



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Pós-Graduação em Física



---

**TESE DE DOUTORADO**

**DETECÇÃO ACÚSTICA DO EFEITO  
MAGNETOCALÓRICO: PARÂMETROS QUE  
INFLUENCIAM A CICLAGEM TÉRMICA**

**Wesley Szpak**

Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos

---

Maringá – PR – Brasil

Março de 2014



**Universidade Estadual de Maringá**

**Centro de Ciências Exatas**

**Pós-Graduação em Física**



---

---

## **TESE DE DOUTORADO**

# **DETECÇÃO ACÚSTICA DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO: PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A CICLAGEM TÉRMICA**

**Wesley Szpak**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

Tese de doutorado submetida à Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título de Doutor em Física.

---

---

Maringá – PR – Brasil

Março de 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S998d Szpak, Wesley  
Detecção acústica do efeito magnetocalórico :  
parâmetros que influenciam a ciclagem térmica /  
Wesley Szpak. -- Maringá, 2014.  
viii, 186 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-  
Graduação em Física, 2014.

1. Efeito magnetocalórico. 2. Efeito  
magnetocalórico - Refrigeração magnética. 3. Efeito  
fotoacústico. 4. Magnetoacústica - Detecção acústica  
- Efeito magnetocalórico. 5. Ciclagem térmica -  
Histerese. 6. Ar - Umidade - Influência. 7. Material  
magnético. 8. Pó - Tamanho de partícula -  
Influência. 9. Transição de fase. 10. Célula  
fotoacústica. 11. Liga Gd-Si-Ge. 12. Gadolínio. 13.  
Magnetismo. 14. Transição estrutural magnética. 15.  
Microscopia eletrônica de varredura. 16.  
Difratometria de Raios-X. 17. Magnetometria. 18.  
Calorimetria diferencial de varredura. I. Bento,  
Antonio Carlos, orient. II. Universidade Estadual de  
Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-  
Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 530.474

AMMA-001832

“Digno és, Jeová, sim, nosso Deus, de receber a glória, e a honra, e o poder, porque criaste todas as coisas e porque elas existiram e foram criadas por tua vontade.” (Revelação 4:11)

“Filho... se você quiser voar siga as águias e não os pavões”. (Nilo Szpak)

Obrigado pai, eu continuo fugindo dos pavões e perseguindo as águias.



## Agradecimentos

- Ao grandioso e soberano Deus Jeová (*YHWH*), por ter criado todas as coisas e em seu infinito amor nos ter dado a oportunidade de viver.
- Ao meu pai Nilo Szpak pela confiança, apoio, compreensão, amor e incentivo em todos os momentos de minha vida, e sobre tudo pelo excelente exemplo em todos os sentidos.
- À minha família, e a família Lopes que me acompanharam nesta jornada, dividindo alegrias, ansiedades e frustrações.
- Aos meus amados irmãos na fé, pela ajuda e apoio espiritual.
- Aos meus amigos, pela compreensão da minha ausência e stress.
- Aos “republicanos” do apt.M-6, pela convivência e às muitas lições aprendidas.
- À minha querida namorada Fernanda Lonardoní, pelo carinho, compreensão e apoio.
- Ao Professor Dr. Antonio Carlos Bento, pela confiança, incentivo e amizade.
- Aos professores Dr. Antonio Medina Neto e Dr. Cleber Santiago Alves, pela co-orientação informal sem a qual não seria possível a realização desta façanha.
- Ao professor Dr. Sergio Gama e ao Dr. Alexandre M. G. Carvalho, pelas discussões e amostras fornecidas;
- Ao professor Dr. Adelino de Aguiar Coelho, pelas medidas de magnetização;
- Ao professor Dr. Fernando Carlos Messias Freire, por emprestar a câmara gasosa.
- Aos doutorandos Vinicius Vaulei Gonçalves Mariucci e Angela Maria Picolloto, pela amizade e estreita colaboração durante o desenvolvimento dos trabalhos.
- À doutoranda Taiana Gabriela Moretti Bonadio, pelas microscopias deste trabalho.
- Aos funcionários do departamento, em especial ao Márcio da Mecânica, ao Serginho da Eletrônica, e a Akiko da Secretaria.
- Às agências de fomento CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.
- E a você que está lendo minha tese de doutorado, o meu sincero agradecimento, MUITO OBRIGADO!

# Sumário

Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Capítulo 1. Apresentação.....	1
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	
Capítulo 2. Efeito magnetocalórico.....	5
2.1. Histórico da desmagnetização adiabática.....	5
2.2. Considerações teóricas do efeito magnetocalórico.....	11
2.3. Eficiência de resfriamento magnético.....	15
2.4. Métodos de medida do EMC.....	17
2.4.1. Medida direta.....	18
2.4.2. Medida indireta através da magnetização.....	19
2.4.3. Medida indireta através do calor específico.....	20
2.4.4. Medida indireta através da resistividade.....	21
2.5. Materiais magnetocalóricos.....	21
2.6. Ciclos termomagnéticos.....	28
2.6.1. Ciclo de Brayton.....	29
2.6.2. Ciclo de Ericsson.....	32
Capítulo 3. Detecção acústica do efeito magnetocalórico.....	36
3.1. Fundamentos da magnetoacústica.....	36
3.2. Nova técnica para a investigação da equação de estado magnética.....	41
3.3. Medida INDIRETA da variação de temperatura total.....	48
3.4. Medida DIRETA da variação de temperatura total.....	55
3.5. Medida DIRETA da variação de temperatura adiabática total e INDIRETA da variação de entropia isotérmica.....	65
3.6. Sinopse magnetoacústica.....	69
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	
Capítulo 4. Materiais e métodos.....	71
4.1. O Gadolínio.....	71
4.2. O composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundido.....	76
4.3. Amostras investigadas.....	82

4.4. Caracterização das amostras.....	86
4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	86
4.4.2. Difractometria de Raios-X.....	89
4.4.3. Magnetometria.....	91
4.4.4. Calorimetria diferencial de varredura.....	94
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	
Capítulo 5. Determinação de um limite mínimo de tamanho de partícula para a liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundida.....	98
5.1. Motivação.....	98
5.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	104
5.3. Difractometria de Raios-X.....	110
5.4. Magnetometria.....	113
5.5. Calorimetria diferencial de varredura.....	118
5.6. Conclusão.....	122
Capítulo 6. Sistema magnetoacústico preliminar e a problemática da ciclagem térmica.....	123
6.1. Montagem preliminar.....	123
6.2. Resultados magnetoacústicos preliminares .....	130
6.3. A problemática da ciclagem térmica.....	142
6.4. A origem da histerese na ciclagem térmica.....	146
6.4. Conclusão.....	154
Capítulo 7. Resultados magnetoacústicos com ciclagem térmica corrigida.....	155
7.1. Célula magnetoacústica final.....	155
7.2. Resultados magnetoacústicos do $Gd$ .....	157
7.3. Resultados magnetoacústicos do composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundido.....	167
7.4. Resultados magnetoacústicos do composto $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$ tratado termicamente.....	173
7.5. Conclusão.....	177
<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	
Capítulo 8. Conclusões e perspectivas.....	178
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	
Referências Bibliográficas.....	181

## Resumo

Nos últimos anos tem havido uma crescente preocupação com o meio ambiente, impulsionando a comunidade científica mundial a pesquisar tecnologias mais eficientes, bem como buscar alternativas aos principais processos da sociedade moderna que se constituem fontes de degradação ambiental. Um desses processos é o hodierno método de refrigeração. Dentre as possíveis alternativas, a refrigeração magnética tem surgido como a mais promissora. Ela se fundamenta no chamado Efeito Magnetocalórico (EMC), isto é, a correspondente variação de temperatura adiabática ou a variação de entropia isotérmica sofrida por um material magnético quando este é submetido a uma variação de campo magnético. Um dos métodos de investigação e caracterização dos materiais magnetocalóricos (MC) é a técnica de detecção acústica, na qual a variação de temperatura sofrida pela amostra MC ao ser submetido a um campo magnético modulado é captada acusticamente.

Nesta tese, uma montagem magnetoacústica foi construída e aplicada ao estudo da ciclagem térmica em três materiais MC: o *Gd*, a liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida e um composto ainda não publicado,  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$  tratado termicamente. Amostras tanto em volume como em pó foram analisadas e verificou-se uma diferença significativa entre as curvas de aquecimento e resfriamento, a qual atuava mesmo em transições de segunda ordem. Descobriram-se duas causas: a umidade presente no transdutor acústico quando ar atmosférico é utilizado e uma reorientação das partículas em amostras em pó quando estas transitam de ferro para paramagnética ou vice versa. Se nenhuma cautela for tomada, os erros podem ser superiores a 50 %. Apresenta-se aqui uma metodologia de secagem do sistema magnetoacústico para a completa eliminação da influência da umidade. Solucionando o problema da movimentação das partículas propõem-se pressionar contra a amostra uma haste de fixação vazada tendo em sua extremidade inferior um recorte de tela com trama menor ou da mesma ordem da maioria das partículas. Além disso, determinou-se como distinguir o EMC convencional do inverso mediante uma inversão de 180 graus da fase do sinal observada no composto  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$ .

Um estudo paralelo também desenvolvido nesta tese visou o processamento do material  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  em uma rota de fabricação similar à metalurgia do pó. Seis faixas de tamanho de partícula foram avaliadas e através de duas técnicas completamente distintas foi possível estabelecer um limite mínimo de tamanho de partícula de 40  $\mu m$  em que o EMC não seja drasticamente afetado. Ainda mais, contrastando a capacidade de refrigeração e a entalpia de transição dos pós conclui-se que uma maximização do EMC ocorre em partículas com tamanho entre 45 e 63  $\mu m$ .

## Abstract

In recent years there has been a growing concern with the environment, boosting the global scientific community to search more efficient technologies and seek alternatives to the main processes of modern society that are sources of environmental degradation. One such process is the current method of refrigeration. Among the possible alternatives, the magnetic refrigeration has emerged as the most promising. It is based on the so called magnetocaloric effect (MCE), that is, the adiabatic temperature variation or the isothermal entropy change experimented by a magnetic material when it is submitted to magnetic field variation. One of the methods of investigation and characterization of the magnetocaloric materials is the acoustic detection technique. In this approach, still little explored in the literature, the temperature variation experienced by the magnetocaloric sample under a modulated magnetic field is captured acoustically.

In this thesis, a magnetoacoustic setup was built and applied to the study of thermal cycling in three magnetocaloric materials: the *Gd*, the alloy  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  as cast and an unpublished compound annealed  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$ . Bulk and powder samples were analyzed and it was verified a significant difference between the heating and cooling curves which acted even in second-order transitions. Two causes were discovered: the moisture present in the atmospheric air when it is used as transducer and a reorientation of the particles when the powder samples transits from ferromagnetic to paramagnetic or vice versa. If no precaution is taken, errors can exceed 50 %. Thus, here is presented a methodology to drying the magnetoacoustic system in order to completely eliminate the influence of moisture. Solving the problem of particles movement we propose to use a leaked rod, having on its bottom end a screen clipping of a fine mesh, pressed against the powder sample in order to restrict it. Furthermore, by means of the  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$  compound it was determined how to distinguish the conventional MCE of the inverse one through a 180 degrees signal phase inversion.

A parallel study aiming to process the  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  alloy in a manufacturing route similar to powder metallurgy also developed in this thesis. Six ranges of particle size were evaluated and through two completely different techniques were possible to establish a minimum particle size of 40  $\mu m$  where the MCE is not drastically affected. Moreover, contrasting the cooling capacity with the transition enthalpy of the powders we concluded that a maximization of MCE occurs in particle size between 45 and 63  $\mu m$ .

# Capítulo 1

## Apresentação

Décadas de poluição inconsequente do homem acarretaram em grave deterioração do meio ambiente, cujas consequências já podem ser sentidas na atualidade. Previsões catastróficas para o amanhã têm levado a comunidade científica mundial a buscar alternativas aos principais processos da sociedade moderna que se constituem fontes de degradação ambiental. Um desses processos é o atual método de refrigeração por compressão e descompressão de gases. Durante muito tempo foram empregados gases poluentes nos refrigeradores comerciais, amiúde os freons. No entanto, em 1995 o americano Sherwood Rowland e o mexicano Mario Molina foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química justamente por terem descoberto, em 1974, que tais gases destroem a camada de ozônio existente na atmosfera, a qual protege todos os seres vivos da radiação ultravioleta provinda do Sol. Em 1998, diversos países assinaram o Protocolo de Kyoto comprometendo-se a reduzir a emissão de gases nocivos à atmosfera. Nesta conjuntura, a crescente conscientização em relação ao risco ambiental do uso de gases poluentes tem impulsionado a busca de métodos alternativos de refrigeração.

É neste contexto que a refrigeração magnética tem surgido como uma alternativa promissora. Este tipo de refrigeração fundamenta-se no chamado efeito magnetocalórico (EMC). Trata-se da correspondente variação de temperatura ou entropia sofrida por um material magnético ao ser submetido a uma variação de campo magnético sob condição adiabática ou isotérmica, respectivamente. Esse fenômeno foi descoberto em 1881 pelo físico alemão Emil Warburg. Em 1933, o físico William Giauque conseguiu atingir temperaturas abaixo de  $1\text{ K}$  através da desmagnetização adiabática de um sal paramagnético, método este utilizado nos anos posteriores em pesquisas criogênicas por diversos laboratórios do mundo. Em 1976, Brown desenvolveu um estudo pioneiro que o levou a ser aclamado como o construtor do primeiro refrigerador magnético a temperatura ambiente. A partir daí, surgiu um crescente interesse, que perdura até o momento, na exploração comercial de materiais e métodos visando à refrigeração magnética em temperaturas em torno da ambiente.

No entanto, tais refrigeradores baseados no EMC ainda não estão comercialmente disponíveis. Hoje, os dois maiores desafios para a comercialização de refrigeradores magnéticos residem na busca por materiais que exibam um EMC tão grande quanto possível e que apresentem baixo custo, juntamente com os aspectos relacionados à fabricação dos componentes destes refrigeradores.

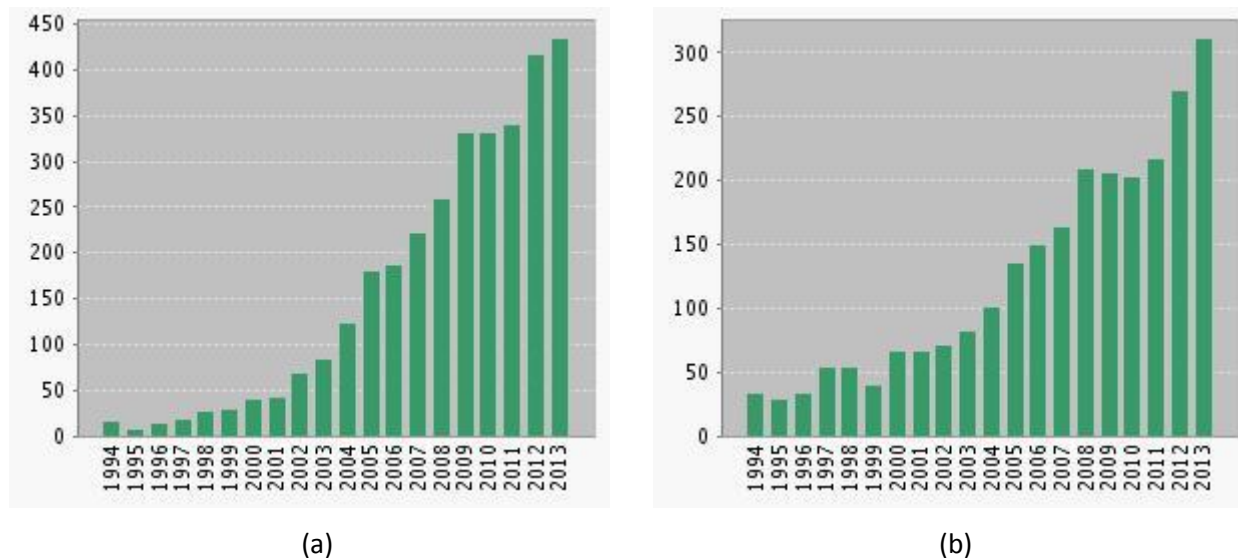


Figura 1.1. Número de trabalhos publicados nos últimos anos relacionados aos descritores (a) “magnetocaloric” e (b) “magnetic refrigeration” (serviço estatístico da Web of Science).

Na busca de um material ideal, um acontecimento notável ocorreu em 1997, quando Gschneider e Pecharsky descobriram um efeito magnetocalórico gigante (EMCG) na liga  $Gd_5Ge_2Si_2$ , sendo duas vezes maior do que no Gd. Este fato abriu novas perspectivas e impulsionou pesquisadores no mundo inteiro conforme exemplificado pela figura 1.1. Ademais da apelação tecnológica na refrigeração, estão incluídas pesquisas relacionada ao entendimento físico por trás de tal efeito, sejam elas discussões termodinâmicas, estatísticas ou quânticas. Até o ano de 2013 tem-se registro de 3309 artigos alistados sob o descritor “magnetocaloric” no serviço de busca da Web of Science. Já para o termo “magnetic refrigeration” são catalogados 2810 trabalhos.

Muito esforço tem sido dispensado na busca de melhores materiais magnetocalóricos (MC). Estão sendo estudados compostos de lantanídeos, diferentes dos baseados em gadolínio-silício-germânio, com semimetais ou metais de transição, como lantânio-ferro-cobalto-silício e lantânio-ferro-silício-hidrogênio, entre outros. Outra classe de compostos em estudo é a dos semimetais e metais de transição sem lantanídeos, como níquel-manganês-gálio. Ainda outros materiais que tem atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores são as manganitas, ou óxidos de manganês.

Tendo em vista este crescente interesse em pesquisas relacionadas ao estudo de materiais MC, o objetivo principal desta tese de doutorado é explorar a técnica de detecção acústica do EMC na caracterização de tais materiais. Nesta abordagem a variação de temperatura sofrida pela amostra ao ser submetida a um campo magnético modulado é captada acusticamente. Trata-se de uma técnica

fundamentada na fotoacústica que proporciona um método de medida direta do EMC sem sensor em contato com a amostra.

