

**JAIME ANDRÉS LOZANO CADENA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS COM EFEITO  
MAGNETOCALÓRICO À BASE DE MANGANÊS PARA  
APLICAÇÕES EM REFRIGERAÇÃO MAGNÉTICA**

**FLORIANÓPOLIS – SC**

**2009**

**JAIME ANDRÉS LOZANO CADENA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS COM EFEITO  
MAGNETOCALÓRICO À BASE DE MANGANÊS PARA  
APLICAÇÕES EM REFRIGERAÇÃO MAGNÉTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina  
para a obtenção do título de Mestre.

**Orientador: Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Dr.-Ing.**

**Co-orientador: Prof. Alvaro Toubes Prata, Ph.D.**

**FLORIANÓPOLIS – SC**

**Julho de 2009**

**JAIME ANDRÉS LOZANO CADENA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS COM EFEITO  
MAGNETOCALÓRICO À BASE DE MANGANÊS PARA  
APLICAÇÕES EM REFRIGERAÇÃO MAGNÉTICA**

Essa dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

**MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

E aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 29 de Julho de 2009

---

Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Dr.-Ing.  
Orientador – PGMAT, UFSC

---

Prof. Alvaro Toubes Prata, Ph.D.  
Co-orientador – POSMEC, UFSC

---

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr.  
Coordenador do curso – PGMAT, UFSC

**Banca examinadora:**

---

Prof. João Cardoso de Lima, Dr. Sc.  
Presidente – PGMAT, UFSC

---

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing.  
Membro – PGMAT, UFSC

---

Prof. Jader Riso Barbosa Junior, Ph.D.  
Membro – POSMEC, UFSC

*Aos meus pais, Jaime e Marlen.*

*E aos meus irmãos, Diana e Javier.*

# Agradecimentos

Ao orientador deste trabalho, o Professor Paulo A. P. Wendhausen pela orientação e incentivo, tanto na parte científica como na vida pessoal.

Ao Professor Alvaro Toubes Prata pelo seu apoio incondicional nesta pesquisa e por seu incentivo na pesquisa por novas tecnologias de refrigeração.

Ao Professor Ekkes Brück pelas bases para o desenvolvimento deste trabalho, pelo conhecimento transmitido e pela oportunidade de trabalhar no seu grupo em Delft.

Ao Dr. Lian Zhang pela supervisão do estágio em Delft e as interessantes discussões sobre a caracterização de materiais magnetocalóricos.

Ao Dr. Tegus pela orientação na síntese das amostras e análise dos resultados.

Ao Professor João Cardoso de Lima pelo apoio no início deste trabalho, pelo moinho de bolas utilizado para desenvolver este trabalho e por todas as contribuições dadas a este trabalho, incluindo sua participação na banca examinadora.

Ao Professor Aloísio N. Klein e ao Professor Jader Barbosa por comporem a banca examinadora e às contribuições aportadas para este trabalho

Ao Professor Abio V. Pinto pelas discussões científicas.

Ao Cristiano da Silva Teixeira, pelas discussões em materiais magnéticos, pelo apoio na finalização deste trabalho e pela amizade dentro e fora do laboratório.

Ao Martin Kostow pela participação na etapa inicial deste trabalho, e à amizade construída durante este período.

Ao Rangel Thiesen, à Daniela Tagata e à Yenny Szeto, pela colaboração e auxílio no desenvolvimento deste trabalho através da síntese e caracterização de amostras.

Ao Pablo Oliveira, Paulo Trevizoli e Christopher Metz pelas discussões relacionadas com a tecnologia de refrigeração magnética e aplicação dos materiais magnetocalóricos.

Aos amigos e colegas do laboratório Leonardo U. Lopes e Leandro Arruda pelas discussões em materiais magnéticos e sua caracterização, e pelas discussões sobre a vida.

Aos colegas do laboratório na TUDelft, Luana Caron, Trung, Ou e Dung, pelo companheirismo na pesquisa de materiais magnetocalóricos. E também aos demais colegas do Instituto do Reator.

À FINEP pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

À FAPESC e CNPq, através do projeto Pronex, assim como à FOM pelo apoio para o intercâmbio científico na TUDelft.

Aos colegas do laboratório Magma-UFSC, Aline, Juliana, Ana Paula, Rubens e Henrique.

Aos amigos colombianos em Florianópolis, e aos amigos que estão longe.

Aos amigos do condomínio, e em especial ao amigo Jonas.

Ao meu amor Virgínia, por seu especial carinho e pelos momentos inesquecíveis que temos compartilhado juntos.

E especialmente à minha família, que são meu exemplo de vida e a razão para que eu seja cada dia uma pessoa melhor.

*“Só triunfa no mundo quem se levanta e procura as circunstâncias,  
e as cria quando não as encontra.”*

George Bernard Shaw

*“La vida no es sino una continua sucesión de oportunidades para sobrevivir.”*

Gabriel García Márquez

# Resumo

Um composto com efeito magnetocalórico (EMC), à base de manganês (Mn) e composição  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ , tem mostrado propriedades promissoras para aplicações em refrigeração magnética a temperatura ambiente. No entanto, devido à toxicidade do arsênico (As), foi proposto neste trabalho estudar a substituição deste elemento por átomos de silício (Si), germânio (Ge) e alumínio (Al) na liga original à base de Mn. As amostras para esta pesquisa foram sintetizadas por reação em estado sólido através da técnica de mecano-síntese utilizando um moinho de bolas de alta energia e, posterior homogeneização térmica a altas temperaturas. Foram sintetizados com sucesso os compostos  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4-x}\text{Ge}_x$ , que cristalizaram na fase hexagonal do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$ , a qual apresenta o EMC, porém, com a presença de fases secundárias. No entanto, estes materiais apresentaram uma transição de fase magnética ao redor da temperatura ambiente. Além disso, foi investigada a variação do tempo de mecano-síntese para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ , no qual foi detectada a ocorrência de uma reação após 20 horas de mecano-síntese devido à transformação de fase dos elementos puros na fase hexagonal do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$ . Após o tratamento térmico, todas as amostras com mais de uma hora de mecano-síntese cristalizaram na fase hexagonal. A caracterização magnética destas amostras mostrou uma melhoria das propriedades quando aumentado o tempo de mecano-síntese e, o cálculo da variação de entropia magnética resultou num valor de 14 J/kg K para um campo magnético aplicado de 2 T. Estudou-se também a variação da proporção dos metais de transição por meio da síntese dos compostos  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{P}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ , que com 20 horas de mecano-síntese e o tratamento térmico cristalizaram na fase desejada, com uma pequena proporção de fase secundária. Os resultados termo-magnéticos mostraram que o aumento da proporção de Fe conduz a um aumento da temperatura de Curie da liga, bem como uma diminuição da histerese térmica. No entanto, a variação da proporção dos metais de transição reduz o valor absoluto da variação de entropia magnética. Na última parte deste trabalho foi estudada a substituição do Si e Ge por átomos de Al em ligas com conhecido EMC. Porém, a adição deste elemento na liga promove a formação de fases secundárias e uma queda nos valores das propriedades magnetocalóricas das ligas.

# Abstract

A Mn-based compound with composition  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  has shown a magnetocaloric effect (MCE) and promising properties for magnetic refrigeration applications at room-temperature. However, due to arsenic (As) toxicity its substitution for other elements such as silicon (Si), germanium (Ge) and aluminum (Al) was proposed to be strategic. The samples were synthesized by a solid state reaction by mechanical alloying processing using a high energy ball mill and further heat treatment at high temperatures. The compounds  $\text{MnFeP}_{0.6}\text{Si}_{0.4-x}\text{Ge}_x$  were synthesized and they crystallized on the hexagonal  $\text{Fe}_2\text{P}$ -structure, which shows the MCE, but secondary phases were also formed. However, these compounds show a magnetic phase transition around room-temperature. Besides, it was researched the ball milling time during the mechanical alloying for the compound  $\text{MnFeP}_{0.6}\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.1}$ , in which an occurrence of a reaction was detected after 20 hours milling due to the phase transformation of the raw materials into the  $\text{Fe}_2\text{P}$ -structure. After heat treatment, all the samples with more than one hour ball milling crystallized on the desired structure. Magnetic characterization of these samples showed an improvement of the properties when the ball milling time is increased. The magnetic entropy change was calculated on a 2 T apply magnetic field revealed a value of 14 J/kg K. It was also studied the variation of the transition-metals ratio on the compounds  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.1}$ , where it was found that after 20 hours ball milling and heat treatment they crystallized on the hexagonal structure with a small proportion of secondary phase. Thermo-magnetic results confirmed that the addition of Fe leads to an increase of the Curie temperature, as well as a decrease of thermal hysteresis. Although, when modifying the stoichiometric alloy by the addition of Fe and Mn, the absolute value of the magnetic entropy change is lowered. On the last part of this work, it was carried out a substitution of Si and Ge by atoms of Al on alloys with known MCE. However, addition of this element promotes the formation of secondary phases and the drop of the magnetocaloric properties of the alloy.

# Sumário

<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>xii</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>xviii</b>
<b>Lista de Unidades .....</b>	<b>xx</b>
<b>Lista de Símbolos .....</b>	<b>xxi</b>
<b>Lista de Abreviaturas e Siglas .....</b>	<b>xxiii</b>
<b>1. Introdução.....</b>	<b>24</b>
1.1. Considerações iniciais.....	24
1.2. Escopo do trabalho.....	29
1.3. Objetivos do trabalho .....	31
1.4. Estrutura da apresentação do trabalho .....	32
<b>2. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>33</b>
2.1. Efeito Magnetocalórico (EMC) .....	33
2.2. Termodinâmica do EMC .....	34
2.3. Estado da arte dos materiais com EMC .....	38
2.3.1. <i>Gadolínio (Gd)</i> .....	38
2.3.2. $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ .....	39
2.3.3. $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ .....	40
2.3.4. $MnFeP_{1-x}(As,Si,Ge)_x$ .....	41
<b>3. Materiais e Métodos .....</b>	<b>48</b>
3.1. Planejamento do experimento.....	48
3.2. Matéria-Prima .....	50
3.3. Método para preparação das amostras .....	53
3.3.1. <i>Mecano-síntese (MS)</i> .....	54
3.3.2. <i>Preparação de amostras para o tratamento térmico</i> .....	55
3.3.3. <i>Tratamento térmico (TT)</i> .....	56
3.4. Experimentos para síntese das amostras .....	56

3.4.1.	<i>MnFeP(Si,Ge)</i> .....	56
3.4.2.	<i>Variação no tempo de mecano-síntese</i> .....	58
3.4.3.	<i>Variação da razão Mn/Fe</i> .....	58
3.4.4.	<i>Substituição de Ge e Si por Al</i> .....	59
3.5.	Técnicas e equipamentos de caracterização das amostras.....	60
3.5.1.	<i>Caracterização Estrutural</i> .....	60
3.5.2.	<i>Caracterização Termo-Magnética</i> .....	63
<b>4.</b>	<b>Resultados e Discussões</b> .....	<b>68</b>
4.1.	$MnFeP_{0,6}Si_{0,4-x}Ge_x$ .....	68
4.1.1.	<i>Caracterização estrutural</i> .....	68
4.1.2.	<i>Caracterização magnética</i> .....	72
4.2.	Efeito da variação no tempo de mecano-síntese.....	77
4.2.1.	<i>Caracterização estrutural após a mecano-síntese</i> .....	77
4.2.2.	<i>Caracterização estrutural após o tratamento térmico</i> .....	82
4.2.3.	<i>Caracterização Magnética</i> .....	88
4.3.	Efeito da variação da razão Mn/Fe.....	93
4.3.1.	<i>Caracterização estrutural</i> .....	93
4.3.2.	<i>Caracterização magnética</i> .....	98
4.4.	Efeito da substituição de Ge e Si por Al.....	101
4.4.1.	<i>Caracterização estrutural</i> .....	101
4.4.2.	<i>Caracterização magnética</i> .....	109
<b>5.</b>	<b>Conclusões</b> .....	<b>115</b>
<b>6.</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros</b> .....	<b>118</b>
<b>7.</b>	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	<b>119</b>
<b>Apêndice A</b>	.....	<b>127</b>
A.1.	Variação da temperatura adiabática.....	127

# Lista de Figuras

- Figura 1. Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética (Brück, 2007). ..... 27
- Figura 2. Desenho esquemático da estrutura cristalina do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$  com substituição de Mn e As. Neste esquema estão contidas 3 células unitárias (Tegus, 2003). .... 42
- Figura 3. Diagrama de fases cristalográficas e fases magnéticas do sistema  $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ . No diagrama  $O$ ,  $H$  e  $T$  referem à fase ortogonal, hexagonal e tetragonal em que cristaliza respectivamente os compostos de  $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ . E as letras  $a.f.$ ,  $f.$ , e  $p.$  se referem às fases antiferromagnética, ferromagnética e paramagnética da estrutura hexagonal respectivamente (Bacmann, Soubeyroux, Barrett et al., 1994). ..... 43
- Figura 4. Variação dos parâmetros de rede em função da composição química e temperatura para os compostos  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  (Zach, Guillot e Fruchart, 1990)... 43
- Figura 5. Variação da entropia magnética de  $\text{MnFeP}_{0,55}\text{As}_{0,45}$  para campos magnéticos de 2 e 5 T obtidas por medições de magnetização e comparadas com as medições de Gd e  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$  (Tegus, Brück, Buschow et al., 2002). ..... 44
- Figura 6. Magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$  comparado com Gd para aquecimento e resfriamento com a aplicação de um campo magnético de 1 T (Tegus, Brück, Buschow et al., 2002). ..... 45
- Figura 7. Variação da entropia magnética para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{0,4}$ , com  $x = 0$  e  $0,5$ , para campos magnéticos aplicados de 2 e 5 T (Zhang, 2005). ... 46
- Figura 8. Magnetização em função da temperatura para (a)  $\text{MnFeP}_{0,59}\text{Si}_{0,34}\text{Ge}_{0,07}$ , (b)  $\text{MnFeP}_{0,59}\text{Si}_{0,30}\text{Ge}_{0,11}$  e, (c)  $\text{MnFeP}_{0,55}\text{Si}_{0,30}\text{Ge}_{0,15}$  medida durante aquecimento e resfriamento sob um campo magnético aplicado de 50 mT (Cam Thanh, Brück, Tegus et al., 2007). ..... 46

Figura 9. Diagrama de fases para os sistemas MnFe(P,Ge) e MnFe(P,As) (Brück, Tegus, Zhang et al., 2004).....	47
Figura 10. Variáveis Controláveis do Processo.....	49
Figura 11. Micrografias obtidas no MEV de (a) Mn a 60x, (b) Fe a 25x, (c) P a 800x, (d) Si a 300x, (e) Ge a 500x. ....	52
Figura 12. Moinho de alta energia SPEX 8000.....	54
Figura 13. Moinho vibratório Pulverisette 0 da Fritsch e bomba de vácuo turbomolecular acoplada. Lado direito da figura, imagens do cadinho utilizado para a mecano-síntese neste moinho (Tegus, 2003).....	55
Figura 14. Maçarico utilizado para o selamento de ampolas de quartzo.....	55
Figura 15. Forno vertical. ....	56
Figura 16. Difratorômetro Philips X'pert PRO na TUDelft. ....	61
Figura 17. MPMS e dewar para He líquido.....	64
Figura 18. Ímã supercondutor, bobinas detectoras, e câmara da amostra (McElfresh e Sager, 1996).....	64
Figura 19. Bobinas detectoras no MPMS (McElfresh e Sager, 1996). ....	65
Figura 20. Esquema do dispositivo SQUID (Clarke, 1994).....	65
Figura 21. Montagem da amostra para medição no SQUID. ....	66
Figura 22. Medição da voltagem com respeito à posição (QuantumDesign, 2004).....	67
Figura 23. Difratogramas de raios X para MnFeP <sub>0,6</sub> Si <sub>0,4</sub> a) Após a mecano-síntese e b) Após o tratamento térmico. A seta indica a reflexão de uma fase secundária com a composição Fe <sub>2</sub> MnSi.....	69
Figura 24. Difratogramas de raios X para as amostras de MnFePSiGe com diferentes composições após 5 horas de mecano-síntese e tratamento térmico....	70
Figura 25. Micrografia obtida por MEV para a amostra MnFeP <sub>0,6</sub> Si <sub>0,1</sub> Ge <sub>0,3</sub> após o tratamento térmico. ....	71
Figura 26. Espectros obtidos com a sonda EDX a partir da micrografia mostrada na Figura 25. ....	71

Figura 27. Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$ medida (a) no primeiro resfriamento da amostra, (b) no seguinte aquecimento e (c) no seguinte resfriamento. ....	73
Figura 28. Magnetização em função da temperatura para as amostras $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ e $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,2}$ . ....	74
Figura 29. Magnetização em função da temperatura para as amostras $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,2}$ e $\text{MnFeP}_{0,4}\text{Si}_{0,6}$ . ....	74
Figura 30. Isotermas de magnetização em função do campo magnético aplicado para o composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ com 5 horas de mecano-síntese e tratamento térmico. ....	75
Figura 31. Variação da entropia magnética para os compostos $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ e $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,2}$ para campos magnéticos aplicados de 1, 2 e 5 T. ....	76
Figura 32. Magnetização em função da temperatura para $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}$ . ....	76
Figura 33. Difrátogramas para o composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ após diferentes tempos de mecano-síntese (MS). Na parte inferior, difratograma para a amostra com 20 h de MS com tratamento térmico (TT). ....	78
Figura 34. Comparação dos difratogramas de (a) $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ após 20 horas de mecano-síntese, (b) $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ após tratamento térmico de Zhang (Zhang, 2005), (c) base de dados para Fe <sub>2</sub> P. ....	79
Figura 35. Micrografia obtida por MEV do composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ após 10 horas de mecano-síntese. ....	80
Figura 36. Micrografias aumentadas para partículas mostradas na Figura 35. Micrografias para análise elemental (a) 10 h de MS da fig.39, (b) 15 h de MS, e (c) 20 h de MS. ....	81
Figura 37. Espectros obtidos com a sonda EDX a partir das partículas mostradas nas micrografias da Figura 36-a, b, e c. ....	81
Figura 38. Difrátogramas das amostras $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ após diferentes tempos de mecano-síntese e com tratamento térmico. A seta indica a presença de uma fase secundária identificada como Fe <sub>2</sub> MnSi. ....	83

Figura 39. Difratoograma de raios X para a amostra após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico. A seta indica a reflexão de uma fase secundária com a composição $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ . .....	84
Figura 40. Micrografia obtida por MEV do composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.....	85
Figura 41. Espectro obtido com a sonda EDX a partir da micrografia mostrada na Figura 40. ....	85
Figura 42. Mapeamento da distribuição dos elementos a partir da micrografia mostrada na Figura 40.....	86
Figura 43. Análise elemental pontual sobre o composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.....	87
Figura 44. Magnetização em função de campo magnético aplicado para o composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ com 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.....	88
Figura 45. Magnetização em função da temperatura para o composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ com 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.....	89
Figura 46. Magnetização em função da temperatura com um campo magnético de 0,05 T para as amostras com diferentes tempos de mecano-síntese. ....	90
Figura 47. Magnetização em função da temperatura para o composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ com 7,5 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.....	90
Figura 48. Isotermas de magnetização em função do campo magnético aplicado para o composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ com 20 hora de mecano-síntese e tratamento térmico. ....	91
Figura 49. Isotermas de magnetização para o cálculo da variação da entropia magnética para o composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ com 20 hora de mecano-síntese e tratamento térmico.....	92
Figura 50. Variação da entropia magnética para o composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ com 20 hora de mecano-síntese e tratamento térmico. ....	92
Figura 51. Cálculo da variação da entropia magnética para as amostras com 1, 5 e 15 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.....	93

Figura 52. Difratoograma de raios X para $Mn_{1-x}Fe_{1+x}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$ após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico. A seta indica a reflexão de uma fase secundária com a composição $Fe_2MnSi$ .....	94
Figura 53. Micrografia obtida por MEV do composto $Mn_{1,1}Fe_{0,9}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$ após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.....	95
Figura 54. Espectro obtido com a sonda EDX a partir da micrografia mostrada na Figura 53. ....	95
Figura 55. Mapeamento da distribuição dos elementos a partir da micrografia mostrada na Figura 53.....	96
Figura 56. Áreas analisadas por sonda EDX.....	97
Figura 57. Análise da fase secundária.....	98
Figura 58. Magnetização em função da temperatura para $Mn_{1-x}Fe_{1+x}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$ após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.....	99
Figura 59. Variação da entropia magnética para os compostos $Mn_{1-x}Fe_{1+x}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$ .....	100
Figura 60. Difratoogramas de raios X para $MnFeP_{0,75}Ge_{0,25-x}Al_x$ , com $x = 0,02, 0,05$ e $0,10$ , após da mecano-síntese.....	102
Figura 61. Difratoogramas de raios X para $MnFeP_{0,6}Si_{0,4-y}Al_y$ , com $y = 0,1$ e $0,2$ , após da mecano-síntese.....	102
Figura 62. Difratoogramas de raios X para $MnFeP_{0,75}Ge_{0,25-y}Al_y$ , com $x = 0,02, 0,05$ e $0,10$ , após do tratamento térmico. A seta indica uma impureza que não foi identificada.....	103
Figura 63. Difratoogramas de raios X para $MnFeP_{0,6}Ge_{0,4-y}Al_y$ , com $x = 0,02, 0,05$ e $0,10$ , após do tratamento térmico. A seta indica uma impureza que não foi identificada.....	103
Figura 64. Micrografia de $MnFeP_{0,75}Ge_{0,20}Al_{0,05}$ .....	105
Figura 65. Mapeamento da distribuição dos elementos a partir da micrografia mostrada na Figura 64.....	106

Figura 66. Áreas específicas analisadas pela sonda EDX para o composto $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,20}\text{Al}_{0,05}$ .....	106
Figura 67. Micrografia de $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Al}_{0,1}$ com áreas analisadas .....	107
Figura 68. Mapeamento da distribuição dos elementos a partir da micrografia mostrada na Figura 67.....	108
Figura 69. Magnetização em função do campo magnético aplicado a 5 K para o composto $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,15}\text{Al}_{0,10}$ .....	110
Figura 70. Magnetização em função da temperatura para as amostras $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,23}\text{Al}_{0,02}$ e $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,20}\text{Al}_{0,05}$ sob um campo magnético aplicado de 1 T.....	111
Figura 71. Magnetização em função da temperatura para o composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Al}_{0,1}$ sob um campo magnético aplicado de 1 T. Em detalhe, a magnetização do mesmo composto em função do campo magnético aplicado a 5 K.....	112
Figura 72. Magnetização em função da temperatura para o composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,2}\text{Al}_{0,2}$ a um campo magnético aplicado de 1 T.....	113
Figura 73. Isotermas de magnetização para o composto $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,23}\text{Al}_{0,02}$ .....	113
Figura 74. Variação da entropia magnética para o composto $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,23}\text{Al}_{0,02}$ para campos magnéticos aplicados de 1, 2 e 5 T. ....	114

# Lista de Tabelas

Tabela 1. Materiais iniciais.....	50
Tabela 2. Outros materiais utilizados no processo. ....	53
Tabela 3. Tratamento térmico para as amostras de $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4-x}\text{Ge}_x$ . ....	57
Tabela 4. Composições das amostras para Estudo 5. ....	59
Tabela 5. Tratamento térmico Estudo 5.....	60
Tabela 6. Parâmetros de medição no difratômetro da TUDelft.....	62
Tabela 7. Parâmetros de rede calculados e da literatura para $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$ . ....	69
Tabela 8. Análise elemental do material $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,1}\text{Ge}_{0,3}$ (valores em % At). ....	72
Tabela 9. Análise elemental do composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ após diferentes tempos de mecano-síntese (valores em % At). ....	82
Tabela 10. Parâmetros de rede calculados para $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico. ....	84
Tabela 11. Análise elemental do composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ após diferentes tempos de mecano-síntese e com tratamento térmico(valores em % At). ....	86
Tabela 12. Análise elemental do composto $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ após 20 horas de mecano-síntese e com tratamento térmico. Áreas correspondentes às mostradas na Figura 43 (valores em % At). ....	87
Tabela 13. Parâmetros de rede calculados para $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{P}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.....	95
Tabela 14. Análise elemental do composto $\text{Mn}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{P}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ após 20 horas de mecano-síntese e com tratamento térmico. Áreas correspondentes às mostradas na Figura 56 (valores em % At). ....	97

Tabela 15. Análise elemental do composto $Mn_{1,1}Fe_{0,9}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$ após 20 horas de mecano-síntese e com tratamento térmico. Áreas correspondentes às mostradas na Figura 57 (valores em % At).....	98
Tabela 16. Propriedades termo-magnéticas de $Mn_{1-x}Fe_{1+x}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$ após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico. ....	99
Tabela 17. Parâmetros de rede calculados para $MnFeP_{0,75}Ge_{0,25-x}Al_x$ e $MnFeP_{0,6}Si_{0,4-y}Al_y$ após do tratamento térmico.....	104
Tabela 18. Resultado quantitativo da análise elemental do composto $MnFeP_{0,75}Ge_{0,20}Al_{0,05}$ . Áreas correspondentes às mostradas na Figura 66 (valores em % At). ....	107
Tabela 19. Análise elemental do composto $MnFeP_{0,6}Si_{0,3}Al_{0,1}$ . Áreas correspondentes às mostradas na Figura 67 (valores em % At).....	109

# Lista de Unidades

## Unidades fundamentais do Sistema Internacional de medidas.

Grandeza	Unidade	Símbolo
Comprimento	metro	m
Massa	quilograma	kg
Tempo	segundo	s
Corrente elétrica	ampère	A
Temperatura termodinâmica	kelvin	K
Quantidade de matéria	mol	Mol
Intensidade luminosa	candela	cd

## Unidades de medidas magnéticas derivativas do Sistema Internacional de medidas.

Grandeza	Símbolo	Unidade no SI	Unidade no CGS	Fator de conversão
Indução magnética ou densidade de fluxo magnético	<b>B</b>	Tesla (T)	Gauss (G)	$1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$
Intensidade de Campo Magnético	<b>H</b>	A/m	Oersted (Oe)	$1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$
Momento magnético	<b>m</b>	$\text{A.m}^2$	erg/G	$1 \text{ erg/G} = 1 \text{ A.m}^2/\text{kg}$
Magnetização específica	<b>M</b>	$\text{A.m}^2/\text{kg}$	emu/g	$1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A.m}^2/\text{kg}$
Polarização magnética	<b>J</b>	Tesla (T)	$\text{emu/cm}^3$	$1 \text{ emu/cm}^3 = 4\pi \cdot 10^{-4} \text{ T}$

# Lista de Símbolos

$B$	Campo magnético aplicado [T]
$G$	Energia livre de Gibbs [J]
$M$	Magnetização [emu/g]
$Q$	Calor [J]
$S$	Entropia total [J/(kgK)]
$S_m$	Entropia magnética [J/(kgK)]
$S_l$	Entropia da rede [J/(kgK)]
$S_e$	Entropia eletrônica [J/(kgK)]
$\Delta S_m$	Varição da entropia magnética [J/(kgK)]
$T$	Temperatura [K]
$\Delta T_{ad}$	Varição da temperatura adiabática [K]
$T_C$	Temperatura de Curie [K]
$T_H$	Histerese térmica [K]
$U$	Energia interna [J]
$V$	Volume [m <sup>3</sup> ]
$W$	Trabalho [J]

## Elementos Químicos

H	Hidrogênio
He	Hélio
C	Carbono

N	Nitrogênio
O	Oxigênio
F	Flúor
Na	Sódio
Al	Alumínio
Si	Silício
P	Fósforo
Ar	Argônio
Ti	Titânio
Mn	Manganês
Fe	Ferro
Zn	Zinco
Ge	Germânio
As	Arsênico
Mo	Molibdênio
Pd	Paládio
La	Lantânio
Nd	Neodímio
Gd	Gadolínio
Tb	Térbio
Dy	Disprósio
Er	Érbio

# Lista de Abreviaturas e Siglas

AMR	Regenerador Magnético Ativo ( <i>Active Magnetic Regenerator</i> )
BPR	Razão de esfera-pó ( <i>Ball to Powder Ratio</i> )
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DRX	Difração de Raios X
EMC	Efeito Magnetocalórico
EDX	Microsonda Eletrônica ( <i>Energy Dispersive X-ray</i> )
FAPESC	Fundação de Apoio à Pesquisa Científica e Tecnológica do Estado de Santa Catarina
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
HCFC	Hidroclorofluorcarbonos
IIR	Instituto Internacional de Refrigeração
LabMat	Laboratório de Materiais (UFSC)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPMS	Sistema de medição de propriedades magnéticas ( <i>Magnetic Properties Measurement System</i> )
MS	Mecano-síntese
PRONEX	Programa de Apoio a Núcleos de Excelência
RID	Instituto do Reator em Delft ( <i>Reactor Instituut Delft</i> )
SQUID	Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica ( <i>Superconducting QUantum Interference Device</i> )
TU Delft	Universidade Tecnológica de Delft ( <i>Delft University of Technology</i> )
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

# 1. Introdução

*“Dá-me um ímã e resfriarei o mundo.”*

## 1.1. Considerações iniciais

Em um momento onde cada vez mais nos vemos preocupados com o nosso ecossistema e as implicações que suas mudanças produzem em nosso estilo e qualidade de vida, nos tornamos cada vez mais dependentes da refrigeração. Esta tecnologia nos permite controlar a temperatura de um determinado sistema através da extração de calor. Aplicações tão variadas como armazenamento e transporte de alimentos, assim como na indústria, nos equipamentos eletrônicos, cuidados médicos, dentre tantos outros, fazem com que a refrigeração se torne fundamental para a vida humana. Tanto é verdade que, segundo o IIR<sup>i</sup>, entre 10 a 20 % do consumo global da eletricidade produzida está destinada a este propósito (Lucas, 1998).

O ciclo termodinâmico mais usado, e por sua vez o mais simples, é o ciclo de refrigeração por compressão de vapores. Este ciclo é aplicado, principalmente, em sistemas como refrigeradores domésticos e comerciais, aparelhos de ar condicionado e sistemas de resfriamento para a indústria. No entanto, estes sistemas empregam fluidos voláteis que apresentam certo potencial de aquecimento global, tais como os hidrofluorcarbonetos (HFC) e os hidroclorofluorcarbonos (HCFCs), que quando liberados ao ambiente contribuem, junto com o CO<sub>2</sub>, para o aquecimento global (Kyoto-Protocol, 2008). Além disso, quando comparado com o ciclo de Carnot, estes sistemas de refrigeração têm uma baixa eficiência, demandando assim um alto consumo de energia (Zimm, Jastrab, Sternberg *et al.*, 1998). E ainda, os ganhos na eficiência desta tecnologia são muito pequenos, incentivando assim pesquisas por uma solução alternativa que seja ambientalmente amigável e energeticamente mais eficiente.

---

<sup>i</sup> **IIR**: Siglas em inglês para *International Institute of Refrigeration* (Instituto Internacional de Refrigeração).

O desenvolvimento de tecnologias alternativas de refrigeração vem sendo amplamente pesquisado durante os últimos anos. Hoje são procurados sistemas mais eficientes, e com novos ciclos termodinâmicos. Entre estas tecnologias encontra-se a refrigeração por desmagnetização adiabática ou simplesmente conhecida como *refrigeração magnética*. Nesta tecnologia interagem principalmente dois ramos da ciência: o magnetismo e as ciências térmicas. Este tipo de refrigeração se mostra não só como uma alternativa promissora e potencial substituinte da tecnologia convencional de compressão de vapores, mas também como uma tecnologia que terá aplicações em diferentes nichos do mercado para suprir aquelas aplicações que não são atendidas por tecnologias atuais. Um exemplo disto são aplicações tais como o resfriamento localizado de um componente em específico, e.g. um circuito eletrônico (Glanz, 1998). Desta maneira os ímãs não ficaram somente na porta da geladeira, mas agora eles farão parte essencial do sistema de refrigeração.

A refrigeração magnética é uma técnica baseada no fenômeno magneto-térmico conhecido como *efeito magnetocalórico (EMC)*. Este efeito apresenta-se nos materiais magnéticos como uma resposta térmica causada pela variação de um campo magnético aplicado, sendo percebido através de uma variação da sua temperatura, e maximizado quando o material está perto da sua temperatura de ordenamento magnético, i.e. temperatura de Curie ( $T_C$ )<sup>ii</sup> (Gschneidner e Pecharsky, 2000).

O EMC foi descoberto por Warburg em 1881, quando este notou que durante a aplicação de um campo magnético o ferro absorvia e expelia calor (Warburg, 1881). Tempos depois, em 1905, Langevin demonstrou que variando a magnetização de um material paramagnético se produz uma variação reversível da temperatura (Langevin, 1905). Desta mesma maneira, Edison e Tesla malogradamente tentaram usar este efeito numa máquina de calor para produzir energia (Rosensweig, 1997). E só em 1926 e 1927 que Debye e Giaque, independentemente, propuseram o uso deste efeito para obter temperaturas perto de zero Kelvin (Debye, 1926; Giaque, 1927). A demonstração experimental desta descoberta foi realizada por Giaque e MacDougall em 1933, quando atingiram com sucesso temperaturas abaixo de 1 K pela desmagnetização adiabática de sais paramagnéticos (Giaque e MacDougall, 1933). Desde então, esta

---

<sup>ii</sup> **Temperatura de Curie ( $T_C$ ):** Corresponde à temperatura de ordenamento magnético onde o material sofre um transição de fase ferromagnética para uma fase paramagnética.

tecnologia tem sido utilizada para atingir temperaturas abaixo da temperatura do hélio líquido, alcançando temperaturas de até milésimos de Kelvin.

