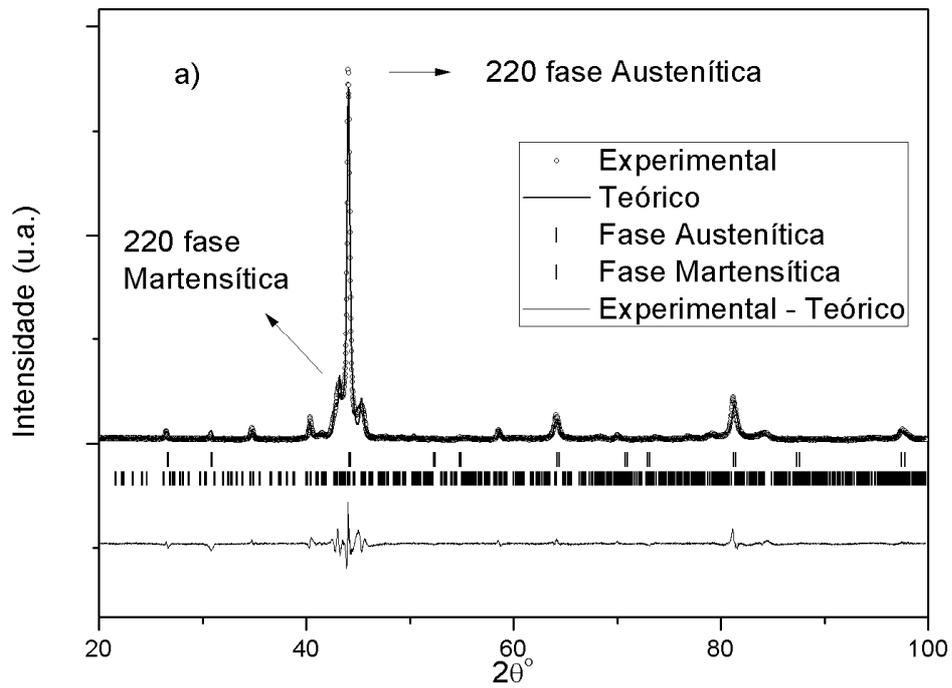


Figura 23: Planos 220 das fases martensítica e austenítica para amostras com a) 3 h e 6 h de moagem

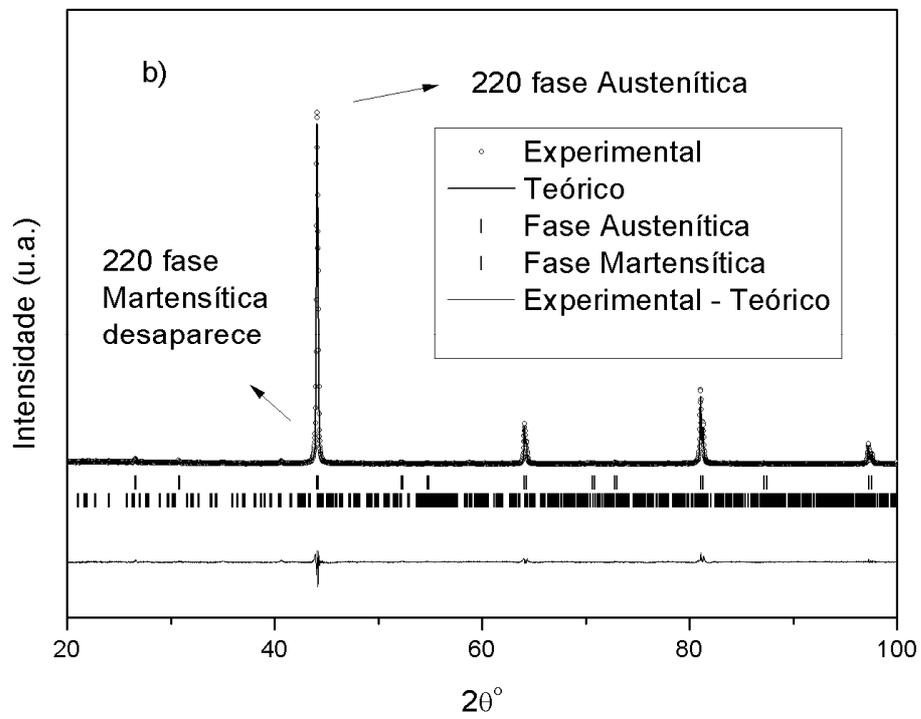
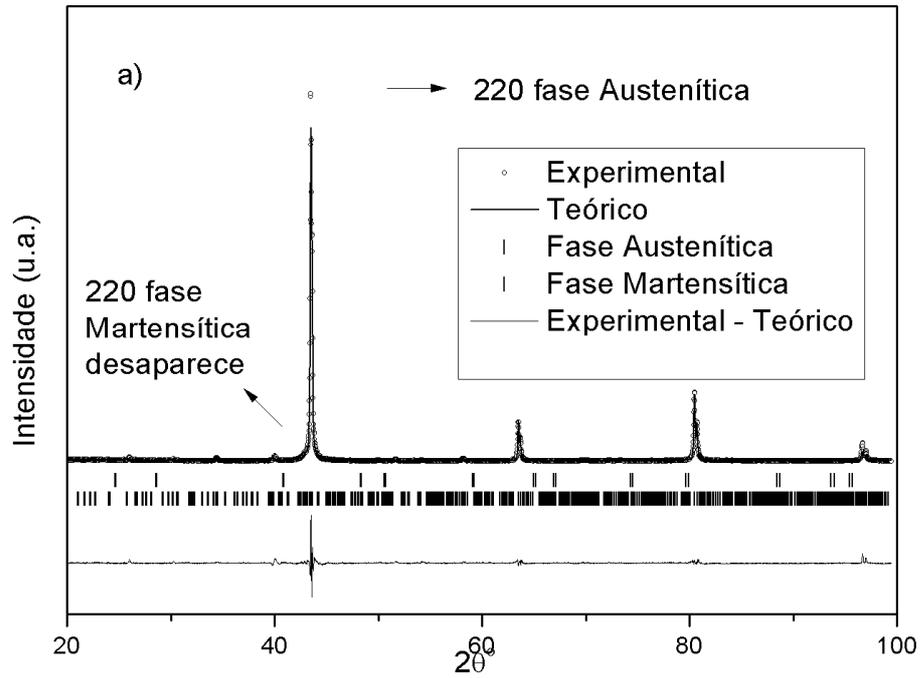


Figura 24: planos 220 para fase austenítica, o pico da fase martensítica desaparece indicando a diminuição ou desaparecimento da fase

### 4.1.3 Cálculo do Tamanho de Cristalito

Utilizando a equação (3.1) calculamos os tamanhos de cristalito das amostras analisando seus respectivos difratogramas. O material padrão utilizado foi o *Si 1106* (difratograma figura 25). Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

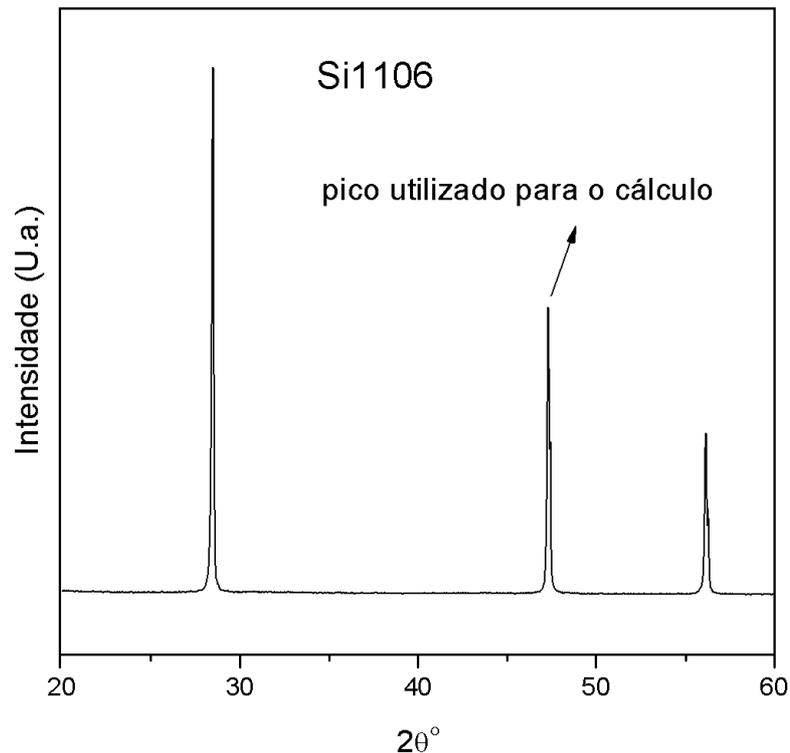


Figura 25: difratograma do padrão utilizado para o cálculo do tamanho de cristalito *Si1106*.