O capítulo 2 desta tese se concentrará em realizar uma revisão bibliográfica dos principais aspectos envolvidos no EMC. Incluir-se-á a história dos primórdios do uso deste efeito para processos criogênicos, as considerações teóricas envolvidas na explicação do EMC, os atuais métodos empregados no estudo de amostras que apresentam este efeito e uma visão geral dos materiais magnéticos pesquisados atualmente. Como último tópico deste capítulo, apresentar-se-á uma breve discussão do promissor emprego do EMC em processos de refrigeração a temperatura ambiente, dando enfoque aos ciclos termomagnéticos e discorrendo sobre alguns protótipos já construídos.

No capítulo 3 será discutida em pormenores a técnica de detecção acústica do EMC, aqui chamada de magnetoacústica. Preferiu-se uma abordagem histórica dos principais avanços abrangidos até o presente momento. Nesta revisão dos aspectos teóricos e experimentais será exposto um panorama geral do atual estado da arte referente à detecção acústica do EMC. Dessa forma, ficará claro que a magnetoacústica tem um grande potencial, ainda pouco explorado, no estudo e caracterização de materiais MC. Embora todos os aparatos experimentais já montados tenham características construtivas distintas, todos os trabalhos estudaram o *Gd*. Além disso, por razões que ficaram claras mais a frente na presente tese, é importante frisar que todos os trabalhos já publicados utilizaram o ar ambiente como gás transdutor na célula. Ademais, em nenhum destes trabalhos foi apresentado uma curva de ciclagem térmica completa, ou seja, aquecimento e resfriamento da amostra. É nestes dois assuntos completamente interligados que reside o eixo da presente tese.

O capítulo 4 abordará os materiais e métodos empregados nesta pesquisa. Três materiais MC serão apresentados neste capítulo, a saber, o *Gd*, o composto  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  e um composto ainda não publicado,  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$ . Discorrer-se-á uma visão geral das principais propriedades, relacionadas ao EMC, já publicadas dos materiais selecionados. Subsequentemente, será apresentada a metodologia experimental para a fabricação das amostras investigadas. Por fim, será realizado um levantamento das técnicas de caracterização administradas, onde se discutirá brevemente o princípio físico e a metodologia de medida por trás dos equipamentos comerciais utilizados.

A caracterização das amostras  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  fundidas é o assunto do capítulo 5. Além da caracterização visando uma comparação com a literatura, há ainda outras duas motivações para este estudo. A primeira será subsidiar informações primordiais que possibilitarão uma pronta comparação com os resultados obtidos pelo aparato magnetoacústico construído. A segunda está intimamente



relacionada com o futuro emprego desses materiais, seja na refrigeração magnética ou em qualquer outra aplicação. Trata-se do processamento desses materiais em peças com formato desejado mantendo suas propriedades. Tendo em mente uma rota de fabricação similar à metalurgia do pó, analisar-se-á o efeito da moagem desses materiais no seu EMC e será estabelecida uma faixa limite de tamanho de partícula em que suas propriedades magnetocalóricas não sofram perdas relevantes.

Como o foco central do presente trabalho é a técnica de detecção acústica do EMC, o capítulo 6 tratará dos aspectos preliminares da pesquisa desenvolvida. Por razões que ficarão óbvias, preferiu-se uma abordagem histórica dos fatos, que de forma indutiva conduziram a descoberta dos parâmetros que mais influenciam no sinal captado durante a ciclagem térmica. Assim, primeiramente, apresentar-se-á a montagem preliminar na qual se observou a problemática da ciclagem térmica: uma histerese na ciclagem térmica presente nas medidas. Logo nos primeiros resultados em materiais em pó ficará evidente que uma reorientação das partículas durante a ciclagem é uma das raízes da diferença na ciclagem térmica. Em seguida vem a descoberta da grande influência da umidade através do sinal acústico gerado por efeito Joule em um filme resistivo de platina localizado no porta amostra. Então, será introduzida a montagem desenvolvida para realizar a secagem do sistema, bem como a metodologia adotada para a solução do problema da umidade.

Devido à persistência da influência da umidade no sinal captado com a célula acústica preliminar, optou-se pelo aperfeiçoamento do aparato experimental para a manutenção da condição seca. Assim, na primeira parte do capítulo 7 apresentar-se-á o projeto de uma célula magnetoacústica aperfeiçoada. Na continuação, explorar-se-á a influência da condição do transdutor acústico (ar seco e úmido) nos resultados magnetoacústicos para as amostras tanto em volume quanto em pó. Também será apresentada uma artimanha para prender as partículas das amostras em pó e atingir a curva real do EMC modulado. Concomitantemente, discutir-se-á um reajuste na metodologia de secagem a fim de não alterar as propriedades do material MC com um tratamento térmico indesejado durante a secagem.

Portanto, os dois capítulos seguintes desta tese destinam-se a revisão bibliográfica, o capítulo 4 refere-se aos materiais e métodos, e os capítulos 5, 6 e 7 dedicam-se aos resultados e discussão. No que diz respeito às unidades utilizadas no transcurso desta tese, será empregado o sistema gaussiano para as grandezas magnéticas e o sistema internacional para as demais grandezas.

Por fim, no capítulo 8 será apresentada a conclusão geral atingida através desta pesquisa, bem como as perspectivas de estudos futuros a serem realizados como continuação deste trabalho.

## Capítulo 2

# Efeito magnetocalórico

Neste capítulo realiza-se uma revisão bibliográfica dos principais aspectos envolvidos no efeito magnetocalórico (EMC). Será incluindo a história dos primórdios do uso deste efeito para processos criogênicos, as considerações teóricas envolvidas para se explicar o EMC, os atuais métodos empregados no estudo de amostras que apresentam este efeito, bem como, uma visão geral dos materiais magnéticos pesquisados atualmente. Como último tópico deste capítulo, apresentamos uma breve discussão do promissor emprego do EMC em processos de refrigeração a temperatura ambiente, dando enfoque aos ciclos termomagnéticos e discorrendo sobre alguns protótipos já construídos.

### 2.1. Histórico da desmagnetização adiabática

Segundo as leis da física o zero absoluto de temperatura nunca pode ser alcançado, mas, em princípio, pode-se aproximar dele arbitrariamente. Historicamente, a liquefação do oxigênio por Louis Cailletet em 1877 iniciou uma busca de temperaturas cada vez mais baixa em laboratórios de todo o mundo. Depois do êxito da liquefação do hélio em 1908, Kamerlingh-Onnes voltou a tentar alcançar temperaturas mais baixas. O método empregado foi sempre o mesmo, a saber, redução da pressão de vapor do hélio líquido empregando bombas mais eficientes. Em cada tentativa se aproximava mais do limite que se pode alcançar com este método. Como o hélio é a substância que tem os dados críticos mais baixos, a liquefação dos gases havia terminado. Quando Kamerlingh-Onnes morreu, em 1926, deixou a impressão de se ter dado o último passo possível em direção ao zero absoluto (MENDELSSOHN, 1966).

Dois meses depois, em 9 de abril, surgiu na *American Chemical Society* um informe em que se descrevia um método de resfriamento totalmente novo. Seu autor era um jovem rapaz chamado William Francis Giauque (GIAUQUE, 1927). Ele propunha alcançar temperaturas inferiores a do hélio líquido mediante um método magnético chamado desmagnetização adiabática. Porém, independentemente, Peter Debye havia enviado a mesma proposição ao *Annalen der Physik* (DEBYE, 1926). Para entender o mecanismo que torna possível tal façanha, primeiramente se faz necessário

descrever alguns efeitos magnéticos e algo sobre a estrutura da matéria. É preciso ter em mente que os spins eletrônicos são de interesse particular para o estudo de fenômenos a baixas temperaturas.

Quando uma substância é submetida a um campo magnético, em uma temperatura cujos spins estão desordenados, os spins tendem a se alinhar com o campo. O grau que a substância se magnetiza, sob influência de um determinado campo, é denominada susceptibilidade. O alinhamento dos spins devido ao campo compete com um desordenamento devido à agitação térmica dos átomos, portanto, é mais fácil alinhar os spins quando estas agitações térmicas são muito pequenas, ou seja, a baixas temperaturas. Isto foi descoberto por Pierre Curie, o qual observou que a susceptibilidade magnética de algumas substâncias é inversamente proporcional a temperatura absoluta. A esta dependência dá-se o nome de Lei de Curie:

$$\chi = C/T \quad 2.1$$

em que  $T$  é a temperatura absoluta, dada em Kelvin, e  $C$  é uma constante conhecida como constante de Curie.

Existem alguns cristais, em particular os sais das terras-raras e os metais do grupo do ferro, que têm uma estrutura cujos spins individuais estão muito isolados (pouco interagentes) e, portanto, obedecem a lei de Curie. Um destes materiais é o sulfato de gadolínio ( $Gd_2(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ), que foi investigado por Kamerlingh-Onnes e Woltjer em 1924. O objetivo principal do estudo realizado era descobrir se era possível conseguir o alinhamento completo dos spins em uma temperatura tão baixa quanto  $1 K$  empregando um campo magnético muito intenso. Escolheram o sulfato de gadolínio porque já se sabia que este obedecia à lei de Curie inclusive em  $1 K$ . Eles não souberam apreciar o significado completo dos resultados, os quais constituíram o ponto de partida das considerações de Giauque e de Debye (MENDELSSOHN, 1966).

Se uma substância obedece à lei de Curie, os spins devem estar em um estado de desordem, apontando ao acaso em todas as direções, o que significa que sua entropia ainda é alta. A  $1 K$  as vibrações térmicas dos átomos na rede cristalina do sulfato de gadolínio praticamente cessaram e a entropia devida a elas é desprezivelmente pequena. No entanto, o sistema de spins do sal está desordenado e não pode passar a um estado de baixa entropia até que se alcance uma temperatura muito mais baixa. Por outro lado, pode se forçar um estado de ordem a  $1 K$  no sistema de spins do sal submetendo-o a um campo magnético elevado. A diminuição de entropia conseguida desse modo foi o que Giauque e Debye propunham utilizar.

O princípio do resfriamento magnético seguiu os mesmos passos que da liquefação do oxigênio por Cailletet, primeiro comprimindo o gás e logo deixando expandir-se. A única diferença é que em lugar

de um gás se emprega um sal paramagnético sob um campo magnético em vez da pressão. O melhor modo de se explicar o método magnético é através do gráfico da figura 2.1, que representa a entropia do sal versus sua temperatura absoluta. As curvas desse gráfico deixam claro que o aumento da temperatura provoca crescimento da entropia e que, ao contrário, a aplicação do campo ordena os íons magnéticos, diminuindo a entropia.

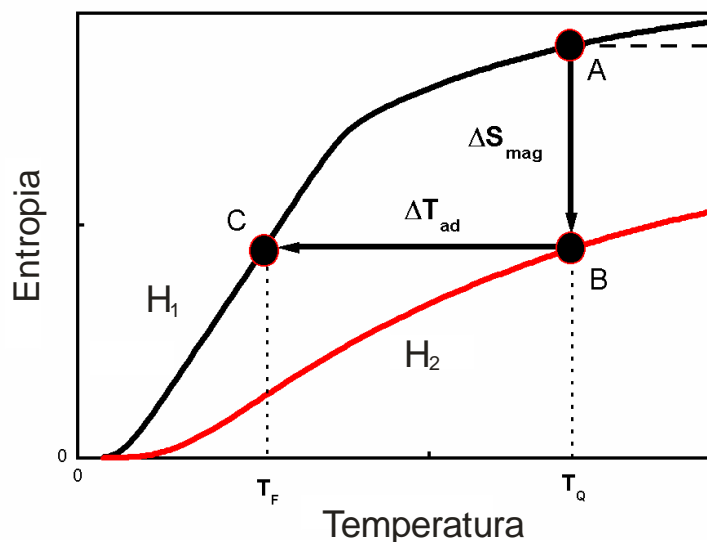


Figura 2.1. Aumento da entropia com a elevação da temperatura, sem a aplicação de campo magnético (em preto) e com o campo (vermelha). O processo A-B é isotérmico enquanto B-C é adiabático. (VON RANKE, 1999)

O processo de resfriamento magnético começa no estado A, quando o sal é colocado a certa temperatura ( $T_Q$ ), por exemplo,  $1\text{ K}$ , o que pode ser feito através do contato térmico com hélio líquido. Em seguida é aplicado um campo magnético para diminuir a entropia do material, que evolui para o estado B. Isso é realizado mantendo a temperatura do sal constante (processo isotérmico), no exemplo ( $T_Q = 1\text{ K}$ ) o material deve permanecer em contato com o hélio líquido. Sem esse contato, a temperatura do material aumentaria como acontece quando o gás é comprimido, em refrigeradores convencionais. A redução de entropia reportada é devido à diminuição da entropia magnética, pois a entropia relacionada com a temperatura do material permanece inalterada no processo A-B. Até aqui o calor removido do sistema em um processo reversível é

$$\Delta Q = T_Q(S_B - S_A) = T_Q\Delta S \quad 2.2$$

Atingido o estado B, isola-se termicamente o sal e retira-se o campo magnético de forma adiabática, provocando uma redução na temperatura do material. Sem qualquer variação na entropia, o

sistema passa do estado B para o estado C e atinge uma temperatura final ( $T_F$ ) menor do que a inicial ( $T_Q$ ). O processo B-C é chamado de desmagnetização adiabática e a variação de temperatura isoentrópica observada ( $\Delta T_S = T_F - T_Q$ ) é conhecida como efeito magnetocalórico (EMC). O EMC já era conhecido desde 1881 quando o físico alemão Emil Warburg (1846-1931) relatou que uma amostra de ferro pode se aquecer ao se aproximar de um forte ímã, mas este efeito manteve-se apenas como curiosidade científica até esta proposta inovadora para atingir baixíssimas temperaturas.

A proposta de Giauque e Debye do resfriamento magnético venceu o ponto morto que havia impedido a aproximação ao zero absoluto durante cerca de vinte anos depois da liquefação do hélio. Sem saber que estiveram perto da solução do problema, Kamerlingh-Onnes e Woltjer haviam preparado o material de trabalho mediante suas investigações com o sulfato de gadolínio. Quando Giauque e Debye publicaram em 1926 seus primeiros informes sobre a possibilidade de resfriamento magnético, já havia laboratórios de baixas temperaturas estabelecidos em vários países em todo mundo. Dessa forma, começou-se a corrida em busca de temperaturas inferiores a 1 K. Porém, transcorreram outros sete anos até que se realizou com êxito o primeiro resfriamento magnético (MENDELSSOHN, 1966).

Giauque ganhou a corrida, e Debye, que era teórico, estava de todo modo à margem nisto. Em 12 de abril de 1933, Giauque, em colaboração com MacDougall, informou sobre sua primeira série de três experimentos realizados na Universidade da Califórnia (GIAUQUE; MACDOUGALL, 1933). Empregado 61 g de sulfato de gadolínio, desmagnetizaram sua amostra a uma temperatura inicial de 3,4 K, alcançando 0,53 K em 19 de março. Animados pelo êxito inicial, melhoraram o sistema de bombeamento de hélio líquido do criostato e, em 8 de abril, desmagnetizaram sua amostra desde 2 K chegando a 0,34 K. No dia seguinte realizaram um ensaio ainda melhor, partindo de 1,5 K atingiram 0,25 K, utilizando para isso uma variação de campo magnético de 8000 Oe. As temperaturas foram determinadas através da medida experimental da susceptibilidade magnética da amostra juntamente com a extrapolação da lei de Curie. O resfriamento magnético havia se tornado uma realidade.

Somente um mês mais tarde o laboratório de *Leiden*, fundado por Kamerlingh-Onnes, informou sobre o primeiro resfriamento magnético, em que se alcançou uma temperatura de 0,27 K. O experimento de *Leiden* havia sido realizado com um sal diferente, o fluoreto de cério ( $CeF_3$ ). Alguns anos depois se iniciaram os experimentos em *Cambridge*, e, depois da guerra, um grande número de laboratórios de todo mundo também inicializaram seus trabalhos na desmagnetização adiabática. No principio se concedeu a máxima importância à investigação dos sais empregados neste processo, gradualmente aumentaram o número de substâncias que haviam atingido temperaturas magnéticas. Por volta dos anos 50 o resfriamento magnético havia se convertido em uma técnica corrente que não

apresentava grandes dificuldades, abrindo uma zona de temperaturas de milésimos de graus acima do zero absoluto (MENDELSSOHN, 1966).

O limite final do resfriamento que se pode obter mediante a desmagnetização de um sal paramagnético depende não somente da temperatura inicial e do campo magnético empregando, mas sobre tudo das propriedades magnéticas do refrigerante. Este limite está estabelecido pela brusca queda na curva da entropia a campo zero. Esta queda se deve ao efeito mútuo dos spins a uma temperatura tão baixa que as vibrações térmicas são demasiadamente débeis para impedir que os spins formem um modelo ordenado. O problema é de novo muito similar ao do resfriamento de um gás em uma máquina de expansão. Ali também, conforme se reduz a temperatura, as interações das forças de coesão se tornam predominantes e o gás começa a liquefazer. Isto significa necessariamente que se faz impossível conseguir um resfriamento maior mediante a expansão de um gás.

A analogia entre o resfriamento por expansão e o magnético é ainda maior. Uma máquina de expansão que empregue hidrogênio permitirá resfriar a temperaturas inferiores a uma que utilize ar, porque o ponto de ebulição do hidrogênio é inferior ao do ar. Podem-se obter temperaturas mais baixas ainda mediante uma máquina de hélio. Com os sais paramagnéticos acontece o mesmo, a interação entre os spins acontece em temperaturas diferentes para substâncias distintas. Por exemplo, a queda rápida de entropia no sulfato de gadolínio acontece aproximadamente a  $0,2 K$ , já no alume de ferro e amônio é a aproximadamente  $0,05 K$ , e para o nitrato de magnésio e cério é de aproximadamente  $0,003 K$ . Este último valor pode ser tomado como o limite inferior do resfriamento paramagnético.

A maioria das investigações de uma segunda substância, resfriada abaixo de  $1 K$  mediante a desmagnetização de um sal, foi efetuada como continuação das observações realizadas acima de  $1 K$ . Como exemplo a forte anomalia apresentada pelo hidrogênio sólido em seu calor específico. O resfriamento magnético proporcionou uma possibilidade de seguir estudando este fenômeno a temperaturas muito mais baixas. De forma análoga foi revelada uma supercondutividade em muitos outros metais, assim como novas características do estranho comportamento do hélio líquido.