A natureza do EMC é o resultado da transferência de entropia interna de um material magnético entre seus dois reservatórios de energia; as excitações de fônons ligadas aos graus de liberdade da rede e as excitações magnéticas ligadas aos graus de liberdade dos spins. Estes dois reservatórios estão bem conectados pelo acoplamento spins-rede que facilita a transferência de calor sem perdas em tempos de milissegundos (Brück, 2007). Dessa maneira, a aplicação de um campo magnético resulta num alinhamento dos momentos magnéticos de um material, que inicialmente encontravam-se orientadores aleatoriamente, conduzindo a uma redução da entropia magnética. Considerando um caso adiabático, onde a entropia total do sistema permanece constante, a entropia é transferida para a rede por meio do acoplamento entre o subsistema de spins e o da rede. Isto gera um aumento na entropia da rede, fazendo com que os átomos vibrem mais rápido, promovendo um aumento na temperatura do material.

No caso de um ciclo de refrigeração magnética, esquematizado na Figura 1, que ocorre a uma temperatura ambiente  $T$ , o material com EMC sofre um aumento de temperatura  $\Delta T$  quando aplicado nele um campo magnético  $B$ . Este calor gerado,  $Q_{ext}$ , é removido do material para o ambiente através da transferência térmica realizada por um fluido refrigerante, mantendo o campo magnético aplicado no material. Quando o campo magnético é retirado, os momentos magnéticos se desorganizam, aumentando a entropia magnética do material, de maneira que diminui a entropia da rede e, por consequência, resfria o material em  $-\Delta T$ . E deste modo, o sistema pode absorver calor,  $Q_{abs}$ , do corpo que se deseja refrigerar por meio da transferência de calor.

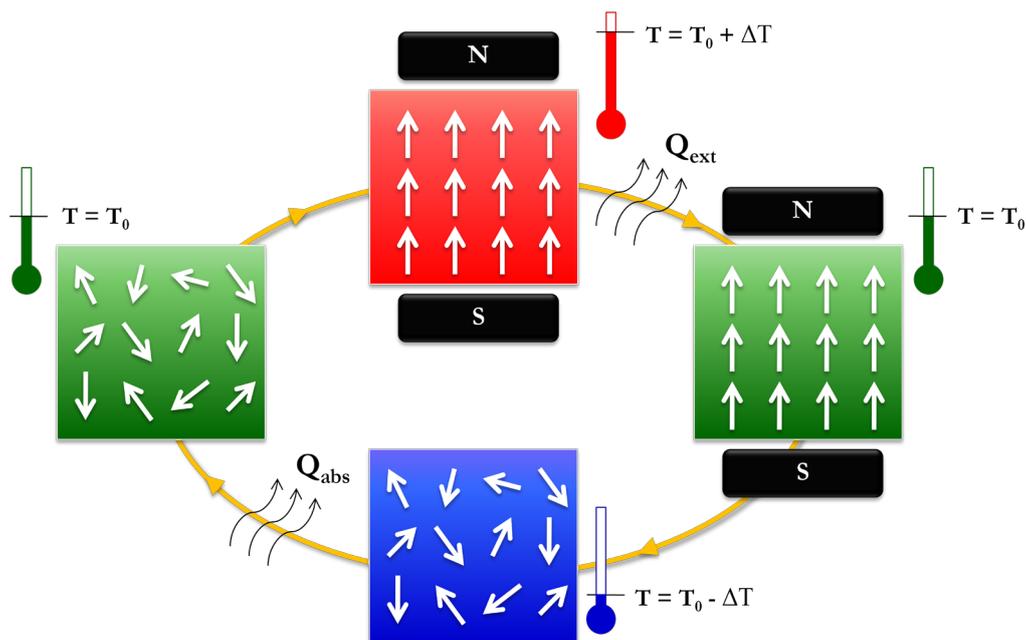


Figura 1. Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética.

Ainda que este ciclo termodinâmico seja análogo ao ciclo de refrigeração por compressão de vapores, o ciclo magnético pode ser realizado em estado quase-estático, abrindo a possibilidade de se trabalhar perto da eficiência do ciclo de Carnot (Brown, 1976). Além de outras vantagens como: a eliminação do compressor, que apresenta uma série de irreversibilidades no ciclo que diminuem a eficiência do sistema e, assim como uma redução no ruído do sistema. Na refrigeração magnética estar-se-ia trabalhando com um refrigerante sólido e, portanto, um menor número de partes móveis e uma maior estabilidade.

A realidade destes sistemas operando a temperatura ambiente só é possível por meio do uso de um *material de trabalho*<sup>iii</sup> que consiga aliar a ocorrência significativa deste fenômeno com as temperaturas de interesse. O gadolínio (Gd) é o único elemento puro com  $T_c$  ao redor da temperatura ambiente, sendo que ordenamento magnético deste elemento ocorre a 293 K. Por isso, o Gd é considerado como o material de referência e é o refrigerante magnético mais usado atualmente para os protótipos de refrigeração magnética (Gschneidner Jr., Pecharsky e Tsokol, 2005). Este elemento é

<sup>iii</sup> **Material de trabalho:** Neste caso o conceito é mais bem explicado pela palavra em alemão *Werkstoff*. Esta palavra é traduzida ao português como ‘material processado’ ou mais especificamente, ‘material que é funcional, econômico, e na geometria apropriada para a aplicação’.

considerado como um material padrão, em relação ao qual se comparam as propriedades dos novos materiais com EMC.

Só recentemente ligas com EMC gigante<sup>iv</sup> a temperaturas próximas à temperatura ambiente têm sido sintetizadas. Em 1997 foi descoberto o composto ternário  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  com EMC gigante (Pecharsky e Gschneidner Jr., 1997). Esta descoberta impulsionou as pesquisas em busca de novos materiais com EMC ao redor da temperatura ambiente. Após isto, em 2002, foi reportada uma grande variação da entropia magnética ao redor da temperatura ambiente no composto à base de metais de transição  $MnFeP_{1-x}As_x$  (Tegus, Brück, Buschow *et al.*, 2002). Desde então, pesquisadores têm dedicado muitos esforços para substituir o arsênio (As) presente na liga. Em 2005, foi demonstrada uma substituição completa deste elemento na liga pela adição de silício (Si) e germânio (Ge) mantendo ainda a mesma estrutura cristalina e o EMC gigante ao redor da temperatura ambiente como na liga original (Zhang, 2005).

Estas pesquisas estão direcionadas a materiais que possam operar com campos magnéticos iguais ou inferiores a 2 T, os quais podem ser gerados por ímãs permanentes (Lee, Kenkel, Pecharsky *et al.*, 2002). Mesmo assim, para a aplicação destes materiais, estes devem apresentar certas propriedades de modo a serem empregados satisfatoriamente como refrigerantes magnetocalóricos em um sistema de refrigeração magnética, as propriedades mais importantes são (Yu, Gao, Zhang *et al.*, 2003):

- EMC tão grande quanto possível sobre uma faixa de temperatura ampla;
- Histerese magnética e térmica mínimas, para operar o ciclo a altas frequências e, conseqüentemente, uma maior capacidade de refrigeração;
- Alta condutividade térmica para melhorar a eficiência da troca de calor no regenerador;
- Baixo calor específico para mudar sua temperatura mais facilmente;
- Resistência elétrica grande para minimizar as correntes de Foucault;
- Baixo custo do material para viabilizá-lo comercialmente;
- Boas propriedades mecânicas para simplificar os processos de manufatura.

---

<sup>iv</sup> **EMC gigante:** Corresponde a um efeito magnetocalórico maior do que o efeito que apresenta o Gd. Isto é representado por uma maior variação da entropia magnética e da temperatura adiabática do material quando aplicado um campo magnético nele. Normalmente, este efeito é associado a transições de fase de primeira ordem.

Ainda, os primeiros protótipos de refrigeração magnética utilizam Gd com bons resultados. O fato de este elemento ser uma terra rara limita a produção em nível industrial de refrigeradores e aparelhos de ar condicionado. Conseqüentemente, ligas baseadas em metais de transição, tais como manganês (Mn) e ferro (Fe), são uma excelente alternativa, devido a sua abundância, para serem aplicadas em refrigeradores magnéticos comerciais.

## 1.2. Escopo do trabalho

Este trabalho é considerado como a primeira pesquisa ao estudo de materiais com EMC gigante ao redor da temperatura ambiente na UFSC. Com o grande sucesso após o reporte do EMC nas ligas de  $MnFeP_{1-x}As_x$ , pretendeu-se neste trabalho sintetizar ligas com efeitos similares, com o intuito principal de substituir o arsênio (As) na liga e visando a aplicação deste material a nível industrial. Contudo, estas ligas também contêm fósforo (P), o qual apresenta uma alta pressão de vapor, dificultando assim a preparação das amostras por meio de fusão dos elementos constituintes no forno à arco. Para contornar esta dificuldade foi utilizada a técnica de mecano-síntese<sup>v</sup> para o primeiro estágio da síntese de amostras com EMC com posterior tratamento térmico de sinterização e recozido à alta temperatura.

Desta maneira foram sintetizados compostos inter-metálicos do tipo  $Mn_{1-x}Fe_xP_{1-y}(Si,Ge,Al)_y$  através do processo de mecano-síntese num moinho de bolas de alta energia. O processo de síntese destas ligas proporciona um grande número de variáveis interessantes a serem estudadas. Por esta razão foram realizadas diferentes amostras que serão detalhadas no capítulo 3. Para a síntese destas amostras foram selecionadas variáveis tais como a variação da estequiometria da liga e o tempo de mecano-síntese para serem analisadas. Nos parágrafos subseqüentes serão introduzidas as diferentes análises realizadas durante este trabalho.

---

<sup>v</sup> **Mecano-síntese:** Processo de síntese de ligas em estado sólido a partir da mistura dos elementos base, os quais são fraturados e deformados plasticamente durante o processamento pela aplicação de energia mecânica transferida pelas bolas num moinho de alta energia. Esta técnica resulta na formação de novas fases em equilíbrio e não equilíbrio (Suryanarayana, 2001).

No processamento por mecano-síntese, segundo Suryanarayana, a variável mais importante é o tempo de moagem (Suryanarayana, 2001). É por isto que durante este trabalho analisou-se a relevância desta variável e como ela afeta as propriedades finais do material. Em trabalhos anteriores, os compostos com EMC à base de Mn foram sintetizadas num moinho vibratório durante intervalos de tempo de uma semana. (Tegus, 2003; Zhang, 2005). Logo os fenômenos relacionados à mecano-síntese serão estudados, bem como a influência da utilização de Fe e, especialmente P, elementares na síntese do material.

Estudos na liga com As e/ou Ge com variação da razão Mn/Fe, mostram um ganho nas propriedades magnéticas da liga (Brück, Tegus, Li *et al.*, 2003; Tegus, Brück, Li *et al.*, 2004; Dagula, Tegus, Fuquan *et al.*, 2005; Tegus, Fuquan, Dagula *et al.*, 2005; Ou, Wang, Lin *et al.*, 2006). Quando é adicionada uma quantidade extra de Mn na liga com As tem-se um aumento no EMC, mantendo a temperatura de Curie, e, além disso, uma transição mais intensa, com uma histerese térmica ( $T_H$ )<sup>vi</sup> menor (Brück, Tegus, Li *et al.*, 2003). Isto seria muito relevante para as ligas com Si e Ge, as quais apresentam um valor de histerese térmica alta (Zhang, 2005). É por esta razão que foi proposto analisar o efeito que tem a variação da razão de Mn/Fe na liga MnFeP(Si,Ge). Até o momento não existe registro na literatura sobre o efeito que esta variação tem neste tipo de composto.

É sabido que o alumínio (Al) é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, e sua configuração eletrônica é similar aos elementos de substituição usados atualmente na liga de MnFeP(Si,Ge). Por conseguinte, através deste trabalho foi explorada a substituição do Ge na liga MnFeP<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub> (Brück, Tegus, Zhang *et al.*, 2004) e do Si na liga MnFeP<sub>0,6</sub>Si<sub>0,4</sub> (Zhang, 2005; Cam Thanh, Brück, Tegus *et al.*, 2006; Cam Thanh, Brück, Tegus *et al.*, 2007; Cam Thanh, Bruck, Trung *et al.*, 2008) por átomos de Al. Pretendeu-se melhorar ou manter as propriedades magnetocalóricas com a substituição deste elemento na liga. Deste modo, é possível que o Al gere um aumento na condutividade térmica da liga assim como uma diminuição no custo e

---

<sup>vi</sup> **Histerese térmica magnética ( $T_H$ ):** É um fenômeno característico das transições de fase de primeira ordem e que é observado no comportamento da magnetização do material em função da temperatura; onde a uma determinada faixa de temperatura o material apresenta um comportamento diferente durante o aquecimento que durante o resfriamento.

densidade final do material com Ge. Além disso, na liga com Si é possível que o Al tenha algum efeito considerável para diminuir a histerese térmica do material.

As amostras sintetizadas durante este trabalho foram caracterizadas estrutural e termo-magneticamente a fim de mensurar suas propriedades e avaliar a efetividade dos processamentos utilizados. Para tal fim foram utilizados métodos de caracterização estrutural tais como: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise da composição química usando a microsonda eletrônica (EDS) acoplada ao MEV. E finalmente, a caracterização termo-magnética foi realizada num magnetômetro comercial MPMS<sup>vii</sup>.

### 1.3. Objetivos do trabalho

O objetivo geral do trabalho foi:

- Estudar a síntese e caracterização de ligas à base de metais de transição como Mn e Fe com efeito magnetocalórico (EMC) gigante ao redor da temperatura ambiente.

Para atingir este objetivo foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar compostos intermetálicos com EMC ao redor da temperatura ambiente em compostos à base de Mn, Fe e P com substituição dos átomos de As na liga original por átomos de Si e Ge.
- Estudar os parâmetros de mecano-síntese, tal como o tempo de moagem, para compostos de MnFePSiGe.
- Verificar nas ligas com Si e Ge o efeito da variação da razão Mn/Fe.
- Analisar o impacto da substituição do Si e Ge por Al em compostos com conhecido EMC ao redor da temperatura ambiente.

---

<sup>vii</sup> **MPMS:** Siglas em inglês para *Magnetic Properties Measurement System* (Sistema de Medição de Propriedades Magnéticas).

## **1.4. Estrutura da apresentação do trabalho**

Este trabalho foi estruturado em 5 capítulos, mais as referências bibliográficas e os apêndices, como se mostra a seguir:

No capítulo 1 é realizada uma breve introdução à tecnologia da refrigeração magnética, o efeito magnetocalórico (EMC) e o escopo deste trabalho. Assim como também são apresentados os objetivos pretendidos neste trabalho.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, onde se explica o EMC e sua fenomenologia e se discute sobre o estado da arte dos materiais com EMC gigante ao redor da temperatura ambiente.

No capítulo 3 é descrito o procedimento experimental para a síntese das amostras, a matéria prima utilizada, o método para a síntese das amostras e as técnicas e equipamentos utilizados para caracterizar estas amostras.

No capítulo 4 são apresentados os resultados atingidos durante as caracterizações estruturais e termo-magnéticas das amostras sintetizadas e as discussões dos mesmos.

E por último, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões e considerações finais do trabalho, assim como as sugestões para trabalhos futuros.

Este trabalho dispôs de recursos do Projeto intitulado “Tecnologias não-convencionais de refrigeração” da FINEP e do projeto PRONEX intitulado “Desenvolvimento de novas tecnologias de refrigeração à base de materiais avançados” da FAPESC-CNPq. Este trabalho foi realizado no Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em Florianópolis, Brasil; e no Instituto do Reator de Delft (RID) da Universidade Tecnológica de Delft (TUDelft), nos Países Baixos.

## 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica referente ao efeito magnetocalórico (EMC) e a fenomenologia deste efeito. Além disso, é mostrado o estado da arte dos materiais que apresentam este efeito ao redor da temperatura ambiente, entre eles os materiais à base de Mn.

### 2.1. Efeito Magnetocalórico (EMC)

Em uma substância ferromagnética é gerada uma diminuição no grau de ordenamento dos spins<sup>viii</sup> quando o material absorve calor. Contrariamente, calor pode ser liberado quando o ordenamento dos spins é aumentado (i.e. pela aplicação de um campo magnético). Portanto, o EMC é definido como o aumento da temperatura considerando um processo adiabático, onde um campo magnético é aplicado instantaneamente (Cullity, 1972).

Este efeito é proporcional à variação da magnetização com a temperatura quando um campo magnético é aplicado. Deste modo, ao redor da temperatura de transição de fase magnética, onde a magnetização muda rapidamente, o EMC é grande. Como será demonstrado durante este capítulo:

$$EMC \propto \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B \propto \frac{1}{C_p(T, B)} \quad (2.1)$$

Devido à complexidade das transições de fase não existe ainda um modelo teórico que descreva completamente o EMC (Tishin e Spichkin, 2003). Contudo, o EMC de um material é determinado experimentalmente pela variação da temperatura adiabática,  $\Delta T_{ad}$ , e pela variação da entropia magnética isotérmica,  $\Delta S_m$ , decorrentes da

---

<sup>viii</sup> A diminuição do ordenamento dos spins é vista macroscopicamente como uma diminuição na magnetização, e termodinamicamente como uma diminuição na entropia magnética.

variação de um campo magnético aplicado sob o material magnetocalórico (Tishin, 1999).

## 2.2. Termodinâmica do EMC

Da teoria do eletromagnetismo é sabido que durante um processo de magnetização  $M$  pela aplicação de um campo magnético  $B$  constante, os dipolos magnéticos de um material se opõem às variações na sua orientação gerando trabalho  $W$ , de maneira que:

$$\delta W = -B dM \quad (2.2)$$

A equação (2.2) indica que quando aumenta a  $M$  no sistema, este realiza um trabalho  $W$ . A partir da primeira lei da termodinâmica, a variação da energia interna  $U$ :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.3)$$

E considerando um sistema termodinâmico em equilíbrio com transferência de calor ( $TdS$ ), trabalho mecânico ( $-PdV$ ), e transferência de trabalho magnético ( $-BdM$ ), podemos definir a variação da energia interna do material,  $U$ , como:

$$\delta W = -PdV - BdM \quad (2.4)$$

$$dU = T dS - P dV - B dM \quad (2.5)$$

As condições num refrigerador magnético, assim como os experimentos realizados durante este trabalho foram à pressão atmosférica e com variações de volume insignificantes. De maneira que a expressão se reduz à relação fundamental (Kitanovski e Egolf, 2006):

$$dU = T dS - B dM \quad (2.6)$$

A equação (2.6) é considerada como uma relação fundamental de  $U=U(S,M)$  e deste modo podemos aplicar a transformada de Legendre para definir a forma diferencial da energia livre de Gibbs.

$$G(T, B) = U - T S - B M \quad (2.7)$$

Derivando a equação (2.7) e substituindo o valor de  $U$  previamente, chegamos a esta importante relação:

$$dG = -S dT - M dB \quad (2.8)$$

Segundo Ehrenfest, as transições de fase são classificadas de ordem- $n$  quando a  $n$ -ésima derivada da energia livre de Gibbs é descontínua, é dizer, quando ocorre uma descontinuidade em um ou mais dos parâmetros de ordem (Ehrenfest, 1933). Desta maneira, se a primeira derivada da energia livre de Gibbs é descontínua em uma temperatura para o volume,  $V$ , a magnetização,  $M$ , ou a entropia do material,  $S$ , é dito que, é uma transição de fase de primeira ordem. Se a primeira derivada da energia livre de Gibbs é contínua durante a transição de fase, porém a segunda derivação for descontínua, conseqüentemente, esta é considerada uma transição de fase de segunda ordem.

A partir da equação (2.8) pode-se demonstrar que:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_B \quad e \quad M = -\left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_T \quad (2.9)$$

Já que  $G$  é um potencial termodinâmico é possível deduzir uma das famosas equações de Maxwell para este sistema termodinâmico magnético (DeHoff, 2006):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial B}\left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_B\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial G}{\partial B}\right)_T\right)_B = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \quad (2.10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{B,p} \quad (2.11)$$

Esta relação indica que num processo isotérmico e isobárico, a variação da entropia magnética para uma dada variação do campo magnético aplicado é igual à variação da magnetização dada uma variação da temperatura quando aplicado um campo magnético constante.

A entropia total de um material magnético, para um processo isobárico, pode ser apresentada em geral como (Tishin, 1990):

$$S(B, T) = S_m(B, T) + S_l(B, T) + S_e(B, T) \quad (2.12)$$

Onde  $S_m$  corresponde à entropia magnética,  $S_l$  à entropia da rede e,  $S_e$  à contribuição dos elétrons à entropia total. Pode-se supor que às parcelas de entropia de rede e eletrônica são dependentes somente da temperatura, e que as variações na entropia total por contribuições de campo magnético aplicado são representadas unicamente pela variação de  $S_m(B, T)$ . Sendo assim, tem-se para a equação (2.11):

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial B}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{B,p} \quad (2.13)$$

Desta maneira, integrando a equação (2.13) em função do campo magnético obtém-se para a variação da entropia magnética:

$$\Delta S_m = \int_{B_i}^{B_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{B,p} dB \quad (2.14)$$

Integrando numericamente a equação (2.14) surge uma relação muito importante para calcular a variação de entropia magnética que corresponde ao EMC de um material através de medições de magnetização em isotermas ao redor da temperatura de transição magnética.

$$\Delta S_m(T, B) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, B) - M_i(T_i, B)}{T_{i+1} - T_i} \Delta B \quad (2.15)$$

Onde os dois termos do numerador correspondem aos valores das isotermas de magnetização com campo magnético aplicado  $B$  nas temperaturas  $T_{i+1}$  e  $T_i$ , respectivamente. Nota-se que o valor de  $\Delta S_m(T, B)$  é engrandecido quando se tem uma grande variação da magnetização num pequeno intervalo de temperatura sob a aplicação de um campo magnético.

Porém, rigorosamente, este método seria somente válido para sistemas com transições de fase de segunda ordem, já que, para uma transição de primeira ordem a derivada da magnetização com a temperatura, na equação (2.14), tende a infinito. No entanto, esta derivada é infinita para transições de fase de primeira ordem idéias, enquanto que para materiais reais esta derivada é usualmente finita, de maneira, que permitem o uso da equação (2.14) neste caso (Tishin e Spichkin, 2003).

Ainda que este seja o método mais utilizado para caracterizar o EMC dos materiais por meio da sua variação da entropia magnética, resultados mais precisos são obtidos através de medições de calor específico a pressão constante,  $C_p(T, B)$ . A demonstração do cálculo das propriedades calorimétricas se encontra no Apêndice A. No entanto, tem sido demonstrado que os valores de  $\Delta S_m(T, B)$  calculados a partir das medições de magnetização coincidem com os valores obtidos por medições calorimétricas (Gschneidner Jr., Pecharsky, Pecharsky *et al.*, 1999; Tegus, Duong, Dagula *et al.*, 2002).

O EMC pode ser também determinado pelo valor absoluto da variação da temperatura adiabática  $\Delta T_{ad}$ . Esta propriedade do material pode ser medida tanto de maneira direta como indireta. A primeira delas consiste na medição da variação da temperatura quando aplicado um campo magnético sobre uma amostra isolada termicamente (Gschneidner Jr. e Pecharsky, 2000). E a caracterização indireta consiste nas medições de calor específico para o cálculo de  $\Delta T_{ad}(T, B)$  pela seguinte expressão demonstrada no Apêndice A:

$$\Delta T_{ad}(T, B) = -\frac{T}{c_p(T, B)} \Delta S_m(T, B) \quad (2.16)$$

Portanto, o EMC pode ser determinado em um material por medições de magnetização ou de calor específico usando as equações (2.15) e (2.17), respectivamente, ou pela combinação destas duas. Estas medições são consideradas como cálculos indiretos da variação da entropia magnética ou do EMC. Estas propriedades são também caracterizadas por medições diretas como, da variação da temperatura adiabática sob aplicação de um campo magnético, assim como também a medição direta da variação da entropia magnética isotérmica num calorímetro (Tishin e Spichkin, 2003). Por exemplo, Giudici (Basso, Küpferling, Sasso *et al.*, 2008) construiu um calorímetro que funciona com células Peltier como sensores e bombas de calor para determinar a variação da entropia magnética sob a aplicação de um campo magnético.

## 2.3. Estado da arte dos materiais com EMC

Recentemente, novos materiais com EMC ao redor da temperatura ambiente têm sido descobertos. Entre eles sobressaem os compostos à base de terras raras como o  $Gd_5(Ge,Si)_4$ ,  $La(Fe,Si)_{13}$  e os compostos à base de metais de transição com estrutura cristalina do tipo  $Fe_2P$ , como os compostos de  $MnFe(P,As)$  (Pecharsky e Gschneidner Jr., 1997; Tegus, Brück, Buschow et al., 2002). Estes materiais apresentam vantagens com respeito a outros refrigerantes magnéticos e são os mais promissores para aplicações em refrigeração magnética à temperatura ambiente. Eles exibem um EMC gigante junto com uma transição de fase magnética de primeira ordem. O EMC destes materiais é maior do que para o Gd, que é o material de referência usado na maioria de sistemas protótipos de refrigeração a temperatura ambiente.

### 2.3.1. Gadolínio (Gd)

O único elemento ferromagnético com temperatura de Curie ao redor da temperatura ambiente é o Gd. Sua temperatura de ordenamento magnético ocorre a 293 K com uma transição de segunda ordem e um momento magnético a baixa temperatura de  $7,55 \mu_B$  (Chen, 1986). A temperatura de Curie e as propriedades magnetocalóricas do Gd dependem fortemente do conteúdo de impurezas (Dankov, Tishin, Pecharsky *et al.*, 1998). Especialmente impurezas intersticiais como hidrogênio (H), carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N), e flúor (F), que são elementos leves e, portanto, passam despercebidos numa contagem química. Estas impurezas diminuem a interação de troca entre os átomos de Gd, diminuindo assim a temperatura de Curie do material. Amostras de Gd comercial, com uma alta percentagem de C, exibem um EMC aproximado de 60% da máxima variação de temperatura adiabática de uma amostra de Gd com alta pureza, assim como uma redução da temperatura de Curie em alguns K (Brück, 2007). A condutividade térmica do Gd é afetada também pelo conteúdo destas impurezas (Glorieux, Thoen, G. *et al.*, 1995). Deve-se ter cuidado com os valores desta propriedade quando for simulado numericamente o desempenho de um sistema de refrigeração magnética funcionando com Gd. Para contornar a alta reatividade do Gd na sua aplicação como refrigerante magnético num sistema funcionando com água, pode ser adicionado um pouco de hidróxido de sódio (NaOH) na água que funciona como fluido refrigerante para trocas de calor.

Para aplicações em sistemas de refrigeração magnética é desejado ter uma ampla faixa de temperaturas de operação e já que o EMC é grande só na vizinhança da temperatura de Curie, seria ideal ter mais de um material para aumentar esta faixa de temperaturas de operação. Dopagem do Gd com outras terras raras, como térbio (Tb), disprósio (Dy), neodímio (Nd), e paládio (Pd), resultam em ligas com ordenamento ferromagnético a mais baixa temperatura, ainda com um elevado momento magnético (Dai, Shen, Li *et al.*, 2000; Gschneidner e Pecharsky, 2000; Canepa, Cirafici, Napoletano *et al.*, 2002; Canepa, Cirafici, Napoletano *et al.*, 2005).

### 2.3.2. $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$

Devido ao alto momento magnético das terras raras e a elevada temperatura de ordenamento do Gd, a busca por materiais com EMC ao redor da temperatura ambiente esteve concentrada em compostos com este elemento. Através destas pesquisas foi descoberto, em 1997, o composto ternário  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ , que com seu EMC gigante abaixo da temperatura ambiente, impulsionou o interesse em pesquisar novas ligas com EMC e aplicações destes materiais (Pecharsky e Gschneidner Jr., 1997). Nestes compostos, a temperatura de Curie pode ser modificada pela variação do conteúdo de Ge e Si, com x entre 0,35 e 0,55 as temperaturas de ordenamento variam entre 190 e 300 K (Pecharsky, Gschneidner e Pecharsky, 2003). A variação gigante da entropia magnética nestes compostos é devida à coexistência de uma transição magnética e estrutural de primeira ordem na sua temperatura de ordenamento. Esta transição de fases magnética e estrutural pode ser induzida pela mudança de temperatura, pela aplicação de um campo magnético ou pela aplicação de pressão (Morellon, Arnold, Algarabel *et al.*, 2004).

Os compostos de  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  apresentam certas limitações para a construção de sistemas de refrigeração funcionando com este refrigerante magnético. A primeira delas consiste na baixa temperatura de operação para um sistema de refrigeração, os quais atualmente trabalham no condensador com uma temperatura aproximada de 320 K de modo a trocar calor com o ambiente, e o EMC gigante nestes compostos é observado normalmente abaixo da temperatura ambiente. O conteúdo de impurezas deteriora as propriedades magnetocalóricas, como a histerese térmica e o EMC, destes compostos. Portanto, a pureza dos materiais iniciais e os cuidados durante o processamento são fatores fundamentais para o desempenho destes compostos. O controle de impurezas

como C, O e Fe durante o processamento influencia no custo da sua produção industrial. Igualmente, estes compostos apresentam outra limitação que é a disponibilidade das materiais primas, neste caso o Ge com uma produção mundial anual de 90 toneladas. Contrariamente, uma pequena percentagem de chumbo (Pb), ou de estanho (Sn), incrementam o EMC e a temperatura de ordenamento das ligas de  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  (Li, Sun, Jian *et al.*, 2006; Zhuang, Li, Huang *et al.*, 2006).

### 2.3.3. $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$

Uma das ligas mais promissoras para aplicações em refrigeração magnética são as da terra-rara lantânio (La) e metal de transição que cristalizam na estrutura cúbica do tipo  $NaZn_{13}$  ( $D2_3$ ). O EMC gigante nos compostos de  $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$  foi reportado por primeira vez em 2001 (Hu, Shen, Sun *et al.*, 2001). Estas ligas têm um comportamento típico de um *Invar*<sup>ix</sup> com uma temperatura de ordenamento magnético ao redor de 200 K, a qual aumenta pela substituição de Fe por Si, refletindo numa diminuição do EMC (Palstra, Mydosh, Nieuwenhuys *et al.*, 1983). Este material sofre uma transição de primeira ordem na sua temperatura de Curie, e diferentemente da liga de  $GdGeSi$ , este material não sofre mudança na sua estrutura cristalina cúbica durante esta transição (Fujieda, Fujita e Fukamichi, 2009). A natureza da transição magnética para estes compostos está fortemente relacionada com o efeito magnetovolume<sup>x</sup> (Liu, Altounian e Ryan, 2003).

A temperatura de Curie destes materiais tem sido incrementada a temperaturas perto da temperatura ambiente pela inclusão de átomos intersticiais de H e C e pela substituição de elementos como Co, Si ou Al (Liu, Tang, de Boer *et al.*, 1995; Fujita e Fukamichi, 1999; Hu, Shen, Sun *et al.*, 2001; Chen, Wang, Shen *et al.*, 2003; Gutfleisch, Yan e Müller, 2005). A absorção de H nos compostos aumenta a temperatura de Curie até valores de 330 K, mantendo as propriedades da transição metamagnética<sup>xi</sup> da liga original (Fujita, Fujieda, Hasegawa *et al.*, 2003). Enquanto que

---

<sup>ix</sup> **Invar:** Ligas com baixo coeficiente de dilatação térmica.

<sup>x</sup> **Efeito magnetovolume:** Efeito produzido pela variação das distâncias interatômicas. Neste composto, a adição de Si aumenta a distância interatômica do Fe-Fe acentuando a interação de troca positiva, aumentando desta maneira a temperatura de Curie do material.

<sup>xi</sup> **Transição metamagnética:** Transição de fase magnética induzida por um campo magnético aplicado.

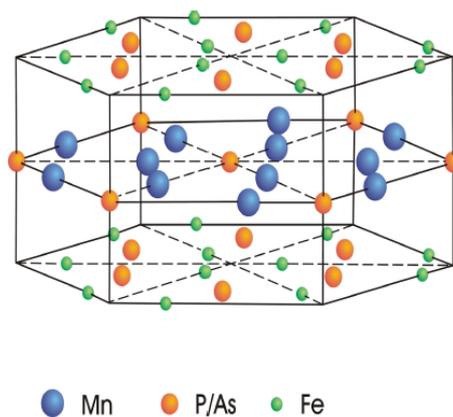
a incorporação do C reduz o EMC na liga, a adição de H mantém o EMC gigante, assim como aumenta o momento magnético e a variação da temperatura adiabática (Fujieda, Hasegawa, Fujita *et al.*, 2004; Mandal, Gutfleisch, Yan *et al.*, 2005). Normalmente, a hidrogenação é realizada num processo a alta pressão (150°C e 5 MPa) (Chen, Wang, Shen *et al.*, 2003). Porém, a mecano-síntese da liga de LaFeSi em presença de H<sub>2</sub> se mostrou como uma alternativa a processos convencionais para hidrogenar a liga de LaFeSi (Mandal, Gutfleisch, Yan *et al.*, 2005; Mandal, Pal, Gutfleisch *et al.*, 2007). Além disso, amostras de La(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>13</sub> que apresentam única fase e EMC gigante têm sido sintetizadas também por resfriamento rápido como *melt spinning* e posterior tratamento térmico (Liu, Altounian e Tu, 2004; Gutfleisch, Yan e Müller, 2005).

Com respeito à aplicação destes materiais como refrigerantes magnéticos, eles apresentam várias vantagens em comparação com as ligas de GdGeSi. La é a terra rara mais abundante, e os outros elementos da liga, o Fe e Si e H, são muito abundantes e logo, econômicos. Além do mais, este material apresenta uma alta condutividade térmica e uma alta estabilidade térmica, que fazem deste material um dos candidatos mais promissores para aplicações em refrigeração magnética. Porém, este material é frágil, devido a sua grande variação de volume (aproximadamente de 1,5%).