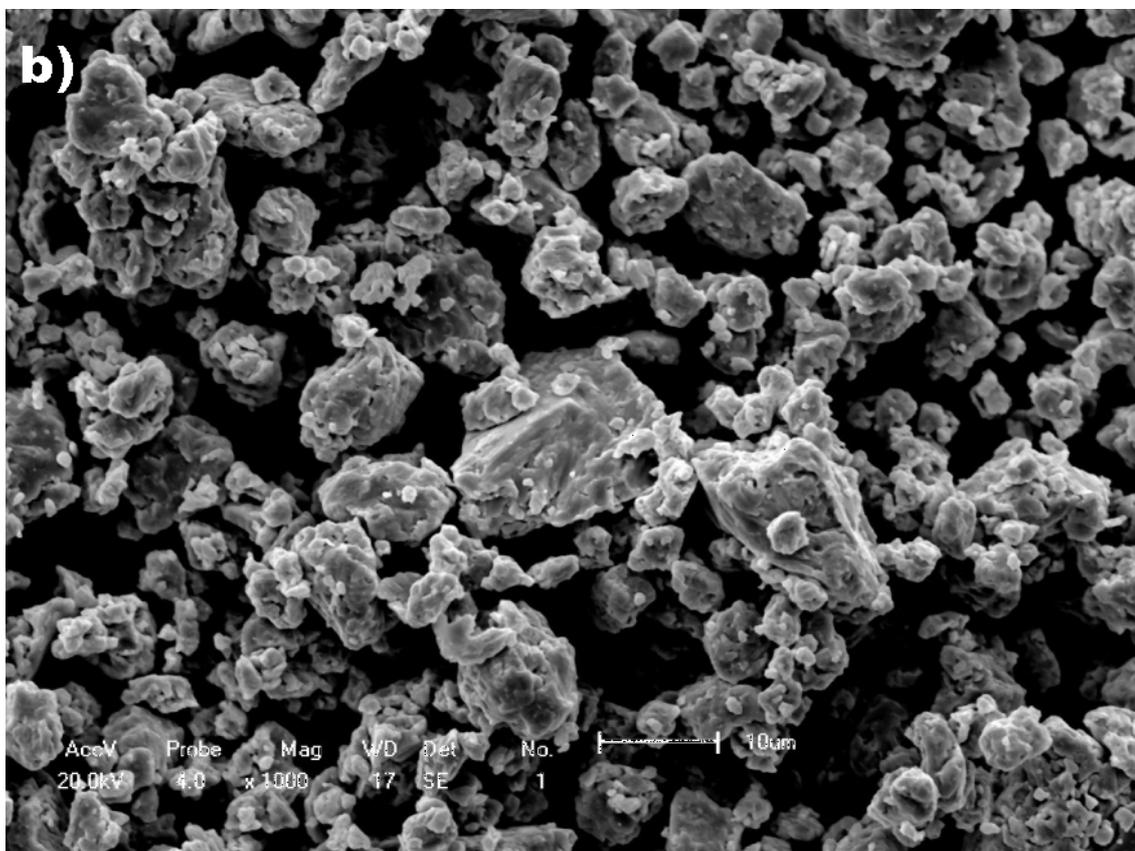
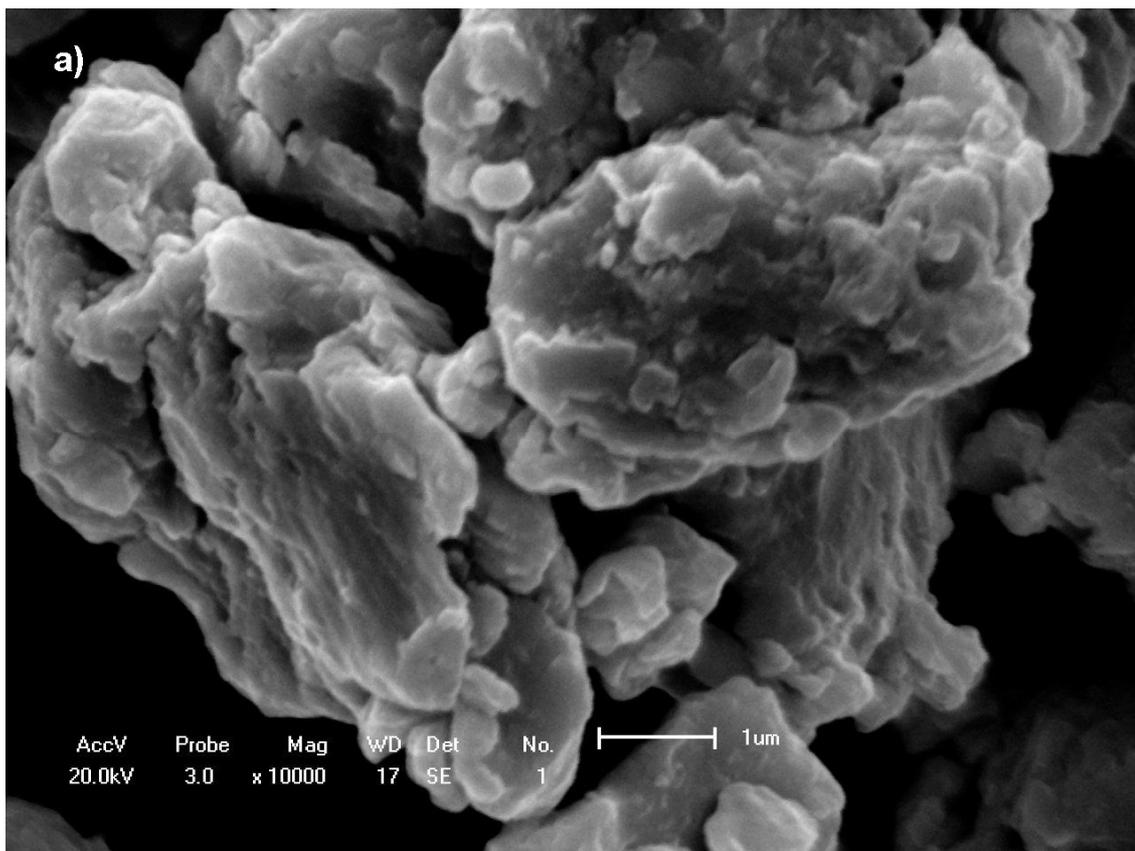
Podemos observar que o tamanho de cristalito, para as amostras sem tratamento térmico, diminui com o aumento do tempo de moagem estabilizando-se em torno de 70 Å. Por outro lado, o tamanho de cristalito das amostras tratadas termicamente após a moagem cresce com o aumento do tempo de moagem, o que indica uma coalescência ou agregação dos nanogrãos, que de alguma forma privilegia o crescimento dos cristalitos. Esse resultado está de acordo com a literatura uma vez que Y. D. Wang e col. [39] também observam um aumento no tamanho do cristalito em tratamentos térmicos efetuados em temperaturas acima de 573 K na fase Heusler.

**Tabela 16: Tamanho de cristalito calculados com a equação de Scherrer.**

Amostra	Tamanho de cristalito (Å)
3 h	140
6 h	75
9 h	79
12 h	71
3 h tratada	637
6 h tratada	1.224
9 h tratada	2.532
12 h tratada	2.533
9 h tratada Ni-b	1.494
12 h tratada Ni-b	879

#### **4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises microestruturais mostram que, para as amostras sem tratamento térmico, há uma ampla distribuição de tamanhos de partícula de morfologias diferenciadas (Figura 23). Já as amostras submetidas a tratamento térmico pós-moagem apresentam um conjunto amplo de aglomerados, que em alguns casos, são formados por nano partículas (Figura 24), indicando que o tratamento térmico induz a coalescência das partículas, confirmando os resultados obtidos na seção anterior, que indicam um aumento no tamanho de cristalito nas amostras tratadas termicamente após moagem.



**Figura 26:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para amostras de estequiometria nominal  $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$  com a) 3 h e b) 6 h de moagem.