Em certo aspecto o resfriamento magnético conduziu a um fenômeno totalmente novo: a orientação dos núcleos atômicos. O mesmo que acontece com os elétrons acontecem com as partículas nucleares, os prótons e nêutrons também apresentam spins que conferem um momento angular intrínseco aos núcleos atômicos. Entretanto, devido ao tamanho das partículas nucleares, seu momento magnético é aproximadamente mil vezes menor que dos elétrons e este fato acarreta que seja muito mais difícil alinhá-los, inclusive nas temperaturas mais baixas obtidas.

Ao final dos anos quarenta Sir Francis Simon realizou em *Oxford* grandes esforços para reunir o equipamento necessário e, em união com Kurti e seus colaboradores, dedicou-se a árdua tarefa de preparar o experimento. Posteriormente, em 1956, pouco antes de sua morte, Simon teve a satisfação de ver o êxito de seu experimento. A temperatura registrada foi inferior a  $0,000016\text{ K}$ . Essa temperatura incrivelmente baixa só pode ser obtida durante um instante, aproximadamente um minuto depois o refrigerante nuclear se havia aquecido de novo até a temperatura que se havia iniciado a desmagnetização. Isto ocorreu devido à estranha situação que a amostra tenha simultaneamente duas temperaturas distintas:  $0,000016\text{ K}$  para os spins nucleares e  $0,02\text{ K}$  para os elétrons e a rede. Logo, o intercâmbio gradual de energia entre os spins e o resto da substância aquece de novo os spins até a temperatura inicial. Pouco a pouco se havia esclarecido que, além das grandes dificuldades previstas, no caminho do resfriamento nuclear ainda existiam inumeráveis obstáculos (MENDELSSOHN, 1966).

Paralelamente ao desenvolvimento das técnicas criogênicas, a história dos refrigeradores domésticos também se desenrolava. As técnicas de resfriamento evoluíram bastante até o século XIX, quando as primeiras máquinas térmicas foram construídas. Em 1805, o inventor americano Oliver Evans (1755-1819) projetou a primeira máquina por evaporação de éter, processo em que essa substância absorve calor do material a ser resfriado e o dissipa no ambiente. A última grande inovação, porém, veio em 1834, quando o americano Jacob Perkins (1766-1849) criou a máquina a compressão de vapor, utilizando éter sulfúrico, técnica utilizada até hoje (REIS, 2005).

Os atuais refrigeradores comerciais funcionam com base na compressão e descompressão de um gás. O gás usado geralmente é o freon, nome dado a compostos de cloro, flúor e carbono (os chamados CFCs) ou hidrogênio, cloro, flúor e carbono (os HCFCs). No entanto, tais gases são apontados como os principais responsáveis pela destruição da camada de ozônio, além de contribuir para o efeito estufa (REIS, 2005).

A crescente conscientização da sociedade em relação ao risco ambiental do uso dos freons tem impulsionado a busca de métodos alternativos de refrigeração, e uma das abordagens promissoras é a que se baseia no EMC. Além de dispensar o uso de gases poluentes, a refrigeração magnética é produzida com menor perda de energia, atingindo uma eficiência de 50 % a 60 %, enquanto os refrigeradores comerciais não ultrapassam 40 % (REIS, 2005).

Em 1976, G. V. Brown idealizou um refrigerador magnético usando como refrigerante o gadolínio, capaz de funcionar na faixa de temperatura dos refrigeradores comerciais. Com esse equipamento, a temperatura poderia ser reduzida de  $319\text{ K}$  para  $272\text{ K}$ . O trabalho de Brown deu o primeiro passo para a exploração comercial da refrigeração magnética em temperaturas ambientes.

## 2.2. Considerações teóricas do efeito magnetocalórico

Quando um material magnético é sujeito a uma mudança de campo magnético  $\Delta H = H_F - H_I$  (os subíndices  $F$  e  $I$  representam Final e Inicial) permanecendo a pressão constante, dois processos diferentes podem ocorrer no material magnético. O primeiro é um processo isotérmico que ocorre quando se impõem um campo magnético a um material magnético que permanece em contato com o ambiente (reservatório de calor) e, portanto, permanece a temperatura constante. A entropia ( $S$ ) deste sólido magnético é então mudada por

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = (S(T)_{H_F} - S(T)_{H_I})_T \quad 2.3$$

e  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  é convencionalmente chamado de variação de entropia magnética ou isotérmica ( $\Delta S_T$ ).

O segundo é um processo adiabático que ocorre quando o campo magnético é modificado, mas o material está isolado do ambiente e, portanto, a entropia total do sólido deve permanecer constante. Assim, a temperatura de um material magnético varia por

$$\Delta T_S(T)_{\Delta H} = (T(S)_{H_F} - T(S)_{H_I})_S \quad 2.4$$

em que  $\Delta T_S(T)_{\Delta H}$  é denominado variação de temperatura isoentrópica ou adiabática.

No processo de submeter um material magnético a uma mudança de campo magnético externo, a entropia associada com os graus de liberdade magnéticos, chamada entropia magnética  $S_M$ , sofre mudanças. Por outro lado, sob uma condição adiabática, ou seja, a entropia total do sistema permanecendo constante,  $\Delta S_M$  deve ser compensada por uma variação de mesma intensidade, mas oposta. Esta variação de entropia surge no grau de agitação das moléculas do material, acarretando uma mudança em sua temperatura. Tal variação de temperatura devido à aplicação de campo magnético é o que historicamente ficou conhecido como efeito magnetocalórico ( $\Delta T_S$ ), ilustrado na figura 2.2.

Para se descrever estes dois processos matematicamente em função da magnetização ( $M$ ), da intensidade do campo magnético ( $H$ ) e da temperatura absoluta ( $T$ ), utiliza-se a primeira lei da termodinâmica para mudanças reversíveis em sistemas magnéticos:

$$dU = dQ - MdH = TdS - MdH \quad 2.5$$

em que foi desprezado qualquer trabalho mecânico.

A relação de Maxwell obtida diretamente da energia interna representada na equação anterior é:

$$\left(\frac{\partial T(S, H)}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial M(S, H)}{\partial S}\right)_H \quad 2.6$$



Introduzindo o calor específico a campo constante  $C(T, H) = T(\partial S/\partial T)_H$ , pode-se reescrever esta última como segue:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H / T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = -\frac{T}{C(T, H)} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H. \quad 2.7$$

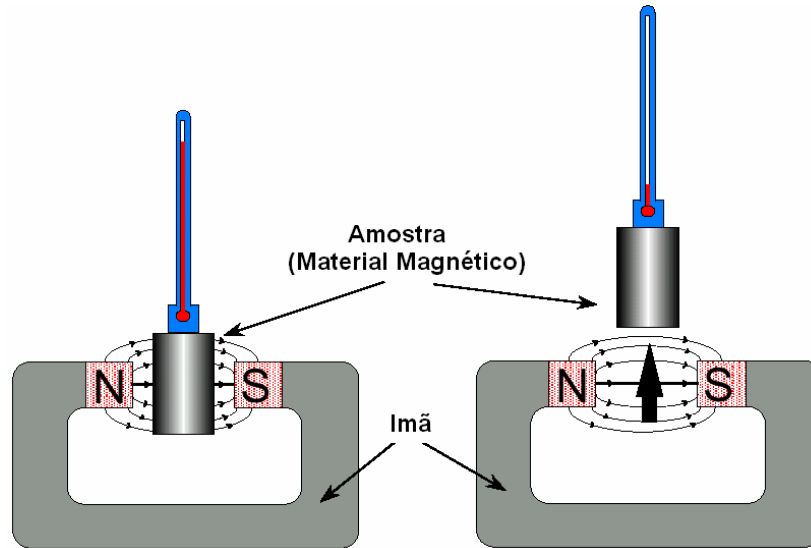


Figura 2.2. Ilustração do EMC: um material magnético em contato com um termômetro que indica um aumento na temperatura da amostra quando influenciada por um campo magnético.

Por fim, a variação de temperatura em um processo isobárico e *adiabático* devido à mudança do campo magnético pode ser integrada numericamente usando valores experimentais ou previsões teóricas da magnetização e do calor específico. Assim, obtém-se a equação que descreve a variação de temperatura adiabática em termos de parâmetros mensuráveis:

$$\Delta T_S(T)_{\Delta H} = - \int_{H_I}^{H_F} \frac{T}{C(T, H)} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \quad 2.8$$

Por outro lado, se a magnetização e a entropia são ambas funções contínuas da temperatura e do campo magnético, então uma mudança infinitesimal de entropia magnética em um processo isobárico e *isotérmico* também pode ser equacionada em termos de  $M$ ,  $H$  e  $T$ . Efetuando uma transformação de Legendre, define-se a energia livre através de  $F = U - TS$ . Diferenciando esta última e usando a equação 2.5, obtemos a diferencial total:

$$dF = -SdT - MdH. \quad 2.9$$

Logo, segue a relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H. \quad 2.10$$

Integrando a equação 2.10 vem:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_I}^{H_F} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH. \quad 2.11$$

Ambas as equações 2.8 e 2.11 são dependentes da temperatura absoluta e da variação de campo magnético, como consequência são usualmente estudadas e reportadas como função da temperatura em um dado  $\Delta H$ , ou o inverso. Juntas,  $\Delta S_M$  e  $\Delta T_S$ , representam as duas quantidades que caracterizam o EMC, cujos valores dependem do material. Ambas não podem ser preditas facilmente de primeiros princípios e, portanto, devem ser estribadas em medidas experimentais. É de suma importância frisar que as equações 2.8 e 2.11 descrevem e caracterizam o EMC em termos de parâmetros mensuráveis em laboratório, a saber, magnetização e o calor específico como funções da temperatura e do campo magnético.

Tendo em vista esses dois parâmetros que descrevem o efeito magnetocalórico, surge a questão: em termos de aplicações tecnológicas, qual das duas descrições,  $\Delta T_S(T)_{\Delta H}$  ou  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ , é mais conveniente para a caracterização de determinada amostra? A resposta se encontra em um coeficiente chamado de capacidade de refrigeração que está intimamente ligado com a eficiência de uma máquina térmica construída com determinado material. A capacidade de refrigeração ( $q$ ) é uma característica intrínseca da substância que pode ser usada como refrigerante em um refrigerador e é caracterizada diretamente pela mudança de entropia magnética do sólido como segue

$$q = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T)_{\Delta H} dT \quad 2.12$$

a qual indica quanto calor pode ser transferido de uma fonte fria ( $T_1$ ) para a fonte quente ( $T_2$ ) do refrigerador em um ciclo termodinâmico ideal. Logo, a capacidade de refrigeração de determinado material nada mais é que a área debaixo da curva da variação de entropia magnética em função da temperatura. Portanto,  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  é frequentemente mais usada para caracterizar o efeito magnetocalórico de determinada amostra, pois pode ser aplicado diretamente na equação 2.12 e daí ser conhecido o poder de refrigeração do material.

Por sua vez, a variação de temperatura adiabática caracteriza indiretamente tanto a capacidade de refrigeração quanto a diferença de temperatura da fonte fria e quente do refrigerador. Geralmente um amplo  $\Delta T_S(T)_{\Delta H}$  corresponde a uma alta capacidade de refrigeração do material e uma larga faixa

de temperatura para o refrigerador. Esta caracterização indireta é devida ao fato de que uma mudança na curva de  $\Delta T_S(T)_{\Delta H}$  acarreta em uma correspondente mudança na curva de  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ , e vice versa. Assim, é possível comparar a capacidade de refrigeração de materiais diferentes também através da curva de variação de temperatura adiabática, conforme indicado da figura 2.3. Se a área abaixo da curva de  $\Delta T_S(T)_{\Delta H}$  aumenta então há um correspondente aumento na área de  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ , consecutivamente sabe-se de forma qualitativa que a capacidade de refrigeração aumenta, por esse motivo se diz que o gráfico da variação de temperatura adiabática caracteriza a capacidade de refrigeração indiretamente.

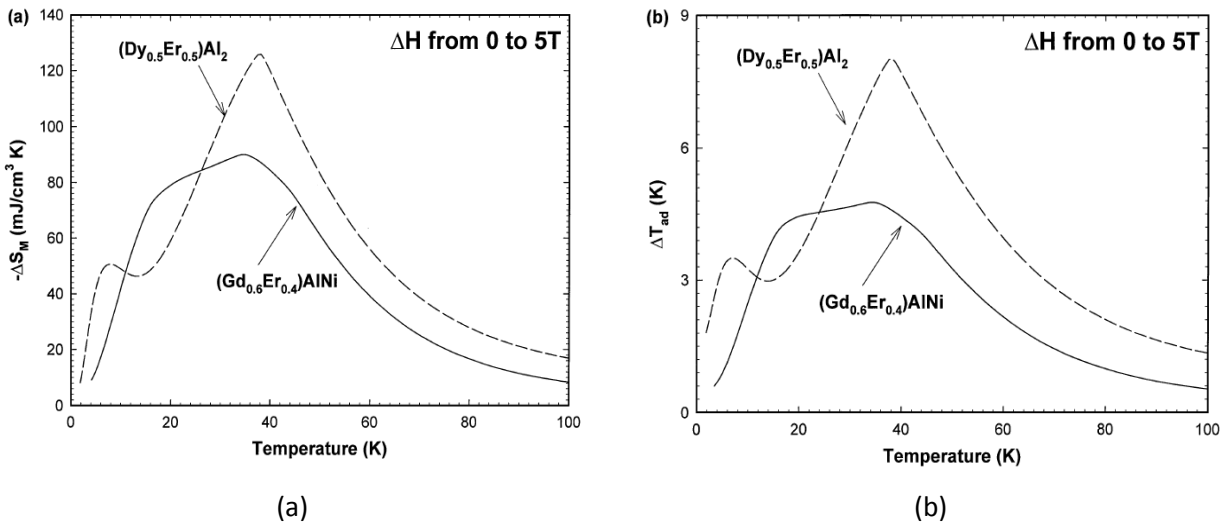


Figura 2.3. Forma das curvas de (a)  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  e (b)  $\Delta T_S(T)_{\Delta H}$ , para dois materiais diferentes, mostrando a estreita relação entre estes dois parâmetros do EMC. (GSCHNEIDNER JR.; PECHARSKY, 2000)

O comportamento do EMC convencional também pode ser caracterizado pelos valores de  $\Delta T_S(\Delta H)_T$  e/ou  $\Delta S_M(\Delta H)_T$  como função de  $\Delta H$  para uma dada temperatura, a qual é usualmente tomada no máximo EMC. Através do comportamento destas funções se nota claramente que o EMC continua a aumentar com o respectivo aumento de  $\Delta H$ , mas a razão com que varia é decrescente, isto é, o EMC específico ( $d\Delta T_S(\Delta H)_T/d\Delta H$ ) decresce. O comportamento universal observado em todos os materiais ferromagnéticos magnetocalóricos é que o EMC específico tem a maior intensidade para o mais baixo  $\Delta H$ , gradualmente decrescendo com o aumento de  $\Delta H$ , isto indica que o EMC tem uma tendência de saturar em campos magnéticos suficientemente elevados.

Ambas as equações que regem o EMC são proporcionais à derivada da magnetização com respeito à temperatura, mantendo o campo magnético constante (equações 2.8 e 2.11). Obviamente, o EMC é maior quando  $(\partial M/\partial T)_H$  é grande, e  $C(T, H)$  é pequeno na mesma temperatura. Esta condição é verdadeira para materiais paramagnéticos próximos a temperatura de zero Kelvin, uma vez que a

susceptibilidade magnética diverge e o calor específico tende a zero. Esta é a razão porque a primeira realização da refrigeração magnética, por Giauque, foi a baixas temperaturas. Porém, em altas temperaturas, como a ambiente, o calor específico é geralmente elevado. Assim, nestas temperaturas devemos nos concentrar em encontrar uma grande mudança na magnetização, para que o EMC seja relevante.

Portanto, é de se esperar que um material apresente maior EMC, tanto de  $\Delta T_S(T)_{\Delta H}$  quanto  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ , quando sua magnetização muda rapidamente com a temperatura, isto é, nas vizinhanças da temperatura de uma transição de fase magnética ordem-desordem. O EMC decresce gradualmente tanto abaixo quanto acima da temperatura de transição. Assim, um intenso EMC é esperado na região de uma transição de fase magnética, e o efeito pode ser maximizado quando o parâmetro de ordem da transição magnética muda intensamente dentro de um estreito intervalo de temperatura. O que é verdade para transições de fase de primeira ordem.

A maioria das transições de fase magnética é de segunda ordem. Por outro lado, em uma visão aplicada o interesse em transições de primeira ordem está diretamente relacionado com o fato de que aplicando um campo magnético relativamente pequeno podemos induzir uma intensa mudança na entropia, devido ao fato de possuir certa quantidade de calor latente. No entanto, em qualquer transição de primeira ordem também ocorre histerese (térmica ou magnética), a qual deveria ser suficientemente pequena para aplicações.

### 2.3. Eficiência de resfriamento magnético

No ano de 2000, Gschneider e Pecharsky sugeriram um novo parâmetro para caracterização de propriedades magnetocalóricas e determinação de um material magnético satisfatório para trabalhar em um refrigerador magnético, o qual leva em conta não somente o valor máximo do EMC, mas também a largura das curvas (GSCHNEIDNER JR.; PECHARSKY, 2000).

Os autores propuseram que a eficiência na refrigeração magnética de determinada amostra pode ser avaliada considerando a máxima magnitude de  $\Delta T_S(T)_{\Delta H}$  e  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ , juntamente com sua largura a meio máximo ( $\delta T_{FWHM}$ , do inglês *full-width at half maximum*). Estabeleceram, portanto, o parâmetro que chamaram de potência de resfriamento relativa (*RCP*, do inglês, *relative cooling power*), que é expresso por:

$$RCP(S) = -[\Delta S_M(T)_{\Delta H}]_{\text{máx}} \delta T_{FWHM}, \quad 2.13$$

este é o *RCP* baseado na variação de entropia magnética. Um exemplo é mostrado na figura 2.4.

Similarmente, o produto da máxima variação de temperatura adiabática e sua largura a meia altura é expresso por:

$$RCP(T) = [\Delta T_S(T)_{\Delta H}]_{\text{máx}} \delta T_{FWHM}, \quad 2.14$$

o qual é chamado de  $RCP$  baseado na variação de temperatura adiabática. A dimensão deste parâmetro é  $K^2$  e não tem significado físico, mas pode ser útil em comparações numéricas de diferentes materiais magnetocalóricos, especialmente quando não se tem valores de  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  disponíveis. Um grande valor de  $RCP(T)$  para uma mesma variação de  $\Delta H$  geralmente indica um material melhor. O aumento de  $\Delta H$  frequentemente acarreta em um respectivo aumento dos máximos ( $\Delta T_S$  e  $\Delta S_M$ ) e/ou de  $\delta T_{FWHM}$ .