#### 2.3.4. MnFeP<sub>1-x</sub>(As,Si,Ge)<sub>x</sub>

Compostos a base de metais de transição tendem a organizar-se magneticamente a maiores temperaturas que os compostos a base de terra rara (Brück, Tegus, Zhang *et al.*, 2004). O composto de Fe<sub>2</sub>P cristaliza numa estrutura hexagonal C22 com grupo espacial P-62M (Carlsson, Golin e Rundqvist, 1973). Este composto apresenta uma transição de fase ferromagnética de primeira ordem a 216 K, acompanhada de uma mudança repentina nos parâmetros de rede aproximada de 0,05% devido a acoplamento magnetoelástico (Lundgren, Tarmohamed, Beckmann *et al.*, 1978; Beckmann, Lundgren, Nordblad *et al.*, 1982). Este composto binário é considerado como a liga-mãe para diferentes classes de materiais com propriedades interessantes, entre elas com EMC gigante ao redor da temperatura ambiente. Quando os átomos de P são substituídos por átomos de As, Si ou B a temperatura de Curie aumenta. E quando o Fe é substituído pelo Mn, o momento magnético aumenta até valores de 4  $\mu B$ . Para manter a estrutura cristalina do tipo Fe<sub>2</sub>P nestas ligas com adição de Mn (ocupa os sítios 3g), parte do P deve ser substituída também (Brück, Tegus, Zhang *et al.*, 2004).

Para compostos intermetálicos contendo metais de transição, os maiores valores de momento magnético são encontrados em compostos que contém Mn. Os compostos  $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$  (com  $0,30 < x < 0,65$ ) cristalizam numa estrutura hexagonal do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$  (Zach, Guillot e Fruchart, 1990). As ligas com esta composição química sofrem uma transição de um estado ferromagnético para o estado paramagnético ao redor da temperatura ambiente. Esta transição de fase é de primeira ordem e é induzida tanto pela variação da temperatura como do campo magnético (Bacmann, Soubeyroux, Barrett *et al.*, 1994). Segundo Tegus (Tegus, 2003), na estrutura  $\text{Fe}_2\text{P}$  o Mn substitui o Fe ocupando preferencialmente os sítios 3g e os átomos de As substituem aleatoriamente as posições de P (no sítios 1b, 2c). Um desenho esquemático da estrutura cristalina do  $\text{MnFe}(\text{P,As})$  é mostrado na Figura 2.



**Figura 2.** Desenho esquemático da estrutura cristalina do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$  com substituição de Mn e As. Neste esquema estão contidas 3 células unitárias (Tegus, 2003).

A adição de Mn e As na liga original incrementa sua temperatura de Curie a qual pode ser alterada entre 150 a 335 K, variando a quantidade de P e As na composição do composto (Brück, 2007). O diagrama de fase cristalográfico e magnético do sistema  $\text{MnFeP-MnFeAs}$  é mostrado na Figura 3. Estas alterações na composição da liga não afetam o momento magnético das ligas com Mn. A transição de estado ferro para paramagnético é acompanhada por uma transição metamagnética e estrutural. É considerada uma transição estrutural já que existe uma mudança descontínua na razão  $c/a$  dos parâmetros de rede, alterando o volume da célula unitária em aproximadamente 1% (Bacmann, Soubeyroux, Barrett *et al.*, 1994), sem alterar a simetria cristalina hexagonal. Desta maneira, estes materiais não serão afetados pelos ciclos de magnetização na aplicação.

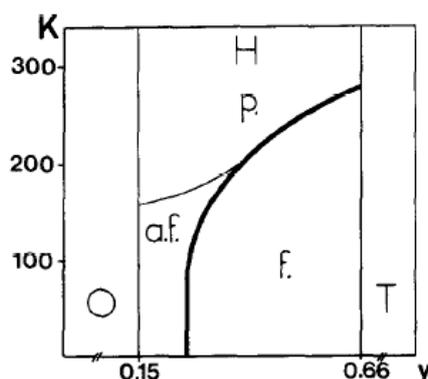


Figura 3. Diagrama de fases cristalográficas e fases magnéticas do sistema  $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ . No diagrama *O*, *H* e *T* referem à fase ortogonal, hexagonal e tetragonal em que cristaliza respectivamente os compostos de  $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ . E as letras *a.f.*, *f.*, e *p.* se referem às fases antiferromagnética, ferromagnética e paramagnética da estrutura hexagonal respectivamente (Bacmann, Soubeyroux, Barrett et al., 1994).

Assim como existe uma variação nos parâmetros de rede durante a transição de fase com respeito à variação da temperatura, estes parâmetros também são modificados com respeito à variação da composição química. Na Figura 4 é apresentada a variação dos parâmetros de rede estudada por Zach *et al.* (Zach, Guillot e Fruchart, 1990) através de estudos de difração de raios X destes materiais. Nota-se neste gráfico que enquanto o parâmetro *c* aumenta o parâmetro *a* diminui mais rapidamente. Desta maneira o volume tem uma pequena variação com respeito à variação de *c/a*.

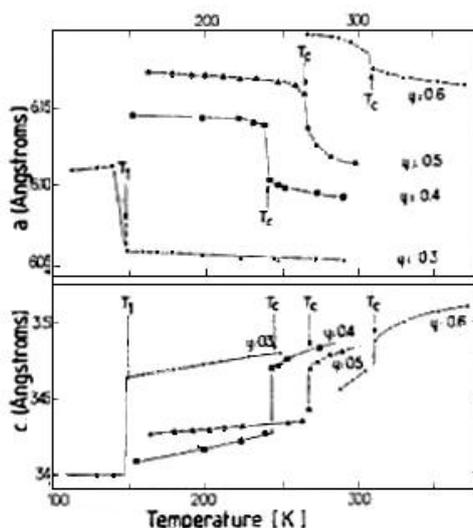
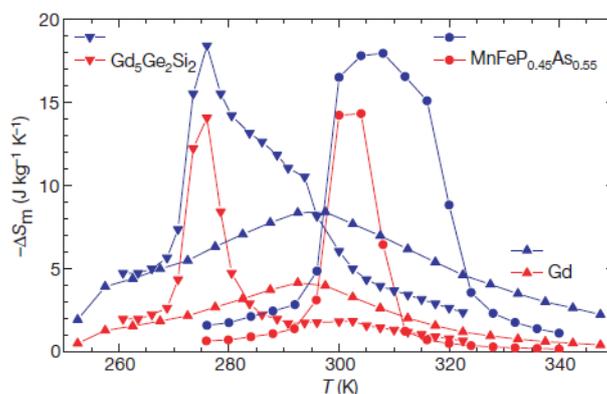


Figura 4. Variação dos parâmetros de rede em função da composição química e temperatura para os compostos  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  (Zach, Guillot e Fruchart, 1990).

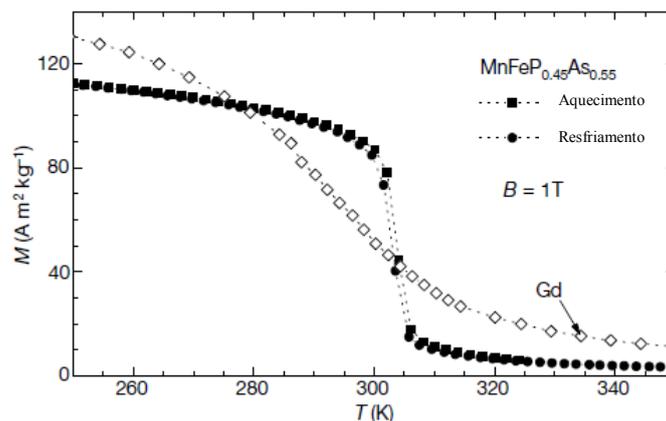
A combinação entre um valor médio do momento magnético e uma transição de fase magnética intensa, produz um EMC gigante (Brück, Tegus, Zhang et al., 2004). O efeito magnetocalórico gigante nos compostos à base de Mn foi descoberto em 2002,

com valores próximos aos obtidos nas ligas de  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  e  $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$  (Tegus, Brück, Buschow et al., 2002). Estes materiais tem valores superiores a  $14,5$  e  $18 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  de variação da entropia magnética para campos de  $2$  e  $5 \text{ T}$ , respectivamente, como é apresentado na Figura 5 para a liga com estequiometria  $MnFeP_{0,45}As_{0,55}$  (Tegus, Brück, Buschow et al., 2002). O que torna os compostos de MnFeP- como materiais promissores para refrigeradores magnéticos comerciais é o baixo custo das matérias-primas em combinação com as excelentes propriedades magnetocalóricas. Devido à presença de As e especialmente P na liga é necessário processar estes compostos em estado sólido por serem elementos voláteis às temperaturas de fusão dos metais de transição.



**Figura 5. Variação da entropia magnética de  $MnFeP_{0,55}As_{0,45}$  para campos magnéticos de 2 e 5 T obtidas por medições de magnetização e comparadas com as medições de Gd e  $Gd_5Ge_2Si_2$  (Tegus, Brück, Buschow et al., 2002).**

Assim como a temperatura de operação é modificada pela razão de P/As na composição da liga, o EMC também pode ser incrementado pela variação de Mn/Fe (Tegus, 2003). Já que estes materiais apresentam transições de primeira ordem, a histerese térmica é um fator quase inevitável, sendo ainda para estes materiais com As da ordem de 1 a 2 K. Na Figura 6 é apresentada a magnetização em função da temperatura para o composto  $MnFeP_{0,45}As_{0,55}$ . Pode-se observar que a transição da liga de Mn é mais intensa, enquanto que a transição de segunda ordem do Gd é mais larga e não apresenta histerese térmica. Como é conhecido, o momento magnético do Gd, que é uma terra rara, é maior do que o momento magnético dos elementos de transição, neste caso, do composto que elas formam com P e As.



**Figura 6. Magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$  comparado com Gd para aquecimento e resfriamento com a aplicação de um campo magnético de 1 T (Tegus, Brück, Buschow et al., 2002).**

Apesar de ser este um material promissor para aplicações em refrigeração magnética, ele contém As, que é um conhecido elemento tóxico, tanto no seu estado puro como oxidado. Neste momento estão sendo realizados ensaios para demonstrar a toxicidade do material  $\text{MnFe}(\text{P},\text{As})$  quando o As está ligado. É por isto que nos últimos anos tem se investido em pesquisas para substituir os átomos de As na liga à base de Mn. Trabalhos prévios mostram a substituição com sucesso do As por átomos de Si e Ge, tendo em conta que estes têm um elétron de valência a menos que As ou P, e seus tamanho atômicos são diferentes (Tegus, Brück, Li et al., 2004; Dagula, Tegus, Fuquan et al., 2005; Tegus, Fuquan, Dagula et al., 2005; Zhang, 2005; Cam Thanh, Brück, Tegus et al., 2006; Dagula, Tegus, Li *et al.*, 2006; Ou, Wang, Lin et al., 2006; Cam Thanh, Brück, Tegus et al., 2007). Foi demonstrado que a substituição destes elementos por As mantém a estrutura cristalina  $\text{Fe}_2\text{P}$ , assim como as propriedades magnetocalóricas da liga original. Na Figura 7 encontra-se a variação da entropia magnética para  $\text{MnFeP}_{0,6}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{0,4}$  para campos magnéticos aplicados de 2 e 5 T calculadas por Zhang (Zhang, 2005), com valores de até 27 J/kgK.

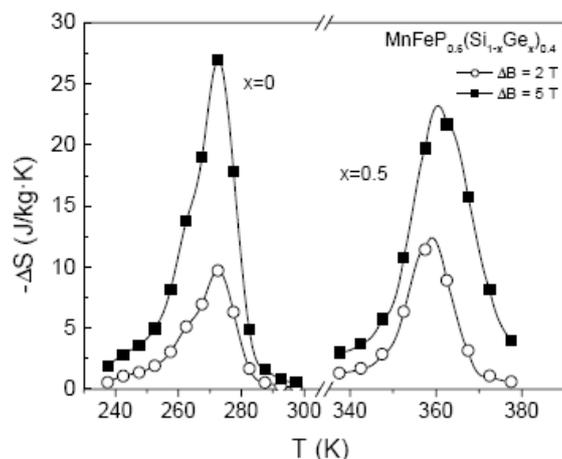


Figura 7. Variação da entropia magnética para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{0,4}$ , com  $x = 0$  e  $0,5$ , para campos magnéticos aplicados de 2 e 5 T (Zhang, 2005).

No entanto, as ligas à base de Mn com substituição de Si e Ge têm mostrado uma alta histerese térmica, a qual é prejudicada pela adição de Si na liga. A Figura 8 mostra curvas de magnetização em função da temperatura para compostos  $\text{MnFeP}(\text{Si},\text{Ge})$  com histereses térmicas de 27, 18 e, 9 K para os compostos a, b e c, respectivamente.

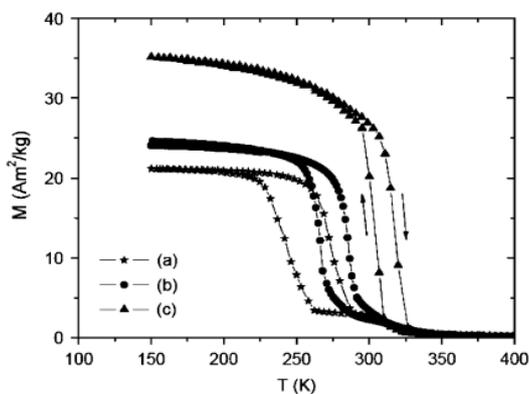
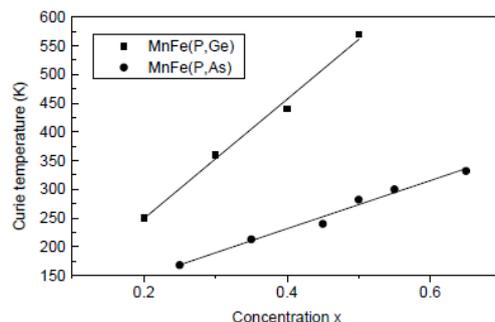


Figura 8. Magnetização em função da temperatura para (a)  $\text{MnFeP}_{0,59}\text{Si}_{0,34}\text{Ge}_{0,07}$ , (b)  $\text{MnFeP}_{0,59}\text{Si}_{0,30}\text{Ge}_{0,11}$  e, (c)  $\text{MnFeP}_{0,55}\text{Si}_{0,30}\text{Ge}_{0,15}$  medida durante aquecimento e resfriamento sob um campo magnético aplicado de 50 mT (Cam Thanh, Brück, Tegus et al., 2007).

Desta mesma maneira, o As foi substituído com sucesso por átomos de Ge, mas com um aumento da temperatura de Curie, conforme é apresentado na Figura 9. Nota-se que para aplicações em refrigeração magnética à temperatura ambiente, o composto  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$  se mostra como um bom candidato, com uma histerese térmica de 4 K e uma  $T_C$  de 323 K (Brück, Tegus, Zhang et al., 2004).



**Figura 9. Diagrama de fases para os sistemas MnFe(P,Ge) e MnFe(P,As) (Brück, Tegus, Zhang et al., 2004).**

Neste capítulo mostraram-se os fundamentos do EMC e o desenvolvimento dos materiais estado da arte que apresentam este efeito à temperatura ambiente. De maneira que, por meio deste trabalho pretende-se contribuir no estudo de materiais com substituição de As por outros elementos como Si, Ge ou Al. Além disso, visa-se analisar o processo de mecano-síntese deste tipo de compostos, o qual é ignorado em trabalhos anteriores. Diferentemente de alguns trabalhos prévios relacionados com a síntese destes materiais, este trabalho visa à produção em nível industrial, tanto pela redução dos tempos de síntese, como no uso dos elementos puros como matéria-prima.

## 3. Materiais e Métodos

Neste capítulo apresenta-se a metodologia que foi aplicada para a preparação das amostras, os diferentes estudos abordados neste trabalho e, os métodos e equipamentos usados para a caracterização das amostras sintetizadas. Durante este trabalho foi realizado um estudo geral da síntese de ligas à base de metais de transição-não metal como MnFeP- devido a seu conhecido efeito magnetocalórico (EMC) gigante ao redor da temperatura ambiente.

Este capítulo foi dividido em 5 partes. Primeiramente é apresentado o planejamento do experimento, depois são apresentados os elementos base ou matéria prima utilizada para a síntese das amostras. Subseqüentemente é delineado o método empregado para a preparação das amostras. Posteriormente, será apresentado o experimento realizado para sintetizar as diferentes amostras, de maneira a estudar diferentes variáveis do processo de síntese das ligas com EMC. E por último, são abordados os métodos e equipamentos de caracterização das amostras sintetizadas durante este trabalho.

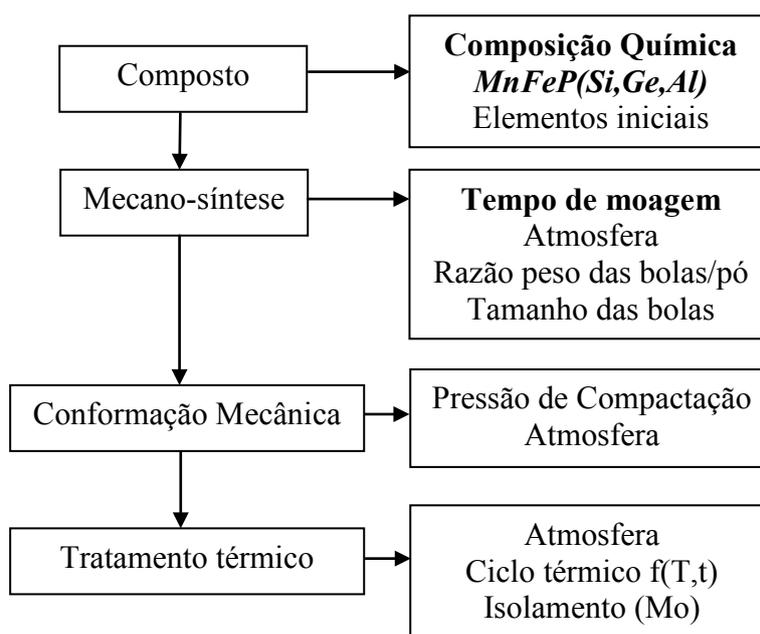
### 3.1. Planejamento do experimento

A síntese das amostras com EMC neste trabalho consistiu basicamente em 3 processos diferentes: a mecano-síntese, a conformação mecânica<sup>xii</sup>, e o tratamento térmico a altas temperaturas. Para cada um destes processos existem diversas variáveis controláveis. Entre elas está, por exemplo, a escolha da composição química inicial, a qual vai determinar fortemente as propriedades finais do material. Além disso, durante o processo de mecano-síntese existem variáveis tais como, o tempo de moagem, a atmosfera, e o tamanho e material das esferas. Do mesmo modo, durante a conformação

---

<sup>xii</sup> **Conformação mecânica:** Compactação mecânica dos pós numa prensa hidráulica.

existem outras variáveis como a pressão de compactação e a atmosfera de compactação. No tratamento térmico, as variáveis mais importantes são a atmosfera, o ciclo térmico, o qual é função da temperatura e do tempo. O diagrama na Figura 10 reúne as variáveis controláveis mais importantes do processo de síntese do material. Entre as variáveis mais influentes no processamento das ligas com EMC podemos ressaltar a composição química e a estequiometria da liga, o tempo de mecano-síntese e o ciclo térmico de homogeneização térmica.



**Figura 10. Variáveis Controláveis do Processo.**

Os resultados deste experimento correspondem às propriedades do material obtidas pela caracterização das amostras. Durante este trabalho foram utilizados dois tipos de caracterização diferentes; a caracterização estrutural, descrita na seção 3.5.1 e a caracterização termo-magnética, descrita na seção 3.5.2.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi realizado um experimento fatorial fragmentado, onde é selecionada a variável a estudar e as demais variáveis se mantêm constantes (Montgomery, 2001). Por isto devido ao grande número de variáveis do experimento não é possível testar todas elas, mas são selecionadas as mais importantes e alguns testes seletivos são efetuados variando as condições. Foram realizados quatro (4) estudos diferentes na síntese e caracterização das ligas baseadas em MnFeP. Nestes estudos foram selecionadas variáveis tais como: estequiometria da liga, tempo de mecano-síntese e, a composição química.

No primeiro estudo foi realizada a substituição de As na liga original por Si e Ge por meio da mecano-síntese dos elementos puros num moinho de bolas de alta energia. No segundo estudo analisou-se o processo de mecano-síntese, mais especificamente, em como o tempo de moagem afeta as propriedades finais do material. No terceiro estudo, examinou-se o impacto da variação da razão Mn/Fe nas propriedades da liga, entre elas a histerese térmica. E por último, pesquisou-se a substituição de átomos de Si e Ge por átomos de Al em compostos com propriedades apropriadas para aplicações em refrigeração magnética a temperatura ambiente.

### 3.2. Matéria-Prima

As substâncias iniciais usadas na preparação das amostras foram pequenos fragmentos de manganês (Mn) e pó de ferro (Fe), fósforo (P), silício (Si), germânio (Ge) e alumínio (Al), assim como, do composto de fosfeto de ferro ( $\text{Fe}_2\text{P}$ ). As características destas substâncias são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1. Materiais iniciais.**

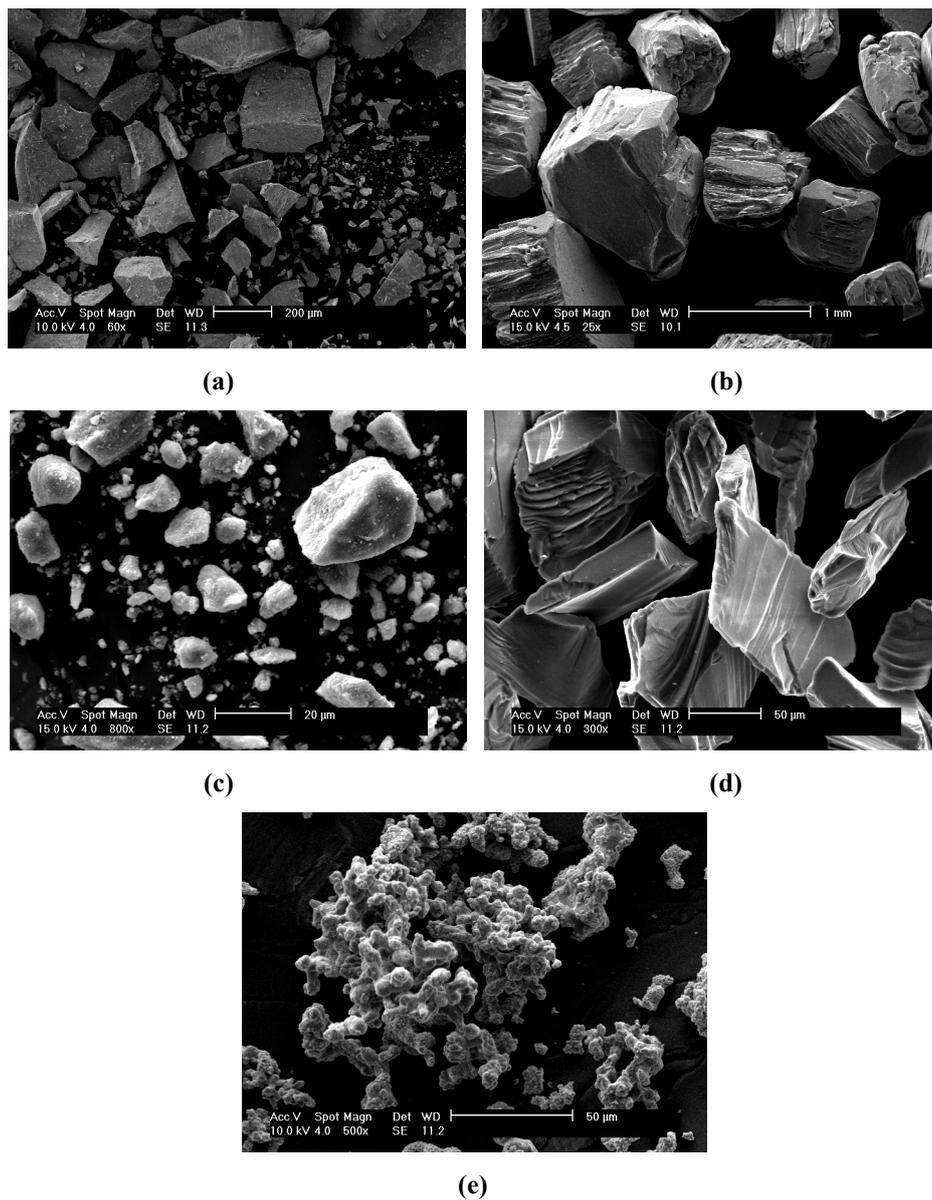
<b>Material</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Pureza</b>	<b>Tamanho de partícula (mesh)</b>
Manganês	Mn	Alfa Aesar	99,9 %	Irregular
Ferro	Fe	Alfa Aesar	99,98 %	Granulos (1-2 mm)
Fósforo	P	Alfa Aesar	99 %	- 100 mesh
Silício	Si	Alfa Aesar	99,9 %	- 100 mesh
Germânio	Ge	Alfa Aesar	99,999 %	- 100 mesh
Alumínio	Al	Alfa Aesar	99,97 %	- 325 mesh
Fosfeto de ferro	$\text{Fe}_2\text{P}$	ABCR GmbH & Co.KG	99,9 %	- 40 mesh

Devido à alta estabilidade dos óxidos de Mn decidiu-se adquirir este elemento puro em forma de fragmentos com tamanho aproximado de 1 a 2 cm. As partículas de Mn criam uma camada de óxido de cor marrom, a qual é retirada previamente a cada mecano-síntese. Para isto, foram realizadas limpezas em solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) em álcool etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). A solução com o Mn é colocada no ultra-som durante 30 minutos até retirar a camada de óxido completamente e o Mn adquire então um aspecto brilhante. Depois disto, o Mn é colocado em álcool etílico e de novo no ultra-som para retirar os resíduos de ácido. E finalmente, o material é moído manualmente num almofariz a seco previamente a cada mecano-síntese.

Referente ao P foi adquirido na forma alotrópica de P vermelho amorfo em pó, que é mais estável que o P branco. Já o Ge, é o elemento de mais alto custo na liga, sendo este um dos limitantes para a fabricação em escala industrial destas ligas.

Estes materiais foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar o tamanho e a morfologia dos materiais antes da mecano-síntese. As micrografias tomadas no MEV dos elementos iniciais são apresentadas na Figura 11.

Nota-se que o tamanho entre os elementos iniciais tem uma diferença de até três ordens de grandeza. Além disso, as partículas apresentam morfologias diferentes. Observa-se na Figura 11-a que as partículas de Mn depois da moagem, e de acordo com a norma ISO 3252, o pó adquire uma forma angular-poligonal e um tamanho variando entre poucos micrometros até 0,2 mm. O Fe foi adquirido em forma de grânulos, com tamanho de partícula entre 1 e 2 mm. Percebe-se na Figura 11-b que os grânulos de Fe têm uma forma cúbica irregular. Do mesmo modo, na Figura 11-c observa-se que o pó de P apresenta uma forma poliédrica irregular com um tamanho de partícula médio de 10  $\mu\text{m}$ . Conforme a Figura 11-d, o pó de Si apresenta uma forma cúbica laminar com um tamanho médio aproximado de 100  $\mu\text{m}$ . E, de acordo com a Figura 11-e o pó de Ge tem uma forma irregular, gerando aglomerados com tamanho aproximado de 0,2 mm.



**Figura 11. Micrografias obtidas no MEV de (a) Mn a 60x, (b) Fe a 25x, (c) P a 800x, (d) Si a 300x, (e) Ge a 500x.**

Durante a preparação das amostras foram utilizados outros materiais que são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Outros materiais utilizados no processo.

<b>Material</b>	<b>Uso</b>
Quartzo (tubo)	Manter o material numa atmosfera limpa durante o tratamento térmico.
Molibdênio (folha)	Isolar as amostras do tubo de quartzo durante o tratamento térmico.
Titânio (cavaco)	Material de <i>sacrifício</i> durante o tratamento térmico.
Ar (gás)	Atmosfera para o tratamento térmico.
Ar 95% H <sub>2</sub> 5% (gás)	Atmosfera de armazenamento das amostras na câmara anaeróbica e atmosfera para a mecano-síntese.

### 3.3. Método para preparação das amostras

A síntese das amostras de material com EMC teve como base os métodos propostos por Tegos (Tegos, Brück, Buschow et al., 2002; Tegos, 2003) e Zhang (Zhang, 2005). O método de preparação das amostras utilizado neste trabalho consistiu, primeiramente, em uma aferição da massa dos materiais iniciais nas proporções adequadas e colocados num cadinho de aço inoxidável sob atmosfera de argônio. Depois este cadinho é alocado num moinho de bolas de alta energia, onde é realizada a mecano-síntese do material. Após isto, os materiais são compactados e selados em ampolas de quartzo para serem tratados termicamente num forno tubular à alta temperatura. E finalmente estas amostras foram caracterizadas estrutural e termomagneticamente após a sinterização.

O análise de incertezas da medição da massa na balança Mettler Toledo XS 204 resultou numa incerteza padrão combinada de 0,135 mg. As fontes de incerteza tidas em conta foram: a repetitividade (0,07 mg), a resolução (0,1 mg) e a linearidade da balança (0,2 mg). Este cálculo mostra que a balança utilizada é muito precisa, já que o erro induzido na aferição das massas é sempre menor ao 1% neste trabalho.

### 3.3.1. Mecano-síntese (MS)

De maneira a obter amostras homogêneas e evitar perda do P, o material foi processado inicialmente pela técnica de mecano-síntese, num moinho de bolas de alta energia SPEX 8000, mostrado na Figura 12. Durante este processo, além de homogeneizar todos os elementos da liga, espera-se que o P fique preso na estrutura dos outros materiais, e desta maneira, evitar sua evaporação durante o tratamento térmico à alta temperatura. A massa dos materiais iniciais foi aferida na balança Mettler Toledo XS 204 na estequiometria desejada, e colocados num cadinho de aço inoxidável. O cadinho foi selado sob uma atmosfera de argônio (Ar) numa câmara anaeróbica e colocado no moinho de bolas.



**Figura 12. Moinho de alta energia SPEX 8000.**

O moinho SPEX 8000 faz com que o cadinho realize movimentos oscilatórios, descrevendo a figura do número 8 ou do símbolo infinito durante seu movimento, mais de mil vezes por minuto. As bolas dentro do cadinho adquirem velocidades de até 5 m/s, gerando uma alta energia de colisão com o material e as paredes do cadinho. É por isto que o moinho é considerado como de alta energia (Suryanarayana, 2001). Neste moinho foram sintetizadas amostras durante diferentes tempos de moagem, como será explicado na próxima seção.

Foi usado também um moinho vibratório Pulverisette “0” da Fritsch, conforme Figura 13. Este moinho foi usado para sintetizar as amostras com adição de Al as quais foram moídas durante uma semana e mantidas a uma pressão menor que  $10^{-7}$  mbar dentro de um cadinho de aço inoxidável, mostrado também na Figura 13.



**Figura 13.** Moinho vibratório Pulverisette 0 da Fritsch e bomba de vácuo turbomolecular acoplada. Lado direito da figura, imagens do cadinho utilizado para a mecano-síntese neste moinho (Tegus, 2003).

### 3.3.2. Preparação de amostras para o tratamento térmico

O fino pó obtido após a mecano-síntese foi compactado numa prensa isostática hidráulica WIKA PW 10 por meio de uma matriz de forma cilíndrica, com um diâmetro de 10 mm. De maneira a evitar oxidação ou outras reações não desejadas durante o tratamento térmico, as amostras foram seladas num tubo de quartzo sob uma atmosfera de 100 mbar de Ar (gás argônio). Antes de realizar a selagem, foram realizadas 3 limpezas com Ar e uma bomba de vácuo mecânica. Os tubos de quartzo usados possuem um diâmetro de 19 mm e foram selados com um maçarico 105 PSL da *Herbert Arnolds*, como aquele que se observa na Figura 14. Para evitar reações entre o material compactado e o tubo de quartzo, foi utilizada uma folha de Mo como material isolante. Além disso, foi colocado cavaco de Ti como material de *sacrifício* para o tratamento térmico, já que seus óxidos são mais estáveis que os óxidos dos elementos constituintes dos compostos à base de Mn.



**Figura 14.** Maçarico utilizado para o selamento de ampolas de quartzo.

### 3.3.3. Tratamento térmico (TT)

Após a mecano-síntese e a conformação, o material precisa ser sinterizado e homogeneizado à alta temperatura. Para realizar este processamento, foi utilizado um forno mufla *Termolab* com controle de temperatura *Shimaden SR53 (25 A)*. Não obstante, para o tratamento térmico das amostras sintetizadas com Al, foi utilizado um forno vertical, como aqueles mostrados na Figura 15. Os ciclos térmicos usados serão detalhados no próximo capítulo.



Figura 15. Forno vertical.

## 3.4. Experimentos para síntese das amostras

### 3.4.1. MnFeP(Si,Ge)

Devido à crescente busca por materiais não poluentes e não tóxicos foi decidido neste ponto estudar ligas com EMC sem a presença de As. Como foi mostrado no capítulo 2, uma completa substituição do As na liga foi realizada com êxito com a adição de Si e Ge. Deste modo, o seguinte passo deste trabalho foi o estudo da síntese da liga MnFeP(Si,Ge) por meio da mecano-síntese dos elementos puros no moinho de bolas de alta energia. Neste caso, mantiveram-se todas as condições de processamento

constantes, exceto pela composição estequiométrica do material. Foi estudado o efeito que tem a mudança da composição do Si e Ge na liga à base de Mn e uma primeira aproximação da síntese do material no moinho SPEX.

Amostras com a composição  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4-x}\text{Ge}_x$  (com  $x=0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ ) foram colocadas em um vaso de aço inoxidável com 5 esferas de aço inoxidável de 10 mm de diâmetro sob atmosfera de argônio. A razão de esferas-pó (BPR) foi de 5 e o tempo de mecano-síntese foi de 5 horas.

Decidiu-se utilizar um tempo de moagem curto, devido ao uso de um moinho de alta energia, diferentemente do moinho vibratório que foi utilizado por Zhang (Zhang, 2005). Desta maneira também se pretendeu otimizar as características de processamento, de forma a aproximar a produção do material ao nível industrial. Após a mecano-síntese o material foi tratado termicamente no forno mufla *Termolab* usando o ciclo térmico mostrado na Tabela 3.

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X após a mecano-síntese e após o tratamento térmico. A composição química das amostras foi verificada pela microsonda instalada no MEV. Além disso, a caracterização termo-magnética foi efetuada no MPMS.