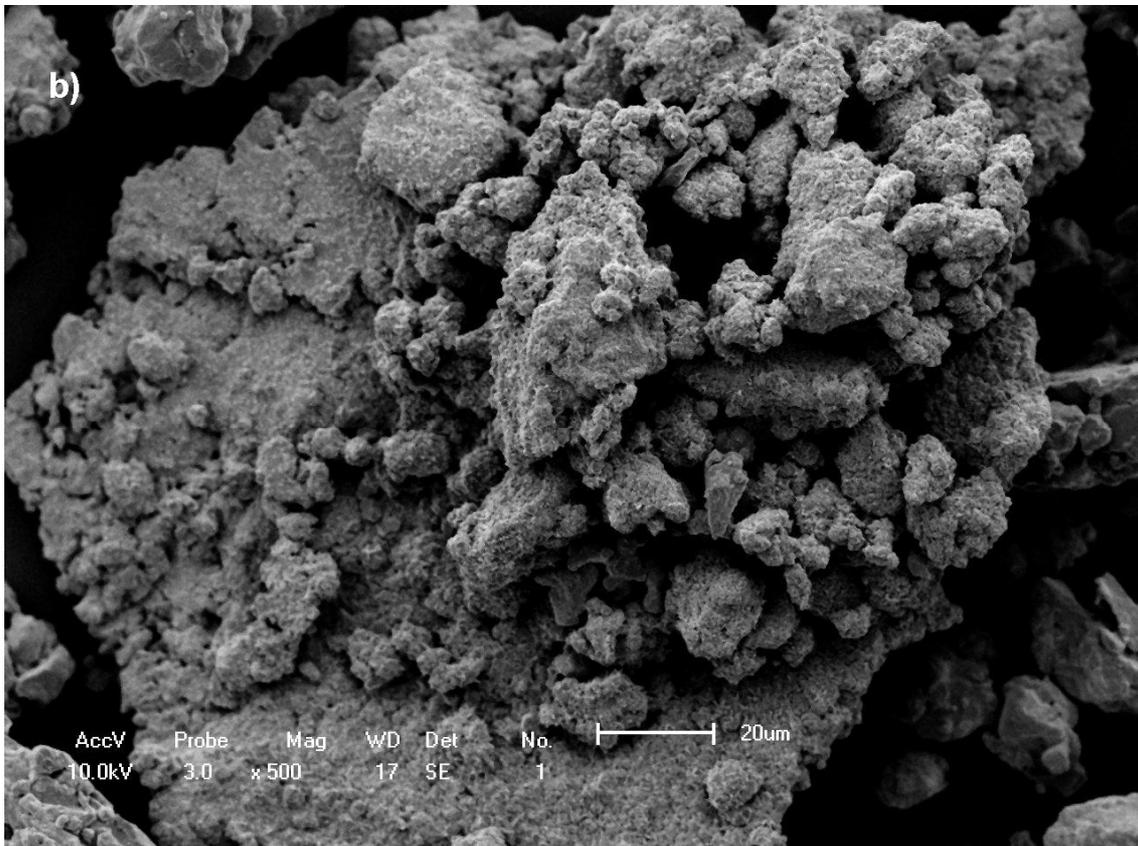
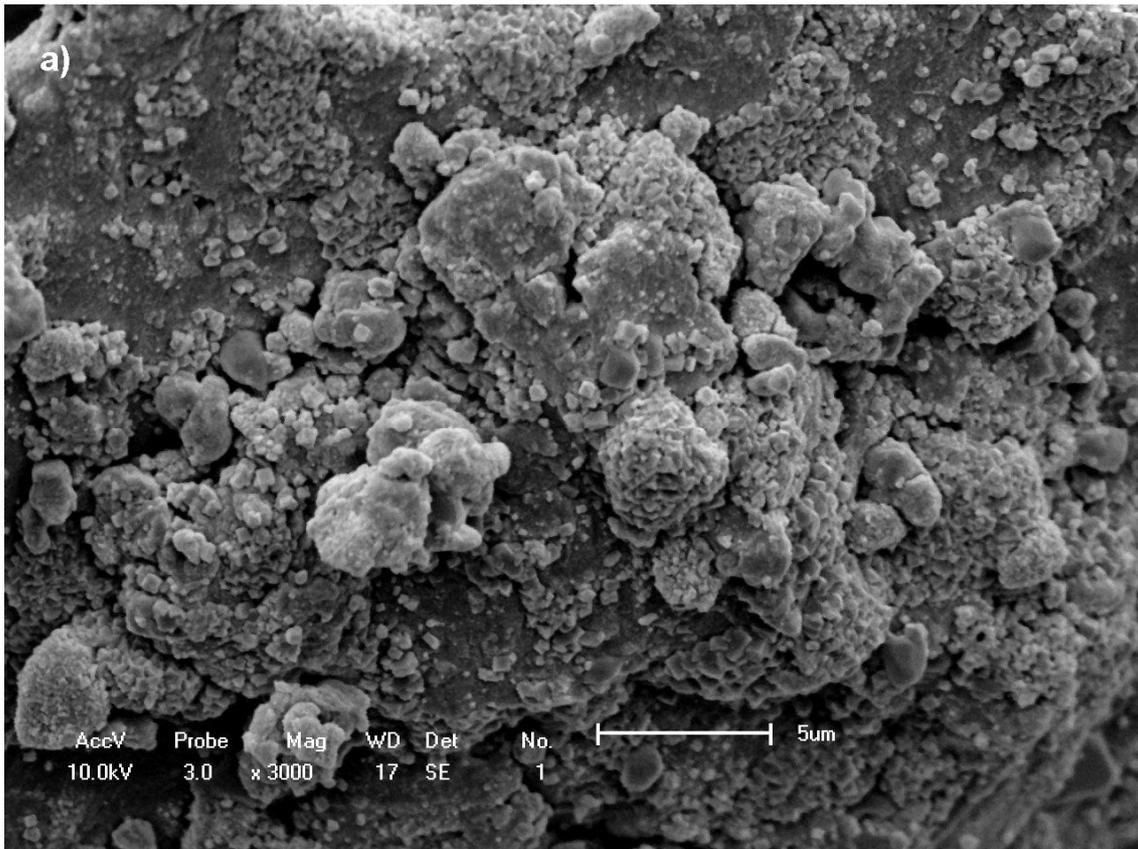


Figura 27: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para amostras de estequiometria nominal  $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$  com a) 3 h e b) 6 h de moagem tratadas termicamente durante 4 h a 1123 K.

## 4.2 Resultados de Análises Magnéticas

### 4.2.1 Magnetização em Função da Temperatura

Medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas para determinarmos as temperaturas de transição ferro-paramagnética ( $T_C$ ). Porém, as medidas foram realizadas apenas nas amostras com 3 h e 6 h (feitas com Ni) e nas com 9 h e 12 h (feitas com Ni-b), todas tratadas termicamente. As medidas foram realizadas com um campo magnético aplicado constante de 0,2 T.

Derivando as curvas de Magnetização em função da Temperatura pudemos obter as temperaturas de transição de fase magnética ( $T_C$ ) para as amostras com 3 h e 6 h de moagem tratadas termicamente.

A amostra com 3 h de moagem exibiu  $T_C \sim 295$  K (figura 25), enquanto a amostra com 6 h de moagem apresentou  $T_C \sim 309$  K (figura 26). Embora ambas amostras terem apresentado histerese térmica,  $T_C$  permaneceu a mesma tanto no aquecimento quanto no resfriamento da amostra. Ao compararmos estes resultados com outros da literatura [06-08], para amostras com mesma estequiometria ( $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ ) porém obtidas pelo método de fusão a arco, encontramos:  $T_C \sim 331$  K para amostras tratadas termicamente a 1100 K durante 9 dias, sendo que a grupo espacial da fase martensítica encontrado para essa amostra foi o  $I4/mmm$  [06];  $T_C \sim 355$  K, tratamento térmico a 850 K durante 3 dias [07] e  $T_C \sim 333$  K, com tratamento térmico de 1100 K durante 9 dias [08]. Nos dois últimos trabalhos citados acima não foram feitas análises estruturais. Para amostras que sofrem transição de fase estrutural para o mesmo grupo espacial encontrado em nosso trabalho temos:  $T_C \sim 365$  K para uma amostra de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  obtida por fusão a arco e tratada termicamente a 1073 K durante 2 dias [32]; e  $T_C \sim 360$  K para uma amostra  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,95}\text{Ga}_{1,05}$  obtida por fusão arco e tratada termicamente a 1100 K durante 9 dias [35]. O fato do  $T_C$  de nossas amostras ter diminuído pode ser atribuído a um provável desvio estequiométrico proveniente do processo de moagem [40], ou então ao fato de que, nossas amostras são pulverizadas e possuem tamanhos de partículas diferenciados, fazendo com que o ordenamento magnético seja destruído a temperaturas menores do que as observadas em amostras na forma monolítica.