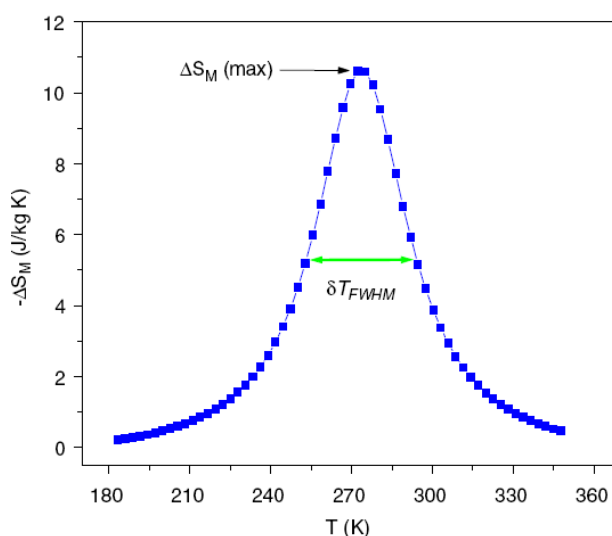


Figura 2.4. Um exemplo da avaliação do  $RCP(S)$  baseado na dependência da variação de entropia magnética pela temperatura para uma amostra de  $La_{0,7}Ca_{0,25}Sr_{0,05}MnO_3$ . (PHAN; YU, 2007)

Em seu trabalho, Gschneider e Pecharsky discutem a validade deste parâmetro em comparação com a capacidade de refrigeração para dados de uma amostra de gadolínio entre 276 e 315 K, sob uma variação de campo de 20 kOe (figura 2.5). O valor da capacidade de refrigeração obtido é aproximadamente o valor de  $RCP(S)$  multiplicado por 3/4, com uma diferença de menos de 2 %.

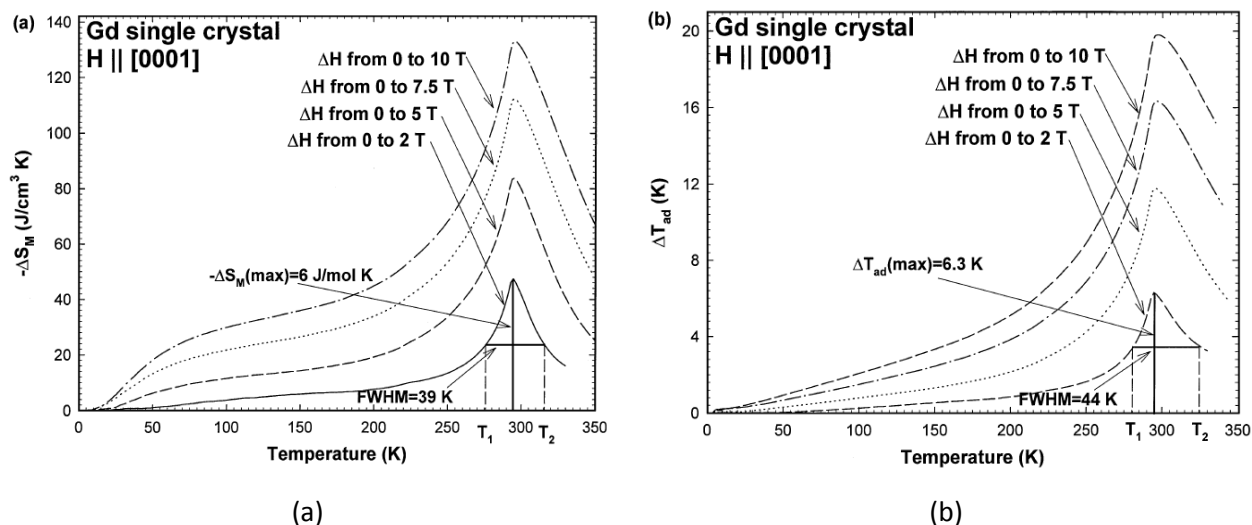


Figura 2.5. EMC do *Gd*: (a)  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  e (b)  $\Delta T_S(T)_{\Delta H}$  indicando os valores máximos e  $\delta T_{FWHM}$  para o cálculo de  $RCP(S)$  e  $RCP(T)$ . (GSCHNEIDNER JR.; PECHARSKY, 2000)

#### 2.4. Métodos de medida do EMC

O EMC pode ser medido por técnicas diretas ou calculado através da medida da magnetização ou calor específico como função da temperatura e do campo magnético, constituindo assim uma técnica indireta. As técnicas diretas e indiretas apresentam tanto vantagens como desvantagens.

As técnicas diretas só fornecem uma medida do EMC sujeito ao processo de mudança adiabática de temperatura. Desde que a temperatura seja medida diretamente não será necessário um processamento dos dados, está envolvida apenas a subtração de dois números. No entanto, medidas diretas, com um sensor em contato com a amostra, são frequentemente demoradas além de apresentarem dificuldades no tocante à resolução de pequenos passos de incremento do intervalo entre as temperaturas. A possibilidade de uma análise de erros é difícil e o erro estimado é frequentemente baseado na comparação entre dados medidos usando algum material padrão. Se o aparato que realiza a medida direta não é calibrado corretamente, ou se o material não é isolado apropriadamente, erros experimentais consideráveis tornam-se inevitáveis, especialmente se o valor de  $\Delta T_S(T)_{\Delta H}$  é grande ( $> 10 K$ ). Além disso, o campo magnético por definição deve variar tão depressa quanto o possível e isso pode causar muitos problemas (TISHIN; SPICHKIN, 2003).

Ao contrário da medida direta do EMC, a qual fornece somente a variação adiabática de temperatura, as técnicas indiretas permitem calcular tanto  $\Delta T_S(T)_{\Delta H}$  quanto  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  a partir de dados experimentais do calor específico, ou somente  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  de dados experimentais da

magnetização. As técnicas indiretas fornecem resultados praticamente em qualquer intervalo de temperatura. Contudo, exige um considerável processamento dos dados experimentais antes do EMC ser calculado. Por outro lado, as técnicas indiretas permitem uma apurada análise dos erros contanto que a precisão dos dados experimentais (calor específico ou magnetização) seja conhecida.

#### 2.4.1. Medida direta

A técnica de medida direta do EMC sempre envolve a medida da temperatura da amostra ( $T_I$  e  $T_F$ ) no campo magnético  $H_I$  e  $H_F$  (os subscritos  $I$  e  $F$  representam Inicial e Final). A variação de temperatura adiabática é determinada com a diferença

$$\Delta T_S(T_I)_{\Delta H} = (T_F - T_I)_S. \quad 2.15$$

O EMC é usualmente medido enquanto se aplica o campo magnético e o resultado é reportado como função da temperatura inicial para um dado  $\Delta H$ .

Medidas diretas do EMC podem ser realizadas usando contato (quando o sensor de temperatura está em contato térmico com a amostra) e sem contato (quando a temperatura é medida sem o sensor estar em contato direto com a amostra). Durante a medida da técnica direta geralmente se requer uma rápida mudança do campo magnético, isto pode ser feito imobilizando a amostra enquanto o campo magnético varia, ou por mover a amostra dentro e fora de um volume de campo magnético uniforme. A precisão experimental das técnicas diretas depende dos erros na termometria: erros no processo de submeter à amostra ao campo; a qualidade do isolamento térmico da amostra (esta se torna uma fonte crítica de erros quando o EMC é elevado e rompe com a condição adiabática); e a qualidade do circuito que elimina o efeito da mudança do campo magnético no sensor de temperatura. Considerando todos estes efeitos a precisão pode estar comprometida entre uma faixa de 5 a 10 % de erros (TISHIN; SPICHKIN, 2003).

Um dos métodos de medida direta sem contato é o termoacústico, proposto primeiramente por Otowski et al. em 1993. Baseia-se na técnica fotoacústica e consiste em alocar o material MC em uma câmara (célula) acústica fechada contendo um gás. Aplica-se um campo magnético modulado sobre a amostra e, através dos mecanismos já citados, provoca-se um aumento modulado de temperatura. Uma pequena quantidade de calor liberado neste processo se difunde da amostra para o gás contido em suas imediações, provocando pequenas variações na temperatura deste gás e uma consequente onda de pressão se forma (figura 2.6). Se este processo é efetuado rapidamente, podemos considerar que o ciclo é aproximadamente adiabático. Assim, as ondas acústicas produzidas podem ser detectadas por um

microfone de alta sensibilidade, e amplificadas em um amplificador síncrono lock-in, o qual apresenta uma alta relação sinal/ruído. Após um procedimento de calibração conveniente, a magnitude do sinal captado pode ser convertida em variação de temperatura. Sendo esta técnica o tema da presente tese, ela será amplamente discutida no próximo capítulo.

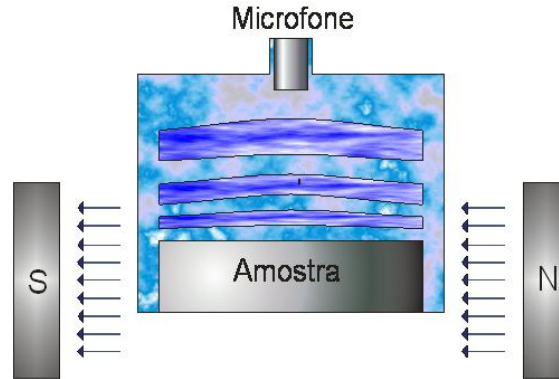


Figura 2.6. Método termoacústico: utilizando um campo magnético alternado, produzem-se ondas acústicas que podem ser detectadas por um microfone de alta sensibilidade.

#### 2.4.2. Medida indireta através da magnetização

Medidas experimentais da magnetização como função da temperatura e do campo magnético fornecem  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  por meio da integração numérica da equação 2.11. Considerando a temperatura média  $\bar{T} = (T_i + T_{i+1})/2$  entre duas isotermas de magnetização, medidas a temperatura  $T_i$  e  $T_{i+1}$ , e uma variação de campo magnético de  $\Delta H = H_F - H_i$ ,  $\Delta S_M$  pode ser obtido por meio da equação numérica 2.16, proposta por V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr.

$$\Delta S_M(\bar{T})_{\Delta H} = \frac{1}{2\delta T} \left( \delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right), \quad 2.16$$

em que  $\delta T$  é o intervalo de temperatura entre isotermas,  $\delta M$  é a diferença de magnetização entre duas isotermas para o mesmo campo magnético aplicado e  $\delta H$  é o incremento de campo magnético entre dois dados medidos (PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1999). Finalmente, a capacidade de refrigeração do material pode ser obtida numericamente pelo valor da área abaixo da curva de  $\Delta S_T(\bar{T})_{\Delta H}$  multiplicada por -1.

No caso em que  $\delta H$  é constante a equação 2.16 é simplificada ainda mais por

$$\Delta S_M(\bar{T})_{\Delta H} = \frac{\delta H}{2\delta T} \left( \delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k + \delta M_n \right). \quad 2.17$$



O erro experimental envolvido neste procedimento depende dos erros na leitura da temperatura, do momento magnético e do campo magnético. Os erros acumulados em  $\Delta S_M$  calculados dos dados da magnetização podem estar na faixa de 20 a 30 % (TISHIN; SPICHKIN, 2003).

É digno de nota que, embora a avaliação de  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  através de medidas da magnetização usando a equação 2.17 tem sido usada como uma ferramenta para uma rápida avaliação do potencial magnetocalórico dos materiais, uma comparação precisa do EMC entre os materiais existentes pode ser realizada somente pela avaliação  $\Delta T_S(T)_{\Delta H}$ . Isto ocorre devido ao fato de a magnitude do calor específico poder ser muito diferente de uma família de materiais magnetocalóricos para outra, por exemplo, o calor específico das ligas baseadas em *Gd* é muito inferior ao dos materiais manganitas (PHAN; YU, 2007).

### 2.4.3. Medida indireta através do calor específico

A medida do calor específico a pressão constante como função da temperatura em um campo magnético constante,  $C(T, H)$ , provê a mais completa caracterização do EMC de um determinado material. Esta afirmação é válida porque a entropia total de um sólido magnético pode ser calculada como

$$S(T)_H = \int_0^T \frac{C(T', H)}{T'} dT' + S_{0,H} \quad 2.18$$

em que  $H$  é constante podendo ser  $H_I$  ou  $H_F$ ,  $S_{0,H}$  é a entropia na temperatura zero. Em um sólido,  $S_{0,H}$  é a mesma independente do campo magnético aplicado e, portanto, pode ser desprezada.

A equação 2.18 pode ser calculada de dados experimentais de calor específico mediante a integração numérica da equação 2.19,

$$S(T_n)_H = \frac{1}{2} \left\{ C(T_1)_H + \sum_{i=1}^{n-1} \left[ \left( \frac{C(T_i)}{T_i} + \frac{C(T_{i+1})}{T_{i+1}} \right) \times (T_{i+1} - T_i) \right] \right\} \quad 2.19$$

em que  $n$  é o número de dados colecionados entre  $T_1$  e  $T_n$ .

Uma vez tendo estabelecido as funções da entropia total,  $S(T)_{H_I}$  e  $S(T)_{H_F}$ , o cálculo tanto de  $\Delta T_S(T)_{\Delta H}$  quanto de  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  torna-se direto:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = (S(T)_{H_F} - S(T)_{H_I})_T; \quad 2.20$$

$$\Delta T_S(T)_{\Delta H} \cong (T(S)_{H_F} - T(S)_{H_I})_S. \quad 2.21$$

Geralmente, a precisão do EMC calculado da capacidade calorífica é muito melhor do que das outras técnicas (direta ou indireta por magnetização) a baixas temperaturas. Porém, próximo a temperatura ambiente, devido à acumulação de erros experimentais nas funções de entropia total, os erros no EMC se tornam os mesmos que antes, 20 a 30 % (TISHIN; SPICHKIN, 2003).

#### 2.4.4. Medida indireta através da resistividade

Em manganitas o EMC e o efeito magnetoresistivo colossal (CMR) são observados na temperatura característica de uma transição de fase de ordenamento magnético, isto é, a na temperatura de Curie. Este fato, evidentemente, sugere que existe uma relação definida entre entropia magnética e resistividade (PHAN; YU, 2007). Neste caso, Xiong et al. propuseram um outro método que permite avaliar a relação entre a entropia magnética e a resistividade ( $\rho$ ) de materiais manganitas através de:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = -\alpha \int_{H_I}^{H_F} \left( \frac{\partial \ln(\rho)}{\partial T} \right)_H dH. \quad 2.22$$

com  $\alpha = 21,72 \text{ emu/g}$ .

É claro da equação 2.22 que um grande valor de  $\alpha$  acarreta numa maior sensibilidade para a dependência de  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  por  $\rho$ . Esta relação é válida somente em um estreito intervalo de temperatura, onde a transição de fase magnética de ordenamento ocorre. De forma geral, a equação 2.22 fornece um método alternativo para a determinação da variação de entropia magnética em materiais manganitas, não sendo muito utilizada em razão de sua limitada aplicabilidade (XIONG et al., 2005).

#### 2.5. Materiais magnetocalóricos

Como visto anteriormente, a refrigeração magnética foi empregada com grande sucesso em resfriamento abaixo de 1 K usando sais paramagnéticos, mas sua aplicação em temperaturas em torno da ambiente ainda não estão comercialmente disponíveis. As limitações tecnológicas para a comercialização de refrigeradores magnéticos não são só um problema de engenharia de refrigeração, mas também de ciência dos materiais. Ainda não se conhece um composto magnético barato e bom condutor térmico que seja eficiente em uma grande faixa de temperatura ambiente (entre 253 e 313 K).

O metal gadolínio (*Gd*, elemento lantanídeo), por exemplo, tem EMC máximo em torno de 294 *K*, e já foi usado em alguns protótipos de refrigeradores. Ao se aplicar 20 *kOe* de campo magnético a 1 *kg* de *Gd* consegue-se uma alteração de temperatura de 5,6 *K*, em um processo adiabático. O gadolínio e suas ligas com outros metais seriam um excelente material para refrigeradores domésticos se não fossem tão caros. Porém, o alto custo não é o único obstáculo. Metais lantanídeos oxidam com facilidade, alterando seu potencial magnetocalórico.

Tendo em vista as dificuldades envolvidas no uso do *Gd*, as pesquisas no campo de resfriamento magnético estão focadas na descoberta de novos materiais que sejam baratos e que apresentem um grande EMC. Nessa busca, um acontecimento notável ocorreu em 1997, quando Gschneider e Pecharsky descobriram um efeito magnetocalórico gigante (EMCG) na liga  $Gd_5Ge_2Si_2$ , sendo duas vezes maior do que no *Gd* (PECHARSKY; GSCHNEIDNER JR, 1997). Esta liga permite não somente uma melhora na eficiência em refrigeradores magnéticos em larga escala, mas também abre as portas para pequenas aplicações, como, por exemplo, ar condicionado de casas e carros (PHAN; YU, 2007). No entanto, a temperatura de Curie desta liga é aproximadamente 276 *K*, a qual é bem inferior a do *Gd* (294 *K*), tornando difícil a utilização desta liga em refrigeradores magnéticos a temperatura ambiente. Neste contexto, muito esforço tem sido dispensado na busca de outros materiais que apresentem EMCG em temperaturas ambientes, especialmente materiais sem a presença de elementos terras-raras.

Estão sendo estudados também compostos de lantanídeos, diferentes dos baseados em gadolínio-silício-germânio, com semimetais ou metais de transição, como lantânio-ferro-cobalto-silício e lantânio-ferro-silício-hidrogênio, entre outros. Todas essas combinações apresentam, em certo grau, os problemas mencionados acima, porém, são um pouco mais baratas. Outra classe de compostos em estudo é a dos semimetais e metais de transição sem lantanídeos, como níquel-manganês-gálio. Alguns compostos, como o manganês-arsênio-antimônio, são tóxicos demais para uso doméstico. Um material que atrai a atenção de pesquisadores são as manganitas, ou óxidos de manganês. Essas substâncias têm interessantes propriedades, como a capacidade de se tornarem condutoras ou isolantes dependendo de estarem ou não sob ação de um campo magnético. Sua principal vantagem é o baixo custo, além de pouco reagir com o oxigênio do ambiente, pois já são óxidos. Seu poder de resfriamento, contudo, é cerca de metade do obtido para *Gd* puro, além de possuírem baixa condutividade térmica (REIS, 2005).