**Tabela 3. Tratamento térmico para as amostras de  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4-x}\text{Ge}_x$ .**

<b>Temperatura</b>	<b>Taxa</b>	<b>Patamar</b>
293 – 1373 K	5 K/min	-
1373 K	-	5 h
1373 – 1073 K	5 K/min	-
1073 K	-	20 h
1073 – 293 K	5 K/min	-

### 3.4.2. Variação no tempo de mecano-síntese

A necessidade de conhecer a relevância da variável mais importante da mecano-síntese, o tempo de moagem, nas propriedades do material sinterizado com EMC foi a razão para desenvolver este estudo. Nele, foi sintetizado o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  durante diferentes períodos de tempo no moinho. Neste caso, se mantiveram constantes todos os parâmetros de processamento exceto pelo tempo de mecano-síntese. Segundo Zhang e Brück (Zhang, 2005; Brück, Tegus, Cam Thanh *et al.*, 2008), esta composição mostra boas propriedades magnetocalóricas, comparáveis com as ligas originais com As. Este material apresenta um EMC gigante a 320 K e uma histerese térmica de 10 K.

Amostras com a composição  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  foram sintetizadas através de mecano-síntese no moinho SPEX 8000 durante intervalos de meia hora até 50 horas. Foram realizados 9 ciclos com diferentes tempos de moagem de  $\frac{1}{2}$ , 1,  $2\frac{1}{2}$ , 5,  $7\frac{1}{2}$ , 10, 15, 20 e 50 horas de moagem. Para este experimento resolveu-se aumentar o tamanho das esferas para 11 mm, de maneira que fosse possível fabricar mais material e também a energia de moagem fosse maior. Neste caso foi utilizada uma razão de esferas-pó (BPR) de 4 e foram sintetizadas 6 gramas de amostra por ensaio.

Após a mecano-síntese, as amostras foram compactadas e seladas em ampolas de quartzo sob atmosfera de Ar. Estas amostras sofreram o mesmo tratamento térmico das amostras  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4-x}\text{Ge}_x$  mostrado na Tabela 3, no forno mufla *Termolab*.

As amostras após a mecano-síntese e após o tratamento térmico foram caracterizadas por DRX e MEV e as amostras sinterizadas foram caracterizadas no MPMS. Pretendeu-se, com isto, comparar principalmente as variações na estrutura cristalina e o efeito magnetocalórico das ligas com a mesma composição e assim determinar a importância relativa do tempo de mecano-síntese.

### 3.4.3. Variação da razão Mn/Fe

Continuando com a mesma composição do estudo anterior, decidiu-se também estudar a variação da razão Mn/Fe na estequiometria desta liga. Amostras de  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{P}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  (com  $x = 0,1, 0, -0,1$ ) foram sintetizadas por mecano-síntese no

moinho SPEX durante um intervalo de 20 horas, deduzido a partir dos resultados obtidos no estudo anterior que serão apresentados na seção 4.2. Estas amostras foram tratadas termicamente no forno vertical seguindo o ciclo térmico apresentado na Tabela 3. As amostras foram caracterizadas no difratômetro de raios X e no MPMS.

#### 3.4.4. Substituição de Ge e Si por Al

Este último estudo foi desenvolvido nos laboratórios da TUDelft como uma proposta para estudar a influência do Al em ligas de Si e Ge com conhecido EMC. Para este estudo foram usados dois compostos com EMC e tentou-se substituir átomos de Ge na liga  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$  (Brück, Tegus, Zhang et al., 2004) e o Si na liga  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$  (Zhang, 2005; Cam Thanh, Brück, Tegus et al., 2006; Cam Thanh, Brück, Tegus et al., 2007; Cam Thanh, Bruck, Trung et al., 2008). O material com Ge é ferromagnético à temperatura ambiente, com uma temperatura de Curie de 323 K (Figura 9), e o mais interessante é que tem uma histerese térmica de 4 K. Ao mesmo tempo, o material com Si tem uma temperatura de Curie de 272 K (Figura 7), mas com uma histerese térmica de 35 K.

Para este estudo foram realizadas amostras com 5 composições diferentes; 3 amostras com Ge e 2 com Si, como se mostra na Tabela 4. A diferença dos estudos anteriores, para a síntese destas amostras foi utilizado o composto preligado  $\text{Fe}_2\text{P}$ .

**Tabela 4. Composições das amostras para Estudo 5.**

Elemento / Amostra	Composição (% at.)				
	1	2	3	4	5
Mn	1	1	1	1	1
Fe	1	1	1	1	1
P	0,75	0,75	0,75	0,6	0,6
Ge	0,23	0,20	0,15	-	-
Si	-	-	-	0,3	0,2

Al	0,02	0,05	0,10	0,1	0,2
----	------	------	------	-----	-----

As amostras foram sintetizadas por mecano-síntese num moinho de bolas vibratório Pulverisette “0” da Fritsch. Para este experimento foi utilizada uma esfera de aço endurecido de 6 cm de diâmetro, uma massa de amostra de 7 gramas e um BPR de 85. O vaso foi conectado a uma bomba de vácuo turbo-molecular mantendo-se uma pressão no interior inferior a  $10^{-7}$  mbar. O tempo de mecano-síntese foi de 168 horas.

O tratamento térmico das amostras foi realizado no forno tubular vertical usando o ciclo térmico mostrado na Tabela 5. Estas amostras foram caracterizadas por DRX, MEV e MPMS.

**Tabela 5. Tratamento térmico Estudo 5.**

<b>Temperatura</b>	<b>Taxa</b>	<b>Patamar</b>
293 – 1373 K	<i>5 K/min</i>	-
1373 K	-	40 h
1373 – 293 K	<i>Resfriamento em água</i>	-

### **3.5. Técnicas e equipamentos de caracterização das amostras**

As amostras sintetizadas pelos diferentes estudos, explicados na seção anterior, foram caracterizadas estrutural e termo-magneticamente a fim de mensurar suas propriedades.

#### **3.5.1. Caracterização Estrutural**

As técnicas de caracterização estrutural utilizadas durante e após o processamento das amostras deste trabalho foram: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise da composição química usando a microsonda eletrônica (EDX) acoplada ao MEV.

### Difração de Raios X (DRX)

As amostras foram analisadas à temperatura ambiente em dois difratômetros Philips, com radiação de Cu- $k_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,54056$ ), na montagem  $\theta - 2\theta$ . Para a caracterização das amostras sintetizadas nos dois primeiros estudos foi utilizado um difratômetro Philips modelo X'pert instalado no LCM<sup>xiii</sup> da UFSC.

Para as amostras dos últimos dois estudos foi utilizado um difratômetro Philips modelo X'pert PRO PANalytical instalado no RID<sup>xiv</sup> da TUDelft, mostrado na Figura 16, funcionando com uma potência de 45 kV e 40 mA.



**Figura 16. Difratômetro Philips X'pert PRO na TUDelft.**

Esta técnica foi utilizada para analisar o material após a mecano-síntese e após o tratamento térmico. Desta maneira foram identificadas de maneira qualitativa as fases cristalinas presentes no material. Para o material após a mecano-síntese foi estudada qualitativamente a evolução do processo e a condição da microestrutura do material. Enquanto que para o material após o tratamento térmico foram identificadas as diferentes fases e calculados os parâmetros de rede da fase principal.

Para as análises realizadas no difratômetro foram utilizados os parâmetros apresentados na Tabela 6. A identificação das fases foi realizada através do banco de dados ICDD utilizando o software Philips X'pert HighScore<sup>xv</sup>. Também foram

---

<sup>xiii</sup> **LCM:** Siglas para Laboratório de Caracterização Microestrutural, coordenado pela professora Anna Maria Maliska, Departamento da Engenharia Mecânica da UFSC.

<sup>xiv</sup> **RID:** Siglas em neerlandês para *Reactor Instituut Delft* (Instituto do Reator em Delft).

<sup>xv</sup> Software Phillips X'pert Highscore®. (Licença na TUDelft – Professor Ekkes Brück)

identificadas fases secundárias com esta base de dados e devido à complexidade das composições, sua presença em algumas amostras foi confirmada com a microsonda eletrônica. Sabendo que a estrutura cristalina das fases principais é hexagonal, os picos mais intensos foram selecionados como da fase principal manualmente e desta maneira os parâmetros de rede foram calculados para as fases principais por meio de uma ferramenta de refinamento do software.

**Tabela 6. Parâmetros de medição no difratômetro da TUDelft.**

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Tempo total	43:12 min:s
Tempo por passo	76,2 s
Passo	0,01671°
Velocidade	0,027852°/s
Faixa	20 – 90°
Número de passos	4189

### **Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)**

Igualmente, foram realizadas análises estruturais dos materiais no MEV, fazendo uso da microsonda para microanálise por energia dispersiva (EDX), a qual está acoplada ao MEV instalado no LabMat e na TUDelft. A microanálise é um instrumento muito importante para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Portanto, com esta técnica é possível detectar a perda e ganho de elementos durante o processamento dos materiais.

As amostras com Al foram analisadas num Microscópio de Varredura por Emissão de campo (FEG<sup>xvi</sup>) marca JEOL e modelo JSM-7500F da Faculdade de Engenharia Aeroespacial da TUDelft. A este microscópio estava acoplada a

<sup>xvi</sup> **FEG:** Siglas em inglês para *Field Emission Gun*.

microsonda modelo Noran System SIX. A potência de medição utilizada foi de 15kV e 10uA, e no EDX foi usada uma resolução de 2800 detecções por segundo.

Por meio das micrografias tomadas no MEV foi possível avaliar a morfologia e os tamanhos dos materiais iniciais. Assim como a caracterização qualitativa da microestrutura e homogeneidade do material. Com a microsonda foi determinada a composição química de uma determinada superfície a 500x aumentos. Além disso, foi possível verificar a distribuição dos elementos no material sinterizado por meio de um mapeamento localizado usando a microsonda.

### 3.5.2. Caracterização Termo-Magnética

A caracterização termo-magnética foi realizada no magnetômetro comercial MPMS, também conhecido como SQUID<sup>xvii</sup> do RID da TUDelft. Com este equipamento foram realizadas curvas de magnetização com respeito à temperatura em diferentes campos magnéticos aplicados e também magnetização com respeito ao campo magnético aplicado em diferentes temperaturas. Devido à anisotropia volumétrica do material, as amostras foram caracterizadas sempre em pó, a menos que se indique o contrário.

#### Equipamento MPMS - SQUID

SQUID é o nome popular para o Sistema de Medição de Propriedades Magnéticas, MPMS. O MPMS é um magnetômetro fundamentado na tecnologia SQUID para detectar magnetizações numa ampla faixa de magnitudes. Este sistema está equipado com um ímã supercondutor que gera campos magnéticos de até 5 T e, com um controle de temperatura de entre 1,7 K a 400 K funcionando com hélio (He) líquido. Para a caracterização termo-magnética das amostras foi usado o MPMS mostrado na Figura 17.

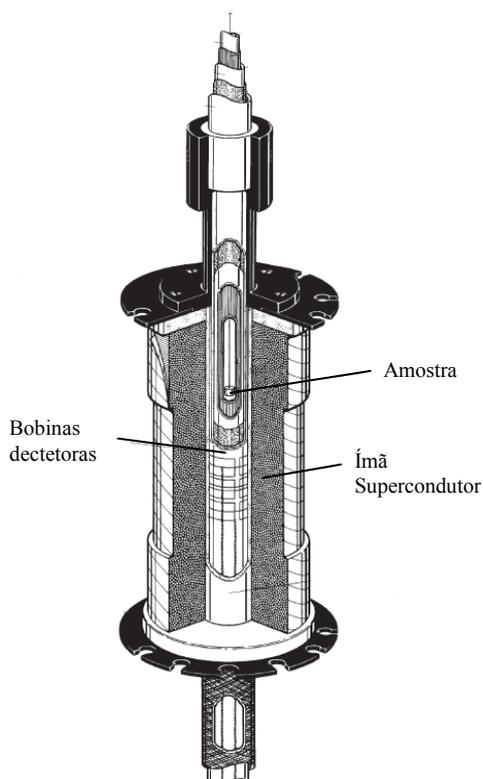
---

<sup>xvii</sup> **SQUID:** Siglas em inglês para *Superconducting QUantum Interference Device*.



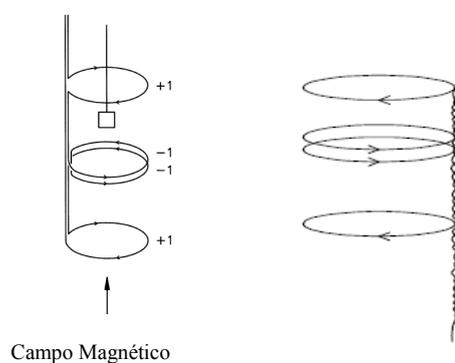
**Figura 17. MPMS e dewar para He líquido.**

As medições são efetuadas no MPMS pelo movimento da amostra através de uma bobina supercondutora de detecção que se encontra localizada no meio do ímã supercondutor dentro de uma câmara, como mostrado na Figura 18. Esta câmara está isolada termicamente de maneira que as bobinas detetoras e o ímã supercondutor permaneçam à temperatura do hélio líquido, de 4,2 K.



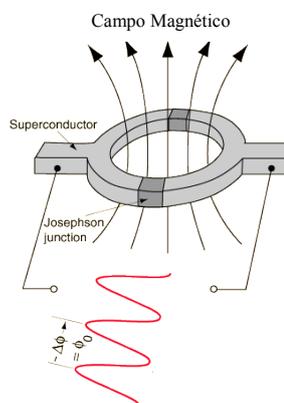
**Figura 18. Ímã supercondutor, bobinas detetoras, e câmara da amostra (McElfresh e Sager, 1996).**

Com o movimento da amostra são geradas variações de fluxo magnético que são detectadas pela bobina, induzindo variações de corrente. Estas variações resultam numa diferença de potencial elétrico, o qual é detectado pelo dispositivo SQUID. Este último está localizado dentro de um escudo magnético embaixo do ímã e da bobina detetora. Esta última consiste num fio supercondutor na forma de bobinas enroladas na configuração de um gradiômetro de segunda ordem, como mostra a Figura 19. Com esta configuração, o ruído causado pelo campo magnético do ímã supercondutor é rejeitado e o ruído gerado por objetos magnéticos nos arredores é fortemente reduzido (McElfresh, 1994).



**Figura 19. Bobinas detectoras no MPMS (McElfresh e Sager, 1996).**

O SQUID funciona como um conversor linear de corrente elétrica em diferença de potencial, de modo que as variações na corrente do circuito da bobina de detecção produzem diferenças de potencial de saída no SQUID. Este dispositivo consiste em dois supercondutores isolados por duas junções de Josephson paralelas. O efeito Josephson é um efeito físico que se manifesta pela aparição de uma corrente elétrica que flui através de dois supercondutores fracamente interligados, separados apenas por uma barreira isolante muito fina, como se mostra na Figura 20 (Clarke, 1994).



**Figura 20. Esquema do dispositivo SQUID (Clarke, 1994).**

Se uma corrente é mantida constante no SQUID, a diferença de potencial medida oscila com as mudanças de fase nas junções, as quais dependem da mudança no fluxo magnético. Contando-se as oscilações pode-se avaliar a mudança de fluxo ocorrida (Clarke, 1994).

### Medição no MPMS

A medição no equipamento começa pela montagem da amostra. Normalmente é utilizado um canudo de plástico e cápsulas (para comprimidos) para montar a amostra. Foi utilizado um sistema tipo RSO<sup>xviii</sup> para efetuar as medições no MPMS. A diferença do sistema DC, que realiza movimentos discretos da amostra através da bobina, o sistema RSO utiliza um servo-motor para oscilar a amostra rapidamente. As medições com este sistema têm uma sensibilidade de  $5 \times 10^{-9}$  emu e é possível medir momentos magnéticos de até 0,45 emu (QuantumDesign, 2004). Como estes materiais têm uma magnetização de saturação ao redor de 140 emu/g, a quantidade de amostra deve ser inferior a 3,2 mg, aproximadamente. Portanto, a amostra sinterizada foi moída e depois bem misturada de maneira a se tornar uma amostra representativa do corpo sinterizado. Esta amostra em pó foi colocada numa cápsula e logo num canudo plástico como observado na Figura 21.



**Figura 21. Montagem da amostra para medição no SQUID.**

Antes de começar a medição no MPMS é preciso centrar a amostra em relação à bobina detectora. Durante a medição a amostra é movimentada e a diferença de potencial é registrada em relação à posição, como se mostra na Figura 22. Esta curva é ajustada, e a magnetização é então calculada. Os parâmetros da medição do momento magnético usando o sistema RSO no SQUID foram: 3 cm de varredura, 3 varreduras por ciclo e 5 ciclos por medição.

---

<sup>xviii</sup> Por suas siglas em inglês: *Reciprocating Sample Option*. Acessório do SQUID para realizar medições mais rápidas de momentos magnéticos menores a 0,45 emu.

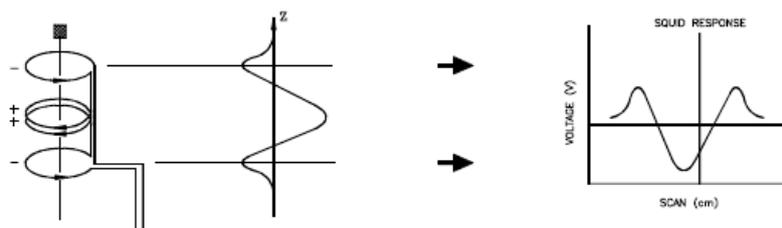


Figura 22. Medição da voltagem com respeito à posição (QuantumDesign, 2004).

As amostras foram primeiramente resfriadas até uma temperatura de 5 K sem a aplicação de campo magnético, com este procedimento é retirada a *histerese virgem*<sup>xix</sup> do material. Nesta temperatura foi realizada uma magnetização de saturação até 5 T, para determinar sua magnetização de saturação. Logo depois foram traçadas as curvas de magnetização com respeito à temperatura durante o aquecimento e resfriamento da amostra. Selecionando o intervalo de temperaturas de operação da amostra, foram traçadas curvas isotérmicas de magnetização e desmagnetização. E por último, com os valores das isotermas de desmagnetização é calculada a variação da entropia magnética, por meio da equação (2.15). São utilizados os valores da desmagnetização para evitar um pico elevado da variação de entropia magnética, conhecido como EMC *colossal*<sup>xx</sup>, o qual corresponde a transições metamagnéticas durante a magnetização do material e um indevido uso da relação de Maxwell (Liu, Sun, Shen *et al.*, 2007; Balli, Fruchart, Gignoux *et al.*, 2009; Caron, Ou, Nguyen *et al.*, 2009).

---

<sup>xix</sup> **Histerese virgem:** Neologismo criado por Zhang para designar a primeira transição magnética que apresentam os materiais com substituição de Si e Ge por As do estado paramagnética ao ferromagnético no primeiro resfriamento desta (Zhang, 2005). Esta transição ocorre em uma temperatura menor do que a temperatura de Curie do material.

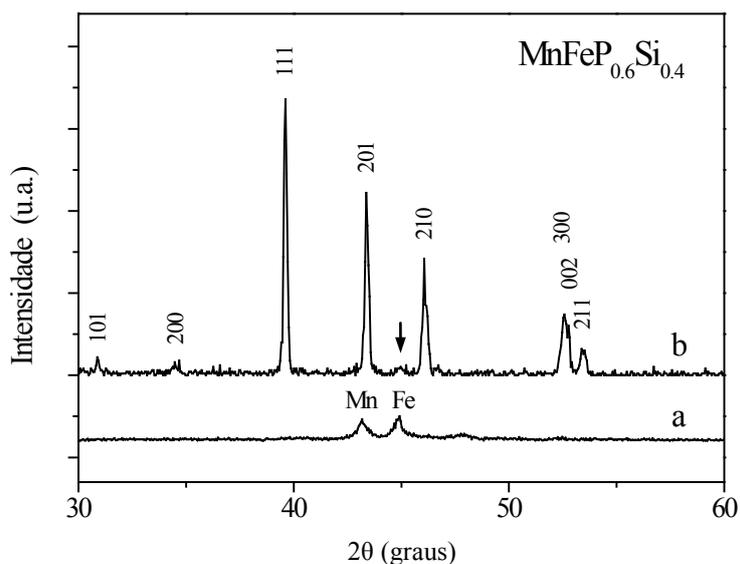
<sup>xx</sup> **EMC Colossal:** Variação da entropia magnética superestimada devida ao uso inadequado da relação de Maxwell para materiais com transições de fase de primeira-ordem.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1. $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4-x}\text{Ge}_x$

#### 4.1.1. Caracterização estrutural

Na primeira parte deste capítulo são apresentados os resultados das amostras com a composição  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4-x}\text{Ge}_x$ , com  $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$  e  $0,4$ . Percebeu-se que após 5 horas de mecano-síntese o material encontra-se num estado quase amorfo, onde só se tem algum tipo de cristalinidade a curto alcance, conforme o difratograma apresentado na Figura 23-a correspondente ao composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$  após a mecano-síntese. Este resultado é devido ao fato de que neste processo o material sofre uma alta deformação e diminuição do tamanho de cristalito. O resultado de DRX mostra só pequenos picos, que neste caso correspondem a uma pequena proporção de Mn e Fe que ainda permanecem no seu estado cristalino. Os outros elementos encontram-se misturados, de maneira que os átomos de um elemento foram inseridos na estrutura do outro elemento devido à energia de colisão com as bolas de moagem. A diferença dos compostos originais com As,  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ , para este composto com Si ainda não se atingiu a amorfização total, o qual seria um estado ideal para homogeneizar melhor a fase desejada (Tegus, 2003).



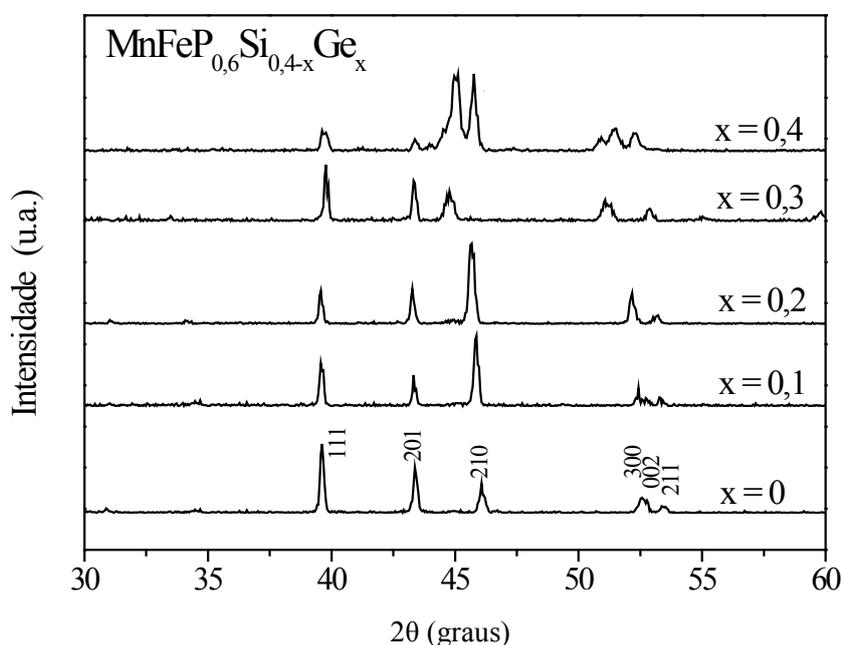
**Figura 23. Difratogramas de raios X para  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$  a) Após a mecano-síntese e b) Após o tratamento térmico. A seta indica a reflexão de uma fase secundária com a composição  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ .**

No entanto, observa-se no difratograma apresentado na Figura 23-b que, após o tratamento térmico, o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$  cristalizou numa estrutura hexagonal do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$ , com grupo espacial P-62m. No entanto, foi identificada a existência de uma fase secundária, correspondente ao pico em  $2\theta=45^\circ$ , com estrutura cúbica e composição  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ . Este último resultado está em concordância com os resultados de Cam Thanh (Cam Thanh, Brück, Tegus et al., 2006). Este resultado se mostrou muito promissor, tendo em conta que foram realizados ciclos de homogeneização mais curtos, tanto de mecano-síntese como de tratamento térmico, se comparados com a literatura. Os parâmetros de rede para a fase com estrutura hexagonal deste composto foram calculados por meio de refinamento do difratograma e comparados com os parâmetros para esta mesma composição obtidos por Zhang, conforme apresentado na Tabela 7 (Zhang, 2005).

**Tabela 7. Parâmetros de rede calculados e da literatura para  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$ .**

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$	6,024	6,024	3,465	0,575	108,88
Literatura (Zhang, 2005)	6,135	6,135	3,355	0,547	109,50

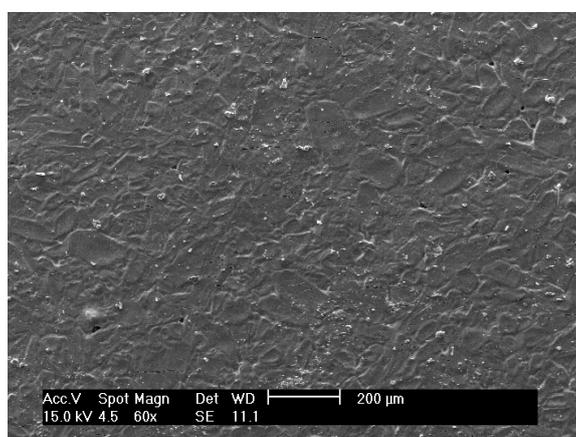
Quando foi adicionado Ge à liga de  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4-x}\text{Ge}_x$ , mantendo-se as mesmas condições de síntese, as amostras também cristalizaram na fase hexagonal  $\text{Fe}_2\text{P}$ . Porém, como se observa na Figura 24, esta adição promoveu a formação de fases secundárias. Nota-se que os difratogramas destes materiais apresentam os dois grupos de 3 picos principais que caracterizam a estrutura hexagonal  $\text{Fe}_2\text{P}$ . O primeiro grupo de reflexões correspondem aos planos (111), (201) e (210) e o segundo grupo aos planos (300), (002) e (211). A posição e as proporções dos picos variam segundo a composição da fase principal, já que eles estão determinados pelas distâncias interatômicas. O difratograma para o composto sem Si,  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}$ , apresenta dois picos superpostos, significando que o material tem a presença de duas fases com estequiometria similar e em proporções similares. Além disso, foi identificada para este composto a formação de uma fase secundária com estrutura hexagonal de  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  e grupo espacial P63/mmc. Por outro lado, assim como para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$ , para os outros compostos com Si e Ge foi identificada também a formação de uma fase secundária com estrutura cúbica de  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$  e grupo espacial Fm3m.



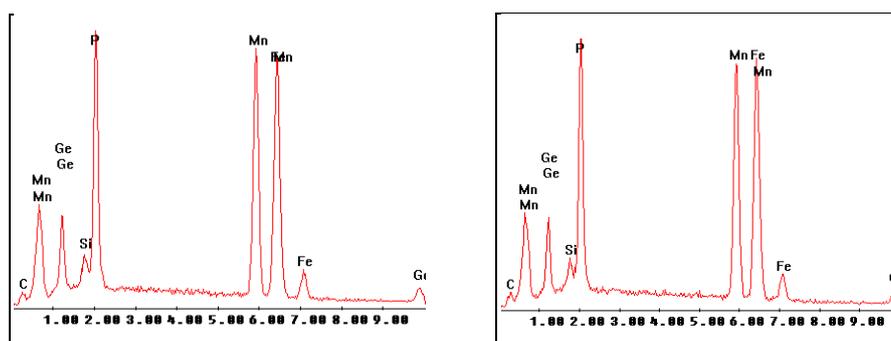
**Figura 24.** Difratogramas de raios X para as amostras de  $\text{MnFePSiGe}$  com diferentes composições após 5 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.

Foi possível observar também, através de uma análise elemental sobre a micrografia do composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,1}\text{Ge}_{0,3}$ , mostrada na Figura 25, uma perda de P na fase principal, conforme os espectros e, os resultados numéricos apresentados na Figura

26 e na Tabela 8, respectivamente. Isto pode ser creditado a uma homogeneização incompleta durante a mecano-síntese. Portanto, como confirmado pela sonda EDX, o P que ficou livre após a mecano-síntese evaporou-se durante o tratamento térmico. Os espectros desta medição e os resultados numéricos são apresentados na Figura 26 e na Tabela 7, respectivamente. Em virtude da formação de fases secundárias e da falta de P no composto, a proporção de Ge na fase principal é maior do que a prevista. Desta maneira, o material que foi homogeneizado durante o processo de mecano-síntese com todos os elementos, cristalizou na fase hexagonal durante o tratamento térmico, porém, com uma menor proporção de P na composição do que a desejada.



**Figura 25.** Micrografia obtida por MEV para a amostra  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,1}\text{Ge}_{0,3}$  após o tratamento térmico.



**Figura 26.** Espectros obtidos com a sonda EDX a partir da micrografia mostrada na Figura 25.

Estes resultados apontam para o fato de que a composição final das amostras é sensível aos parâmetros de processamento, como o tempo de moagem e os tempos e temperaturas durante o tratamento térmico. Os resultados indicam também que os elementos não foram completamente homogeneizados durante a mecano-síntese. Devido a estas variações na composição prevista das amostras é que foi decidido estudar mais a fundo o processo de mecano-síntese, e desta maneira examinar os

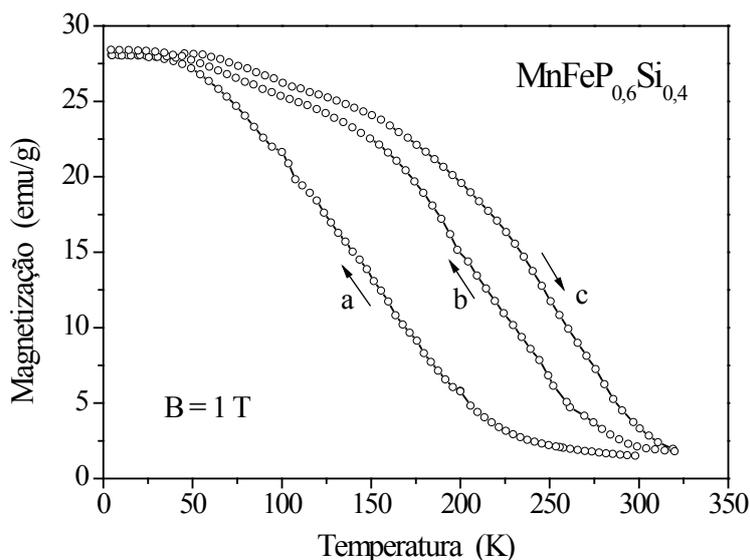
parâmetros que afetam a homogeneização dos compostos, como será apresentada na próxima secção.

**Tabela 8. Análise elemental do material  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,1}\text{Ge}_{0,3}$  (valores em % At).**

Elemento	Previsto	Medido 1	Medido 2	Varição
Mn	1	1,05	1,04	0,045 (4,5 %)
Fe	1	1,09	1,10	0,095 (9,5 %)
P	0,6	0,32	0,30	-0,29 (-48,3 %)
Si	0,1	0,12	0,12	0,02 (20 %)
Ge	0,3	0,41	0,44	0,125 (41,7 %)

#### 4.1.2. Caracterização magnética

Na Figura 27 é apresentada a dependência da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$  num campo magnético aplicado de 1 T. Pode-se observar a presença de uma histerese virgem no primeiro resfriamento da amostra, que logo depois desaparece quando é aquecido de volta para à temperatura ambiente. A magnetização medida a 5 K e 1 T foi de 28,4 emu/g, valor este que é relativamente baixo comparado com a literatura para esta mesma composição ( $3,7 \mu_B/\text{f.u.} = 146,7 \text{ emu/g} - 5 \text{ T e } 5 \text{ K}$ ) (Zhang, 2005). Não entanto, a curva de magnetização apresenta um comportamento diferenciado, já que a transição ocorre de um estado paramagnético à temperatura ambiente até um estado ferromagnético na temperatura do He líquido. Percebeu-se uma histerese térmica, na qual a transição de fase ocorre em temperaturas diferentes, quando a amostra é aquecida e quando é resfriada. Esta histerese é evidencia de uma transição magnética de primeira ordem. Para esta amostra sem Ge, o valor aproximado da histerese térmica obtida a partir da curva de magnetização foi de 31 K.



**Figura 27. Magnetização em função da temperatura para a amostra  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$  medida (a) no primeiro resfriamento da amostra, (b) no seguinte aquecimento e (c) no seguinte resfriamento.**

No entanto, com uma pequena adição de Ge, e mesmo que as estruturas das amostras não sejam monofásicas, foram medidas curvas de magnetização muito relevantes. As temperaturas de Curie ( $T_C$ )<sup>xxi</sup> obtidas encontram-se ao redor da temperatura ambiente com valores de 259,6, 323,6 e 383,1 K para os compostos com adição de 0,1, 0,2 e, 0,3 de Ge na estequiometria do composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , respectivamente, sob um campo magnético aplicado de 50 mT, como se observa na Figura 28. Estes valores de magnetização são comparáveis com a literatura (Zhang, 2005). Entretanto, a histerese térmica obtida destes materiais esteve na faixa de 20 a 25 K.

<sup>xxi</sup> **Temperatura de Curie ( $T_C$ ):** Esta temperatura é determinada pelo valor extremo da primeira derivada da magnetização em função da temperatura na curva de resfriamento, já que ela é menos dependente da taxa de resfriamento.

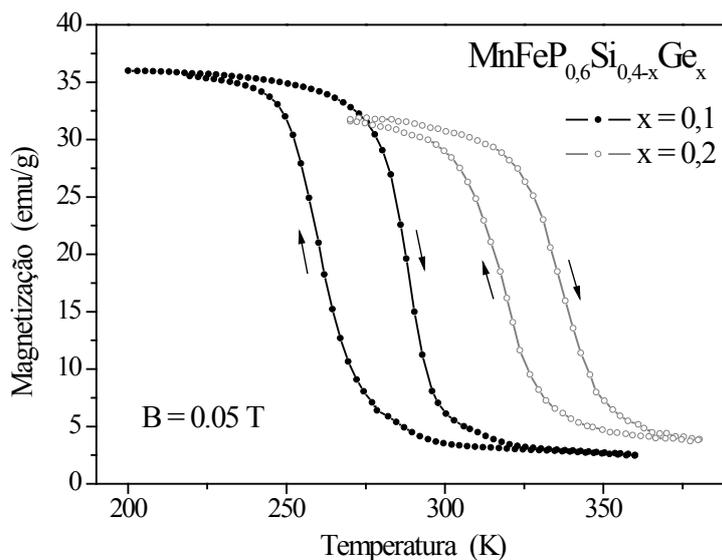


Figura 28. Magnetização em função da temperatura para as amostras  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  e  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,2}$ .