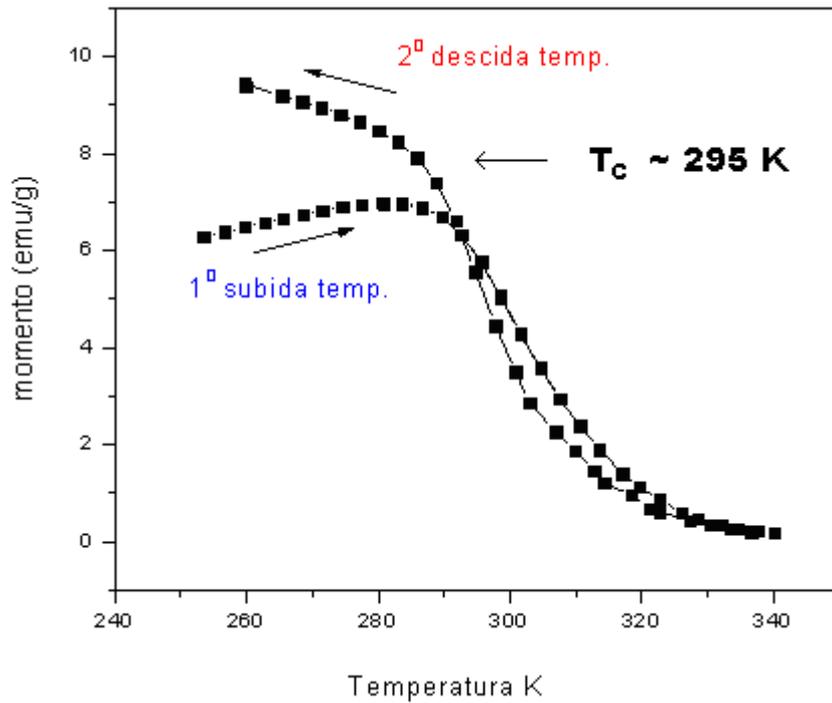


Figura 28: Curvas de magnetização em função da temperatura durante aquecimento e resfriamento para amostra moída durante 3 h e tratada termicamente a 1123 K durante 4 h.

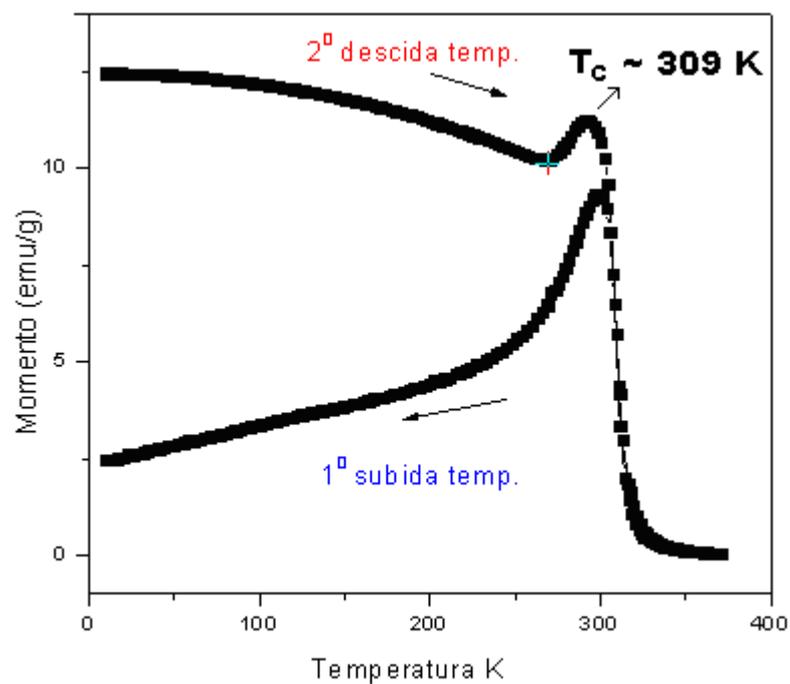
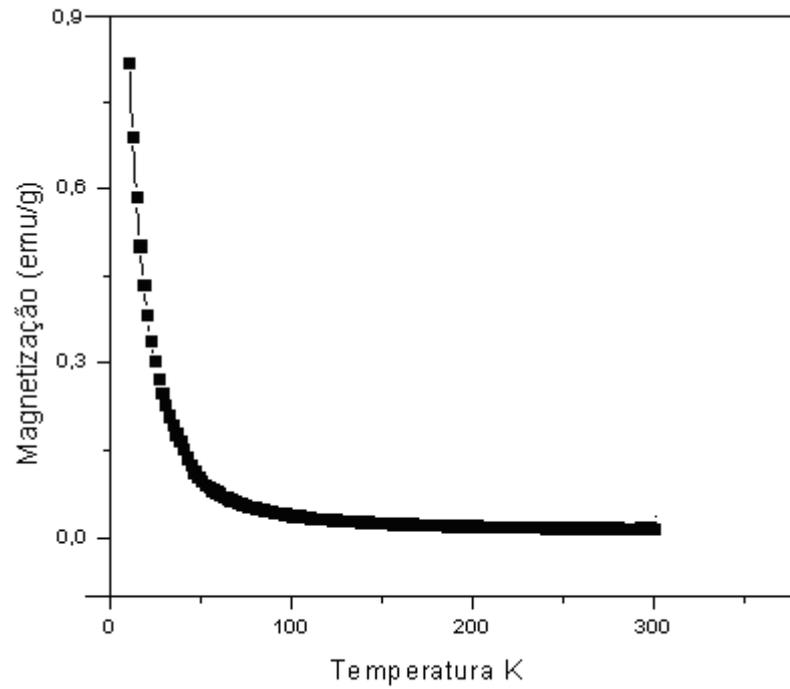
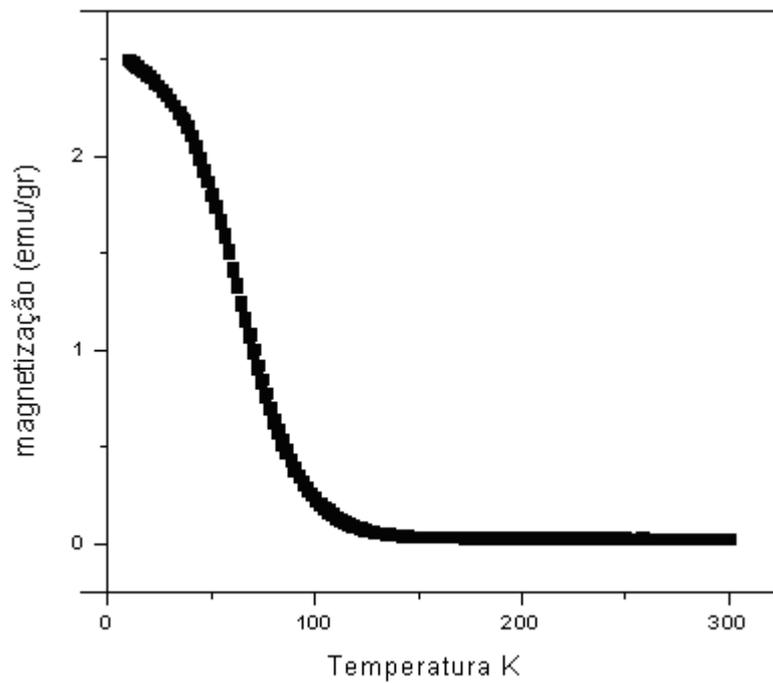


Figura 29: Curvas de magnetização em função da temperatura durante aquecimento e resfriamento para amostra moída durante 6 h e tratada termicamente a 1123 K durante 4 h.

Já a amostra submetida 12 h de moagem (feitas com Ni-b) apresentou  $T_C \sim 65$  K, enquanto que a amostra com 9 h de moagem aparenta apresentar um ordenamento super-paramagnético (figura 27 e 28).



**Figura 30:** Curvas de magnetização em função da temperatura para amostra moída durante 9 h e tratada termicamente a 1123 K durante 4 h (Ni-b).