Assim, já se descobriram muitos materiais magnéticos que apresentam um EMC consideravelmente alto e num amplo intervalo de temperaturas. No entanto, em termos de aplicações em refrigeradores, é necessário, mas não suficiente, que o material apresente uma alta variação de

entropia magnética, ou um alto  $RCP$ . Existem outros requisitos que fazem de um material magnético um bom candidato a ser utilizado como substância refrigerante.

Em termos de análises teóricas e da natureza magnetocalórica dos materiais já existentes, o critério para seleção de um refrigerante magnético é dado pelas seguintes características (GSCHNEIDNER JR.; PECHARSKY, 2000; PHAN; YU, 2007):

- Possuir um EMC tão grande quanto possível, sobre uma ampla faixa de temperatura permitindo altos valores de capacidade de refrigeração e amplos intervalos de temperatura de trabalho;
- Apresentar uma pequena entropia de rede, isto é, uma alta temperatura de Debye;
- Mínima histerese térmica (isto está relacionado com a reversibilidade do EMC de um refrigerante magnético) e mínima histerese magnética (o que está relacionado à eficiência de um refrigerante magnético), permitindo assim uma alta frequência de operação e, consecutivamente, grande capacidade de refrigeração;
- Ter baixo calor específico e alta condutividade térmica, assegurando uma grande variação de temperatura e uma rápida transferência de calor, efetivando as trocas térmicas;
- Alta resistividade elétrica minimizando as perdas por correntes de Foucault;
- Alta estabilidade química e um processo simples de síntese da amostra;
- Boas propriedades mecânicas que facilitem o processo de manufatura;
- Baixo custo do material e da fabricação, viabilizando a produção comercial;
- Não ser tóxico para uso doméstico, caso contrário deixaria de ser uma tecnologia limpa e amigável ao ambiente e, portanto, deixaria de ser uma opção aos atuais refrigeradores comerciais à base de compressão e descompressão de um gás.

Além dessas características, o material magnético a ser utilizado comercialmente provavelmente deverá abarcar as seguintes propriedades (GSCHNEIDNER JR. et al., 2005):

- Possuir transição estrutural de primeira ordem;
- Conter um dos elementos da série dos lantanídeos, provavelmente o Gd, e ter 50 % ou mais de átomos magnéticos, diminuindo a massa de inatividade térmica do sólido;
- Ser ferromagnético para minimizar perdas de entropia interna no realinhamento dos spins em ferrimagnéticos, anti-ferromagnéticos, spin glasses, etc;
- Ter alta densidade gravimétrica, sendo capaz de obter o máximo efeito num pequeno volume;
- Ser um material cristalino, não nanoestrutural ou amorfo.

Dentre os vários materiais magnéticos pesquisados atualmente em busca do material ideal, os mais promissores são constantemente estudados em todo o mundo. Neste contexto, Ekkes Brück publicou em 2005 um artigo de revisão onde sumarizou algumas das ligas mais relevantes, incluindo os compostos baseados em  $Gd_5(Si,Ge)_4$ ,  $La(Fe,Si)_{13}$ ,  $MnAs$ ,  $NiMnGa$ ,  $Fe_2P$ , mantendo sempre a comparação com o  $Gd$  (BRÜCK, 2005). Alguns dos resultados são apresentados nas figuras 2.7 e 2.8.

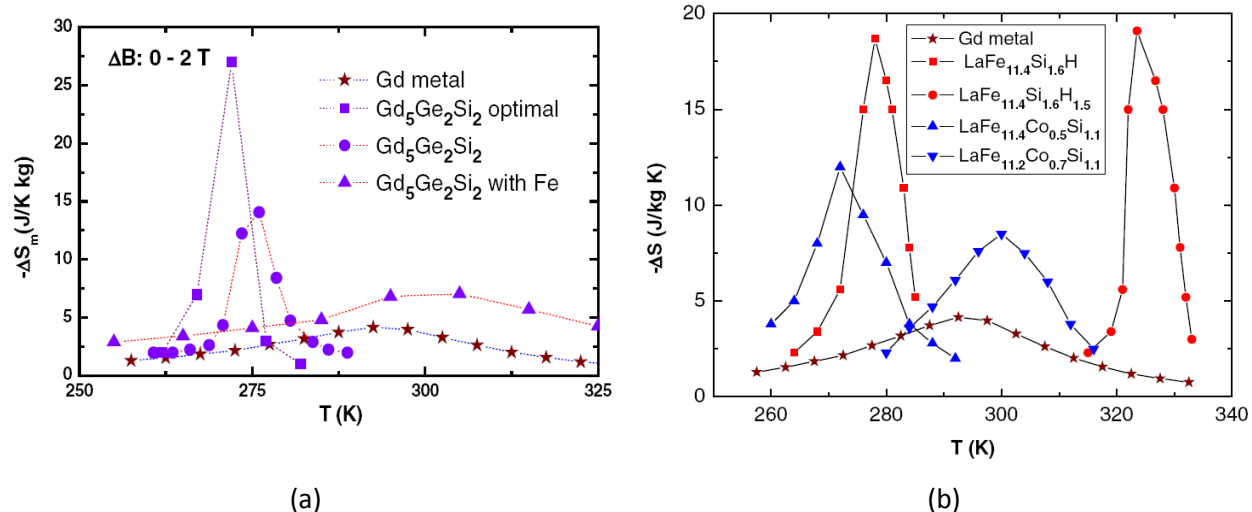


Figura 2.7. Variação de entropia magnética para (a) diferentes amostras de  $Gd_5Ge_2Si_2$  e de  $Gd_5Ge_2Si_{1,9}Fe_{0,1}$  e (b) ligas baseadas em  $LaFe_{13}$ , com  $\Delta H = 20 kOe$ . (BRÜCK, 2005)

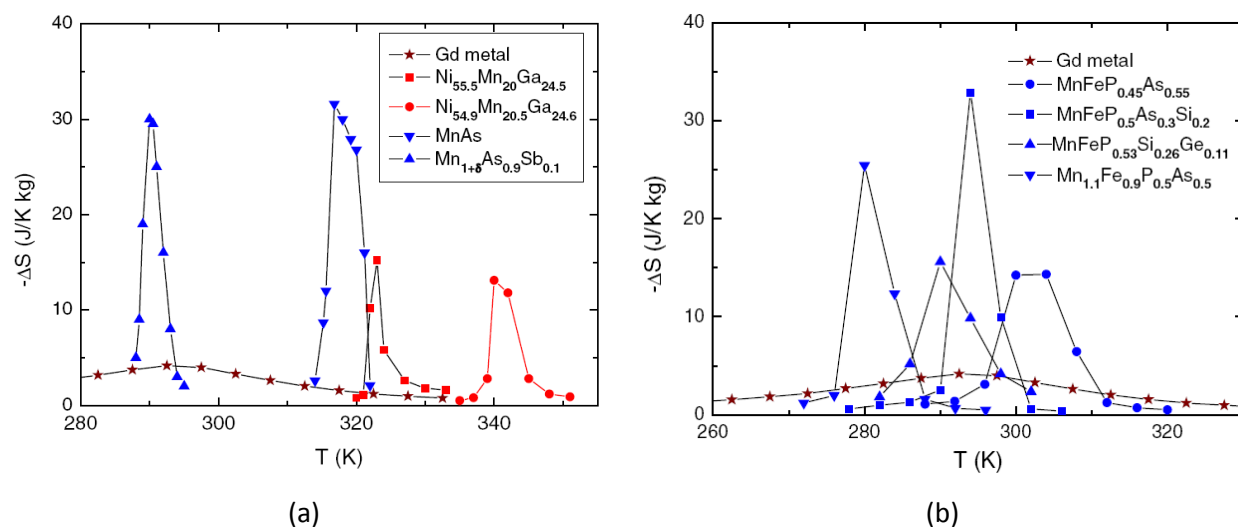


Figura 2.8. Variação de entropia magnética para (a) amostras de  $MnAs$ ,  $MnAsSb$ , duas ligas de  $NiMnGa$  e (b) para diferentes compostos do tipo  $Fe_2P$ , com  $\Delta H = 20 kOe$ . (BRÜCK, 2005)

Um resumo do EMC dos diversos materiais é apresentado na figura 2.9. Embora, esses materiais apresentem boas características, ainda não está claro qual material será empregado comercialmente em refrigeradores.

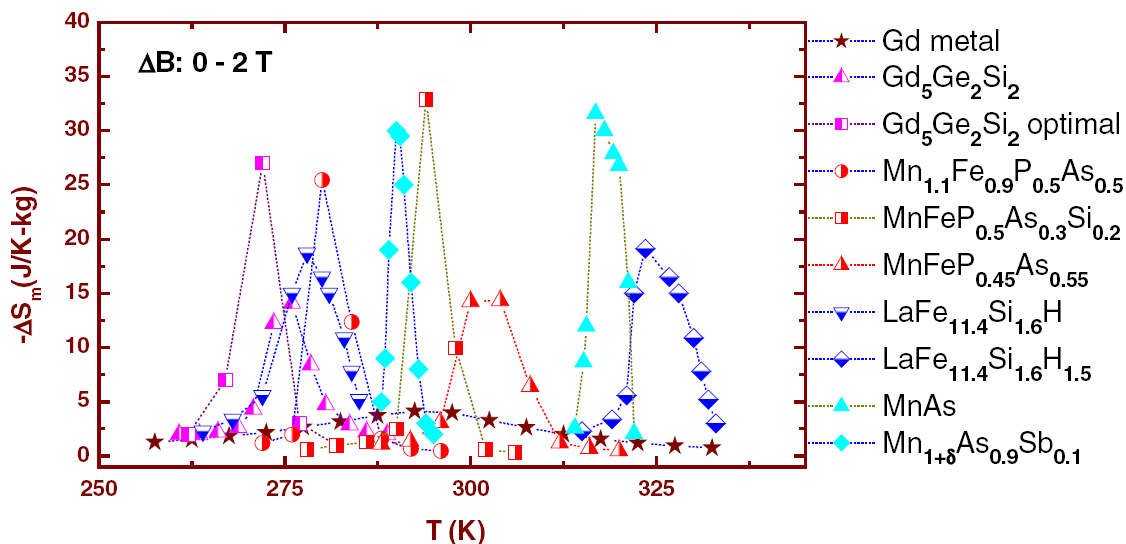


Figura 2.9. Resumo das variações de entropia magnética para diversos materiais sob variação de campo magnético é de 20 *kOe*. (BRÜCK, 2005)

Outro artigo de revisão que compara vários materiais foi apresentado por Manh-Huong Phan e Seong-Cho Yu (2007). Para esta comparação entre materiais magnetocalóricos, os autores apresentam nas figuras 2.10 e 2.11 a dependência da variação de entropia magnética e a potência de resfriamento relativa  $RCP(S)$  na temperatura de Curie. Através das figuras 2.10 e 2.11 nota-se que as ligas  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) são as mais promissoras para refrigeração magnética em temperaturas abaixo da ambiente, pois o maior EMC é alcançado no intervalo de temperatura de 250-290 K. Embora a variação da relação de  $Si/Ge$  permita variar a localização do pico do EMC em um largo intervalo de temperatura de 20–330 K, a intensidade do EMC diminui fortemente no intervalo de temperatura ambiente (figura 2.10).

No intervalo de temperatura de 290-320 K, que é aplicável para a refrigeração ambiente, os materiais  $MnAs_{1-x}Sb_x$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) mostram o maior EMC, mas possui um  $RCP(S)$  relativamente pequeno (figura 2.11). Além disso, estes materiais possuem sérios problemas de histerese térmica e magnética, os quais são prejudiciais nos ciclos termomagnéticos. Este último aspecto é um desafio adicional para refrigerantes magnéticos que mostram efeitos magnetocalórico gigante, devido à transição estrutural/magnética de primeira-ordem.

Das figuras 2.10 e 2.11 vê-se que os materiais  $MnFeP_{1-x}As_x$  ( $0,25 \leq x \leq 0,65$ ) são os candidatos mais promissores para aplicações a temperatura ambiente, apresentando um intenso e reversível EMC em temperaturas de ordenamento relativamente altas. Variando a relação de  $P/As$  entre  $3/2$  e  $1/2$  é possível mudar a temperatura de Curie deste material num intervalo de 200 a 350  $K$ , sem maiores perdas no EMCG. Os problemas decorrentes de histerese térmica e magnética são menos preocupantes nas ligas  $MnFeP_{1-x}As_x$  do que nas de  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  e  $MnAs_{1-x}Sb_x$ , no entanto, o descarte de  $As$  e/ou  $P$  no meio-ambiente é de séria preocupação, e isto pode conduzir a custos extras no processo de manufatura.

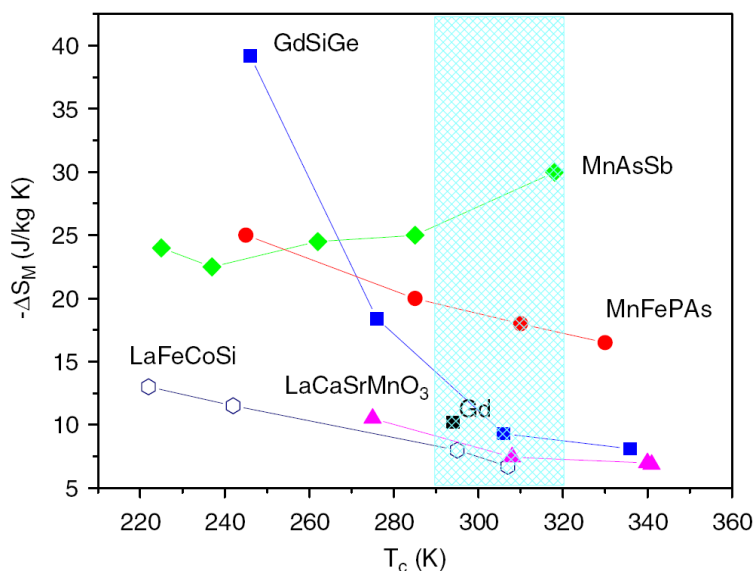


Figura 2.10.  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  em função da  $T_c$  para  $\Delta H = 50 \text{ kOe}$  em materiais MC candidatos a refrigeração magnética no intervalo tanto abaixo quanto na própria temperatura ambiente. As composições dos materiais são:  $MnAs_{1-x}Sb_x$  ( $x=0; 0,1; 0,15; 0,25; 0,3$ );  $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11,2}Si_{1,8}$  ( $x=0; 0,02; 0,07; 0,08$ );  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,25$ );  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  ( $x = 0,43; 0,50; 0,515; 1$ ); e  $MnFeP_{1-x}As_x$  ( $x = 0,45; 0,50; 0,55; 0,65$ ). (PHAN; YU, 2007)

Do ponto de vista comercial, acredita-se que os materiais magnéticos compostos de metais de transição  $3d$  são mais adequados que as terras-raras. Vários materiais magnetocalóricos que apresentam grandes EMC e  $RCP(S)$  já foram descobertos, mas levando em conta todas as exigências para um material refrigerante, o  $Gd$  ainda é o melhor candidato. Essa é a razão de o  $Gd$  ser o principal material usado atualmente em protótipos de refrigeradores magnéticos à temperatura ambiente, embora seu custo seja muito alto.

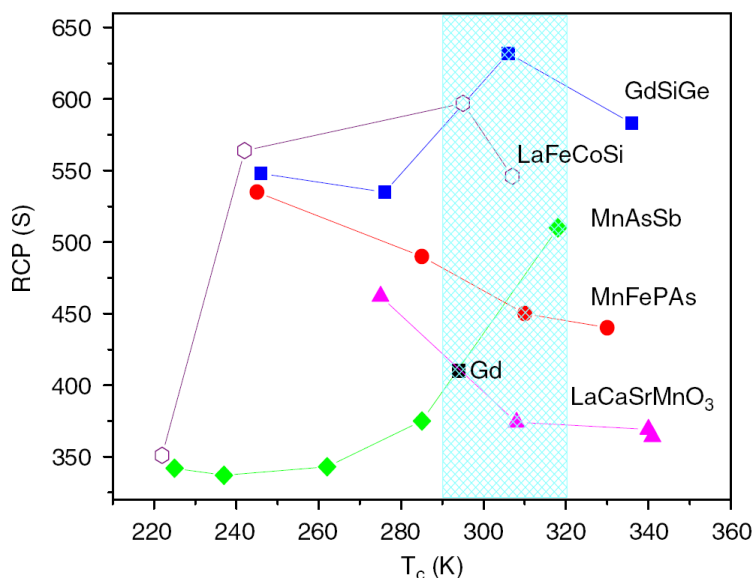


Figura 2.11.  $RCP(S)$  em função da  $T_c$  para  $\Delta H = 50 kOe$  em materiais MC candidatos a refrigeração magnética no intervalo tanto abaixo quanto na própria temperatura ambiente. As composições dos materiais são:  $MnAs_{1-x}Sb_x$  ( $x=0; 0,1; 0,15; 0,25; 0,3$ );  $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11,2}Si_{1,8}$  ( $x=0; 0,02; 0,07; 0,08$ );  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,25$ );  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  ( $x = 0,43; 0,50; 0,515; 1$ ); e  $MnFeP_{1-x}As_x$  ( $x = 0,45; 0,50; 0,55; 0,65$ ). (PHAN; YU, 2007)

Os materiais MC baseados em óxidos de manganês são candidatos promissores, porque eles apresentam um EMC com intensidade comparável ao do *Gd* e de outros materiais. Uma desvantagem deste tipo de material é o fato de apresentar uma pequena variação de temperatura de adiabática devido ao calor específico relativamente alto. Isto pode limitar o uso das manganitas na refrigeração. Porém, acredita-se que esta dificuldade será superada pelo rápido desenvolvimento da tecnologia de resfriamento magnético que se tem hoje. É interessante notar que, quando comparada com *Gd* e outros materiais candidatos, as manganitas são mais fáceis de preparar e exibem uma maior estabilidade química, bem como uma maior resistividade. Além disso, as manganitas possuem histerese térmica e magnética muito inferior a qualquer outra liga baseada nas terras-raras e nos metais de transição *3d*. A temperatura do EMC máximo pode ser modificada facilmente num grande intervalo de temperatura de 100-375 K, o que é benéfico para ciclos térmicos em várias temperaturas. Além disso, os materiais manganitas são os mais baratos entre os refrigerantes magnéticos existentes. Segundo Manh-Huong Phan e Seong-Cho Yu, estas características superiores fazem das manganitas o tipo de material mais promissor para o futuro da refrigeração magnética (PHAN; YU, 2007).