Um resultado significativo foi obtido para a amostra sem Ge, mas com a variação da proporção de P e Si como no composto  $\text{MnFeP}_{0,4}\text{Si}_{0,6}$ . Este mostrou um comportamento magnetocalórico muito similar ao composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,2}$ , com uma  $T_C$  de 340 K a um campo magnético de 1 T, conforme é apresentado na Figura 29. Tendo em conta que o Ge é um elemento pouco abundante e, portanto, o mais caro dentre aqueles que formam o composto, seria ideal a eliminação total do elemento para aplicações industriais do composto.

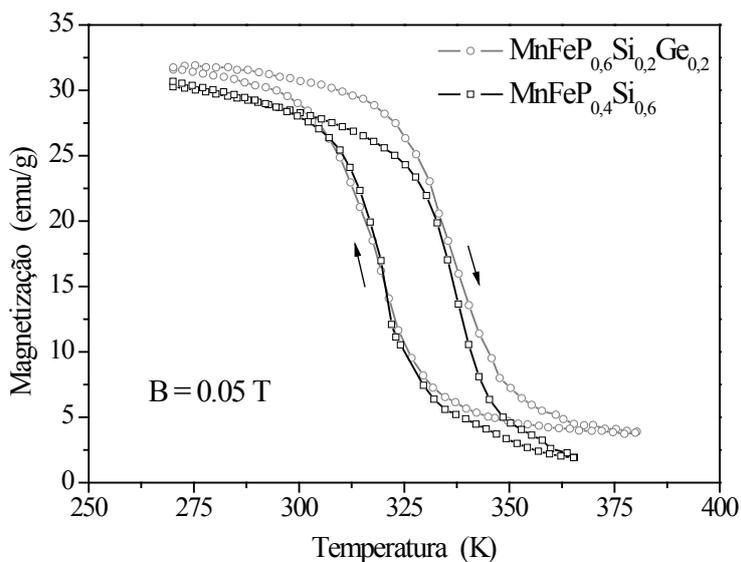
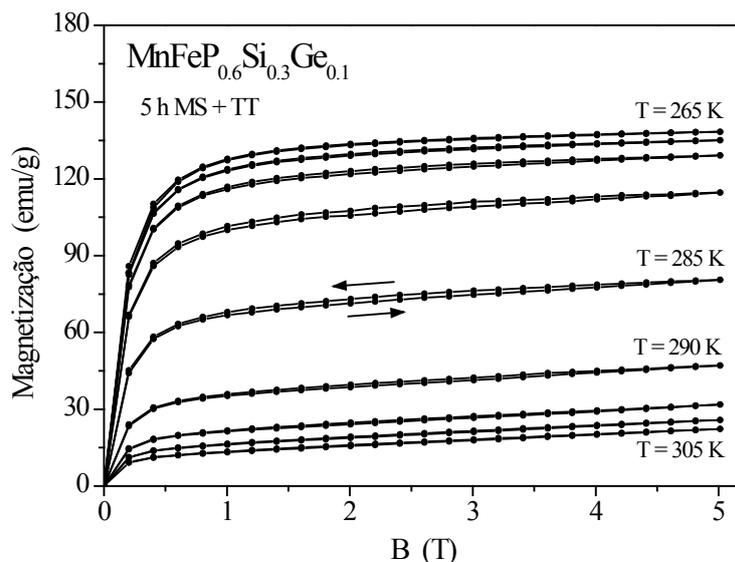


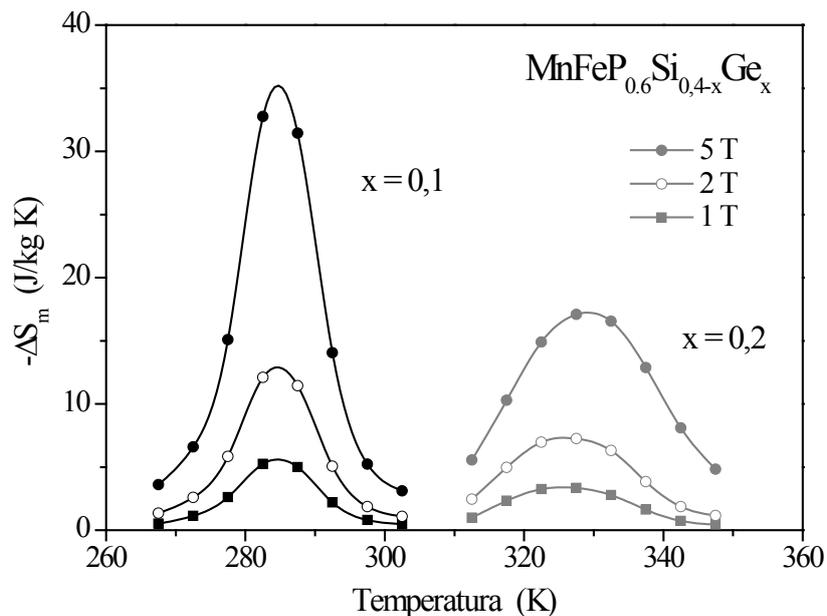
Figura 29. Magnetização em função da temperatura para as amostras  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,2}$  e  $\text{MnFeP}_{0,4}\text{Si}_{0,6}$ .

Para calcular a variação da entropia magnética foram realizadas isotermas de magnetização em função do campo magnético aplicado na vizinhança da transição de fase, conforme a Figura 30. As isotermas foram realizadas numa faixa de temperatura de 265 a 305 K em intervalos de 5 K. Encontrou-se uma histerese magnética, característica dos materiais magnéticos, quando realizada a desmagnetização das amostras.



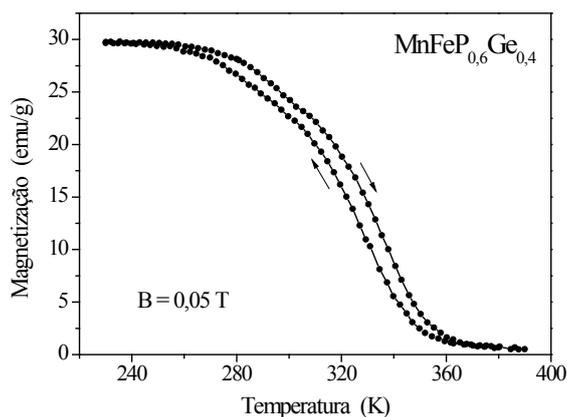
**Figura 30.** Isotermas de magnetização em função do campo magnético aplicado para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  com 5 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.

Para o cálculo da variação de entropia magnética foram utilizados os valores das isotermas durante a desmagnetização. Este cálculo foi realizado por meio da equação (2.15) mostrada no capítulo 2, e os resultados são apresentados na Figura 31. A variação de um campo magnético aplicado de 2 e 5 T para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  resultou numa  $-\Delta S_m$  com valores de 12,2 e 35,3 J/kg K, respectivamente. No entanto, o EMC para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,2}$  resultou em valores de 7,3 e 17,1 J/kg.K para variação de campo magnético de 2 e 5 T, respectivamente. Estes resultados mostram que o As é substituído com sucesso pelo Si e Ge, porém, com uma alta histerese térmica. Assim como a formação de fases secundárias gera um decréscimo no EMC isto devido à incompleta homogeneização dos materiais durante o processo de mecano-síntese.



**Figura 31.** Variação da entropia magnética para os compostos  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  e  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,2}$  para campos magnéticos aplicados de 1, 2 e 5 T.

A Figura 32 apresenta a curva de magnetização em função da temperatura para a amostra que não contém Si. Percebe-se uma baixa histerese térmica, porém, como enunciado previamente, existe a presença de 2 fases com  $T_C$  diferente ao redor da temperatura ambiente nesta amostra. Esta propriedade do material é confirmada também pelo cálculo da variação da entropia magnética ( $-\Delta S_m$ ) onde no resultado obtiveram-se dois picos correspondentes ao efeito de cada fase com comportamento magnetocalórico.



**Figura 32.** Magnetização em função da temperatura para  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}$ .

Dessa forma conclui-se que o material  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$  cristaliza mais facilmente na estrutura  $\text{Fe}_2\text{P}$  do que quando é adicionado Ge no composto. Mesmo assim, durante o processamento evaporou-se uma proporção do P, se perdendo a estequiometria inicial,

de maneira que a fase desejada foi cristalizada com falta de este elemento e, além disso, formaram-se fases secundárias que não contêm a presença deste elemento. Desta maneira, pode-se afirmar que este primeiro grupo de amostras sintetizadas com as condições, previamente apresentadas, não foram homogeneizadas em sua totalidade durante o processo de mecano-síntese. Isto foi devido a uma falta de energia durante o processo, a qual está principalmente relacionada com duas variáveis; o tempo de mecano-síntese e o tamanho de bolas. É por isto que decidiu-se continuar um estudo do tempo de mecano-síntese na homogeneização destes compostos e modificar um pouco os parâmetros do processo de mecano-síntese, como será apresentado na seqüência.

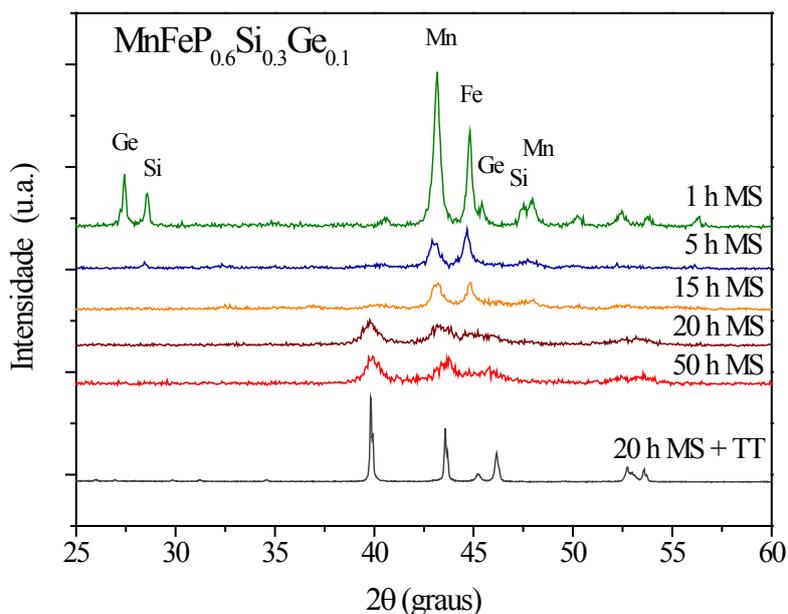
## **4.2. Efeito da variação no tempo de mecano-síntese**

Conforme os resultados mostrados anteriormente e também da literatura (Zhang, 2005), escolheu-se estudar o efeito da variação no tempo de mecano-síntese para o composto com estequiometria  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ . O material foi sintetizado no moinho de bolas durante diferentes tempos de mecano-síntese como explicado no capítulo 3. O efeito que tem o tempo de mecano-síntese nas propriedades finais do material foi investigado em relação à estrutura cristalina e as propriedades termo-magnéticas das amostras como será apresentado à continuação.

Cabe ressaltar novamente, que de maneira a intensificar a energia do processo de mecano-síntese, foram realizadas duas modificações se comparado com o item 4.1. O tamanho de bola utilizado para este conjunto de amostras foi de 11 mm (anteriormente de 10 mm), e uma razão de esfera-pó (BPR) de 4 (anteriormente 5).

### **4.2.1. Caracterização estrutural após a mecano-síntese**

Foi realizado um estudo estrutural do material após cada mecano-síntese com diferente número de horas. Na Figura 33 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras após a mecano-síntese. Para a amostra sintetizada durante meia hora (0,5 h) ainda é possível observar a presença dos elementos iniciais com pouca reação entre eles. No entanto, já não é observada a presença de P livre. Durante este processo de mecano-síntese, as partículas são quebradas numa primeira etapa e o tamanho de cristalito é diminuído, de maneira que o pico no difratograma aumenta sua largura.



**Figura 33.** Difratogramas para o composto  $\text{MnFeP}_{0.6}\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.1}$  após diferentes tempos de mecano-síntese (MS). Na parte inferior, difratograma para a amostra com 20 h de MS com tratamento térmico (TT).

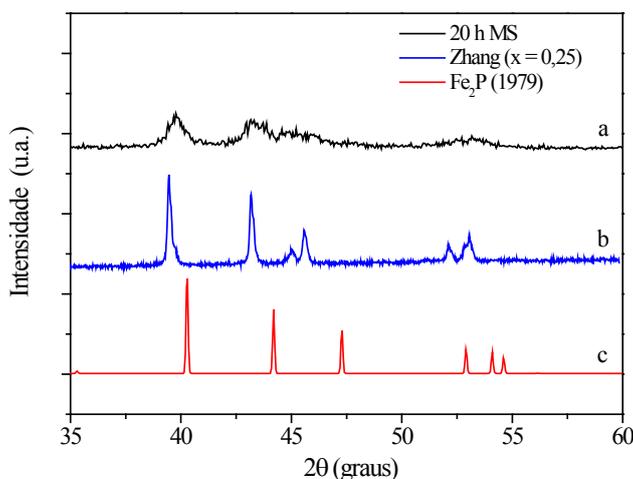
Pode-se observar que com o aumento do tempo de moagem vai se perdendo a cristalinidade dos elementos iniciais, de tal forma que só vai ficando a estrutura do Mn e do Fe. Só quando o material adquire a energia suficiente e um estado nanométrico, por meio das colisões com as bolas e as paredes do vaso, ele reage para formar uma estrutura cristalina mais estável como, neste caso é a fase hexagonal do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$ . Como é sabido pela literatura (Zhang, 2005) e os experimentos realizados previamente, que esta estrutura cristalina será ainda mantida depois do tratamento térmico a altas temperaturas. Percebeu-se que esta reação ocorre após 20 horas de mecano-síntese no moinho de alta energia nas condições especificadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Examinou-se que o material resultante após 50 de horas de mecano-síntese continua apresentando uma fase com estrutura cristalina do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$  de curto alcance, sem muitas modificações quando comparado ao material após 20 horas de mecano-síntese.

Embora os difratogramas obtidos não sejam muito claros devido à alta deformação da estrutura cristalina sofrida durante o processo de mecano-síntese, notou-se que após muitas horas de moagem não é atingida a amorfização total do material para esta composição, como sucede com o material original que contem As. Observa-se que o material ainda conserva uma cristalinidade do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$  de curto alcance. Estes picos

largos nos difratogramas indicam que o tamanho do cristalito é da ordem de poucos nanômetros.

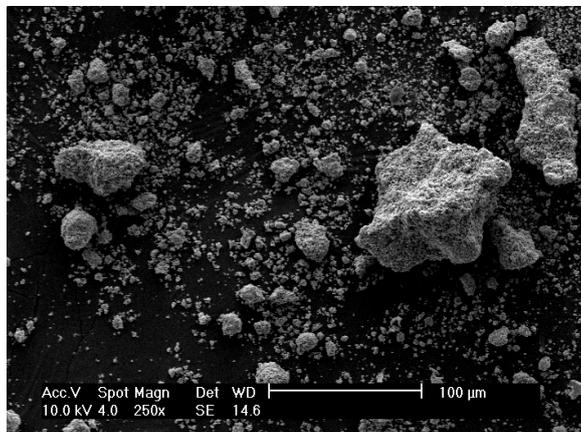
Certamente, é desejável que ocorra esta reação durante o processo de mecano-síntese quando se usam os materiais iniciais elementares. Desta forma, o P fica preso na estrutura com os outros elementos e não irá evaporar durante o tratamento térmico. Isto facilitará a cristalização e homogeneização da fase que já reagiu durante a mecano-síntese, mantendo a estequiometria. Em suma será possível realizar um tratamento térmico a menores temperaturas e tempos mais curtos, e do mesmo modo, o material terá menos tensões internas. Quando o P está livre, evapora durante o tratamento térmico, aumentando a pressão interna e, portanto, promovendo a quebra por explosão da ampola de quartzo. Por outro lado, quando esta reação não ocorre durante a mecano-síntese, ocorrerá durante o tratamento térmico, e como é uma reação exotérmica poderá reagir de maneira violenta quebrando, por sua vez, a ampola de quartzo.

Seguidamente, na Figura 34 observa-se a comparação do difratograma do composto após 20 horas de mecano-síntese confrontado com o difratograma do composto com a mesma estequiometria após do tratamento térmico obtido por Zhang (Zhang, 2005). Este último composto foi confirmado, por difração de nêutrons, que cristaliza numa estrutura hexagonal do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$ , com os picos deslocados no difratograma devido às diferenças no tamanho dos átomos. Em conclusão, os elementos com esta composição, não tendo outra fase mais estável para formar, cristalizam durante a mecano-síntese numa estrutura do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$ .



**Figura 34.** Comparação dos difratogramas de (a)  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  após 20 horas de mecano-síntese, (b)  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  após tratamento térmico de Zhang (Zhang, 2005), (c) base de dados para  $\text{Fe}_2\text{P}$ .

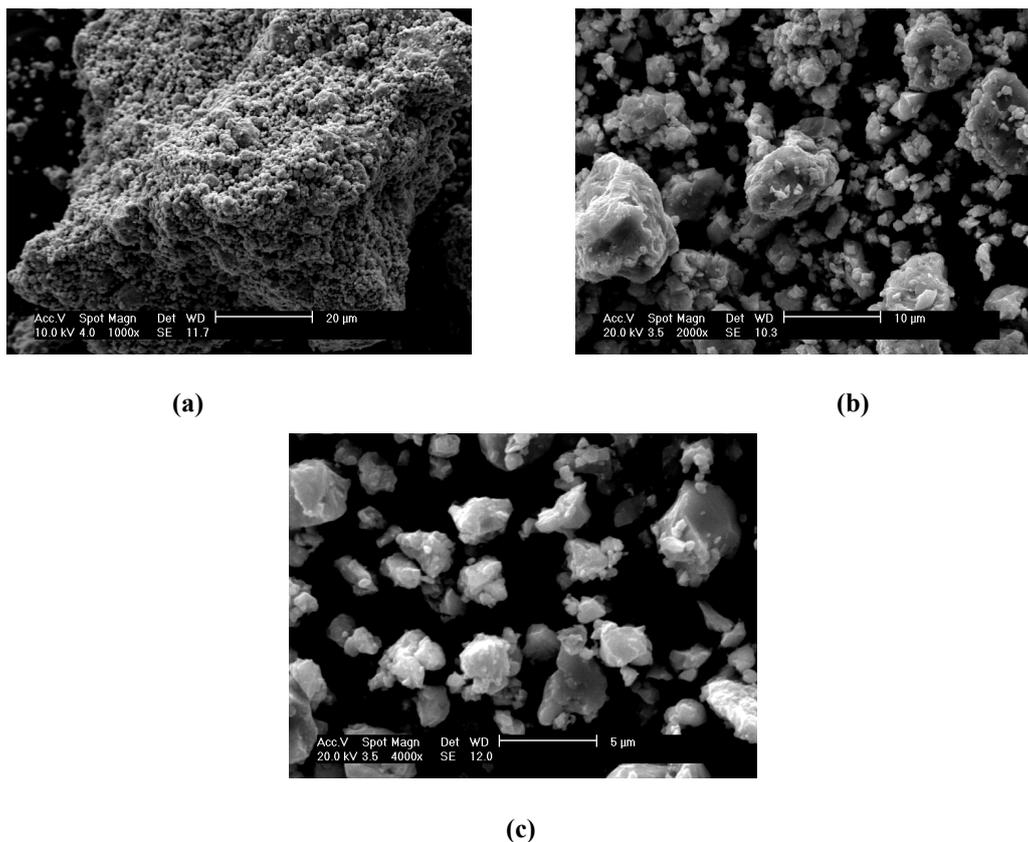
Na Figura 35 é apresentada uma micrografia com aumento de 250x do composto obtido após 10 horas de mecano-síntese. Observam-se os diferentes tamanhos de partículas e aglomerados obtidos neste processo.



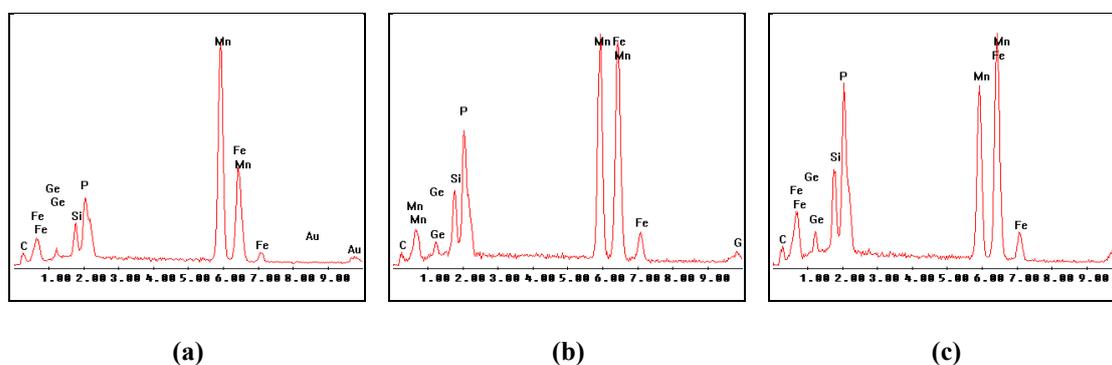
**Figura 35. Micrografia obtida por MEV do composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  após 10 horas de mecano-síntese.**

Foram realizadas análises elementais para os compostos após 10, 15 e 20 horas de mecano-síntese sobre as partículas mostradas na Figura 36-a, b, e c, respectivamente. Desta maneira, confirmam-se através destas micrografias que o tamanho das partículas diminui quando aumenta o tempo de mecano-síntese.

Os espectros resultantes das medições na sonda de EDX para os materiais após 10, 15 e 20 horas de mecano-síntese são apresentados na Figura 37-a, b, e c, respectivamente. Estes espectros já mostram uma variação da quantidade de P e da estequiometria em geral do material. Nota-se que o pico correspondente ao P aumenta quando é aumentado o tempo de mecano-síntese. De fato, este resultado está em concordância com a hipótese apresentada anteriormente, que graças à ocorrência de uma reação entre os elementos iniciais, o material é homogeneizado e desta maneira evita-se a perda de P durante o processo.



**Figura 36.** Micrografias aumentadas para partículas mostradas na Figura 35. Micrografias para análise elemental (a) 10 h de MS da fig.39, (b) 15 h de MS, e (c) 20 h de MS.



**Figura 37.** Espectros obtidos com a sonda EDX a partir das partículas mostradas nas micrografias da Figura 36-a, b, e c.

Finalmente, os resultados quantitativos destas análises elementares são apresentados na Tabela 9. De conformidade com as discussões sobre os espectros mostrados anteriormente, o material após 20 horas, ou seja, após ter reagido e formado a estrutura cristalina, manteve a estequiometria inicial, sem perda relevante dos elementos adicionados no começo do processo. Principalmente, o P, que é o elemento mais volátil da liga, se manteve na proporção desejada, pelo menos após o processo de mecano-

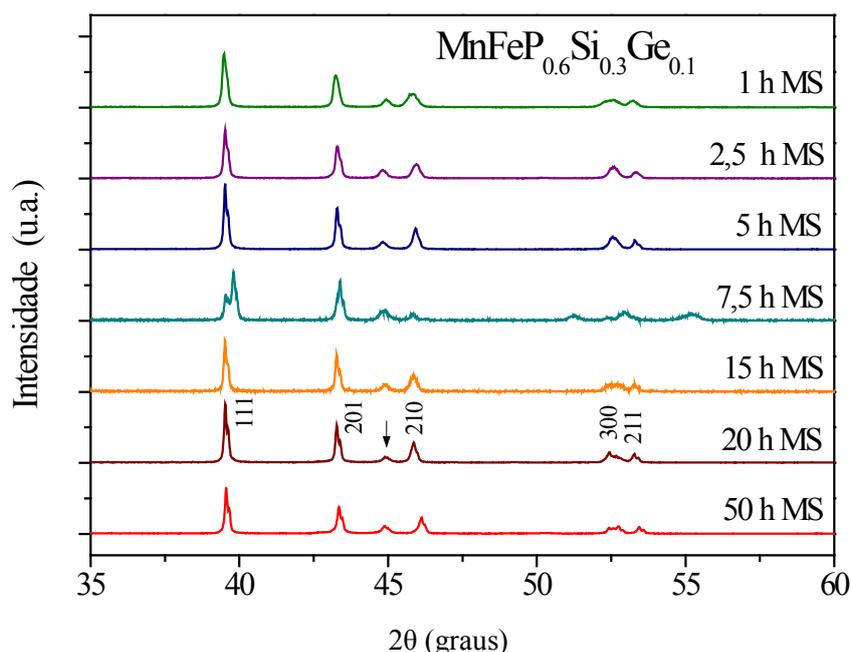
síntese. Em virtude destes resultados, conclui-se que o material com esta composição estequiométrica e essas condições de processamento pode ser considerado como homogeneizado após 20 horas de mecano-síntese.

**Tabela 9. Análise elemental do composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  após diferentes tempos de mecano-síntese (valores em % At).**

Elemento	Previsto	10 h de MS	15 h de MS	20 h de MS
Mn	1,0	1,71	1,07	0,87
Fe	1,0	0,68	1,08	1,09
P	0,6	0,34	0,44	0,55
Si	0,3	0,20	0,25	0,30
Ge	0,1	0,07	0,16	0,19

#### 4.2.2. Caracterização estrutural após o tratamento térmico

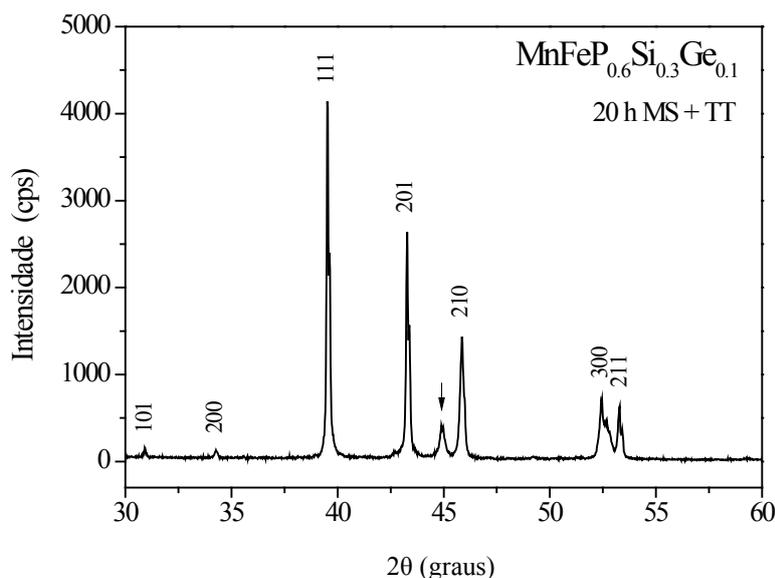
Na Figura 38 são apresentados os difratogramas das amostras de  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  processadas durante diferentes tempos de mecano-síntese e tratadas termicamente. Surpreendentemente todas às amostras, com uma hora ou mais tempo de mecano-síntese, cristalizam numa estrutura hexagonal do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$  com grupo espacial P-62m. Dessa forma, já que o tratamento térmico utilizado para estas amostras foi o mesmo que para o conjunto de amostras  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4-x}\text{Ge}_x$ , significa que as condições de mecano-síntese empregadas para sintetizar o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  com variação no tempo de mecano-síntese foram mais apropriadas. A energia durante o processo de mecano-síntese foi aumentada, ainda com um tempo de 1 hora, porém, com bolas de moagem maiores e um BPR menor.



**Figura 38.** Difratomogramas das amostras  $\text{MnFeP}_{0.6}\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.1}$  após diferentes tempos de mecano-síntese e com tratamento térmico. A seta indica a presença de uma fase secundária identificada como  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ .

No entanto, ao igual que para a amostra  $\text{MnFeP}_{0.6}\text{Si}_{0.4}$ , apresentada na Figura 23, neste caso foi identificada a existência de uma fase secundária, correspondente ao pico em  $2\theta=45^\circ$ , com estrutura cúbica e composição  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ . Em tempo, deste conjunto de amostras pode-se ressaltar aquela com 7,5 horas de mecano-síntese, a qual apresenta um difratograma com dois picos na região de  $2\theta=39^\circ$ . Este par de picos corresponde à presença de duas fases cristalinas com parâmetros de rede similares e, portanto, com composições parecidas. Como será visto na seqüência, esta hipótese é confirmada por um ensaio de magnetização e o cálculo da variação da entropia magnética para esta amostra.

Na Figura 39 é mostrado com mais detalhe o difratograma da amostra com 20 horas de mecano-síntese e com o tratamento térmico mostrado na Tabela 3. Neste difratograma pode-se observar claramente os grupos de 3 picos e de 2 picos característicos da estrutura  $\text{Fe}_2\text{P}$ ; já que para esta composição a reflexão (002) fica superposta à reflexão (300). Bem como, foi identificada a presença de uma fase secundária com a composição  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ .



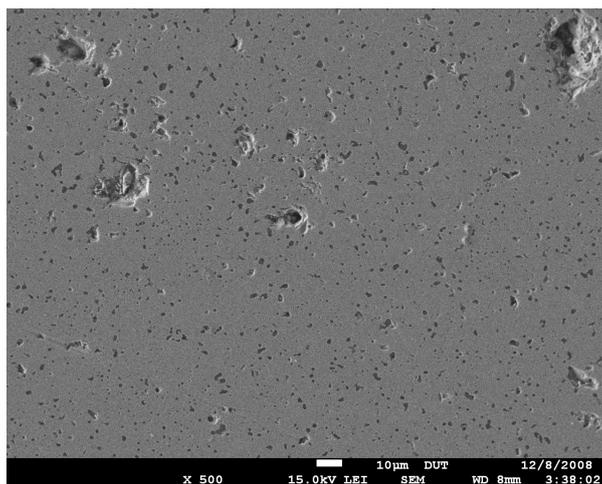
**Figura 39.** Difratoograma de raios X para a amostra após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico. A seta indica a reflexão de uma fase secundária com a composição  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ .

Por outro lado, os parâmetros de rede para a fase com estrutura hexagonal com grupo espacial P-62m desta amostra foram calculados e comparados com os parâmetros para esta mesma composição obtidos por Zhang (Zhang, 2005), conforme é apresentado na Tabela 10.

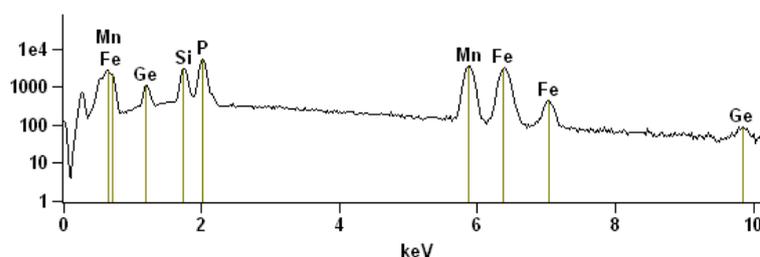
**Tabela 10.** Parâmetros de rede calculados para  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$	6,043	6,043	3,470	0,574	109,72
Literatura (Zhang, 2005)	6,160	6,160	3,345	0,543	110,05

Com estes resultados da caracterização estrutural, conclui-se que o material com Si e Ge cristaliza na fase hexagonal que apresenta o EMC utilizando um processamento de 20 horas de mecano-síntese e um tratamento térmico mais curto que trabalhos anteriores (Zhang, 2005; Cam Thanh, Brück, Tegus et al., 2007). Como também, conseguiu-se substituir completamente o As do composto original por Si e Ge conservando a estrutura cristalina original.



**Figura 40.** Micrografia obtida por MEV do composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.



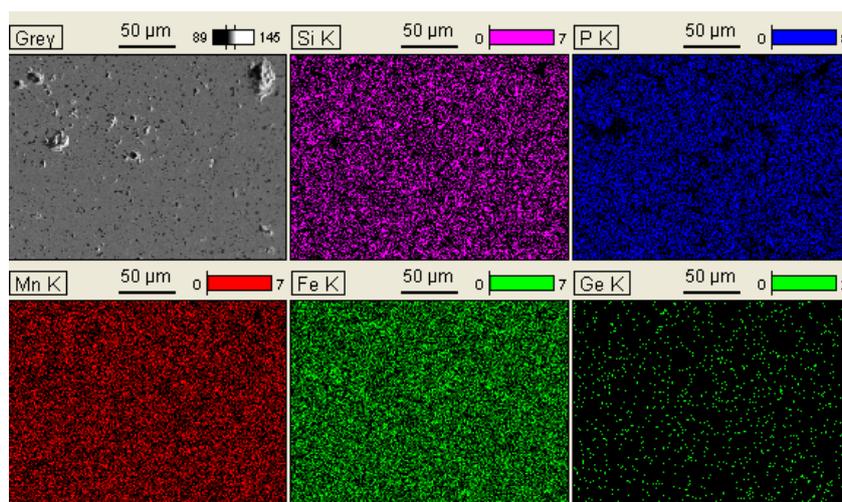
**Figura 41.** Espectro obtido com a sonda EDX a partir da micrografia mostrada na Figura 40.

Para finalizar esta caracterização estrutural foram realizadas análises elemental das amostras após o tratamento térmico para determinar sua composição química resultante. As análises foram realizadas sobre 3 micrografias com aumentos de 500x para cada amostra, e os resultados quantitativos destas análises são apresentados na Tabela 11. Destes resultados cabe destacar, confirmando-se uma vez mais, que o conteúdo de P aumenta com respeito ao tempo de mecano-síntese. Enquanto que a proporção de Ge é diminuída, devido ao fato de que o composto é cada vez mais homogêneo e há uma menor quantidade da fase secundária.