**Figura 31:** Curvas de magnetização em função da temperatura para amostra moída durante 12 h e tratada termicamente a 1123 K durante 4 h (Ni-b).

Não sabemos ainda o motivo exato para essas amostras tais comportamentos, mas, uma explicação possível pode ser um grande desvio na estequiometria para que a fase  $\text{Ga}_4\text{Fe}_3$  pudesse ocorrer.

## 4.2.2 Magnetização em Função do Campo Magnético

Medidas de magnetização em função do campo magnético foram realizadas nas amostras em um conjunto de temperaturas em torno de  $T_C$  (isotermas).

Na amostra moída por 3 h as curvas foram medidas na faixa de temperatura de  $260 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  sendo que o intervalo entre cada curva medida foi de  $\Delta T = 2 \text{ K}$  (figura 29). A variação do campo por sua vez, foi de  $0 \text{ T} \leq H \leq 2 \text{ T}$ .

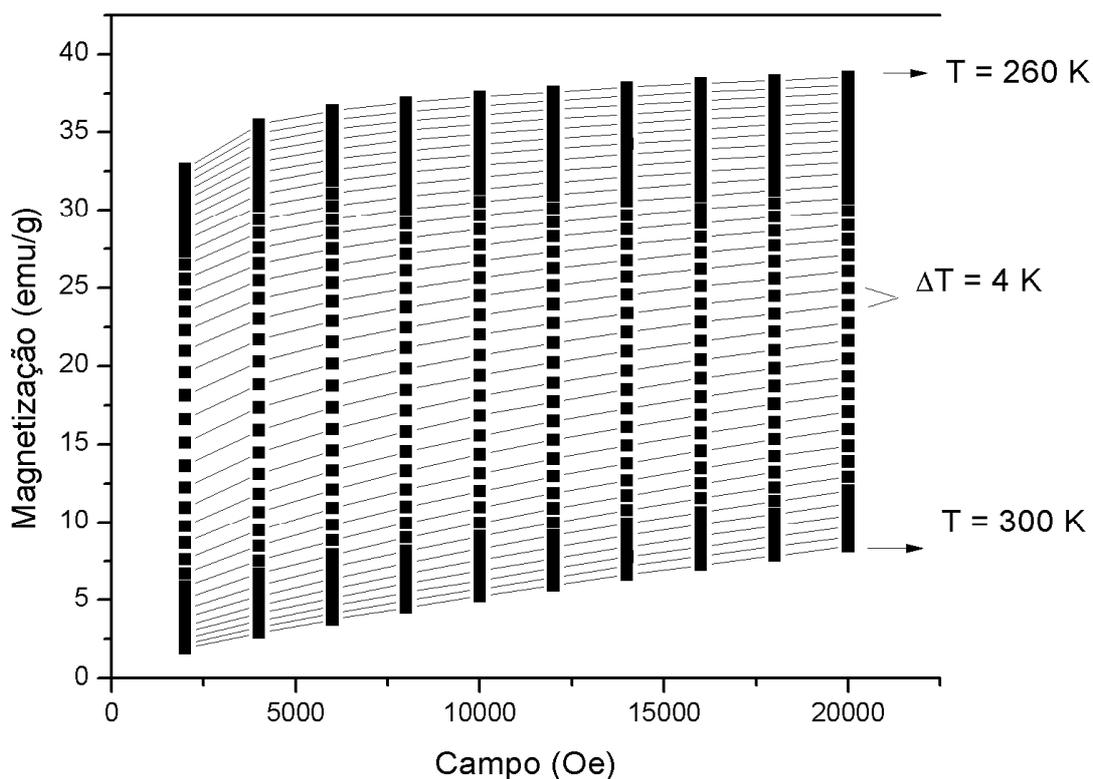
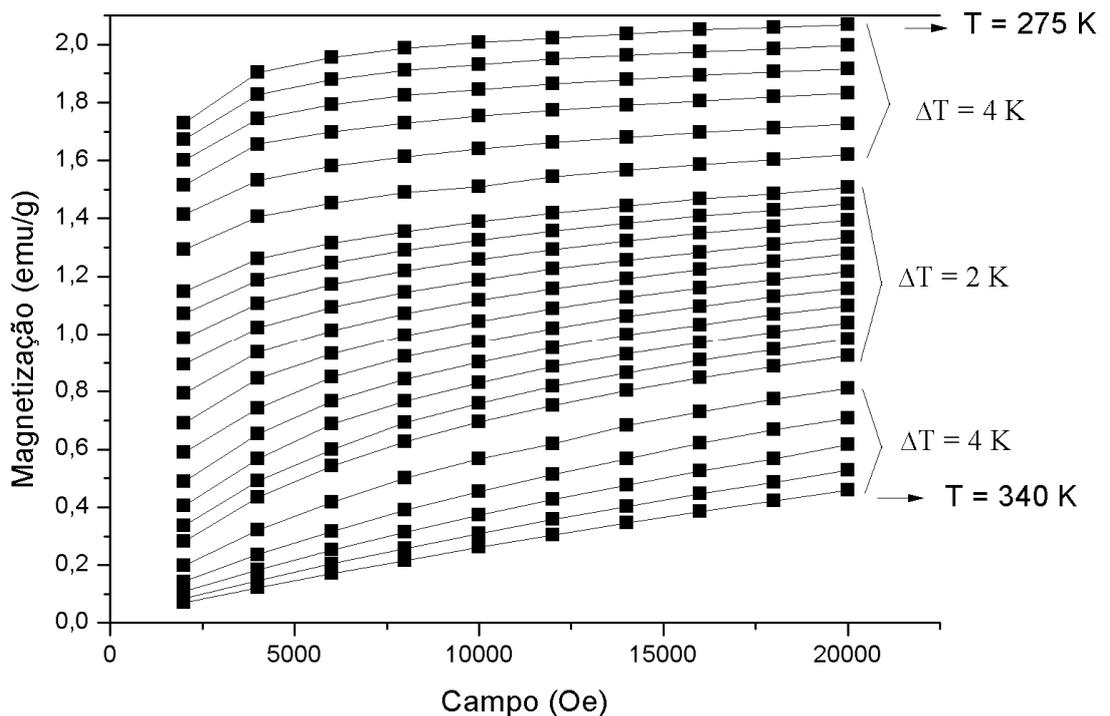


Figura 32: Magnetização em função do campo aplicado para amostras moídas durante 3 h e tratada termicamente durante 4 h a 1123 K.

Para a amostra submetida a 6 h de moagem as isotermas foram medidas para a faixa de temperaturas de  $275 \text{ K} \leq T \leq 340 \text{ K}$ , sendo que o intervalo entre cada isoterma foi de  $\Delta T = 4 \text{ K}$  para  $275 \text{ K} \leq T \leq 299 \text{ K}$  e  $319 \text{ K} \leq T \leq 340 \text{ K}$  e  $\Delta T = 2 \text{ K}$  para  $299 \text{ K} \leq T \leq 319 \text{ K}$ , (figura 30) a variação do campo magnético aplicado foi de  $0 \text{ T} \leq H \leq 5 \text{ T}$



**Figura 33: Magnetização em função do campo aplicado para amostras moídas durante 6 h e tratada termicamente durante 4 h a 1123 K.**

Mesmo com baixa magnetização, foram realizadas as medidas de isotermas para as amostras submetidas a 9 h e 12 h de moagem e tratadas termicamente (Ni-b). Para a amostra com 9 h o intervalo de temperaturas foi de  $8 \text{ K} \leq T \leq 108 \text{ K}$  com  $\Delta T = 4 \text{ K}$  (figura 31), e para a amostra com 12 h o intervalo de temperaturas variou de  $10 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$  com  $\Delta T = 5 \text{ K}$  (figura 32). Nas duas medidas a variação do campo magnético aplicado foi de  $0 \text{ T} \leq H \leq 2 \text{ T}$ .