## 2.6. Ciclos termomagnéticos

O que se segue é uma breve discussão de como empregar os materiais MC no processo de refrigeração em si. O aquecimento e resfriamento de um material magnético em resposta a um campo magnético são similares ao aquecimento e resfriamento de gases sujeitos a compressão adiabática e expansão. Desde modo, a refrigeração magnética opera pela magnetização/desmagnetização de um material magnético. Desde que o refrigerante seja um sólido (como em formas de esferas ou placas finas), a transferência de calor é realizada por meio de um fluido (condutor e não poluente) como água, água com anticongelante, ou dependendo da temperatura de operação, por intermédio de gases inertes (GSCHNEIDNER JR.; PECHARSKY, 2000).

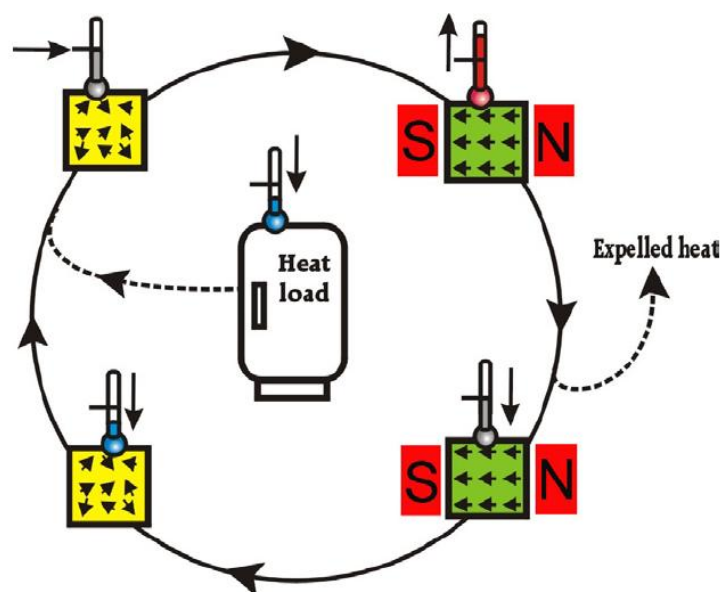


Figura 2.12. Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnético, no qual ocorre o transporte de calor do sistema para o ambiente. O lado esquerdo descreve o material em baixo campo magnético e o lado direito a alto campo. (BRÜCK, 2005)

Podemos entender mais facilmente o ciclo magnético de refrigeração observando a ilustração esquemática da figura 2.12. As cores verde e amarelo representam o material magnético magnetizado e desmagnetizado, respectivamente. Inicialmente, os spins, representados por flechas, estão desalinhados. Com a aplicação do campo magnético, os spins são alinhados na direção do campo e ocorre o aquecimento do material magnético (EMC). O calor gerado no material é então transferido para o ambiente até que o material atinja a temperatura inicial. Em seguida, o campo magnético é

retirado, os spins desalinham-se e há um resfriamento do material magnético abaixo da temperatura de partida do ciclo. O sistema a ser refrigerado fornece calor ao material até que este restabeleça novamente a temperatura inicial e então se reinicia o ciclo.

A ideia de ciclo termomagnético é de suma importância quando se deseja atingir maiores variações de temperaturas durante o resfriamento. O *Gd*, por exemplo, consegue uma variação de temperatura de  $\sim 5\text{ K}$ , sob  $20\text{ kOe}$  de campo magnético, sendo essa faixa de temperatura insuficiente para aplicações comerciais ou domiciliares. Por esse motivo, tornam-se necessários os ciclos térmicos onde se faz necessário a utilização de regeneradores. O regenerador é um dispositivo térmico que serve para receber e fornecer calor de uma matriz (material magnético) durante o processo, aumentando o desempenho térmico e viabilizando o ciclo.

Similarmente a refrigeração convencional, o ciclo de refrigeração magnético é apresentado por meio de ciclos termodinâmicos. Os ciclos termodinâmicos comumente utilizados na refrigeração magnética são: ciclo magnético de Stirling; ciclo magnético de Ericsson; ciclo magnético de Brayton (GSCHNEIDNER JR et al., 2005). Destes, os ciclos de Ericsson e de Brayton são os que melhor se aplica a refrigeração magnética na faixa de temperatura ambiente e, por isso, será dada ênfase a esses dois ciclos.

### 2.6.1. Ciclo de Brayton

O Ciclo de Brayton, proposto por George Brayton (1830-1892), consiste em dois processos a campo magnético constante (isocampo), com o material magnético funcionando como regenerador e sendo também a substância refrigerante. Este é o princípio dos regeneradores magnéticos ativos (AMR, do inglês, *Active Regenerator Magnetic*). A figura 2.13 ilustra o ciclo termodinâmico de Brayton, onde o ciclo é fechado em duas curvas de entropia magnética pela temperatura, sendo uma a campo  $H_0$  (essencialmente nulo) e a outra a um campo  $H_1$  não nulo, com a temperatura da fonte quente representada por  $T_H$  e da fonte fria por  $T_C$ .

Durante o processo de resfriamento isocampo  $A \rightarrow B$ , a área compreendida entre A-B-1-4 na figura 2.13 é numericamente igual ao calor cedido pelo refrigerante magnético. Já no outro processo isocampo,  $C \rightarrow D$ , o refrigerante magnético absorve calor na proporção da área D-C-1-4. Por outro lado, não existe fluxo de calor com o ambiente durante os processos de magnetização adiabática  $D \rightarrow A$  e na desmagnetização adiabática  $B \rightarrow C$  (YU et al., 2003).

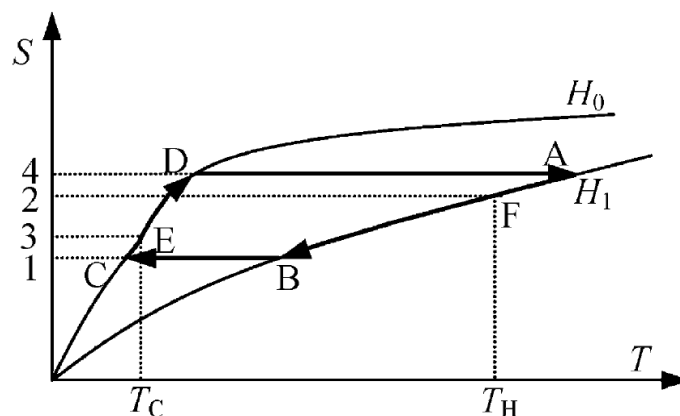


Figura 2.13. Ciclo magnético de Brayton. (YU et al., 2003)

Mario Reis publicou uma ilustração esquemática de fácil entendimento para o ciclo de Brayton, a qual é mostrada na figura 2.14. Nessa figura estão esquematizadas as quatro etapas básicas de funcionamento do AMR num processo recíprocativo. Nesse esquema há uma câmara porosa entre dois radiadores, onde se aloca pedações de material magnético que servirão como refrigerante e regenerador (REIS, 2005).

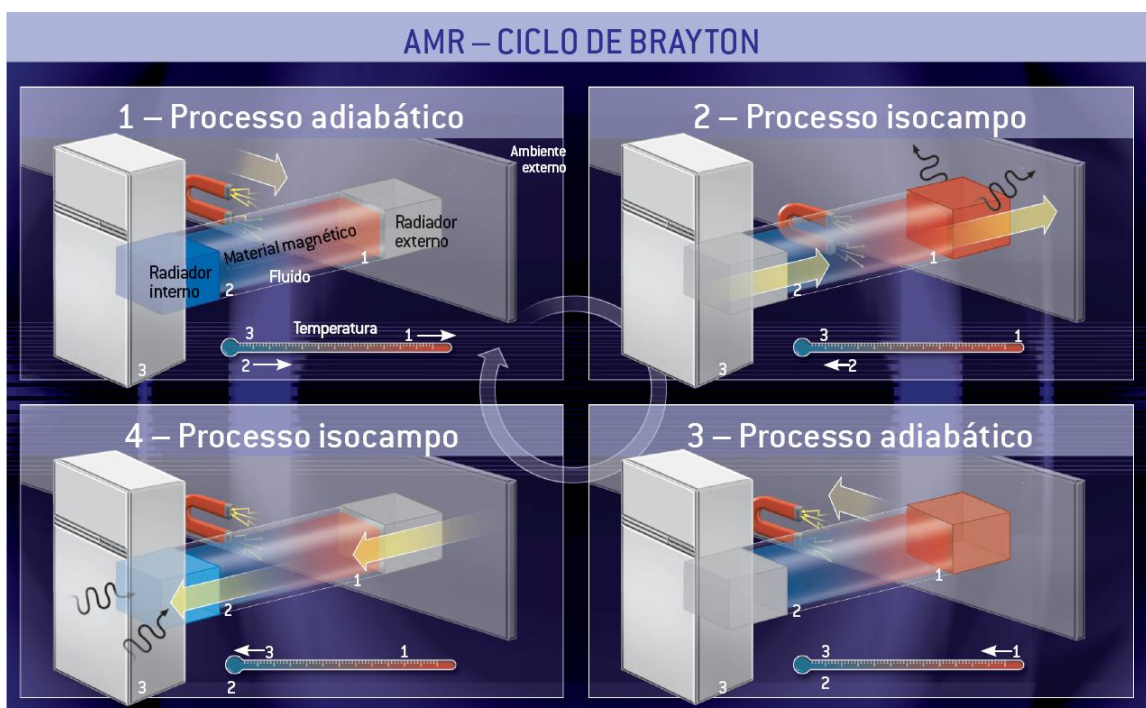


Figura 2.14. Os quatro processos do AMR, baseado no ciclo de Brayton. (REIS, 2005)

O primeiro estágio é um processo adiabático, onde o material é submetido a um campo magnético externo, que aumenta sua temperatura em quantidade proporcional a seu efeito magnetocalórico. A extremidade mais quente, próxima ao radiador externo, ficará com temperatura superior a do ambiente. A segunda etapa consiste em passar um fluido, que estava no radiador interno, através do material magnético. O fluido troca calor com o material magnético e entra no radiador externo com temperatura superior à ambiente, enquanto o material magnético se resfia.

Na terceira etapa, acontece novamente um processo adiabático, no qual o campo magnético, até então sempre presente sobre o material magnético, é removido, baixando-lhe ainda mais a temperatura em quantidade proporcional ao seu efeito magnetocalórico. A esta altura, a extremidade à esquerda do material magnético estará a uma temperatura inferior à do volume a ser resfriado. No quarto e último estágio deste ciclo, o fluido sairá do radiador externo, à temperatura ambiente, e fluirá através do material magnético, cedendo-lhe calor e alcançando o radiador interno a uma temperatura mais baixa do que a do volume a ser resfriado. Agora, este fluido recebe calor do volume já frio, reduzindo ainda mais a temperatura e fechando o ciclo termomagnético.

Em 1998, Carl Zimm e colegas, da Astronautics Corporation of America e do Laboratório Ames, EUA, projetaram uma máquina AMR utilizando bobinas supercondutoras de  $NbTi$  e 3 kg de esferas de  $Gd$ , com diâmetro entre 0,15-0,30 mm, que são depositadas em dois compartimentos. Água com anticongelante é usado como fluido de transferência de calor. Com 50 kOe de campo magnético, esse protótipo conseguiu reduzir em 11 K a temperatura do sistema, podendo gerar até 600 W de potência de resfriamento com eficiência de aproximadamente 60 % do ciclo de Carnot. A 15 kOe de campo magnético tal refrigerador ainda gerou 200 W de potência de resfriamento. Com ciclos termomagnéticos durando 6 segundos, o qual é composto por 1 s em cada processo de magnetização/desmagnetização e um tempo de fluxo de calor de 2 s em cada direção, esse AMR funcionou durante 18 meses sem necessidade de muitos reparos (YU et al., 2003; REIS, 2005).

Posteriormente, em setembro de 2001, os mesmos pesquisadores construíram um protótipo bastante similar, um pouco menor que o primeiro, mas usando ímãs permanentes de  $NdFeB$ . Trata-se de um dispositivo rotatório com um ímã permanente em formato de "C" (figura 2.15). O refrigerante desse dispositivo era composto de partículas esféricas de  $Gd$  e conseguiu reduzir a temperatura de 298 K para 278 K e foi patentado em 2003. Funcionando numa frequência de 4 Hz atingiu uma potência de resfriamento de 95 W (YU et al., 2003; REIS, 2005).

O desenvolvimento de protótipos vai além das fronteiras norte-americanas. Em 2000 a Toshiba desenvolveu um refrigerador magnético utilizando 2 kg de  $Gd$  e ímãs permanentes de  $NdFeB$  gerando

10  $kOe$  de campo magnético. Utilizando água com um determinado anticongelante este protótipo reduzir a temperatura de 301  $K$  para 272  $K$ .

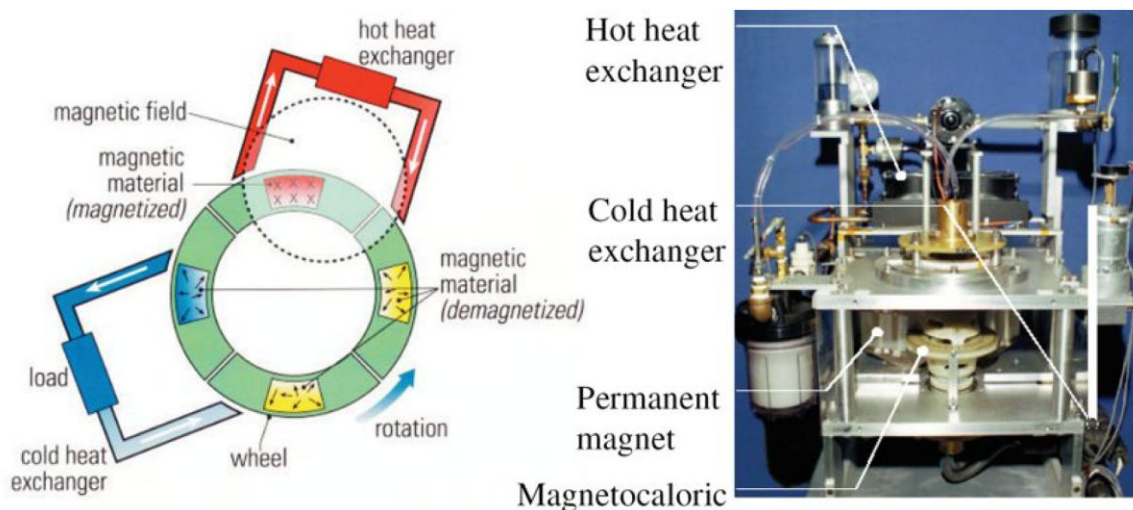


Figura 2.15. Refrigerador magnético rotatório da Astronautics Corporation of América (direita) e um esquema representando o mecanismo (esquerda). (YU et al., 2003)

### 2.6.2. Ciclo de Ericsson

O ciclo de Ericsson, proposto pelo engenheiro sueco John Ericsson (1803- 1889), consiste em duas etapas isotérmicas e duas isocampo. Pode ser utilizado um fluido a base de sal paramagnético como regenerador. Este é o princípio dos regeneradores magnéticos passivos (PMR, do inglês *Passive Magnetic Regenerator*). As figuras 2.16 e 2.17 ilustram o ciclo termodinâmico de Ericsson, onde o ciclo é fechado em duas curvas de entropia magnética pela temperatura, sendo uma a campo magnético nulo  $H_0$  e a outra a um campo  $H_1$  maior que zero.