**Tabela 11. Análise elemental do composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  após diferentes tempos de mecano-síntese e com tratamento térmico(valores em % At).**

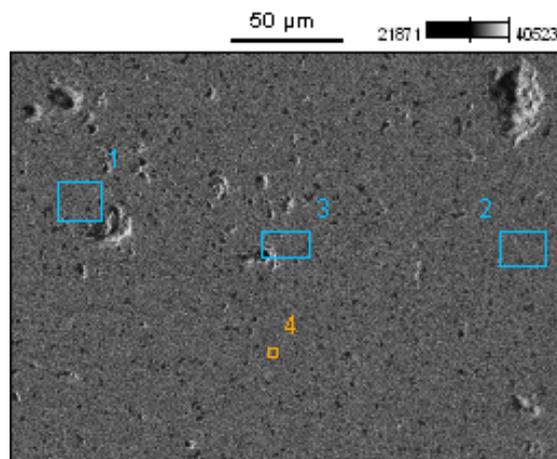
Elemento	Previsto	0,5 h MS	1 h MS	2,5 h MS	5 h MS	10h MS	20 h MS
Mn	1,0	1,198	1,166	1,032	1,043	1,045	0,972
Fe	1,0	0,990	0,965	1,048	1,097	1,060	1,023
P	0,6	0,330	0,395	0,495	0,450	0,481	0,619
Si	0,3	0,284	0,280	0,257	0,224	0,242	0,310
Ge	0,1	0,199	0,194	0,170	0,186	0,172	0,0758

Sobre a micrografia mostrada na Figura 40 foi realizado um mapeamento da distribuição dos elementos utilizando a sonda EDX, conforme apresentado na Figura 42. Nota-se que os elementos encontram-se distribuídos homogeneamente neste material.



**Figura 42. Mapeamento da distribuição dos elementos a partir da micrografia mostrada na Figura 40.**

Além disso, foi realizada uma análise elemental pontual sobre a mesma micrografia mostrada anteriormente, porém neste caso, foram efetuadas análises em áreas específicas da imagem, como aquelas mostradas na Figura 43.



**Figura 43. Análise elemental pontual sobre o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.**

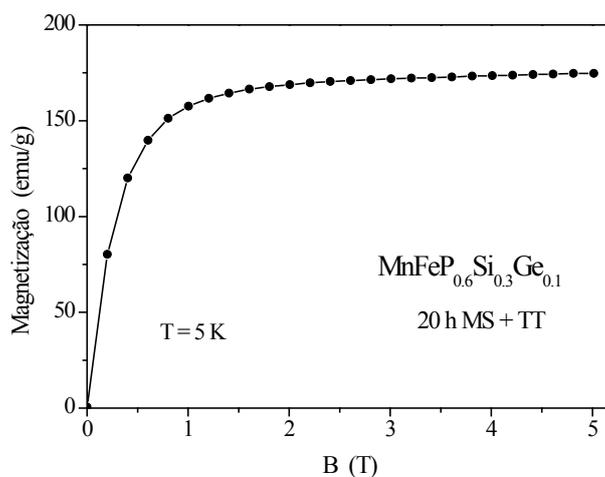
Através desta análise pontual foi confirmada a homogeneidade do material. Assim, como a presença de pouca quantidade de P nas fronteiras de grão ou poros, conforme os resultados apresentados na Tabela 12. Tomando a área ‘2’ como fase principal com composição nominal de  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ , encontrou-se que esta tem uma composição real de  $\text{Mn}_{0,984}\text{Fe}_{0,984}\text{P}_{0,677}\text{Si}_{0,285}\text{Ge}_{0,071}$ . Nota-se que esta fase é rica em P, devido à formação de uma fase secundária sem a presença deste elemento. Porém, é importante ressaltar que o P se manteve na estequiometria e não evaporou durante o processamento como ocorreu nas amostras com baixos tempos de mecano-síntese.

**Tabela 12. Análise elemental do composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  após 20 horas de mecano-síntese e com tratamento térmico. Áreas correspondentes às mostradas na Figura 43 (valores em % At).**

Elemento	Previsto	1	2	3	4	20 h MS
Mn	1,0	0,806	0,984	0,971	0,983	0,972
Fe	1,0	1,292	0,984	1,040	0,968	1,023
P	0,6	0,345	0,677	0,599	0,647	0,619
Si	0,3	0,421	0,285	0,286	0,342	0,310
Ge	0,1	0,137	0,071	0,104	0,060	0,0758

### 4.2.3. Caracterização Magnética

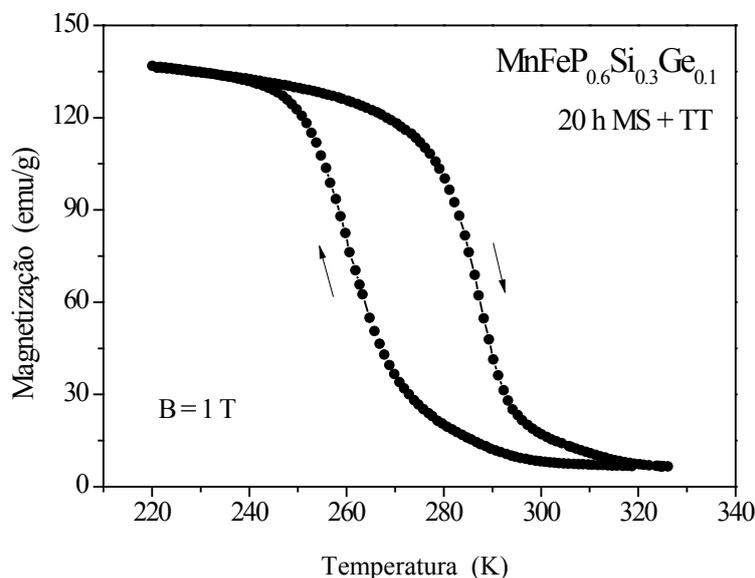
As amostras homogeneizadas termicamente foram primeiramente resfriadas até uma temperatura de 5 K para retirar o efeito de histerese virgem. Por conseguinte, foi realizada uma medição de magnetização em função do campo magnético aplicado nesta temperatura, para determinar a magnetização de saturação espontânea e o comportamento magnético das amostras à baixa temperatura. Conforme mostra a Figura 44 a curva de magnetização para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico representa uma curva típica para um material ferromagnético. Para esta amostra obteve-se uma magnetização de saturação de 174,6 emu/g para um campo aplicado de 5 T. Este valor é consistente com os valores para a liga  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  (ao redor de  $4 \mu_B/\text{f.u.}$ ). Para todas as outras amostras com tempos de mecano-síntese diferente também foi obtido um comportamento ferromagnético à temperatura de He líquido com valores de saturação menores aos da amostra com 20 horas de mecano-síntese.



**Figura 44. Magnetização em função de campo magnético aplicado para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  com 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.**

Após o primeiro resfriamento ao estado ferromagnético, foi realizada uma medição de magnetização em função da temperatura ao redor da transição de fase das amostras. Conforme mostra a Figura 45, observa-se o comportamento magnético do material durante o aquecimento e posterior resfriamento após a transição de fase magnética para um campo magnético aplicado de 1 T. Nota-se a presença de histerese térmica característica de uma transição de fase de primeira ordem, para este material de

aproximadamente 23 K. De fato, a temperatura de Curie obtida para esta amostra durante o aquecimento foi de 287 K e para o resfriamento de 260 K.



**Figura 45. Magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  com 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.**

A Figura 46 mostra as curvas de magnetização em função da temperatura com um campo magnético aplicado de 0,05 T para as amostras com diferentes tempos de mecano-síntese. Quando é realizada a medição com um campo magnético baixo assim, é possível determinar a temperatura de Curie da amostra sem influência do campo magnético. Percebeu-se que a temperatura de Curie e a magnetização são aumentadas com respeito ao tempo de mecano-síntese, e pelo contrário, a histerese térmica foi diminuída. Como explicado previamente, isto é devido a uma melhor homogeneização das amostras, que promove a manutenção do P na fase principal e, desta maneira, a obtenção da estequiometria desejada. Deste gráfico podemos ressaltar o comportamento das amostras com 1 e 5 horas de mecano-síntese, que apesar de ter uma  $T_C$  menor devido à perda de P durante o processamento, apresentam uma transição de fase magnética de primeira ordem ainda com tempos de moagem curtos.

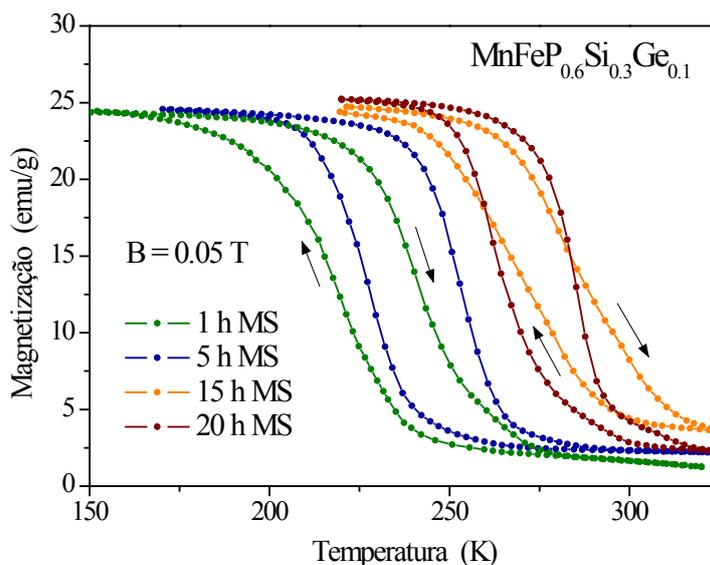


Figura 46. Magnetização em função da temperatura com um campo magnético de 0,05 T para as amostras com diferentes tempos de mecano-síntese.

Na Figura 47 é apresentada a curva de magnetização em função da temperatura para a amostra com 7,5 horas de mecano-síntese. Confirma-se com este resultado à presença de duas fases com  $T_C$  a temperaturas superiores à temperatura ambiente. Portanto, os resultados desta amostra não podem ser comparados diretamente com as outras amostras já que sua composição química é diferente, assim como suas propriedades magnetocalóricas.

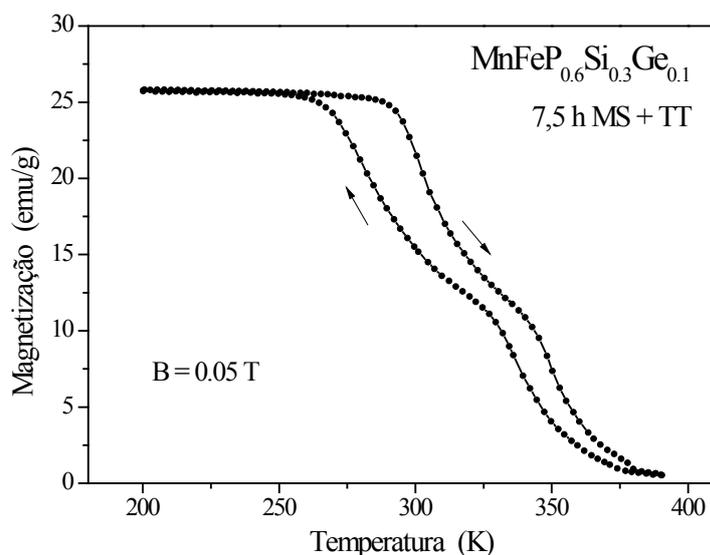
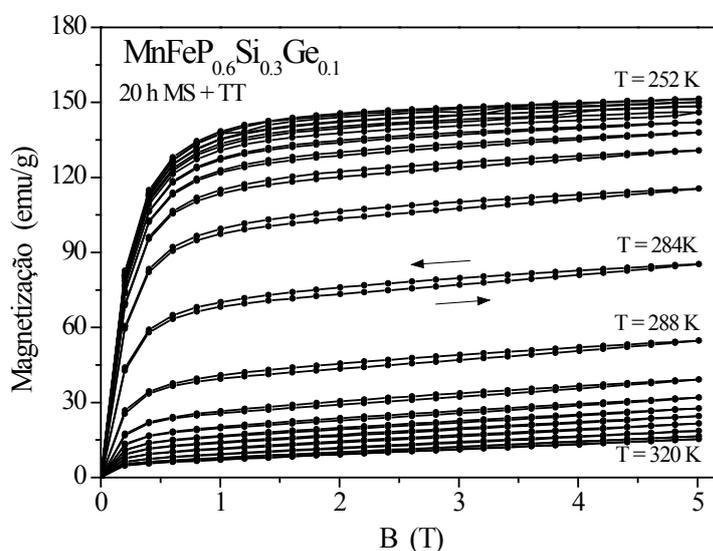


Figura 47. Magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{MnFeP}_{0.6}\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.1}$  com 7,5 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.

Para realizar o cálculo da variação da entropia magnética foram realizadas medições da magnetização em função do campo magnético aplicado. Estas medições foram feitas durante a magnetização até 5 T e a desmagnetização novamente a 0 T. A partir do resultado da Figura 45 foi escolhida a faixa de temperaturas entre 252 e 320 K, com um passo de 4 K entre cada isoterma, conforme é apresentado na Figura 48. Com campos de até 5 T não foram observadas transições metamagnéticas. No entanto, uma pequena histerese magnética foi observada entre as curvas de magnetização e desmagnetização, sendo uma propriedade característica das transições de fase magnética de primeira ordem.



**Figura 48.** Isotermas de magnetização em função do campo magnético aplicado para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  com 20 hora de mecano-síntese e tratamento térmico.

A variação de entropia magnética para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  com 20 horas de mecano-síntese foi calculada por meio da equação (2.15), mostrada no capítulo 2, e os resultados são apresentados na Figura 50. Os valores de  $-\Delta S_m$  obtidos para este composto pela aplicação de campos magnéticos de 2 e 5 T foram de 14 e 39 J/kg K, respectivamente. Estes valores correspondem a um valor de EMC gigante, comparável, e ainda maiores, que os valores obtidos para as ligas originais com As (Tegus, Brück, Buschow et al., 2002).

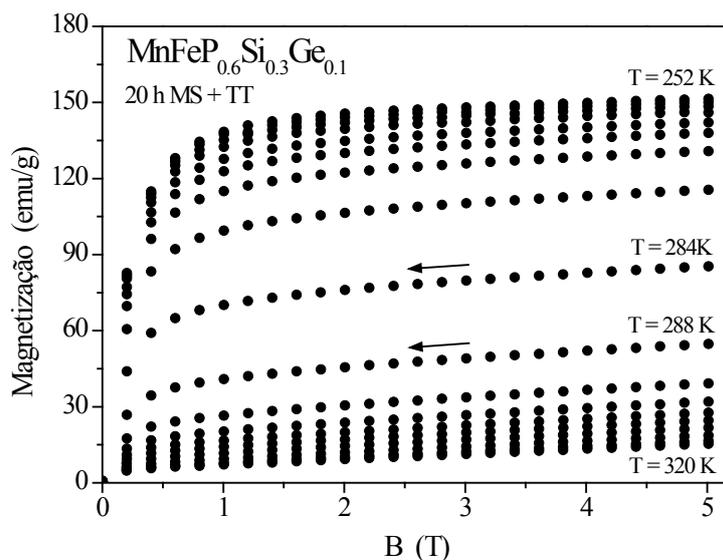


Figura 49. Isotermas de magnetização para o cálculo da variação da entropia magnética para o composto  $\text{MnFeP}_{0.6}\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.1}$  com 20 hora de mecano-síntese e tratamento térmico.

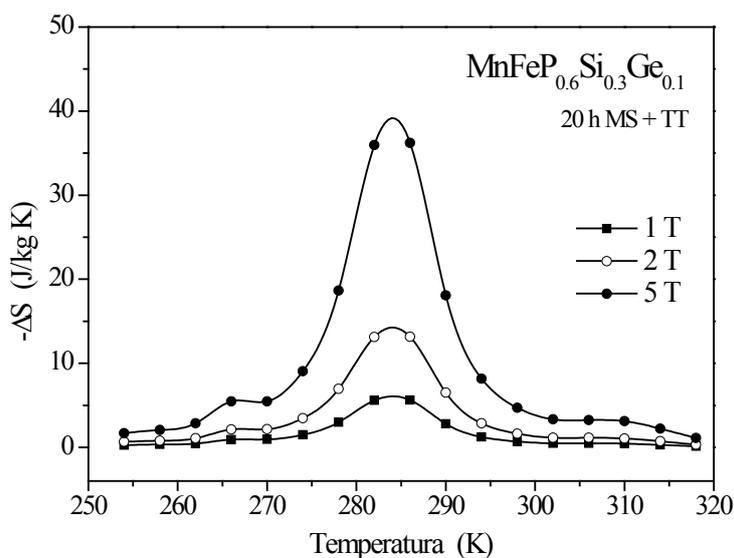


Figura 50. Variação da entropia magnética para o composto  $\text{MnFeP}_{0.6}\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.1}$  com 20 hora de mecano-síntese e tratamento térmico.

Como estes compostos não apresentam transições metamagnéticas, como acontece para as ligas de  $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$  e  $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ , estes materiais apresentam uma grande variação da magnetização com a temperatura ao redor da temperatura de transição resultando em valores de variação de entropia magnética grandes ainda para campos magnéticos de 2 T.

Na Figura 51 é apresentada a comparação entre variações da entropia magnética das amostras com 1, 5 e 15 horas de mecano-síntese para campos magnéticos aplicados

de 2 e 5 T. Destes resultados é importante ressaltar que ainda para amostras com um curto tempo de mecano-síntese o EMC é elevado numa temperatura perto da temperatura ambiente. No entanto, o EMC total ou a área abaixo deste pico, é maior para amostras com maior tempo de mecano-síntese. Estas amostras apresentam também uma faixa maior de temperaturas de operação.

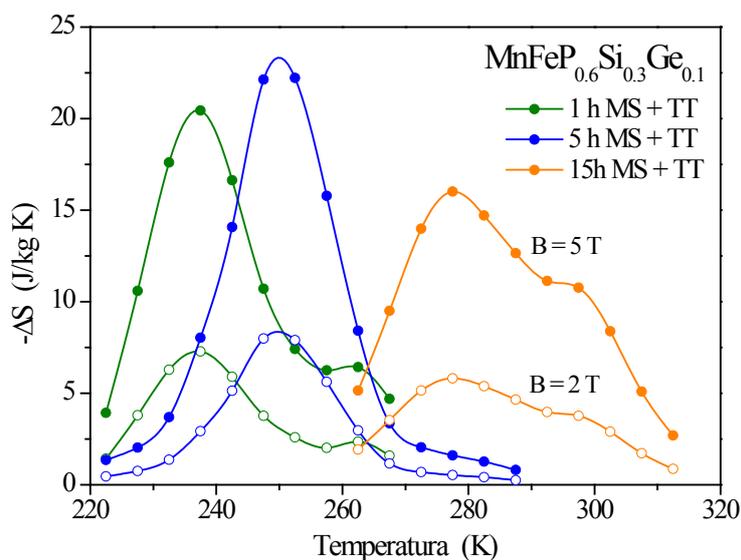


Figura 51. Cálculo da variação da entropia magnética para as amostras com 1, 5 e 15 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.

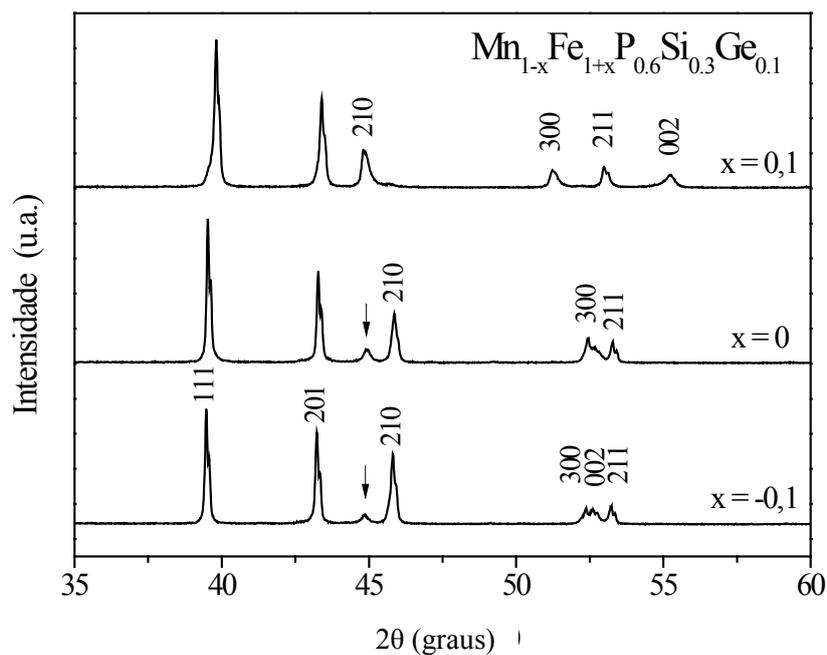
### 4.3. Efeito da variação da razão Mn/Fe

Tomando como base os resultados anteriores, optou-se por estudar o efeito que tem a variação da razão dos metais de transição Mn/Fe no composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ . Assim, foram sintetizadas compostos  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{P}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ , com  $x = 0,1, 0$  e  $-0,1$  durante 20 horas de mecano-síntese, sendo o tempo suficiente para a formação da fase  $\text{Fe}_2\text{P}$  durante este processo e, com o posterior tratamento térmico. O efeito que tem a variação na composição da liga nas propriedades finais do material foi investigado a nível estrutural e termo-magnético como será apresentado na seqüência.

#### 4.3.1. Caracterização estrutural

A Figura 52 mostra os difratogramas de raios X para estas amostras com os planos correspondentes a cada pico, as quais cristalizaram na estrutura hexagonal do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$ . Nota-se o deslocamento do pico (210) devido à adição de uma maior

proporção de Fe na liga. Identificou-se também a presença de uma fase secundária, indicada pela seta, correspondente a uma composição  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ . Observou-se que quando o conteúdo de Mn é incrementado a posição dos dois maiores picos desloca-se um pouco para a esquerda, para um ângulo menor. Isto devido a que o raio atômico do Mn é ligeiramente maior que o do Fe e, portanto, o volume da célula unitária deve ser maior quando a proporção de Mn é incrementada.



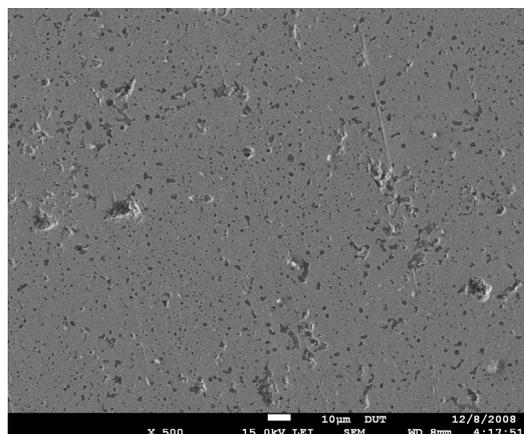
**Figura 52.** Difratoograma de raios X para  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.1}$  após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico. A seta indica a reflexão de uma fase secundária com a composição  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ .

Por meio de um refinamento dos difratogramas, encontrou-se uma mudança nos parâmetros de rede quando a proporção de Mn/Fe é variada, como apresentado na Tabela 13. Nota-se que quando aumenta a proporção de Mn na liga, diminuem os parâmetro  $a$  e  $b$  da célula hexagonal; porém, o parâmetro  $c$  aumenta mais rapidamente e, desta maneira, o volume da célula aumenta também. Este efeito é similar ao efeito que tem a variação dos elementos substituintes como Si e Ge, apresentado previamente.

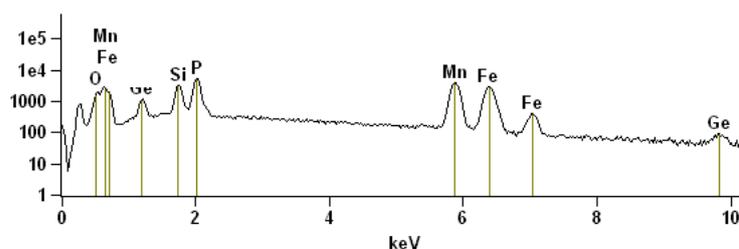
**Tabela 13. Parâmetros de rede calculados para  $Mn_{1-x}Fe_{1+x}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$  após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.**

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	V (Å <sup>3</sup> )
$Mn_{0,9}Fe_{1,1}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$	6,174	6,174	3,324	0,538	109,70
$Mn_{1,0}Fe_{1,0}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$	6,043	6,043	3,470	0,574	109,72
$Mn_{1,1}Fe_{0,9}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$	6,047	6,047	3,476	0,575	110,09

Foi realizada uma análise elemental da amostra  $Mn_{1,1}Fe_{0,9}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$  para determinar a composição química resultante. A partir da área mostrada na micrografia da Figura 53 encontrou-se que a composição real era de  $Mn_{1,068}Fe_{0,895}P_{0,621}Si_{0,311}Ge_{0,105}$  e na Figura 54 é apresentado o espectro desta medição. Logo, pode-se dizer que mudando a proporção dos metais de transição na liga, a composição química é mantida e que durante o processamento não teve perda considerável dos elementos, incluindo o P; no entanto, em virtude da formação de óxidos, a fase principal apresenta uma falta de Mn.

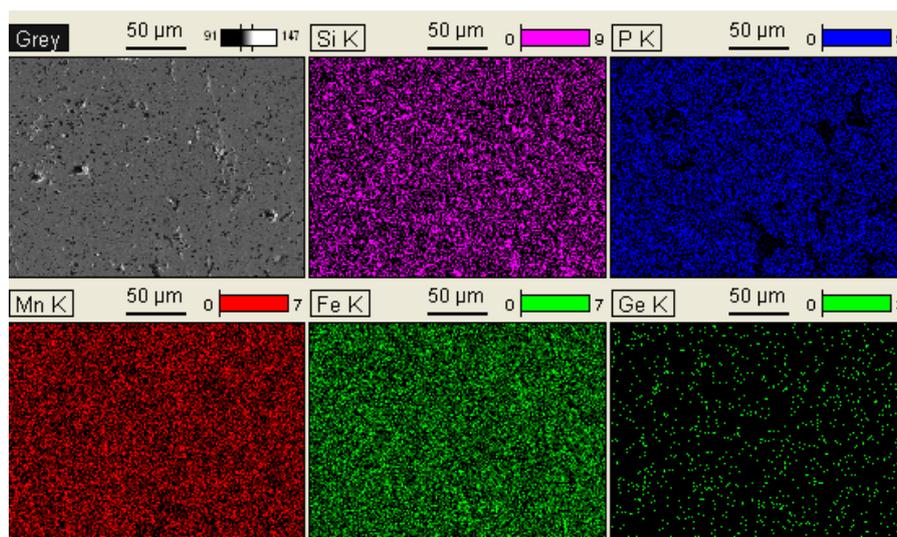


**Figura 53. Micrografia obtida por MEV do composto  $Mn_{1,1}Fe_{0,9}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$  após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.**



**Figura 54. Espectro obtido com a sonda EDX a partir da micrografia mostrada na Figura 53.**

Sobre a micrografia da Figura 53 foi realizado um mapeamento para determinar a distribuição dos elementos no material sinterizado, conforme apresentado na Figura 55. Encontrou-se uma distribuição homogênea dos elementos no material, exceto pelo P, que segundo a sonda EDX, tem ausência deste elemento em diferentes regiões da amostra. Portanto, a falta de P nestas regiões promoveu a cristalização de uma fase livre deste elemento como foi à fase  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ , identificada por DRX.



**Figura 55. Mapeamento da distribuição dos elementos a partir da micrografia mostrada na Figura 53.**

De maneira a estudar as fases resultantes, foi realizado também uma análise elemental pontual sobre a micrografia anterior, só que esta vez as análises se fizeram sobre as áreas mostradas na Figura 56. Estudou-se as áreas de interesse a partir do mapeamento da Figura 53, e os resultados numéricos desta análise são apresentados na Tabela 14. A primeira área analisada confirma um baixo conteúdo de P e de Mn e, portanto, uma alta proporção de Fe, Si e Ge. Esta área selecionada apresenta regiões diferentes à fase principal caracterizadas por um cinza mais escuro na micrografia. Isto indica a presença de fases secundárias, misturadas com a fase principal, que neste caso corresponderia mais ou menos a segunda e terceira área analisada, que resultaram na composição química estimada.

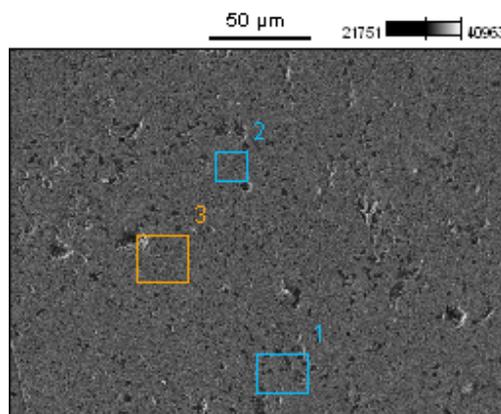


Figura 56. Áreas analisadas por sonda EDX.

Tabela 14. Análise elemental do composto  $Mn_{1,1}Fe_{0,9}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$  após 20 horas de mecano-síntese e com tratamento térmico. Áreas correspondentes às mostradas na Figura 56 (valores em % At).

Elemento	Previsto	Área total (Figura 53)	1	2	3
Mn	1,1	1,068	0,870	1,109	1,078
Fe	0,9	0,895	1,160	0,879	0,881
P	0,6	0,621	0,312	0,667	0,647
Si	0,3	0,311	0,471	0,263	0,309
Ge	0,1	0,105	0,188	0,082	0,086

Do mesmo modo, através de outra análise pontual destas fases secundárias confirmou-se que estas regiões com “tom” diferente à fase principal contem uma baixa proporção de Mn e P, de maneira que existe a presença de uma fase rica em Fe, Si e Ge, conforme os resultados quantitativos apresentados na Tabela 15. Ensaios posteriores devem ser realizados para determinar a composição química exata desta fase secundária.

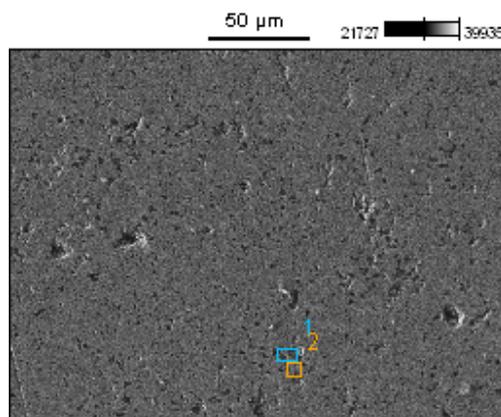


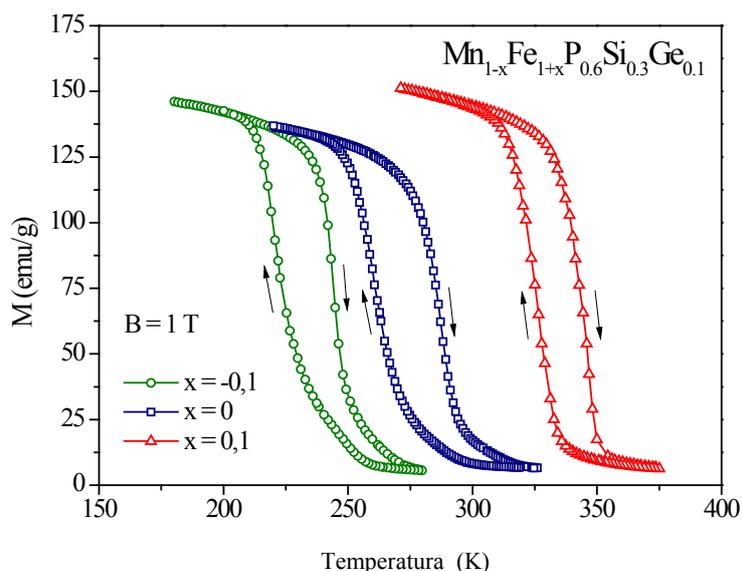
Figura 57. Análise da fase secundária.

Tabela 15. Análise elemental do composto  $Mn_{1,1}Fe_{0,9}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$  após 20 horas de mecano-síntese e com tratamento térmico. Áreas correspondentes às mostradas na Figura 57 (valores em % At).

Elemento	Previsto	1	2
Mn	1,1	0,846	0,765
Fe	0,9	0,959	1,235
P	0,6	0,330	0,192
Si	0,3	0,631	0,517
Ge	0,1	0,234	0,291

#### 4.3.2. Caracterização magnética

A dependência da magnetização em função da temperatura para os compostos  $Mn_{1-x}Fe_{1+x}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$ , com  $x = -0,1, 0, \text{ e } 0,1$ , sob um campo magnético aplicado de 1 T, é apresentada na Figura 58.



**Figura 58. Magnetização em função da temperatura para  $Mn_{1-x}Fe_{1+x}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$  após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.**

Quando a proporção de metais de transição é mudada, as amostras continuam apresentando uma transição de fase ao redor da temperatura ambiente. O aumento da proporção de Mn na liga conduz a um decréscimo na  $T_C$ , conforme os resultados das medições magnéticas para os compostos  $Mn_{1-x}Fe_{1+x}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$  apresentados na Tabela 16. Em princípio, o momento magnético do Mn é maior que o do Fe, porém, quando a proporção de Fe incrementa, a magnetização deste aumenta, significando que o Fe que esta nos sítios  $3g$  tem um momento magnético maior que o dos sítios  $3f$ , conforme os resultados por difração de nêutrons (Bacmann, Soubeyroux, Barrett et al., 1994).