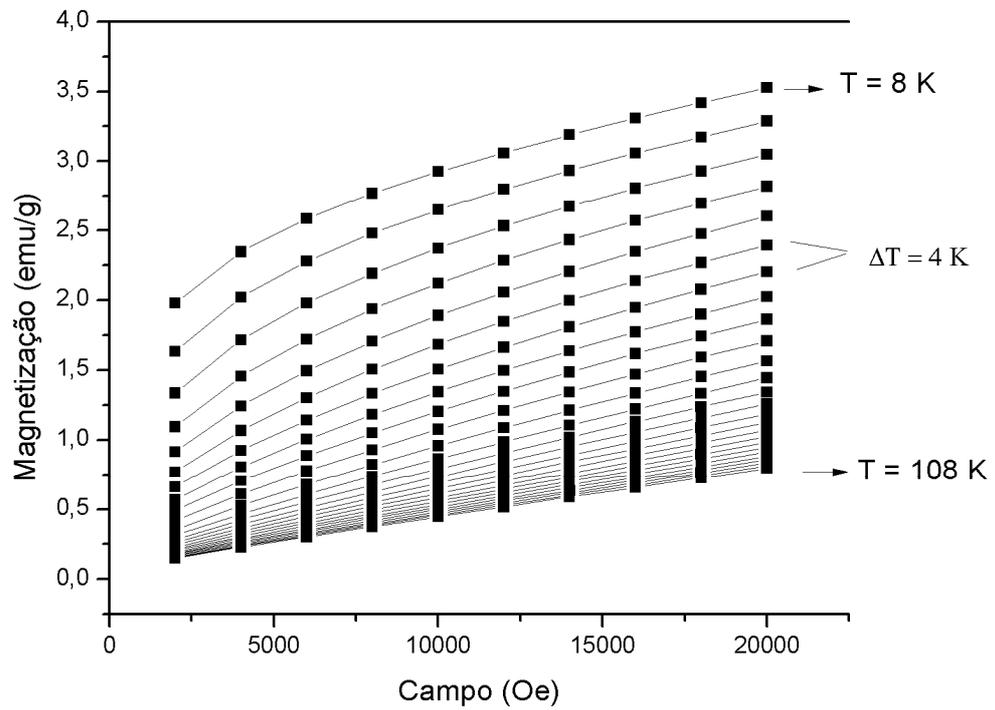


Figura 34: Magnetização em função do campo aplicado para amostras moídas durante 9 h e tratada termicamente durante 4 h a 1123 K (Ni-b).

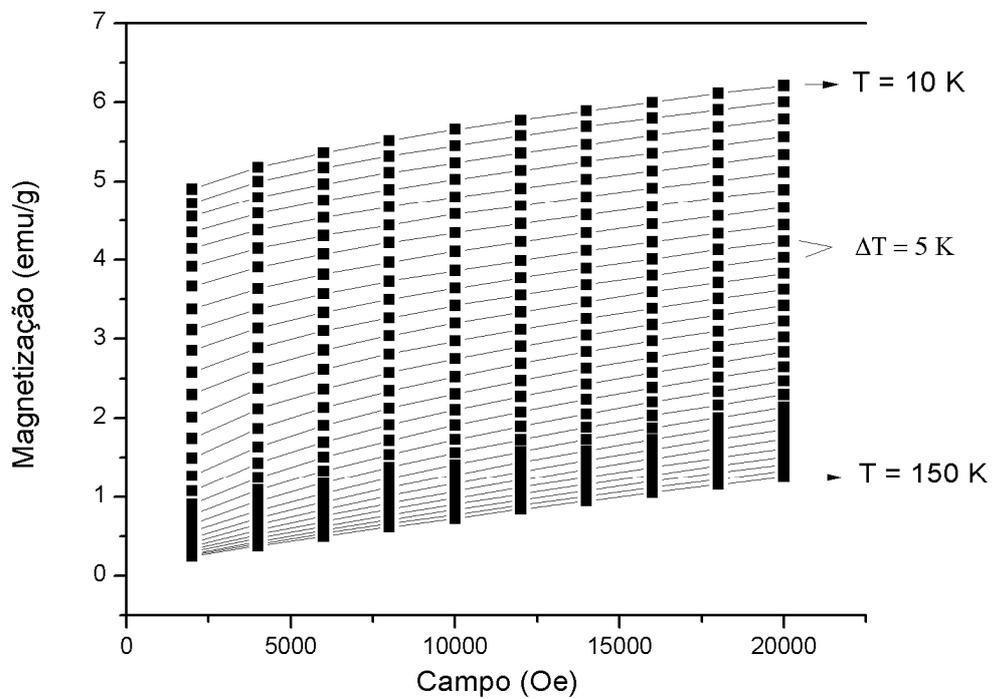
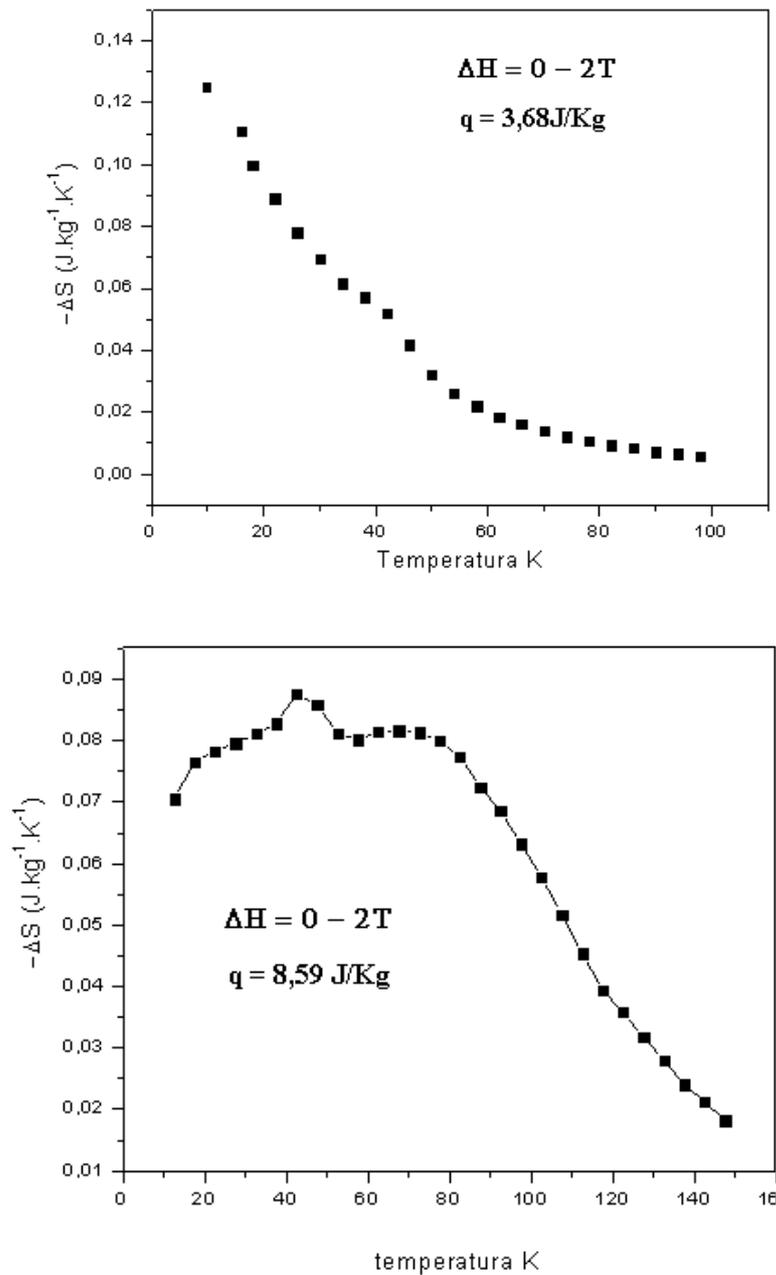


Figura 35: Magnetização em função do campo aplicado para amostras moídas durante 12 h e tratada termicamente durante 4 h a 1123 K (Ni-b).

A equação (1.12a) foi empregada para calcularmos a variação da entropia em função da temperatura (efeito magnetocalórico) das amostras submetidas a campos magnéticos de 0 a 2 T. Como era de se esperar, as amostras com 9 h e 12 h de moagem (Ni-b) exibem variação máximo de entropia muito baixos,  $-\Delta S = 0,12 J.Kg^{-1}.K^{-1}$  para amostra com 9 h de moagem e  $-\Delta S = 0,09 J.Kg^{-1}.K^{-1}$  para amostra com 12 h de moagem (figura 36). A capacidade de refrigeração calculada para essas amostras também mostrou-se baixa;  $q = 3,68 J.Kg^{-1}$  (9 h), e  $q = 8,59 J.Kg^{-1}$  (12 h).