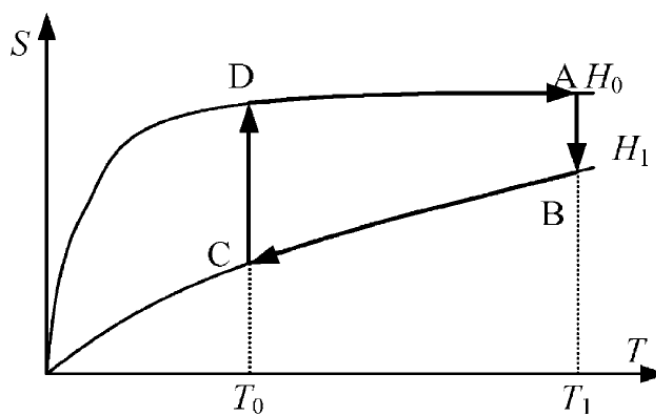


Figura 2.16. Ciclo magnético Ericsson. (YU et al., 2003)

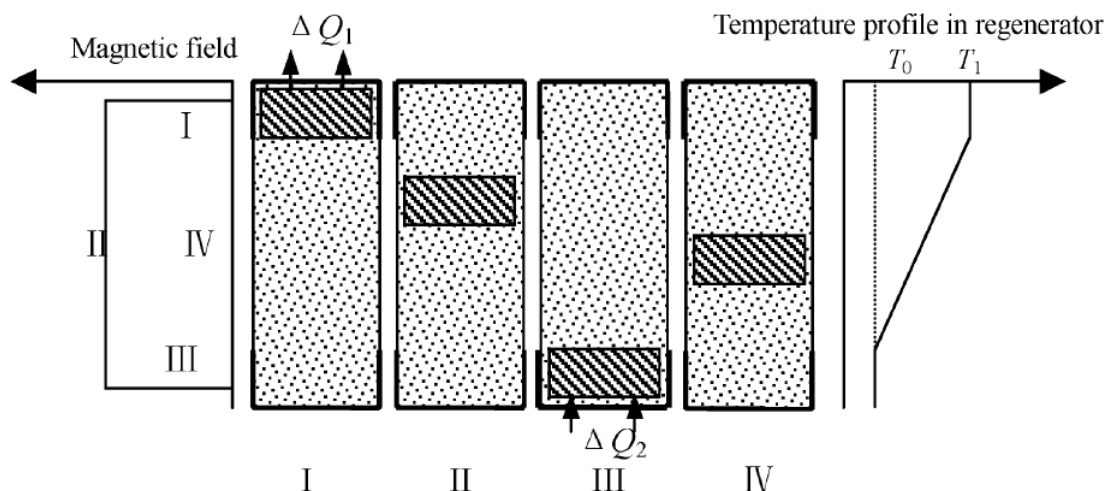


Figura 2.17. Princípio de funcionamento do ciclo magnético Ericsson. (YU et al., 2003)

Na figura 2.17 são esquematizadas as etapas do funcionamento do PMR. O fluido que funciona como regenerador fica contido numa coluna que o material magnético percorre durante todo o ciclo. O fluido regenerativo cede calor ao meio externo nas extremidades da coluna. A extremidade superior é a região quente, onde há transferência de calor ao meio externo, e a inferior a região fria, que resfria o meio externo. Segundo essa ilustração, temos (YU et al., 2003; REIS, 2005):

- Processo I – Magnetização isotérmica ( $A \rightarrow B$  no ciclo). Inicialmente o material magnético está no topo da coluna e, conseqüentemente, em equilíbrio térmico com o ambiente. O primeiro estágio desse ciclo é um processo isotérmico, onde o campo magnético aumenta de  $H_0$  para  $H_1$ . Nesse processo ocorre uma transferência de calor, dada por  $Q_{AB} = T_1(S_A - S_B)$ , do refrigerante magnético para o fluido regenerador, ocasionando num aumento de temperatura no fluido contido na região superior da coluna. O fluido regenerador, por sua vez, cederá este calor ao ambiente externo;
- Processo II – Resfriamento isocampo ( $B \rightarrow C$  no ciclo). Sob o campo magnético constante  $H_1$ , o material magnético juntamente com a fonte de campo magnético se move para extremidade inferior da coluna e, consecutivamente, ao longo do percurso ocorre uma transferência de calor de  $Q_{BC} = \int_{S_C}^{S_B} TdS$  do refrigerante para o fluido regenerador. Ao atingir a parte inferior da coluna, o fluido estará em equilíbrio térmico com o volume a ser refrigerado;
- Processo III – Desmagnetização isotérmica ( $C \rightarrow D$  no ciclo). Neste momento o campo magnético  $H_1$  é removido, retornando para  $H_0$ . Assim, o refrigerante magnético absorve o calor

$Q_{CD} = T_0(S_D - S_C)$  do fluido regenerador contido na parte inferior da coluna, diminuindo a temperatura do fluido. O fluido regenerador, por sua vez, receberá calor do volume a ser resfriado, baixando-lhe a temperatura. A quantidade de calor removida neste estágio é proporcional ao EMC do material utilizado;

- Processo IV – Aquecimento isocampo ( $D \rightarrow A$  no ciclo). Sob o campo constante  $H_0$ , o refrigerante magnético e a fonte de campo magnético se movem de volta ao topo da coluna. Durante este percurso, o refrigerante absorve o calor  $Q_{DA} = \int_{S_D}^{S_A} TdS$  do fluido regenerador e, ao chegar ao topo da coluna, que esta em equilíbrio térmico com o ambiente, o ciclo se fecha. Sucessivos ciclos podem reduzir a temperatura de um determinado volume até o valor desejado.

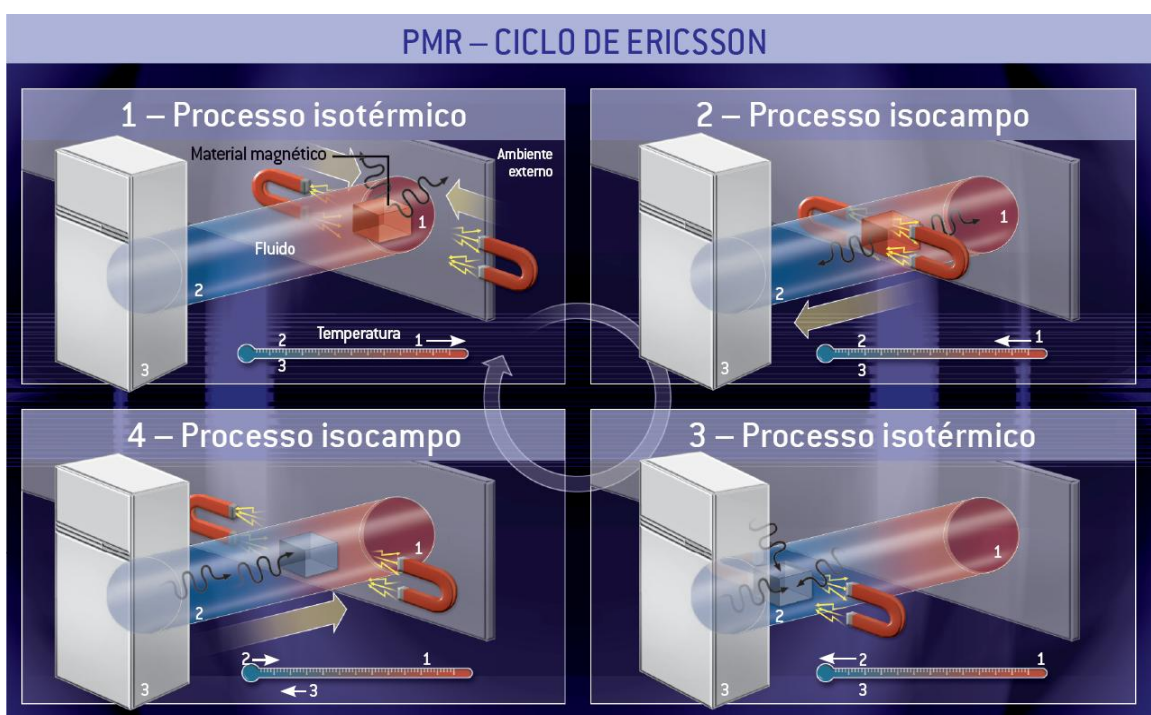


Figura 2.18. Os quatro processos do PMR, baseado no ciclo de Ericsson. (REIS, 2005).

A figura 2.18 nos mostra em detalhes os quatro processos do regenerador magnético passivo. O primeiro protótipo de refrigerador magnético para funcionar à temperatura ambiente foi desenvolvido em 1976 por Gerald Brown, da NASA (figura 2.19). Um diagrama esquemático do ciclo PMR do refrigerador de Brown pode ser apreciado na figura 2.19a. Uma coleção de placas paralelas de  $Gd$  é magnetizado sob uma coluna preenchida de fluido (a) e então se move, juntamente com o campo, para o fundo da coluna (b) em seguida anula-se o campo magnético (c), por fim, o material volta novamente ao topo sem o campo magnético aplicado (d) fechando o ciclo. No estágio isotérmico  $70\text{ kOe}$  de campo

magnético foram aplicados sobre 160 g de *Gd* em forma de placas de 1 mm de espessura, imersos em uma coluna vertical contendo 400 ml de fluido (80 % água e 20 % álcool). Após 50 ciclos, a temperatura no topo da coluna chegou a 319 K, enquanto a temperatura na base da coluna atingiu 272 K. Estava provado que se pode ter um refrigerador magnético à temperatura ambiente. O protótipo, porém, ainda era inviável para uso doméstico, porque usava um eletroímã caro e difícil de transportar.

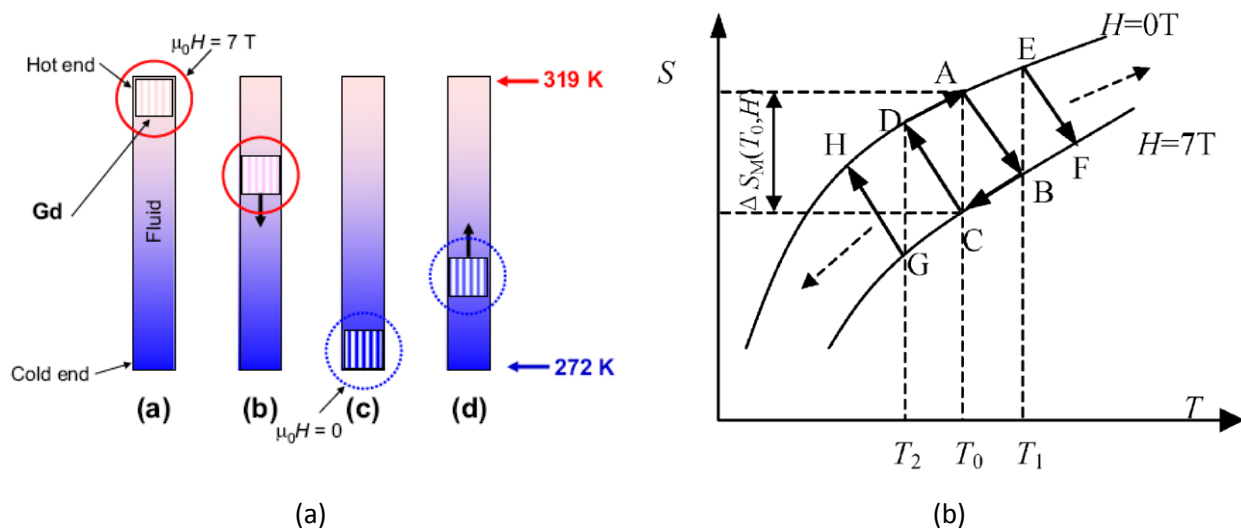


Figura 2.19. (a) Representação esquemático do ciclo regenerativo e (b) diagrama  $SxT$  do ciclo do refrigerador de Brown, o qual diverge do processo isotérmico ideal do ciclo magnético de Ericsson. (YU et al., 2003)

Em 1987, Lance Kirol, no Laboratório Nacional de Engenharia de Idaho, EUA, desenvolveu outro protótipo de refrigerador magnético. Sua máquina do tipo PMR contava com 270 g de *Gd*, submetidos a 10 kOe fornecido por ímãs permanentes de *NdFeB*. Após quatro ciclos, esse protótipo estabeleceu 11 K de diferença de temperatura entre os extremos do fluido regenerador.



## Capítulo 3

### Detecção acústica do efeito magnetocalórico

Neste capítulo será discutida em pormenores a técnica de detecção acústica do EMC, aqui chamada de magnetoacústica.<sup>1</sup> Preferiu-se uma abordagem histórica dos principais avanços abrangidos até o presente momento. Nesta revisão dos aspectos teóricos e experimentais será exposto um panorama geral do atual estado da arte referente à detecção acústica do EMC. Dessa forma, ficará claro que a magnetoacústica tem um grande potencial, ainda pouco explorado, no estudo e caracterização de materiais magnetocalóricos.

#### 3.1. Fundamentos da magnetoacústica

Em 1880, Alexander Graham Bell descobriu que selênio e outros materiais, colados na forma de um diafragma na extremidade de um tubo, produziam um som audível quando iluminado pela luz do sol modulada (BELL, 1880). Com este experimento, além de mostrar ser possível “ouvir” a luz do sol usando o seu “fotofone”, Graham Bell forneceu a base para a atual espectroscopia fotoacústica. Contudo, as limitações práticas da época fizeram com que o efeito fosse considerado apenas uma curiosidade científica, sendo redescoberto somente cerca de um século mais tarde. Os trabalhos iniciais sobre este efeito em sólidos, publicados nos anos 70, formaram a base teórica que deu início ao rápido desenvolvimento e aplicação da fotoacústica.

Parker, Rosencwaig e Gersho propuseram um modelo padrão de célula fotoacústica para amostras sólidas e desenvolveram a teoria que descreve o fenômeno fotoacústico (PARKER, 1973; ROSENCWAIG; GERSHO, 1975; ROSENCWAIG; GERSHO, 1976). Eles demonstraram que o mecanismo básico responsável pelo surgimento do efeito fotoacústico era o fluxo periódico de calor entre a superfície da amostra e o gás contido na célula fotoacústica. É neste contexto que, ao longo dos anos,

---

<sup>1</sup> O termo “emissão magneto-acústica” é comumente associado a um efeito correlacionado ao ruído Barkhausen, em que ondas elásticas de baixíssima intensidade são geradas em materiais ferromagnéticos quando magnetizados em um campo magnético alternado. Tais estalos são causados por pulsos magnetostrictivos microscópicos conforme as paredes de domínio se movimentam. Porém, em virtude da analogia direta com a fotoacústica, o termo “magnetoacústica” será livremente empregado aqui para referir-se a detecção acústica do EMC.

surgiram diversos outros arranjos experimentais de detecção do efeito, os quais hoje constituem parte da ciência fototérmica, que é a nomenclatura moderna para a grande área das técnicas que captam a variação de temperatura de um material induzida por uma radiação incidente.

Entre outras aplicações, as técnicas fotoacústicas são empregadas na caracterização das propriedades térmicas da matéria, particularmente o da medida de difusividade térmica, efusividade térmica e do tempo de relaxação não radiativo. Ela também tem a capacidade única de permitir a análise do perfil de profundidade dos componentes absorvedores da amostra. Ainda mais, os espectros de absorção fotoacústica fornecem elementos importantes no estudo das bandas de energia de um dado elemento, uma vez que permite a atribuição das transições ópticas envolvidas.

A fotoacústica tem sido amplamente utilizada não só na Física, como também na Química, Biologia, Medicina e Engenharia. Ela pode ser aplicada no estudo de materiais opacos, pouco absorvedores, géis, na forma de pó ou amorfos, além de permitir a realização de estudos em sistemas biológicos “*in vivo*” de forma não invasiva. Esta técnica, na maioria dos casos, não exige uma preparação rigorosa da amostra e por ser uma técnica não destrutiva permite o acompanhamento da mesma amostra quando submetida a diversos tratamentos químicos, térmicos, físicos, etc. Em poucas palavras, pode-se dizer que a simplicidade experimental e o baixo custo aliados a alta sensibilidade e aplicabilidade fizeram da fotoacústica um sucesso na caracterização de materiais nas últimas décadas.

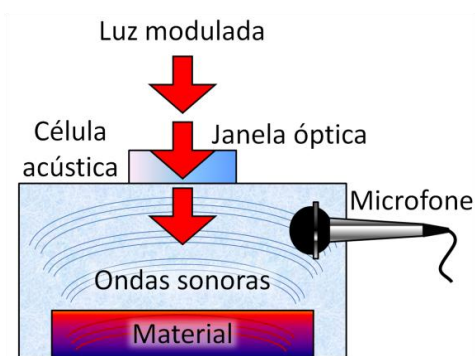


Figura 3.1. Esquema ilustrativo da geração do efeito fotoacústico.

Tendo em vista que o princípio da detecção acústica do EMC é o mesmo da fotoacústica, torna-se imprescindível a completa compreensão desta última. O efeito fotoacústico é obtido em um pequeno recipiente fechado preenchido por um gás, em geral o ar, no qual existe uma janela óptica que permite a entrada de luz (figura 3.1). A esse recipiente denomina-se célula fotoacústica. Um feixe de luz modulada atravessa a janela, atinge o material a ser estudado e por ele é absorvido. A radiação absorvida é então transformada em energia térmica por um processo de desexcitação não radiativo e,

assim, a cada pulso de luz surge um pequeno aquecimento. Uma pequena camada de gás nas imediações do material responde termicamente às variações periódicas de temperatura na superfície da amostra. A consequente expansão/contração do gás gera ondas sonoras na célula fotoacústica que podem ser captadas mediante o uso de um microfone de alta sensibilidade.

Dessa forma, a variação de temperatura do material é proporcional à variação de pressão na célula. Isto implica em dizer que a intensidade do sinal acústico captado pelo microfone é consequência dessa alteração de pressão e está diretamente relacionada com a quantidade de radiação absorvida pela amostra e seu subsequente aquecimento. Por outro lado, na técnica magnetoacústica, como o próprio nome já sugere, a fonte de excitação não é mais uma radiação modulada, mas sim campo magnético modulado. Assim, em analogia a fotoacústica, pode-se descrever a técnica da seguinte forma.

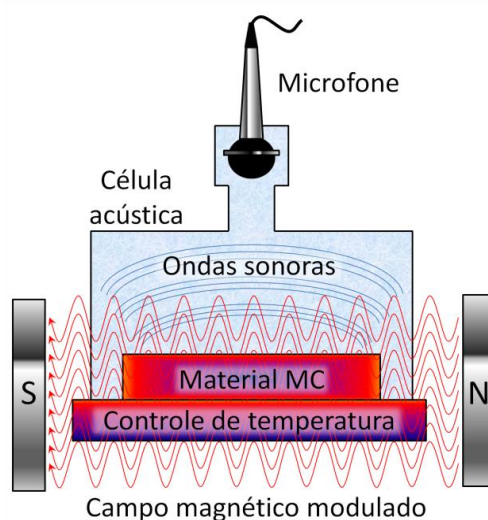


Figura 3.2. Esquema ilustrativo da magnetoacústica.

O sinal magnetoacústico é obtido em uma célula, que também é constituída por um pequeno recipiente fechado preenchido por um gás, em geral o ar. Mas, as paredes dessa câmara acústica devem ser constituídas de um material com permeabilidade relativa aproximadamente unitária, além de permitir o controle de temperatura no porta amostra (figura 3.2). Um campo magnético modulado homogêneo permeia todo o espaço interno da célula onde está alocado o material magnetocalórico (MC) a ser estudado. Por meio do EMC a amostra responde as variações de campo magnético com uma subsequente variação de temperatura que pode ser positiva (EMC convencional) ou negativa (EMC inverso). Assim, a cada pulso de campo magnético surge um pequeno aquecimento ou resfriamento. Uma pequena camada de gás nas imediações do material responde termicamente às variações periódicas de temperatura na superfície da amostra, resultando em uma onda térmica que decai

exponencialmente no gás circundante. A consequente expansão/contração do gás gera ondas sonoras na célula magnetoacústicas que podem ser captadas mediante o uso de um microfone de alta sensibilidade. Porém, neste caso, o microfone deve se localizar em uma região onde não sofra influência dos campos magnéticos empregados, bem como da variação de temperatura do porta amostra.

Logo, a variação de temperatura do material é proporcional à variação de pressão na célula. Isto implica em dizer que a intensidade do sinal acústico captado pelo microfone é consequência dessa alteração de pressão, e está diretamente relacionada com o EMC do material induzido pelo campo magnético modulado.

Se juntamente com o campo magnético modulado (ac) for superposto um campo estático (dc) na mesma direção, então o campo total pode ser escrito como:

$$H_{total} = H + H'e^{j\omega t}, \quad 3.1$$

em que  $H$  é a intensidade do campo magnético dc e  $H'$  é a amplitude da variação harmônica do campo magnético ac, de forma que a variação total será  $\delta H = 2H'$ .