**Tabela 16. Propriedades termo-magnéticas de  $Mn_{1-x}Fe_{1+x}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$  após 20 horas de mecano-síntese e tratamento térmico.**

Composto	$T_C$ (K) a 1 T	$T_H$ (K) a 1 T	M (emu/g) a 5K e 5T	$-\Delta S_m$ (J/kg K) a 5 T (2 T)
$Mn_{0,9}Fe_{1,1}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$	326,6	18	184,7	35 (12)
$Mn_{1,0}Fe_{1,0}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$	259,8	23	174,6	39 (14)
$Mn_{1,1}Fe_{0,9}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$	220,1	20	177,4	30 (13)

Além disso, a histerese térmica ( $T_H$ ) é diminuída quando a proporção dos metais de transição é modificada, e é ainda menor quando a proporção de Fe é maior, com um

valor de 18 K aproximadamente. Isto quer dizer que as interações magnéticas e as transições de fase magnética não dependem unicamente das distancias entre os átomos (magnéticos), mas também estão relacionados com a estrutura eletrônica dos átomos (magnéticos).

A variação da  $T_C$  por meio da variação da razão Mn/Fe é um resultado muito relevante para a aplicação, já que as propriedades do material refrigerante não só poderão ser modificadas pela mudança da composição dos elementos substituintes, mas também pela variação da proporção dos metais de transição na liga. Assim como também poderá diminuir-se a histerese térmica pela modificação da razão Mn/Fe, e sintonizada com a variação dos outros elementos para modificar sua temperatura de operação.

A partir das curvas de magnetização foram escolhidas as faixas de temperatura de operação dos compostos e, foram traçadas isotermas de desmagnetização para calcular  $-\Delta S_m$ , conforme os resultados apresentados na Figura 59 e os valores absolutos estão relacionados na Tabela 16. Os cálculos foram realizados para variações de campos magnéticos de 1, 2 e 5 T. Percebeu-se que quando adicionado Mn e Fe à liga estequiométrica  $MnFeP_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$  o valor absoluto da  $-\Delta S_m$  é prejudicado. No entanto, o EMC é mais largo de maneira que ele tem uma faixa de temperatura de operação maior.

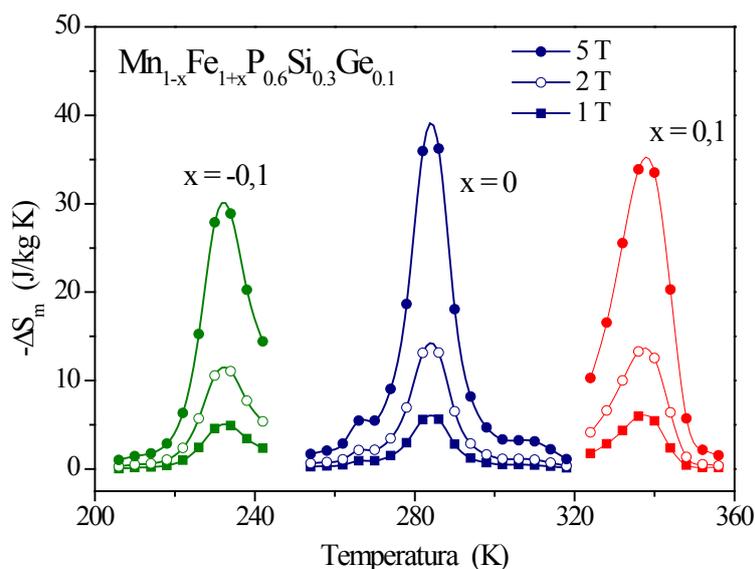


Figura 59. Variação da entropia magnética para os compostos  $Mn_{1-x}Fe_{1+x}P_{0,6}Si_{0,3}Ge_{0,1}$ .

## 4.4. Efeito da substituição de Ge e Si por Al

Nesta última parte do capítulo são apresentados os resultados das amostras com adição de Al substituindo átomos de Ge e Si em ligas com conhecido EMC. De maneira a determinar a inclusão de Al na estrutura da fase principal do composto foi realizada uma caracterização estrutural, tanto de DRX como MEV. Entre elas a caracterização no MEV foi fundamental para determinar a distribuição do Al no material. E por último, são apresentados os resultados da caracterização termo-magnética.

### 4.4.1. Caracterização estrutural

Nas Figura 60 e Figura 61 são apresentados os difratogramas de raios X para as amostras de  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,25-x}\text{Al}_x$  com  $x = 0,02, 0,05$  e  $0,10$ , e de  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4-y}\text{Al}_y$ , com  $y = 0,1$  e  $0,2$ , após da mecano-síntese. Embora que as amostras foram processadas durante uma semana no moinho vibratório, observa-se a presença da fase com a estrutura cristalina do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$  e uma fase secundária de Mn no seu estado puro. Este resultado indica que a estrutura mais estável para este composto,  $\text{Fe}_2\text{P}$ , se mantém, na qual, *provavelmente*, os sítios de Fe foram ocupados/substituídos por átomos de Mn, assim como os sítios de P por átomos de Ge, Si e, *possivelmente*, de Al. Além disso, a presença de Mn cristalino indica a baixa energia do moinho, quando comparado ao moinho SPEX, utilizado nos ensaios anteriores. No entanto, para o pó após da mecano-síntese não foi detectada a presença de uma fase de Al, nem de seus óxidos. Observa-se também que a diferença do material com As, amostras sintetizadas no mesmo moinho por Tegus (Tegus, 2003) em condições similares, estas amostras não amorfizaram, o qual seria ideal para uma melhor homogeneização dos elementos antes do tratamento térmico.

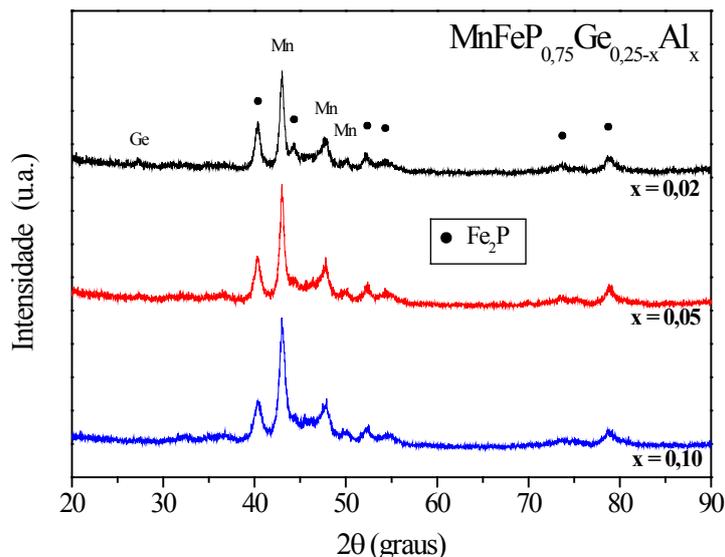


Figura 60. Difratogramas de raios X para  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,25-x}\text{Al}_x$ , com  $x = 0,02, 0,05$  e  $0,10$ , após da mecano-síntese.

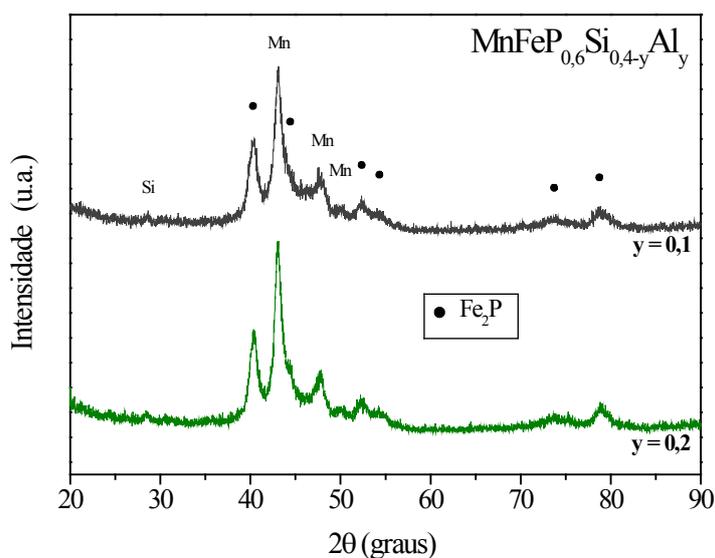


Figura 61. Difratogramas de raios X para  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4-y}\text{Al}_y$ , com  $y = 0,1$  e  $0,2$ , após da mecano-síntese.

As amostras foram sinterizadas e caracterizadas novamente por DRX, e os difratogramas para os compostos com Ge e Si são apresentados nas Figura 62 e Figura 63, respectivamente. Os difratogramas mostram que todas as amostras cristalizam na estrutura hexagonal do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$  (espaço grupal  $\text{P62m} - 189$ ). No análise destes difratograma encontrou-se a presença de fases secundárias ou impurezas. Nas amostras com Ge foram identificadas fases de óxido de Mn,  $\text{MnO}$ , óxido de Al,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e, uma fase cúbica de  $\text{Fe}_3\text{Ge}$ . Nas amostras com Si também foi identificada a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , assim como  $\text{Fe-}\alpha$  em estado puro, e uma fase cúbica de  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ . Contudo, em

nenhuma das amostras foi identificada a presença de Al em estado puro. Nas figuras as setas mostram impurezas que não foram identificadas.

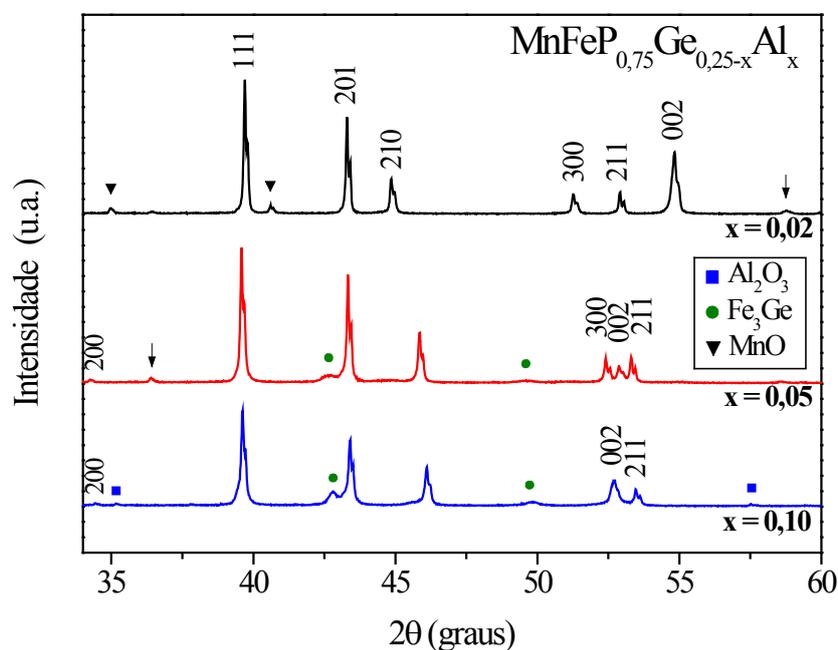


Figura 62. Difratogramas de raios X para  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,25-y}\text{Al}_y$ , com  $x = 0,02, 0,05$  e  $0,10$ , após do tratamento térmico. A seta indica uma impureza que não foi identificada.

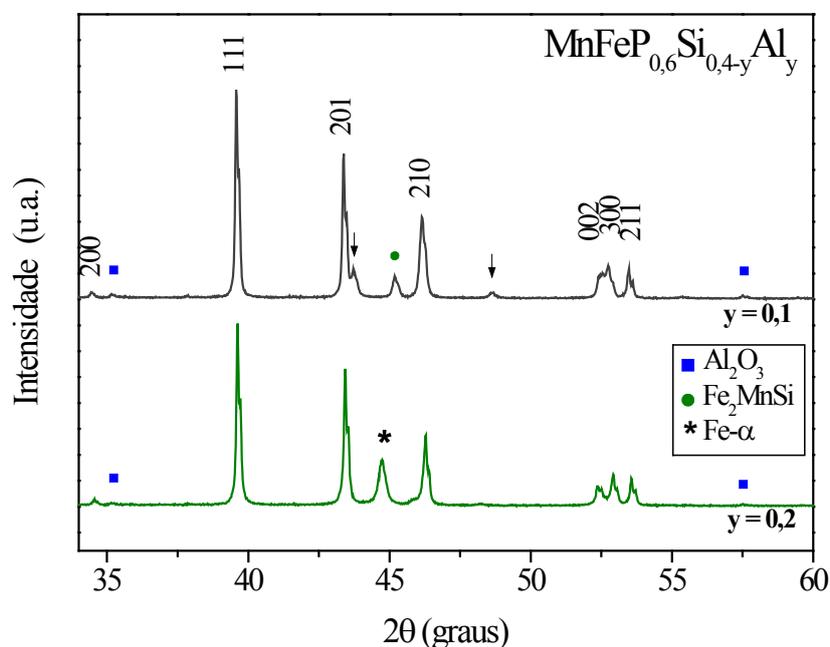


Figura 63. Difratogramas de raios X para  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Ge}_{0,4-y}\text{Al}_y$ , com  $x = 0,02, 0,05$  e  $0,10$ , após do tratamento térmico. A seta indica uma impureza que não foi identificada.

A partir destes difratogramas foram calculados os parâmetros de rede para estes compostos, conforme a Tabela 17. Percebe-se que com o aumento da proporção de Al

no composto diminui o parâmetro de rede  $a$  da fase principal, enquanto o parâmetro  $c$  aumenta. No entanto, o parâmetro  $a$  diminui mais rapidamente que o parâmetro  $c$ , de maneira que o aumento no conteúdo de Al conduz a um aumento da razão, e desta maneira promove à diminuição do volume da célula unitária da fase principal. A variação do tamanho da célula unitária tem um impacto na interação de intercambio magnético (energia de troca), onde a diminuição do volume da célula unitária nestes materiais, normalmente, promove a diminuição da temperatura de Curie do composto segundo Tegus e Zhang (Tegus, 2003; Zhang, 2005).

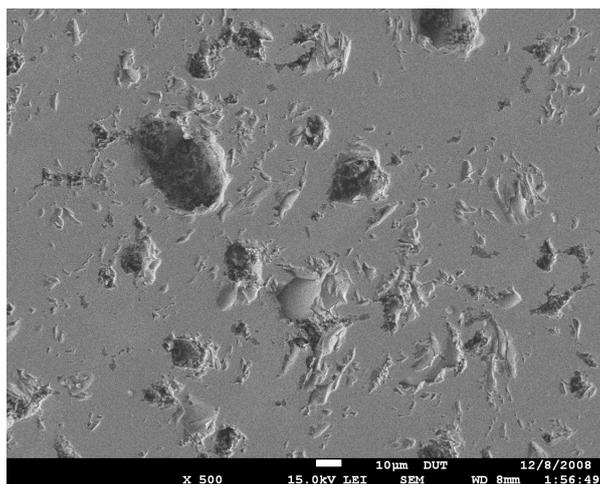
**Tabela 17. Parâmetros de rede calculados para  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,25-x}\text{Al}_x$  e  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4-y}\text{Al}_y$  após do tratamento térmico.**

Amostra	Fase (T.A.) <sup>xxii</sup>	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$x = 0$ (Trung, 2009)	<i>Ferromagnética</i>	6,137	3,356	0,547	109,5
$x = 0,02$	<i>Ferromagnética</i>	6,169	3,348	0,543	110,4
$x = 0,05$	<i>Paramagnético</i>	6,045	3,461	0,573	109,5
$x = 0,10$	<i>Paramagnético</i>	6,015	3,471	0,577	108,8
$y = 0$ (Zhang, 2005)	<i>Paramagnético</i>	6,037	3,478	0,576	109,8
$y = 0,1$	<i>Paramagnético</i>	6,006	3,488	0,581	109,0
$y = 0,2$	<i>Paramagnético</i>	5,990	3,491	0,583	108,5

Dos resultados da caracterização de raios X podem-se projetar duas hipóteses sobre a inclusão do Al na fase principal; ou o Al foi satisfatoriamente incluído na fase hexagonal do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$ , substituindo os lugares do Ge, do Si e/ou do P, modificando os parâmetros de rede, ou o Al adicionado inicialmente oxidou-se durante o processamento *segregando-se* fora da fase principal. Para esclarecer estas hipóteses foram realizadas análises de MEV e da sonda EDX acoplada a este. Na Figura 64 observa-se a

<sup>xxii</sup> T.A.: Refere-se à Temperatura ambiente. A fase magnética destes compostos foi determinada por medições termo-magnéticas apresentadas na seção 4.4.2.

micrografia do composto  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,20}\text{Al}_{0,05}$  a 500x. Nota-se que a amostra apresenta um alto grau de porosidade, se comparada com as amostras apresentadas previamente neste trabalho. O análise elemental com a sonda EDX sobre esta área indicou que a composição real da amostra é de  $\text{Mn}_{0,972}\text{Fe}_{1,003}\text{P}_{0,685}\text{Ge}_{0,251}\text{Al}_{0,089}$ . A partir deste resultado pode-se dizer que teve uma leve perda de P durante o processamento e, desta maneira, um aumento nas proporções dos outros elementos.



**Figura 64. Micrografia de  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,20}\text{Al}_{0,05}$ .**

Além disso, foi realizado um mapeamento com a sonda EDX sobre a Figura 64 para determinar a distribuição dos elementos no composto, conforme é apresentado na Figura 65. Através deste resultado se esclareceu melhor o comportamento do Al quando adicionado ao composto; nota-se que o Al está presente majoritariamente nas fronteiras de grão e dos poros junto com o oxigênio, e só pequenas proporções de Al estão presentes na fase principal. Portanto, a maior parte do Al adicionado ao composto, oxidou-se formando  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e segregando-se às fronteiras de grão, a outra parte do Al foi inserida na fase principal modificando as dimensões da célula unitária, e como será visto na sequência as mudanças nas propriedades magnéticas dos compostos.

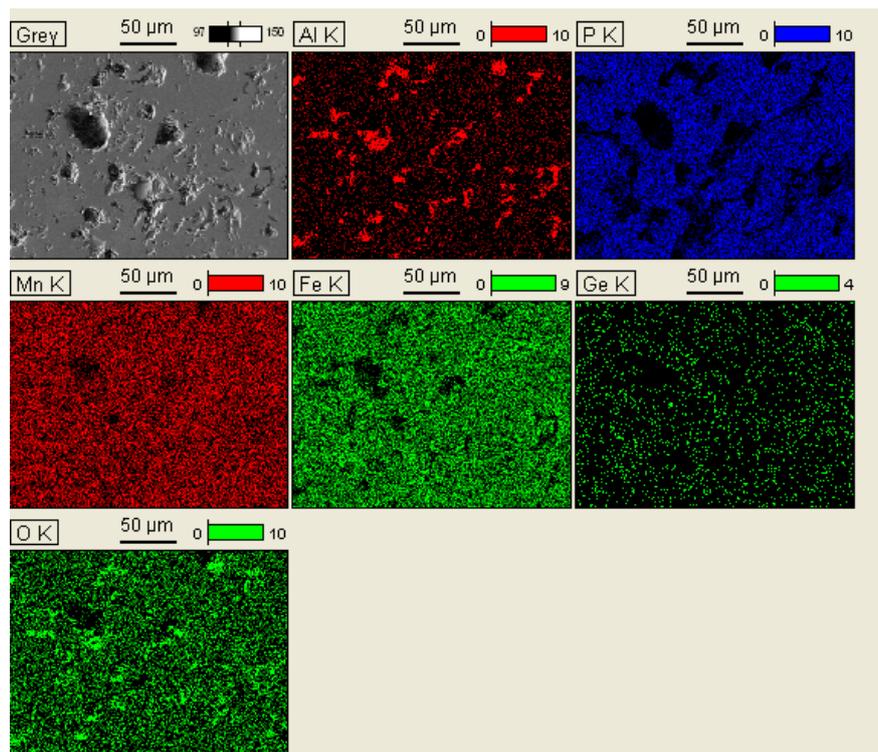


Figura 65. Mapeamento da distribuição dos elementos a partir da micrografia mostrada na Figura 64.

Para estudar mais detidamente as fases encontradas neste material foi realizado um análise elemental pontual sobre as áreas específicas mostradas na Figura 66. Os resultados quantitativos desta análise são apresentados na Tabela 18. Destas áreas pode-se denominar a área 2 como de fase principal já que não tem a presença de poros, e efetivamente o resultado mostrou ausência de Al, e uma composição real de  $\text{Mn}_{1,017}\text{Fe}_{0,977}\text{P}_{0,832}\text{Ge}_{0,175}$ . Durante este análise não foi possível identificar a fase  $\text{Fe}_3\text{Ge}$  já que não se viu o contraste por ser uma fase similar com a principal.

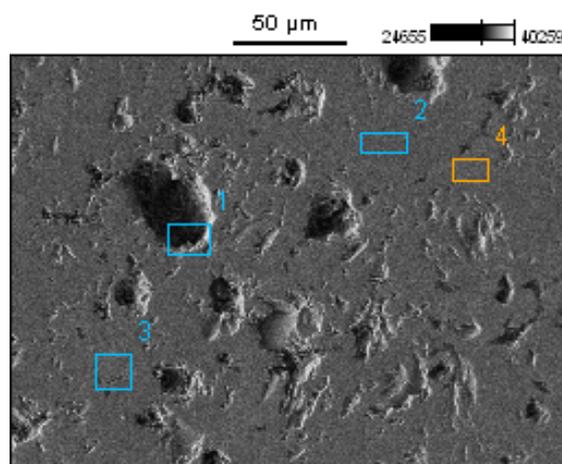
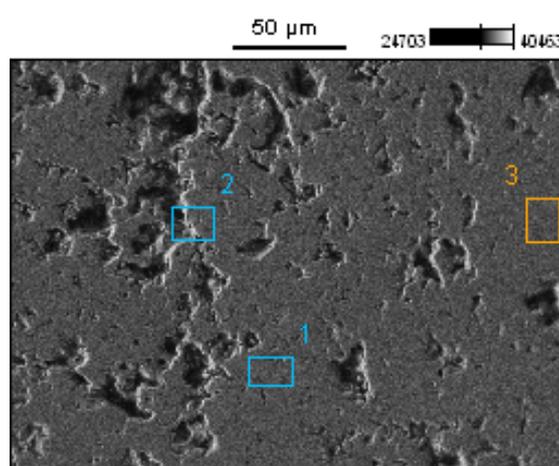


Figura 66. Áreas específicas analisadas pela sonda EDX para o composto  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,20}\text{Al}_{0,05}$ .

**Tabela 18. Resultado quantitativo da análise elemental do composto  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,20}\text{Al}_{0,05}$ . Áreas correspondentes às mostradas na Figura 66 (valores em % At).**

Elemento	Previsto	1	2	3	4	Área total (500x)
Mn	1,0	0	1,017	0,913	0,914	0,972
Fe	1,0	1,111	0,977	1,260	1,136	1,003
P	0,75	0,607	0,832	0,301	0,452	0,685
Ge	0,20	0,142	0,175	0,445	0,491	0,251
Al	0,05	1,140	0	0,080	0,008	0,089

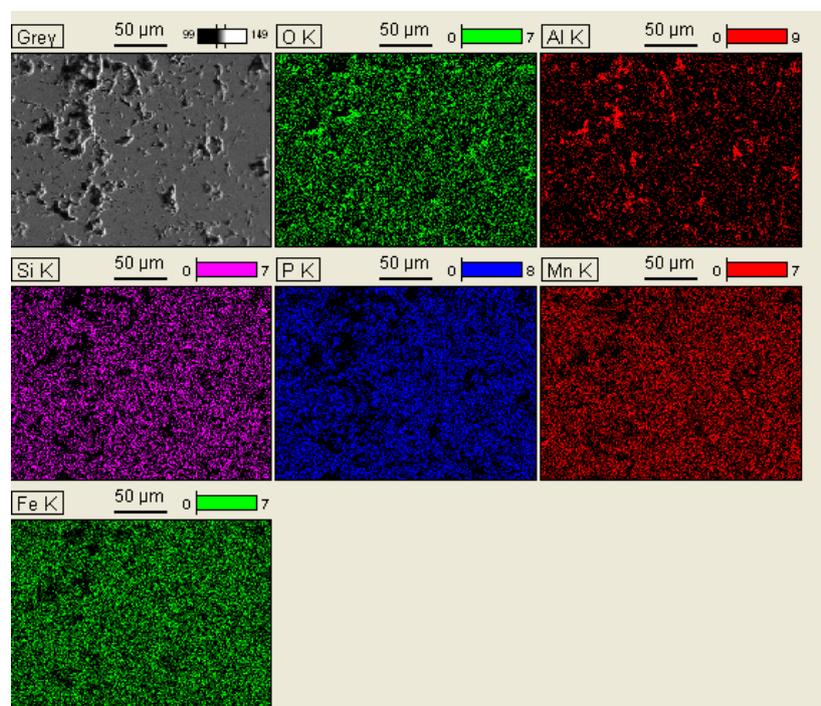
A caracterização no MEV foi realizada também para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Al}_{0,1}$ , conforme é apresentado na Figura 67 uma micrografia a 500x para este composto. Da mesma forma, este material também apresenta uma alta porosidade, porém neste caso, o tamanho dos poros é menor quando comparado ao material com Ge. O análise elemental com a sonda EDX sobre área total mostrada na Figura 67 resultou em que a composição real da amostra é de  $\text{Mn}_{0,981}\text{Fe}_{1,022}\text{P}_{0,604}\text{Si}_{0,278}\text{Al}_{0,115}$ . Este resultado é bastante próximo ao valor previsto para o composto, de maneira que a perda de elementos durante o processamento foi nula.



**Figura 67. Micrografia de  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Al}_{0,1}$  com áreas analisadas ...**

O mapeamento realizado pela sonda EDX sobre esta área é mostrado na Figura 68. Da mesma forma que para o material com Ge, o Al se distribui preferencialmente

nas fronteiras de grão, junto com o oxigênio e uma pequena proporção se distribui uniformemente através da fase principal. Portanto, confirmou-se a presença da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  identificada durante a caracterização de raios X.



**Figura 68.** Mapeamento da distribuição dos elementos a partir da micrografia mostrada na Figura 67.

E para concluir a caracterização estrutural dos materiais com adição de Al, foi realizado um análise elemental pontual sobre as áreas mostradas na Figura 67 e os resultados quantitativos destas análises são apresentados na Tabela 19. Destas áreas a número 3 corresponderia à fase principal a qual tem uma composição química real de  $\text{Mn}_{1,004}\text{Fe}_{1,014}\text{P}_{0,627}\text{Si}_{0,297}\text{Al}_{0,057}$ . Através desta análise não foi confirmada a presença da fase  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ , nem foi identificada a outra fase vista no resultado de raios X, isto devido a que estas fases têm uma estrutura similar à fase principal e não é possível diferenciá-las pelo contraste das que as fases mostram no MEV, e tendo em conta que estas fases secundárias encontram-se em pequenas quantidades segundo o análise de raios X. Uma pesquisa mais detalhada pode ser realizada no futuro para avaliar a formação das fases secundárias pela adição de Al no composto.

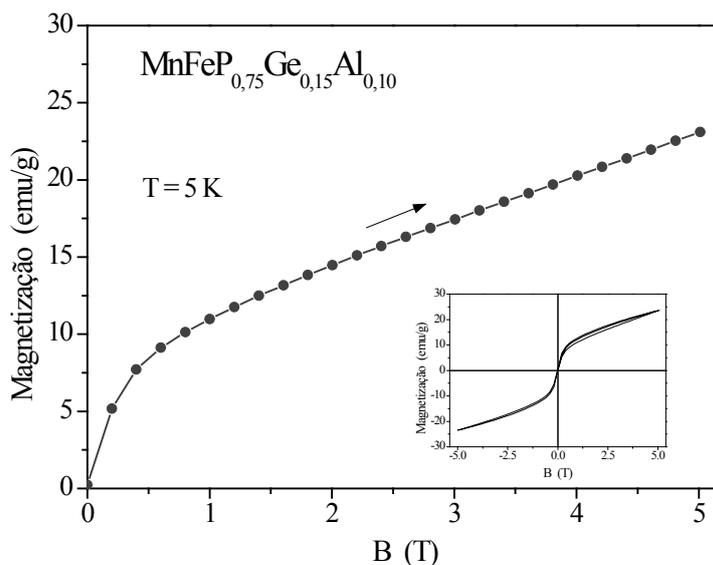
**Tabela 19. Análise elemental do composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Al}_{0,1}$ . Áreas correspondentes às mostradas na Figura 67 (valores em % At).**

Elemento	Previsto	1	2	3	Área total
Mn	1,0	1,002	0,992	1,004	0,981
Fe	1,0	0,997	0,969	1,014	1,022
P	0,6	0,660	0,653	0,627	0,604
Si	0,3	0,277	0,263	0,297	0,278
Al	0,1	0,064	0,123	0,057	0,115

Destes resultados da caracterização estrutural das amostras com Al pode-se inferir que a adição deste elemento modifica a célula unitária da fase principal e promove a formação de fases secundárias, gerando um prejuízo nas propriedades magnetocalóricas do material, como será apresentado na seqüência.

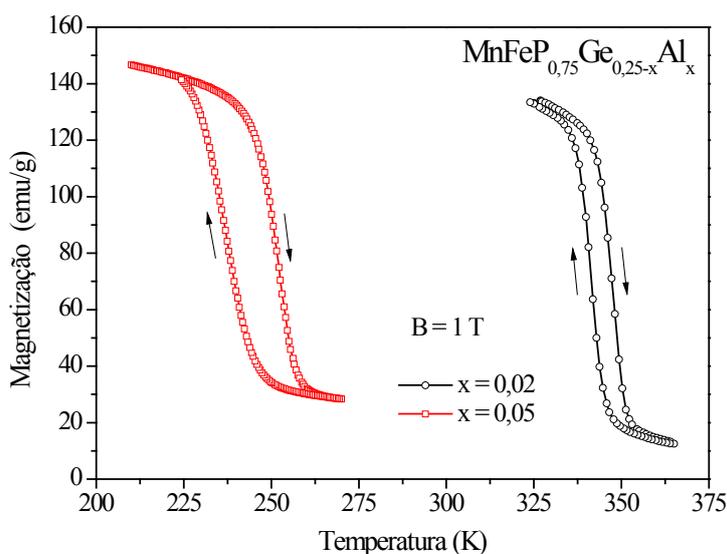
#### 4.4.2. Caracterização magnética

Para iniciar a caracterização magnética, o composto com Ge e pouca adição de Al,  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,23}\text{Al}_{0,02}$ , foi realizada uma magnetização em função do campo magnético aplicado a 5 K, a qual mostrou um comportamento ferromagnético, com momento magnético espontâneo de 4,6  $\mu\text{B}/\text{f.u}$  a 5 T. Quando é adicionado mais Al ao composto, como no caso de  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,20}\text{Al}_{0,05}$ , o material continua a ser ferromagnético a baixas temperaturas e com uma magnetização de saturação, a uma temperatura de 100 K e um campo magnético aplicado de 2 T, de 164,98 emu/g ( $m=2,25$  mg). No entanto, a 5 K o composto  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,15}\text{Al}_{0,10}$  é ferromagnético, mas com uma baixa magnetização de 23,1 emu/g ( $m = 3,0$  mg) a 5 T, como mostra a Figura 69.



**Figura 69. Magnetização em função do campo magnético aplicado a 5 K para o composto  $\text{MnFeP}_{0.75}\text{Ge}_{0.15}\text{Al}_{0.10}$ .**

Depois do resfriamento das amostras até 5 K foi realizada uma medição da magnetização em função da temperatura como é apresentado na Figura 70. Observa-se que com a adição de Al as propriedades magnéticas do composto são afetadas; a pesar de que a magnetização do material é similar, a temperatura de Curie é diminuída, como foi predeterminado através da caracterização estrutural, e, a histerese térmica aumenta. Para o composto  $\text{MnFeP}_{0.75}\text{Ge}_{0.23}\text{Al}_{0.02}$  o valor da  $T_C$  foi de 345 K, com uma histerese térmica de 5 K. Porém, quando adicionado Al, como no composto  $\text{MnFeP}_{0.75}\text{Ge}_{0.20}\text{Al}_{0.05}$ , a  $T_C$  diminui para 248 K, assim como também a histerese térmica é aumentada a 15 K.

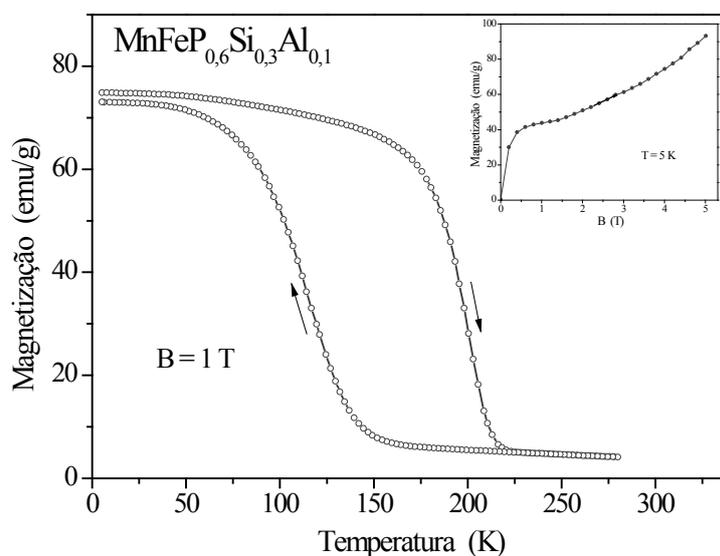


**Figura 70. Magnetização em função da temperatura para as amostras  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,23}\text{Al}_{0,02}$  e  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,20}\text{Al}_{0,05}$  sob um campo magnético aplicado de 1 T.**

Com estes resultados termo-magnéticos para as amostras com Ge e Al, encontrou-se que com a adição deste último elemento, as propriedades magnéticas são deterioradas gradativamente. Junto com a caracterização estrutural destes compostos pode-se dizer que, ainda que o Al esteja formando fases secundárias como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , este elemento foi inserido na célula cristalina da fase principal, como foi visto pela modificação dos parâmetros de rede, danificando a interação magnética entre os átomos e, portanto, as propriedades magnéticas macroscópicas.