**Figura 36: Variação da entropia em função da Temperatura (efeito magnetocalórico) para as amostras moídas durante a) 9 h, b) 12 h com tratamento térmico pós moagem (Ni-b);**

Para a amostra submetida a 3 h de moagem e tratada termicamente a 1123 K durante 4 h, o valor calculado da variação da entropia máxima foi de  $-\Delta S = 1,16 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  e a capacidade de refrigeração, foi de  $q = 31,5 \text{ J.Kg}^{-1}$  (figura 37). Para a amostra moída durante 6 h, o valor máximo da variação da entropia mostrou-se um pouco maior,  $-\Delta S = 1,56 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , e o valor da capacidade de refrigeração aumentou consideravelmente,  $q = 81,5 \text{ J.Kg}^{-1}$  (figura 37). Quando comparados com outros resultados da literatura para amostras de mesma estequiometria, ( $-\Delta S = 15,00 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , com  $\Delta H = 1,8 \text{ T}$ ) [07] e ( $-\Delta S = 20,70 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , com  $\Delta H = 1,8 \text{ T}$ ) [08]. Levando em consideração o baixo efeito magnetocalórico, os resultados observados podem ser explicados pela natureza intrínseca do efeito magnetocalórico nas ligas tipo Heusler. De fato, nesses compostos, na área de composição de interesse, o efeito magnetocalórico é controlado pelo acoplamento magneto-estrutural em dois comprimentos de escalas bem definidos, isto é, a mesoscópica ( de  $\sim 10 \mu\text{m}$ ) e a escala microscópica (na faixa de nanômetros) [37, 38]. Como as amostras obtidas pelo processo de moagem e tratamento térmico pós moagem apresentam tamanhos de partículas de escala nanométrica e aglomerados dessas partículas, as variantes martensíticas mesoscópicas “twin-related” estão ausentes em nossas amostras e, conseqüentemente, o forte acoplamento spin-fônon entre as estruturas martensíticas gêmeas “twins” e os domínios magnéticos [37, 38], os quais fazem a transição de uma fase martensítica ( $Fmmm$ ) para outra ( $I4/mmm$ ) acessíveis em campos magnéticos relativamente baixos [48], fica impedido. Então, o acoplamento spin-fônon microscópico prevalece e campos magnéticos de alta intensidade são necessários para induzir essa transição [37, 38]. Ou seja, o processo de moagem leva a outro grupo espacial do que aquele apresentado na literatura [48], causando assim uma diminuição da resposta magnetocalórica nas amostras obtidas e suprimindo a escala meso.

Entretanto, os valores de capacidade de refrigeração obtidos para nossas amostras são altos, e embora, os autores citados acima não tenham apresentado esse dado em seus trabalhos, podemos comparar nossos resultados com os apresentados para alguns outros compostos com  $q$  considerados elevados, como por exemplo, os compostos  $\text{La}_{0.50}(\text{CaSr})_{0.50}\text{MnO}_3$  ( $q = 36.5 \text{ J.kg}^{-1}$ ) e  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  ( $q = 85 \text{ J.Kg}^{-1}$ ) [49-51].

Esse valor elevado de  $q$  é provavelmente influenciado pelas características micro/estruturais das amostras processadas por moagem, que provavelmente apresentam temperaturas distintas para transição de fases magnética e estrutural. De fato, esse efeito extrínseco é revelado pelo alargamento das curvas de M em função H (figura 34 e 35).

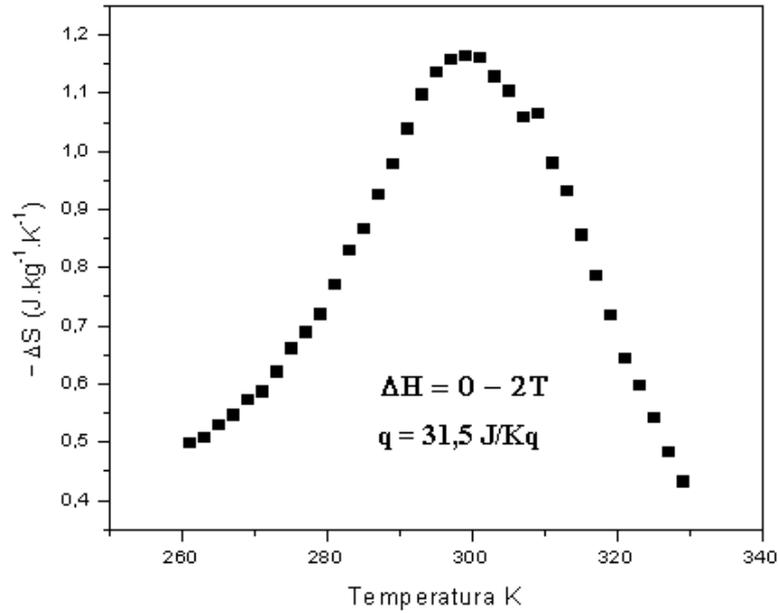


Figura 37: Variação da entropia em função da Temperatura (efeito magnetocalórico) para as amostras moídas durante 3 h tratadas termicamente durante 4 h a 1123 K.

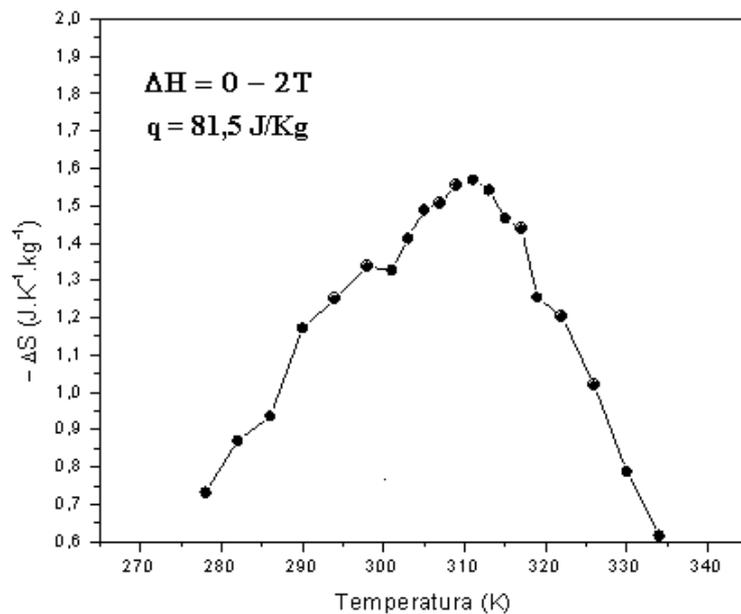


Figura 38: Variação da entropia em função da Temperatura (efeito magnetocalórico) para as amostras moídas durante 6 h tratadas termicamente durante 4 h a 1123 K.

## Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas

Os resultados obtidos neste trabalho nos levam a concluir que o processo de moagem em altas energias é uma técnica viável para a obtenção de ligas do tipo Heusler, de composição  $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ . As ligas obtidas apresentaram estruturas martensítica e austenítica, sendo que o tempo de moagem influencia tanto no tipo de estrutura, em sua quantidade e nas propriedades magnéticas das amostras. A vantagem de se utilizar a técnica de moagem em altas energias com relação à fusão a arco se deve ao fato de podermos modificar o tamanho dos cristais da amostra, característica que, como observada, influencia tanto na estrutura quanto nas temperaturas de transição de fases, assim como na magnitude do EMC. Além do mais, obter amostras pulverizadas possibilita obter amostras em qualquer geometria empregando metalurgia do pó. O efeito magnetocalórico encontrado através da análise das isotermas de magnetização é baixo quando comparado com as amostras obtidas por fusão a arco. Por outro lado, o alto valor da capacidade de refrigeração calculado para essas amostras, e o fato de a temperatura de transição magnética ter ficado mais próxima a temperatura ambiente, indicam que o processo de obtenção de materiais magnetocalóricos através da moagem em altas energias pode ainda ser explorado visando aplicações práticas. Novas medidas, utilizando-se difratometria em função da temperatura podem nos indicar qual a temperatura de transição de fase estrutural de nossas amostras.

Estudos relacionados ao tempo e temperatura de tratamento térmico, e assim como a variação de estequiometria, abrem novas perspectivas para o estudo nessa área de pesquisa em materiais do sistema Ni-Mn-Ga.

### Referências:

- [01] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. Lett. **78** (23), 4494 (1997).
- [02] Ciência Hoje, vol. 26, n° 155 (1999)
- [03] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., J. Magn. Magn. Mater. **200**, 44 (1999).

- [04] A. A. Cherechukin, T. Takagi, M. Matsumoto e V. D. Buchel'nikov, Phys. Lett. A **326**, 146151 (2004).
- [05] H. Wada, Y. Tanabe, Appl. Phys. Lett. **79**, 3302 (2001).
- [06] S. Banik, R. Ranjan, A. Chakrabarti, S. Bhardwaj, N. P. Lalla, A. M. Awasthi, V. Sathe, D. M. Phase, P. K. Mukhopadhyay, D. Pandey, e S. R. Barman, Phys. Rev. B **75**, 104107 (2007).
- [07] F. Albertinia, F. Canepab, S. Ciraficib, E.A. Franceschib, M. Napoletanob, A. Paoluzia, L. Paretia, M. Solzic, J. Magn. Mater. **272-276**, (2004).
- [08] A.A. Cherechukin, T. Takagi, M. Matsumoto, V.D. Buchel'nikov, Phys. Lett. A **326**, 146151 (2004).
- [09] E. Warburg, Ann. Phys. **13**, 141 (1881).
- [10] S. M. Benford, J. Appl. Phys. **50** (3), 1868 (1979).
- [11] R. D. McMichael, J. J. Ritter, R. D. Shull, J. Appl. Phys. **73** (10), 6946 (1993).
- [12] T. Hashimoto, T. Kuzuhara, M. Sahashi, K. Inomata, A. Tomokiyo e H. Yayama ., J. Appl. Phys. **62** (9), 3873 (1987).
- [13] A. M. Tishin e Y. I. Spichkin, *The magnetocaloric effect and its applications* (IoP, Bristol, 2003).
- [14] D. I. Uzunov, *Introduction to Theory of Critical Phenomena*, (World Scientific Publishing, Singapore, 1993).
- [15] C. N. R. Rao e K. J. Rao, *Phase Transitions in Solids*, (McGraw-Hill, New York, 1978).
- [16] A. Giguère, M. Foldeaki, B. Ravi Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, A. Frydman e J. A. Barclay, Phys. Rev. Lett. **83**, 2262 (1999).
- [17] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, E. Brück, H. G. M. Dujin e E. M. Levin, Phys. Rev. Lett. **85** (19), 4190 (2000).
- [18] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., J. Appl. Phys. **86** (1), 565 (1999).
- [19] O. Tegus, Tese de Doutorado, Universidade de Amsterdam (2003).
- [20] A. N. Vasilev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, and J. Tani, Phys. Rev. B **59**, 1113 (1999).

- [21] V. V. Khovailo, V. Novosad, T. Takagi, D. A. Filippov, R. Z. Levitin, and A. N. Vasilev, *Phys. Rev. B* **70**, 174413 (2004).
- [22] K. A. Gschneidner Jr. e V. K. Pecharsky., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 387 (2000).
- [23] A. Magnus G. Carvalho, C. S. Alves, C. C. Colucci, M. A. Bolanho, A. A. Coelho, S. Gama, F. C. Nascimento e L. P. Cardoso, (aceito para publicação no *J. Alloys Compd*).
- [24] F. Heusler (1903). . *Verh. Deut. phys. Ges.* 5: 219.
- [25] R. M. *Bozorth, Ferromagnetism (D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1951.*
- [26] Knowlton A.A. and Clifford O.C. (1912). "The Heusler alloys". *Trans. Faraday Soc.* **8**: 195–206.
- [27] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, "Heusler Alloys," in *Landolt-B\_rnstein New Series Group III, Vol. 19C*, H. R. J. Wijn (Ed.) (Springer, Berlin, 1988) p. 75.
- [28] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, and M. S. Peak, *Philos. Mag. B* **49**, 295 (1984).
- [29] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1746 (2002).
- [30] V. A. Chernenko, E. Cesari, V. V. Kokorin and I. N. Vitenko *Scr. Metall. Mater.* **33** 1239 (1995).
- [31] V. V. Martinov and V. V. Kokorin, *J. Phys. III* **2**, 739 (1992).
- [32] P. J. Brown, J. Crangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K.-U. Neumann, B. Ouladdiaf, and K. R. A. Ziebeck, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 10159 (2002).
- [33] S. J. Murray, M. A. Marioni, A. M. Kukla, J. Robinson, R. C. O’Handley, and S. M. Allen, *J. Appl. Phys.* **87**, 5774 (2000).
- [34] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko, and U. K. Lindroos, *J. Phys. IV* **112**, 955 (2003).
- [35] R. Ranjan, S. Banik, S. R. Barman, U. Kumar, P. K. Mukhopadhyay, and D. Pandey, *Phys. Rev. B* **74**, 224443 (2006).
- [36] N. Lanska, O. Söderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko, and V. K. Lindroos, *J. Appl. Phys.* **95**, 8074 (2004).

- [37] J. Marcos, A. Planes, L. Mañosa, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarda, B. Martinez, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 224413.
- [38] J. Marcos, A. Planes, L. Mañosa, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 094401.
- [39] Y. D. Wang, Y. Ren, Z. H. Nie, D. M. Liu, L. Zuo, H. Choo, H. Li, P. K. Liaw, J. Q. Yan, R. J. McQueeney, J. W. Richardson, A. Huq, *J. Appl. Phys.* **101**, 063530 (2007).
- [40] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* 46 11 - 29 (2001).
- [41] S. J. B. Reed; *Eletron Microprobe Analysis and Scaning Eletron Microscopy in Geology*. New York, CambrigeUniversity Press. P. 201 (1996).
- [42] Padilha, A.F. & Ambrozio F<sup>o</sup>, F. "Técnicas de Análise Microestrutural", Hemus Ed. Ltda, São Paulo, 1985.
- [43] KITTEL C., *Introduction to Solid State Physics*, 6<sup>a</sup> edição, New York, J. Willey & Sons, 1986.
- [44] R. A. Young; *The Rietveld Method*; Oxford University Press, New York; (1995)
- [45] AR West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley and Sons, New York, 1990.
- [46] Cullity, B.D. "Elements of X-Ray Diffraction", Addison Wesley Pub., New York, 1967.
- [47] S. R. Barman, S. Banik e A. Chakrabarti, *Phys.* **B** 72, 184410 (2005)
- [48] O. Söderberg, I. Aaltio, Y. Ge, O. Heczko, S.-P. Hannula, *Mater. Sci. Eng. A* 481- 482 80 (2008).
- [49] M. Bejar, R. Dhahri, F. El Halouani, E. Dhahri, *J. Alloys Compounds* 414 (2002) 31.
- [50] M. Pekala, V. Drozd, *J. All. Comp.* 465 15 (2008).
- [51] S. Das, T.K. Dey, *J. All. Comp.* 440 30 (2007).
- [52] A. B. Pakhomov, C. Y. Wong, X. X. Zhang, G. H. Wen e G. H. Wu, *IEEE Trans. Magn.* **37** (04), 27182719 (2001).
- [53] G. V. Brown, *J. Appl. Phys.* **47** (8), 3673 (1976).
- [54] O. Tegus, E. Bruck, L. Zhang, Dagula, K.H.J. Buschow, F.R. Boer, *Physica B* **319**, 174 (2002).

- [55].K. Pecharsky, K.A. Gshneidner Jr., Phys. Rev. Lett. **78**, 4494 (1997).
- [56] V.K. Pecharsky, K.A. Gshneidner Jr., J. Appl. Phys. **86**, 565 (1999).
- [57] X. Bohigas, J. Tejada, E. Barco, X.X. Zhang, M. Sales, Appl. Phys. Lett. **73**, 390 (1998).
- [58] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Appl. Phys. Lett. **81**, 1276 (2002).
- [59] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., A. O. Pecharsky e A. M. Tishin, Phys. Rev. B **64**, 144406 (2001).
- [60] Y. J. Tang, V. C. Solomon, D. J. Smith, H. Harper, A. E. Berkowitz, J. Appl. Phys. **97**10M309 (2005).
- [61] S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O'Handley, and T. A. Lograsso, Appl. Phys. Lett. **77**, 886 (2000).
- [62] V. V. Martynov and V. V. Kokorin, J. Phys. III **2**, 739 (1992).
- [63] J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta, and E. Cesari, Acta Mater. **48**, 3027 (2000).
- [64] L. Righi, F. Albertini, G. Calestani, L. Pareti, A. Paoluzi, C. Ritter, P. A. Algarabel, L. Morellon, M. R. Ibarra J. Sol. State Chem. **179**, (2006).