Os compostos com Si tiveram resultados similares que os materiais com Ge. Para a amostra  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Al}_{0,1}$  encontrou-se um novo tipo de histerese do material. Neste caso, quando a amostra foi resfriada sob um campo magnético aplicado de 50 mT até 5 K, o material manteve uma baixa magnetização que foi aumentando gradativamente desde a temperatura ambiente, sem a presença notável de uma transição de fase. Porém, quando aplicado um campo de 5 T sobre esta amostra a 5 K, ela teve uma transição de fase ferromagnética-antiferromagnética induzida pelo campo magnético aplicado até um valor de 93 emu/g. Observa-se na Figura 71 que quando realizada novamente a medida de magnetização em função da temperatura a 1 T, o material teve uma transição de fase a 205 K durante o aquecimento e de 117 K durante o resfriamento. Este comportamento termo-magnético se manteve constante após novos ciclos de aquecimento e resfriamento.

Segundo a caracterização de raios X para esta amostra, existe a presença de uma fase  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ , que é ferromagnética as temperaturas em que foi realizada a medição. Como não é conhecida a proporção desta fase no material nem de outra fase não identificada (se existir possivelmente é antiferromagnética) no difratograma, podem-se considerar como impurezas que vão contar para a magnetização medida da amostra.



**Figura 71. Magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Al}_{0,1}$  sob um campo magnético aplicado de 1 T. Em detalhe, a magnetização do mesmo composto em função do campo magnético aplicado a 5 K.**

Na Figura 72 observa-se a curva de magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,2}\text{Al}_{0,2}$ . Notam-se como as propriedades termo-magnéticas foram novamente prejudicadas pela adição de Al no composto, com um valor de magnetização de 13,2 emu/g para um campo magnético aplicado de 5 T a 5 K.

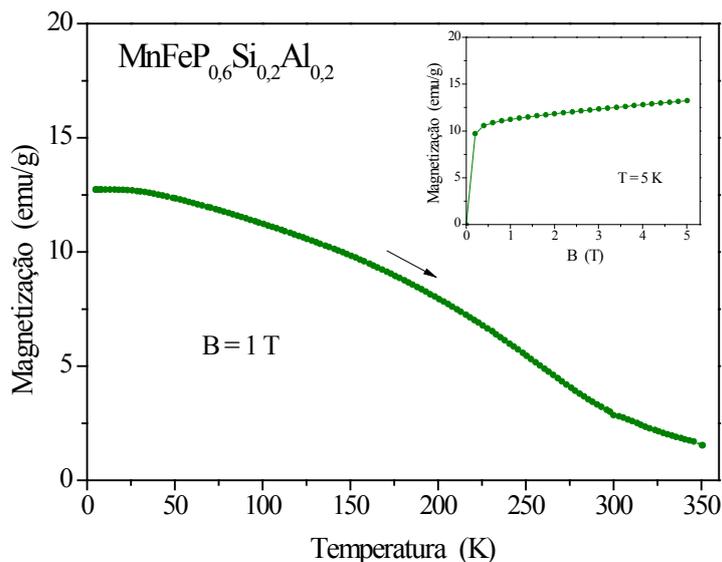


Figura 72. Magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,2}\text{Al}_{0,2}$  a um campo magnético aplicado de 1 T.

As isotermas de magnetização na vizinhança da transição de fase para o composto  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,23}\text{Al}_{0,02}$  são apresentadas na Figura 73. Observam-se transições metamagnéticas ou induzidas pelo campo magnético, típicas de material com adição só de Ge, conforme resultados obtidos por Ou (Ou, Wang, Lin et al., 2006). Além disso, apresentou-se uma alta histerese magnética entre as curvas de magnetização e desmagnetização.

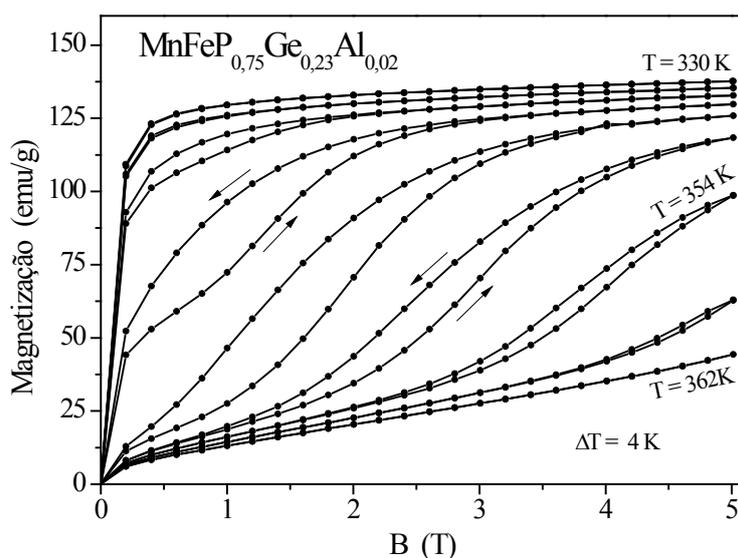
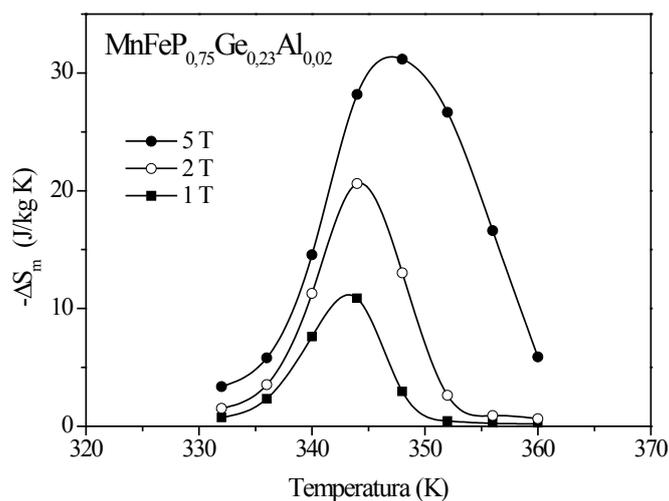


Figura 73. Isotermas de magnetização para o composto  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,23}\text{Al}_{0,02}$ .

A grande variação da magnetização com a temperatura ao redor da transição de fase resulta numa grande variação da entropia magnética, é dizer um EMC gigante,

conforme é observado na Figura 74. Para este composto, com pouco conteúdo de Al se obteve um grande EMC, o qual é ideal para aplicação em sistemas de refrigeração magnética, com valores de 20,6 e 31,1 J/kg K para variação de campo de 2 e 5 T, respectivamente. Estes valores estão em concordância com os valores obtidos da literatura para o composto com Ge (Ou, Wang, Lin et al., 2006).



**Figura 74. Variação da entropia magnética para o composto  $\text{MnFeP}_{0,75}\text{Ge}_{0,23}\text{Al}_{0,02}$  para campos magnéticos aplicados de 1, 2 e 5 T.**

Trabalhos futuros podem se dedicar a substituir o Ge por outros elementos que melhorem as propriedades e diminuam o valor de produção da liga, entre eles Al é um grande candidato. Porém, como visto através dos resultados deste trabalho a síntese do material com adição de Al não é viável pelos mesmos métodos utilizados para sintetizar materiais com Si e Ge.

## 5. Conclusões

Através dos resultados obtidos neste trabalho conclui-se que é possível substituir com sucesso os átomos de As no composto  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  por átomos de Si e Ge, fazendo uso da técnica de mecano-síntese. Foi possível notar também, uma incompleta homogeneização do material durante o processo inicial de homogeneização mecânica, promovendo a perda de P e, portanto, a formação de fases secundárias nos compostos obtidos. Percebeu-se que o material com substituição do As somente por Si, cristaliza mais facilmente na fase hexagonal do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$ , a qual apresenta o EMC, que quando é adicionado Ge à liga. Por sua vez, quando é adicionado o Ge à liga com Si, este também forma a estrutura  $\text{Fe}_2\text{P}$ , porém promove a formação de fases secundárias. Muito embora estes compostos não foram monofásicos, eles apresentaram um comportamento termomagnético com valores promissores para serem aplicados como refrigerantes magnéticos a temperatura ambiente. Da caracterização estrutural destes compostos resulta que a composição final das amostras é sensível aos parâmetros de processamento, como o tempo de moagem e os tempos e temperaturas durante o tratamento térmico.

Devido a que os compostos  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4-x}\text{Ge}_x$  não foram completamente homogeneizados durante a mecano-síntese foi decidido estudar em mais detalhe este processo. Durante o qual, foi bem sucedido o aumento da energia aplicada no processo pelo aumento no tamanho das bolas de moagem. Foi observado que durante as primeiras horas os elementos são moídos e só persiste a estrutura do Mn e do Fe. Entretanto, depois de mais de 15 horas de moagem o material adquire a energia suficiente para reagir e se transformar numa estrutura cristalina mais estável como é a do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$  para estas composições. Esta reação é muito relevante quando são utilizados os elementos puros como matéria prima. Desta maneira, o P fica preso na estrutura dos outros elementos e evita-se a evaporação deste elemento durante o tratamento térmico em altas temperaturas. A ocorrência desta reação facilita a cristalização e homogeneização da fase hexagonal, mantendo por sua vez a

estequiometria inicial. Em virtude dos resultados obtidos, conclui-se que o material com a composição estequiométrica  $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$  e, as condições de processamento apresentadas na secção 3.4.2, pode ser considerado homogeneizado após 20 horas de mecano-síntese. E após o tratamento térmico, a temperatura de operação e a magnetização deste composto aumentam em função do aumento no tempo de mecano-síntese, Assim como a histerese térmica dos compostos é diminuída. O cálculo da entropia magnética revelou um efeito magnetocalórico gigante com valores comparáveis à liga original com As.

Por meio dos resultados do estudo da mecano-síntese, foram sintetizadas amostras de  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{P}_{0,6}\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,1}$ , as quais cristalizaram na fase hexagonal do tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$ . Uma fase secundária, livre de P, em pequena proporção foi identificada nestes compostos. A caracterização termo-magnética destes compostos revelou que o aumento da proporção de Mn na liga conduz a um decréscimo na  $T_C$ , enquanto que o aumento da proporção de Fe causa uma diminuição da histerese térmica. No entanto, o valor absoluto da variação da entropia magnética é prejudicado pela modificação da proporção dos metais de transição na liga com Si e Ge, porém, com um EMC em uma faixa de temperatura de operação maior.

Durante este trabalho foi realizada uma primeira tentativa à adição de Al nos compostos de Si e Ge, após a qual, pode-se concluir que a inclusão deste elemento promove a formação de fases secundárias e, desta maneira, as propriedades magnetocalóricas do material são fortemente prejudicadas. A caracterização estrutural mostrou que o Al oxidou durante o processamento formando o composto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Assim, só pequenas proporções de Al foram inseridas na fase principal, as quais modificaram os parâmetros de rede da célula unitária, afetando o comportamento termo-magnético do material. Embora as amostras com pouco conteúdo de Al apresentam um grande EMC, quando adicionado em maiores proporções o material perde as características e não apresenta a transição magnética desejada ao redor da temperatura ambiente.

Apesar de que este trabalho finaliza aqui, ele abriu as portas para diferentes pesquisas em materiais que apresentam o EMC, assim, como pesquisas da aplicação destes materiais, como são os sistemas de refrigeração magnética. Com respeito aos materiais, a liga de  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  está sendo desenvolvida com sucesso no laboratório de Materiais por métodos inovadores. Além disso, as ligas à base de Mn continuam a

serem foco de investigação de vários trabalhos devido à suas potencialidades, as quais serão dignas de explorações futuras que serão apresentadas no capítulo seguinte. Entre elas, os compostos sintetizados durante este trabalho serão testados num protótipo de refrigeração magnética que funciona atualmente com Gd.

## 6. Sugestões para trabalhos futuros

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, os conhecimentos adquiridos durante os experimentos realizados e as experiências compartilhadas através desta pesquisa, são pertinentes fazer algumas sugestões para trabalhos futuros relacionados com estas ligas à base de Mn, que são:

- Um estudo mais aprofundado da mecano-síntese destes materiais por meio do moinho Retsch PM 100, recentemente adquirido no laboratório, no qual é possível fazer a medição da temperatura e da pressão em tempo real durante o processo de moagem.
- A aplicação destes materiais no protótipo de refrigeração magnética em funcionamento no POLO-UFSC. Devido ao EMC gigante das ligas à base de Mn e a possibilidade de variar sua temperatura de operação por meio da variação da composição, é possível construir um regenerador magnético ativo para aumentar a eficiência do sistema de refrigeração e as temperaturas de operação.
- A adição de Al nestas ligas por meio da mecano-síntese dos elementos em baixa temperatura e um melhor controle das atmosferas de trabalho.
- A medição direta do EMC pela variação da temperatura com a aplicação de um campo magnético aplicado sobre o material em condições adiabáticas.
- A medição da difusividade e condutividade térmica do material, por meio de um ensaio de fotoacústica.
- Uma análise mais aprofundada para identificar as fases secundárias formadas durante a síntese das amostras e, desta maneira, melhorar as condições de processamento para obter materiais monofásicos.
- A substituição do Ge por outros elementos que possam melhorar as propriedades e diminuir o custo de produção da liga. Ou evitar seu uso por meio de uma pesquisa centrada na substituição do As por Si, diminuindo a histerese térmica do material.

## 7. Referências Bibliográficas

- BACMANN, M.; SOUBEYROUX, J.-L.; BARRETT, R.; FRUCHART, D.; ZACH, R.; NIZIOL, S.; FRUCHART, R. **Magnetoelastic transition and antiferromagnetic ordering in the system  $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$** . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 134, 1, p. 59-67, 1994.
- BALLI, M.; FRUCHART, D.; GIGNOUX, D.; ZACH, R. **The "colossal" magnetocaloric effect in  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ : What are we really measuring?** *Applied Physics Letters*, v. 95, p. 072509, 2009.
- BASSO, V.; KÜPFERLING, M.; SASSO, C. P.; GIUDICI, L. **A Peltier cell calorimeter for the direct measurement of the isothermal entropy change in magnetic materials**. *Review of Scientific Instruments*, v. 79, p. 063907, 2008.
- BECKMANN, O.; LUNDGREN, L.; NORDBLAD, P.; SVEDLINDH, P.; TÖRNE, A.; ANDERSON, Y.; RUNDQVIST, S. **Specific Heat of the Ferromagnet  $\text{Fe}_2\text{P}$** . *Physica Scripta*, v. 25, p. 679-681, 1982.
- BROWN, G. V. **Magnetic heat pumping near room temperature**. *Journal of Applied Physics*, v. 47, 8, p. 3673-3680, 1976.
- BRÜCK, E. **Developments in magnetocaloric refrigeration**. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 38, p. R381-R391, 2005.
- BRÜCK, E. **Magnetocaloric refrigeration at ambient temperature**. In: Buschow, K. H. J. **Handbook of Magnetic Materials**. Amsterdã: Elsevier Science & Technology Books, 2007. v. 17, p. 235-291.
- BRÜCK, E.; TEGUS, O.; CAM THANH, D. T.; TRUNG, N. T.; BUSCHOW, K. H. J. **A review on Mn based materials for magnetic refrigeration: Structure and properties**. *International Journal of Refrigeration*, v. 31, 5, p. 763-770, 2008.
- BRÜCK, E.; TEGUS, O.; LI, X. W.; DE BOER, F. R.; BUSCHOW, K. H. J. **Magnetic refrigeration-towards room-temperature applications**. *Physica B*, v. 327, 2, p. 431-437, 2003.

- BRÜCK, E.; TEGUS, O.; ZHANG, L.; LI, X. W.; DE BOER, F. R.; BUSCHOW, K. H. J. **Magnetic refrigeration near room temperature with Fe<sub>2</sub>P-based compounds.** Journal of Alloys and Compounds, v. 383, p. 32 - 36, 2004.
- CAM THANH, D. T.; BRÜCK, E.; TEGUS, O.; KLAASSE, J. C. P.; BUSCHOW, K. H. J. **Influence of Si and Ge on the magnetic phase transition and magnetocaloric properties of MnFe (P, Si, Ge).** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 310, 2, p. e1012-e1014, 2007.
- CAM THANH, D. T.; BRÜCK, E.; TEGUS, O.; KLAASSE, J. C. P.; GORTENMULDER, T. J.; BUSCHOW, K. H. J. **Magnetocaloric effect in MnFe(P,Si,Ge) compounds.** Journal of Applied Physics, v. 99, p. 08Q107, 2006.
- CAM THANH, D. T.; BRÜCK, E.; TRUNG, N. T.; KLAASSE, J. C. P.; BUSCHOW, K. H. J.; OU, Z. Q.; TEGUS, O.; CARON, L. **Structure, magnetism, and magnetocaloric properties of MnFeP<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> compounds.** Journal of Applied Physics, v. 103, p. 07B318, 2008.
- CANEPA, F.; CIRAFICI, S.; NAPOLETANO, M.; CICCARELLI, C.; BELFORTINI, C. **Direct measurement of the magnetocaloric effect of microstructured Gd eutectic compounds using a new fast automatic device.** Solid State Communications, v. 133, 4, p. 241-244, 2005.
- CANEPA, F.; CIRAFICI, S.; NAPOLETANO, M.; MERLO, F. **Magnetocaloric properties of Gd<sub>7</sub>Pd<sub>3</sub> and related intermetallic compounds.** IEEE Transactions on Magnetics, v. 38, 5, p. 3249-3251, 2002.
- CARLSSON, B.; GOLIN, M.; RUNDQVIST, S. **Determination of the homogeneity range and refinement of the crystal structure of Fe<sub>2</sub>P.** J. Solid State Chem, v. 8, 1, p. 57-67, 1973.
- CARON, L.; OU, Z. Q.; NGUYEN, T. T.; CAM THANH, D. T.; TEGUS, O.; BRÜCK, E. **On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 321, p. 3559-3566, 2009.
- CHEN, C.-W. **Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials.** New York: 1986.

- CHEN, Y. F.; WANG, F.; SHEN, B. G.; HU, F. X.; SUN, J. R.; WANG, G. J.; CHENG, Z. H. **Magnetic properties and magnetic entropy change of  $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_y$  interstitial compounds.** Journal of Physics: Condensed Matter, v. 15, p. L161, 2003.
- CLARKE, J. **SQUIDS.** Scientific American, v. 2, p. 271, 1994.
- CULLITY, B. D. **Introduction to Magnetic Materials.** University of Notre Dame: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1972.
- DAGULA, W.; TEGUS, O.; FUQUAN, B.; ZHANG, L.; SI, P.; ZHANG, W. S.; BRÜCK, E. H.; BOER, F. R. D.; BUSCHOW, K. H. J. **Magnetic-Entropy Change in  $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x$  compounds.** IEEE Transactions on Magnetics, v. 41, 10, p. 2778-2780, 2005.
- DAGULA, W.; TEGUS, O.; LI, X. W.; SONG, L.; BRÜCK, E.; CAM THANH, D. T.; DE BOER, F. R.; BUSCHOW, K. H. J. **Magnetic properties and magnetic-entropy change of  $\text{MnFeP}_{0.5}\text{As}_{0.5-x}\text{Si}_x$  ( $x=0-0.3$ ) compounds.** Journal of Applied Physics, v. 99, p. 08Q105, 2006.
- DAI, W.; SHEN, B. G.; LI, D. X.; GAO, Z. X. **New magnetic refrigeration materials for temperature range from 165 K to 235 K.** Journal of Alloys and Compounds, v. 311, 1, p. 22-25, 2000.
- DANKOV, S. Y.; TISHIN, A. M.; PECHARSKY, A. O.; GSCHNEIDNER, K. A. **Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium.** Physical Review B, v. 57, 6, p. 3478-3490, 1998.
- DEBYE, P. **Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer temperatur.** Annalen der Physik, v. 81, p. 1154-1160, 1926.
- DEHOFF, R. T. **Thermodynamics in Materials Science.** McGraw-Hill College, 2006.
- EHRENFEST, P. **Phase changes in the ordinary and extended sense classified according to the corresponding singularities of the thermodynamic potential** Proceedings of the Academy of Sciences, v. 36, 2, p. 153-157, 1933.
- FUJIEDA, S.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K. **Reduction of hysteresis loss and large magnetocaloric effects in substituted compounds of itinerant-electron metamagnets  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ .** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 321, p. 3567-3570, 2009.

- FUJIEDA, S.; HASEGAWA, Y.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K. **Direct measurement of magnetocaloric effects in itinerant-electron metamagnets  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds and their hydrides.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 272-276, Part 3, p. 2365-2366, 2004.
- FUJITA, A.; FUJIEDA, S.; HASEGAWA, Y.; FUKAMICHI, K. **Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds and their hydrides.** Phys. Rev. B., v. 67, p. 104416, 2003.
- FUJITA, A.; FUKAMICHI, K. **Giant volume magnetostriction due to the itinerant electron metamagnetic transition in  $\text{La}(\text{Fe-Si})_{13}$  compounds.** IEEE Transactions on Magnetics, v. 35, 5, p. 3796 - 3798, 1999.
- GIAUQUE, W. F. **A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of pruding temperatures considerably below  $1^\circ$  absolute.** Journal of the American Chemistry Society, v. 49, 8, p. 1864-1870, 1927.
- GIAUQUE, W. F.; MACDOUGALL, D. P. **Attainment of temperature below  $1^\circ$  absolute by demagnetization of  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .** Physical Review, v. 43, 9, p. 768, 1933.
- GLANZ, J. **Making a bigger chill with magnets.** Science, v. 279, p. 5359, 1998.
- GLORIEUX, C.; THOEN, J.; G., B.; WHITE, M. A.; GELDART, D. J. W. **Photoacoustic investigation of the temperature and magnetic-field dependence of the specific-heat capacity and thermal-conductivity near the curie-point of gadolinium.** Phys. Rev. B., v. 52, 17, p. 12770-78, 1995.
- GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY, A. O. **Magnetocaloric Materials.** Annual Review of Materials Science, v. 30, p. 387-429, 2000.
- GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY, V. K.; PECHARSKY, A. O.; ZIMM, C. B. **Recent developments in magnetic refrigeration.** Materials Science Forum, v. 315-317, p. 69-76, 1999.
- GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY, V. K.; TSOKOL, A. O. **Recent developments in magnetocaloric materials.** Reports on Progress in Physics, v. 68, 6, p. 1479-1539, 2005.

- GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. **The influence of magnetic field on the thermal properties of solids.** Materials Science and Engineering A, v. 287, 2, p. 301-310, 2000.
- GUTFLEISCH, O.; YAN, A.; MÜLLER, K. H. **Large magnetocaloric effect in melt-spun  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ .** Journal of Applied Physics, v. 97, p. 10M305, 2005.
- HU, F. X.; SHEN, B. G.; SUN, J. R.; CHENG, Z. H.; RAO, G. H.; ZHANG, X. X. **Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ .** Appl. Phys. Lett. , v. 78, 23, p. 3675-3677, 2001.
- HU, F. X.; SHEN, B. G.; SUN, J. R.; PAKHOMOV, A. B.; WONG, C. Y.; ZHANG, X. X.; ZHANG, S. Y.; WANG, G. J.; CHENG, Z. H. **Large magnetic entropy change in compound  $\text{LaFe}_{11.44}\text{Al}_{1.56}$  with two magnetic phase transitions.** IEEE Transactions on Magnetism, v. 37, 4, p. 2328-2330, 2001.
- KITANOVSKI, A.; EGOLF, P. W. **Thermodynamics of magnetic refrigeration.** International Journal of Refrigeration, v. 29, 1, p. 3-21, 2006.
- KYOTO-PROTOCOL United Nations. **Reference Manual - On accounting of emissions and assigned amount.** Convention on climate change. Bonn. 2008
- LANGEVIN, P. Annalen der Physik und Chemie, v. 5, p. 70, 1905.
- LEE, S. J.; KENKEL, J. M.; PECHARSKY, V. K.; JILES, D. C. **Permanent magnet array for the magnetic refrigerator.** Journal of Applied Physics, v. 91, p. 8894, 2002.
- LI, J. Q.; SUN, W. A.; JIAN, Y. X.; ZHUANG, Y. H.; HUANG, W. D.; LIANG, J. K. **The giant magnetocaloric effect of  $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.95}\text{Ge}_{2.05}$  enhanced by Sn doping. .** Journal Of Applied Physics, v. 100, 7, p. 073904, 2006.
- LIU, G. J.; SUN, J. R.; SHEN, J.; GAO, B.; ZHANG, H. W.; HU, F. X.; SHEN, B. G. **Determination of the entropy changes in the compounds with a first-order magnetic transition.** Applied Physics Letters, v. 90, p. 032507, 2007.
- LIU, J. P.; TANG, N.; DE BOER, F. R.; DE CHÂTEL, P. F.; BUSCHOW, K. H. J. **Magnetic properties of  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{N}_y$  compounds.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 140-144, p. 1035-1036, 1995.

- LIU, X.; ALTOUNIAN, Z.; TU, G. **The structure and large magnetocaloric effect in rapidly quenched  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$  compound.** Journal of Physics: Condensed Matter, v. 16, p. 8043-8051, 2004.
- LIU, X. B.; ALTOUNIAN, Z.; RYAN, D. H. **Structure and magnetic transition of  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  compounds.** Journal of Physics: Condensed Matter, v. 15, p. 7385-7394, 2003.
- LUCAS, L. **A word from the director 'Global Warming - Kyoto Summit (December 1997)'**. International Journal of Refrigeration, v. 21, 2, p. 88, 1998.
- LUNDGREN, L.; TARMOHAMED, G.; BECKMANN, O.; CARLSSON, B.; RUNDQVIST, S. **First order magnetic phase transition in  $\text{Fe}_2\text{P}$ .** Physica Scripta, v. 17, p. 39-48, 1978.
- MANDAL, K.; GUTFLEISCH, O.; YAN, A.; HANDSTEIN, A.; MÜLLER, K. H. **Effect of reactive milling in hydrogen on the magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{LaFe}_{11.57}\text{Si}_{1.43}$ .** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 290-291, p. 673-675, 2005.
- MANDAL, K.; PAL, D.; GUTFLEISCH, O.; KERSCHL, P.; MÜLLER, K. H. **Magnetocaloric effect in reactively-milled  $\text{LaFe}_{11.57}\text{Si}_{1.43}\text{H}_y$  intermetallic compounds.** Journal of Applied Physics, v. 102, p. 053906, 2007.
- MCELFRESH, M. (1994). Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements: Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System, Quantum Design.
- MCELFRESH, M. L., S.; SAGER, R. Effects of Magnetic Field Uniformity on the Measurement of Superconducting Samples. In: Design, Q. 1996. v. p.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments.** 5<sup>a</sup> ed. John Wiley and Sons, 2001.
- MORELLON, L.; ARNOLD, Z.; ALGARABEL, P. A.; MAGEN, C.; IBARRA, M. R.; SKOROKHOD, Y. **Pressure effects in the giant magnetocaloric compounds  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$**  J. Phys. Condens. Matter v. 16, 9, p. 1623-1630, 2004.

- OU, Z. Q.; WANG, G. F.; LIN, S.; TEGUS, O.; BRUCK, E.; BUSCHOW, K. H. J. **Magnetic properties and magnetocaloric effects in  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x$  compounds.** Journal of Physics: Condensed Matter, v. 18, p. 11577-11584, 2006.
- PALSTRA, T. T. M.; MYDOSH, J. A.; NIEUWENHUYS, G. J.; VAN DER KRAAN, A. M.; BUSCHOW, K. H. J. **Study of the critical behaviour of the magnetization and electrical resistivity in cubic  $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$  compounds.** J. Magn. Magn. Mater., v. 36, 3, p. 290-296, 1983.
- PECHARSKY, A. O.; GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. **The giant magnetocaloric effect between 190 and 300 K in the  $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$  alloys for  $1.4 \leq x \leq 2.2$ .** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 267, 1, p. 60-68, 2003.
- PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A. **Giant Magnetocaloric Effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ .** Physical Review Letters, v. 78, 23, p. 4494-4497, 1997.
- QUANTUMDESIGN **Magnetic Property Measurement System: MPMS MultiVu Application User's Manual.** 2004
- ROSENSWEIG, R. E. **Ferrohydrodynamics.** New York: 1997. (Mineola)
- SURYANARAYANA, C. **Mechanical Alloying and Milling.** Progress in Materials Science, v. 46, 4, p. 1-184, 2001.
- TEGUS, O. **Novel Materials for Magnetic Refrigeration.** 2003. 112 f. Tese (Ph.D.) - University of Amsterdam, Amsterdã.
- TEGUS, O.; BRÜCK, E.; BUSCHOW, K. H. J.; DE BOER, F. R. **Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications.** Nature, v. 415, 6868, p. 150-152, 2002.
- TEGUS, O.; BRÜCK, E.; LI, X. W.; ZHANG, L.; DAGULA, W.; BOER, F. R. D.; BUSCHOW, K. H. J. **Tuning of the magneto-caloric effects in  $\text{MnFe}(\text{P,As})$  by substitution of elements.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 272-276, Part 3, p. 2389-2390, 2004.

- TEGUS, O.; DUONG, N. P.; DAGULA, W.; ZHANG, L.; BRÜCK, E.; BUSCHOW, K. H. J.; DE BOER, F. R. **Magnetocaloric effect in GdRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>**. Journal of Applied Physics, v. 91, 10, p. 8528-8530, 2002.
- TEGUS, O.; FUQUAN, B.; DAGULA, W.; ZHANG, L.; BRÜCK, E.; SI, P. Z.; DE BOER, F. R.; BUSCHOW, K. H. J. **Magnetic-entropy change in Mn<sub>1.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>P<sub>0.7</sub>As<sub>0.3-x</sub>Gex**. Journal of Alloys and Compounds, v. 396, 1-2, p. 6-9, 2005.
- TISHIN, A. M. **Magnetocaloric effect in strong magnetic fields**. Cryogenics, v. 30, 2, p. 127, 1990.
- TISHIN, A. M. Magnetocaloric effect in the vicinity of phase transitions. In: Buschow, K. H. J. **Handbook on Magnetic Materials**. Elsevier, 1999. v. 12, p. 395-524.
- TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The magnetocaloric effect and its applications**. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2003.
- WARBURG, E. **Magnetische untersuchungen**. Annalen der Physik, v. 13, p. 141-164, 1881.
- YU, B. F.; GAO, Q.; ZHANG, B.; MENG, X. Z.; CHEN, Z. **Review on research of room temperature magnetic refrigeration**. International Journal of Refrigeration, v. 26, 6, p. 622-636, 2003.
- ZACH, R.; GUILLOT, M.; FRUCHART, R. **The influence of high magnetic fields on the first order magneto-elastic transition in MnFe(P<sub>1-y</sub>As<sub>y</sub>) systems**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 89, p. 221-228, 1990.
- ZHANG, L. **Unusual Magnetic Behavior of Some Rare-earth and Manganese Compounds**. 2005. 157 f. Tese (Ph.D.) - University of Amsterdam, Amsterdã.
- ZHUANG, Y. H.; LI, J. Q.; HUANG, W. D.; SUN, W. A.; AO, W. Q. **Giant magnetocaloric effect enhanced by Pb-doping in Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> compound**. Journal of Alloys and Compounds, v. 421, 1-2, p. 49-53, 2006.
- ZIMM, C.; JASTRAB, A.; STERNBERG, A.; PECHARSKY, V.; GSCHNEIDNER, K.; OSBORNE, M.; ANDERSON, I. **Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator**. Advances in Cryogenic Engineering, v. 43, p. 1759-1766, 1998.

# Apêndice A

## A.1. Variação da temperatura adiabática

Neste Apêndice é demonstrada a equação para o cálculo da variação da temperatura adiabática,  $\Delta T_{ad}(T, B)$ , através de medições calorimétricas. O calor específico de uma substância a pressão constante é definido como:

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_{p,B} \quad (\text{A.1})$$

De acordo com a segunda lei da termodinâmica para um sistema fechado:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{A.2})$$

Substituindo a equação (A.1) na equação (A.2), obtém-se:

$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_{p,B} = \frac{C_p(T, B)}{T} \quad (\text{A.3})$$

Integrando a equação (A.3) e supondo que a entropia é zero a  $T = 0 \text{ K}$ , tem-se:

$$S(T, B) = \int_0^T \frac{c_p(T', B)}{T'} dT' \quad (\text{A.4})$$

Portanto, a variação da entropia magnética em função da variação do campo magnético aplicado é dada por:

$$\Delta S_m(T, B) = \int_0^T \frac{c_p(T', B) - c_p(T', 0)}{T'} dT' \quad (\text{A.5})$$

Onde os valores no numerador da integral da equação (A.5) referem-se ao calor específico medido em um campo magnético  $B$  e a campo nulo, respectivamente.

O EMC pode ser também determinado pelo valor absoluto da variação da temperatura adiabática  $\Delta T_{ad}(T, B)$ . Como a entropia é uma função de estado, a derivada

completa da entropia total de um sistema fechado expressada em função da  $T$ ,  $B$  e  $p$  é dada por:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,B} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,B} dp + \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_{T,p} dB \quad (\text{A.6})$$

Para um processo adiabático ( $dS = 0$ ) e isobárico ( $dp = 0$ ), tem-se:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,B} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_{T,p} dB = 0 \quad (\text{A.7})$$

Como deduzido no capítulo 2, na equação (2.11), a relação de Maxwell para um sistema termodinâmico magnético é

$$\left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{B,p} \quad (2.11)$$

E combinando as equações (2.11), (A.3) e (A.7) encontra-se a variação infinitesimal da temperatura adiabática,

$$dT_{ad}(T, B) = -\frac{T}{c_p(T, B)} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{B,p} dB \quad (\text{A.8})$$

Integrando a equação (A.8) para um campo aplicado  $B$ ,

$$\Delta T_{ad}(T, B) = -\int_0^B \frac{T}{c_p(T, B')} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB' \quad (\text{A.9})$$

Porém, é impossível integrar analiticamente a equação (A.9), já que  $M$  e  $C$  dependem do material e são funções da temperatura e do campo magnético, e a variação destas é desconhecida na vizinhança da transição de fase (Tegus, 2003). No entanto, a altas temperaturas o calor específico é fracamente dependente da temperatura, logo a variação de  $T/c_p(T, B)$  com a temperatura é lenta se comparada com a variação da magnetização com a temperatura, demonstra-se assim a equação (2.16):

$$\Delta T_{ad}(T, B) = -\frac{T}{c_p(T, B)} \Delta S_m(T, B) \quad (\text{A.10})$$