Quando a amostra é colocada de forma que o contato térmico com as paredes do porta amostra seja muito fraco, então a troca de calor ocorre principalmente com o gás (ar) que preenche a célula. Nessa condição a perda de calor da amostra para o gás é muito pequena no intervalo de tempo de um período da variação de campo, assim, é plausível assumir uma condição aproximadamente adiabática. Portanto, por meio da termodinâmica do EMC, pode-se escrever a expressão matemática que relaciona a variação de temperatura ao campo ac como

$$\delta T = -\frac{T}{C_{P,H}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} \delta H, \quad 3.2$$

sendo que para a validade dessa equação  $\delta H$  deve ser muito menor que  $H$ .

Para uma compreensão cabal de como a técnica magnetoacústica atua, considere o diagrama de entropia pela temperatura ( $S \times T$ ) representando o comportamento típico de um material ferromagnético ordinário nas imediações de sua temperatura de Curie (figura 3.3). De modo geral, a entropia do sistema aumenta quando a temperatura do material aumenta e diminui quando a intensidade do campo magnético aumenta. A uma determinada temperatura e sob a influência de um campo magnético externo da forma dada pela equação 3.1, a entropia do sólido oscila entre as curvas  $S(H - H')$  e  $S(H + H')$ . Se essa oscilação ocorrer de forma adiabática, então ocorrerá uma variação “infinitesimal” de temperatura oscilante com intensidade  $\delta T$ , representada pelas setas horizontais vermelhas.

Ao realizar uma varredura na temperatura e colecionando os pares coordenados  $(T_i, \delta T_i)$ , constrói-se a curva isocampo ( $H$ ) do EMC modulado do sólido, representado pelas setas verticais no gráfico abaixo do diagrama  $SxT$  (figura 3.3). Adicionalmente, variando o campo magnético dc é possível obter um mapa completo  $(\delta T(T, H))$  do EMC modulado do material, sendo que os dados podem ser colecionados a isocampo (campo dc fixo e temperatura variando), como descrito aqui, ou de forma isotérmica (temperatura fixa e campo dc variando).

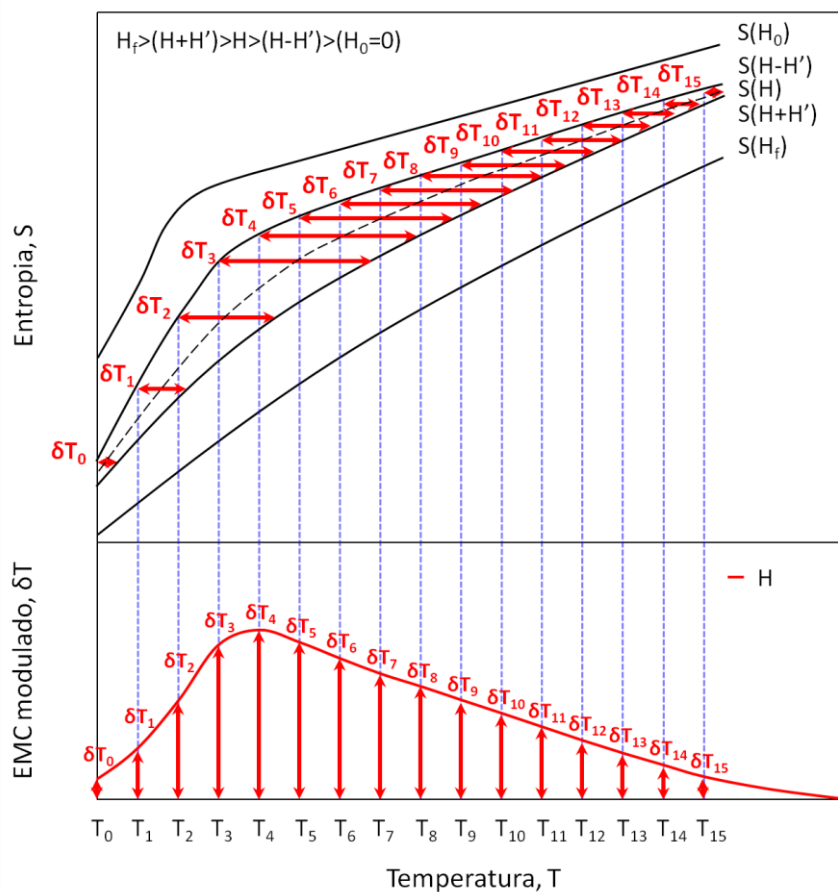


Figura 3.3. Diagrama entropia versus temperatura ( $SxT$ ) juntamente com a variação de temperatura detectada pela magnetoacústica ( $\delta T x T$ ).

Assim, após um procedimento de calibração adequado que relaciona a amplitude do sinal acústico captado pelo microfone (dado em  $V$ ) com  $\delta T$  (dado em  $K$ ) a técnica magnetoacústica proverá a caracterização do EMC da amostra. Agora, o que se segue é um histórico que sumariza os principais avanços desta técnica, suas aplicações, as características experimentais e os resultados obtidos por cada trabalho já publicado.

### 3.2. Nova técnica para a investigação da equação de estado magnética

Em 1993, um grupo belga propôs pela primeira vez esse método inovador de detecção acústica do EMC (OTOWSKI et al., 1993). Os autores passam a explicar:

*“Técnicas de medida padrão para o efeito magnetocalórico usam um largo passo, isto é, uma grande variação de campo magnético, ou campos pulsados e a detecção da temperatura é realizada com um sensor (um termopar ou um termistor) em contato com a amostra. Na nova técnica de detecção semelhante à fotoacústica que desenvolvemos, não precisamos de um sensor em contato direto com a amostra. Nosso método permite uma rápida detecção de pequenas variações periódicas de temperatura induzidas por uma pequena variação periódica de campo magnético. O uso de uma excitação periódica oferece a vantagem de se poder empregar um amplificador síncrono lock-in na detecção, resultando em um substancial aumento na razão sinal-ruído. Também é possível medir o efeito em função do campo magnético por sobrepor um campo externo estático. Além disso, nosso método pode ser usado para obter informações a respeito da equação de estado magnética.”*

A configuração experimental utilizada está representada na figura 3.4, onde temos uma representação esquemática da célula acústica (a) e um diagrama de bloco do arranjo experimental completo (b). O campo magnético empregado tinha a forma descrita pela equação 3.1, sendo que a componente ac, paralela a  $H$ , foi obtida com uma corrente alternada fluindo em uma bobina (não mostrada na figuras 3.4). A frequência exata empregada não foi especificada pelos autores, mas os mesmos relatam “da ordem de dezenas de Hertz”. A amplitude da variação harmônica de campo empregado foi de  $H' = 11 Oe$ , valor este aproximadamente sete vezes mais baixo do que o menor valor dc ( $H_{\min} = 80 Oe$ ). Essas intensidades foram medidas por uma ponteira Hall não mostrada na figura 3.4.

O controle de temperatura do sistema foi realizado por meio de um fluxo de água, com temperatura controlada, através de uma cavidade helicoidal na parede externa do porta amostra. A temperatura constante do sistema foi medida por um sensor de temperatura (termistor) em contato com a parede interna da célula. O sinal provindo do microfone é amplificado sincronamente por um lock-in conectado a um computador, o qual se encarrega de arquivar os resultados e controlar a temperatura do sistema.

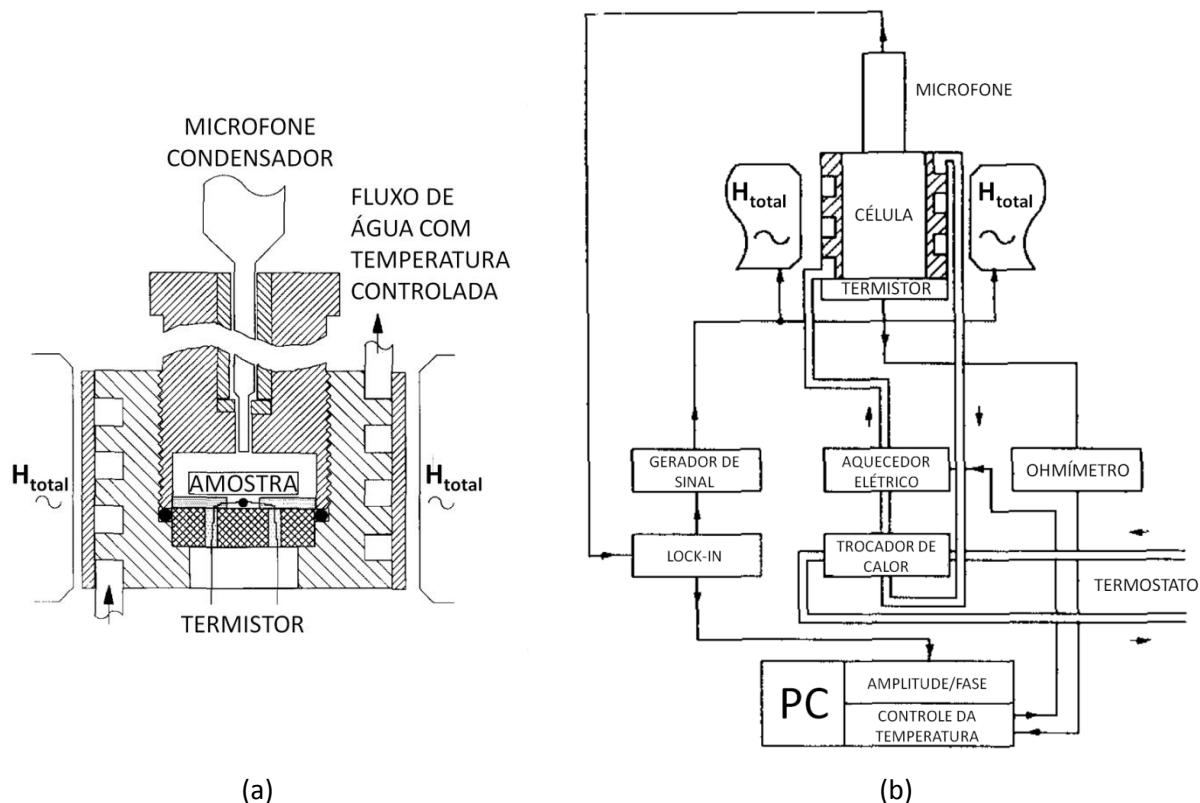


Figura 3.4. (a) Visão esquemática do porta amostra e (b) diagrama de bloco do arranjo experimental completo empregado por Otowski et al. (adaptado de OTOWSKI et al., 1993)

Para equacionar uma expressão do sinal acústico gerado por um campo magnético da forma dada pela equação 3.1, os autores consideraram inicialmente o trabalho magnético  $dW = M(H) dH_{total}$ , e com ela calcularam a potência como segue

$$P(t) = \frac{dW}{dt} = M(H) \frac{dH_{total}}{dt} = j\omega H' M(H) e^{j\omega t} = P' e^{j\omega t} \quad 3.3$$

Usando a teoria de Rosencwaig – Gersho da fotoacústica (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976) para um aquecimento homogêneo, a amplitude da variação de temperatura na superfície da amostra pode ser escrita como

$$\delta T = \frac{P'}{j\omega \rho c_H} = \frac{H' M(H)}{\rho c_H}, \quad 3.4$$

em que  $\rho$  é a densidade e  $c_H$  o calor específico a campo constante.

Por outro lado, a amplitude do sinal acústico detectado pelo microfone ( $S_{ac}$ ) é proporcional a  $\delta T$  e é dado por:

$$S_{ac} = \frac{\gamma \mu_g p_0 \delta T}{\sqrt{2} l_g T_0} f_{cm} = f_{sist} \delta T \quad 3.5$$

em que  $p_0$  e  $T_0$  são respectivamente a pressão de equilíbrio e a temperatura do gás da célula,  $\gamma = C_p/C_v$  é a razão entre a capacidade térmica a pressão e volume constantes do gás,  $\mu_g$  é o comprimento de difusão térmica no gás,  $l_g$  a distância da superfície da amostra até a parede do porta amostra e  $f_{cm}$  carrega as características do microfone, da eletrônica embarcada e da célula, que por sua vez depende de  $\omega$  e  $T$ . Em princípio é possível calcular o fator de proporcionalidade  $f_{sist}$ , mas na prática é muito mais conveniente obtê-lo por meio de um procedimento de calibração.

De fato, Otowski et al. realizaram um procedimento de calibração através de um sinal resistivo. Desde que a amostra seja um condutor, a potência de aquecimento resistivo pode ser obtida através da aplicação de uma corrente alternada na amostra. Para isto, quatro finos fios de cobre foram conectados nas bordas da amostra. Medindo a corrente e a voltagem na amostra juntamente com a correspondente amplitude do  $S_{ac}$  os autores determinaram o fator  $f_{sist}$ .

Uma série de medidas foi realizada em uma amostra de gadolínio próximo a seu ponto de Curie (neste caso,  $T_C \approx 294 K$ ). A amostra tinha dimensões de  $0,25 \times 5 \times 9 mm$  e um grau de pureza acima de 99,9 %. Dados da amplitude do sinal  $S_{ac}$  em função da temperatura foram obtidos para uma série de valores do campo magnético estático  $H$ . Em seguida foram realizadas as conversões de Volts para Kelvin por meio do fator de calibração  $f_{sist}$ .

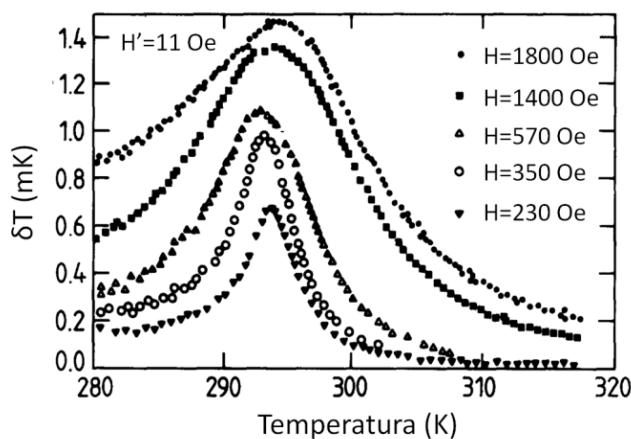


Figura 3.5. EMC modulado ( $\delta T$ ) em função da temperatura para uma amostra de  $Gd$  próximo a sua temperatura de Curie ( $T_C \approx 294 K$ ). (adaptado de OTOWSKI et al., 1993)

Os valores de  $\delta T$  em função da temperatura para vários campos dc são mostrados na figura 3.5. Conforme observado no gráfico, a técnica permitiu a detecção de baixíssimas variações de temperatura.



A configuração apresentada pelos autores atingiu uma resolução de temperatura da ordem de  $5 \mu K$ , compatível com o valor usualmente detectado pela fotoacústica ( $\delta T \sim 10^{-6} K$ ).

As curvas isotermas de  $\delta T$  em função do campo magnético dc são apresentadas na figura 3.6, tanto acima (a) como abaixo (b) de  $T_C$ . Para uma dada escolha de  $H' (\ll H)$  segue-se da equação 3.4 que  $\delta T$  é proporcional à magnetização  $M$  (induzida pelo campo dc), e inversamente proporcional ao produto do calor específico  $c_H$  e da densidade  $\rho$ . A densidade pode ser assumida como independente do campo e da temperatura para pequenas variações. No entanto, a magnetização e o calor específico são ambos funções de  $T$  e  $H$ . Otowski et al. concluem que os dados tanto acima como abaixo de  $T_C$  estão qualitativamente de acordo com a equação 3.4, no sentido que as isotermas  $\delta T(H)$  também começam de zero e não de um valor correspondente com a magnetização espontânea. Os autores acreditaram que isto é consequência da natureza policristalina da amostra utilizada, resultando numa magnetização espontânea média nula.

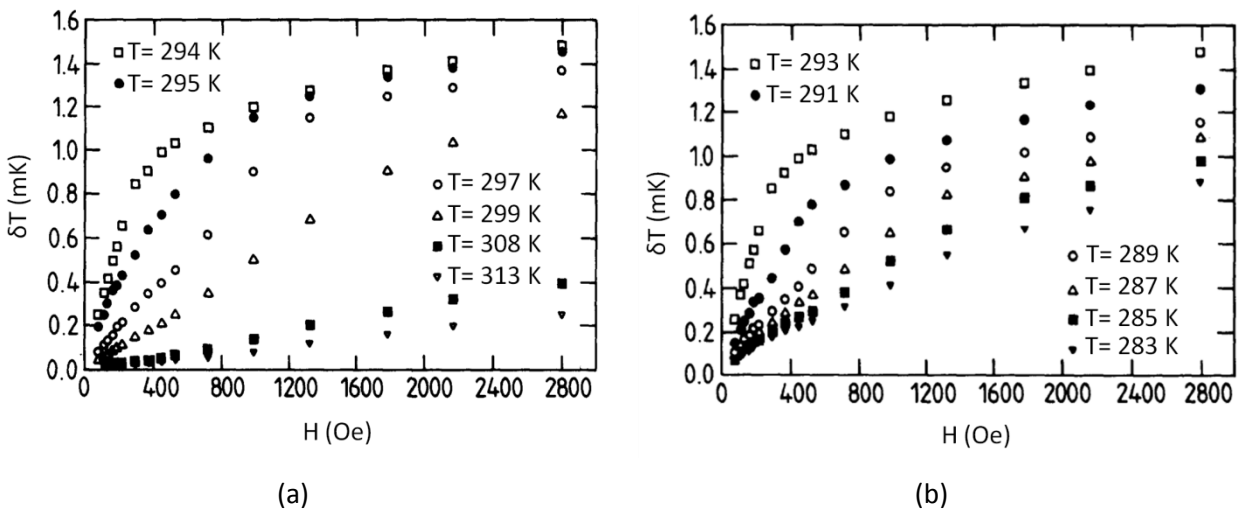


Figura 3.6. Gráfico da variação de temperatura  $\delta T$  em função do campo magnético dc do  $Gd$  para várias isotermas acima (a) e abaixo (b) de  $T_C$ . (adaptado de OTOWSKI et al., 1993)

As dependências de  $M$  e  $c_H$  em termos da temperatura e do campo magnético podem ser expressas em termos de leis de potências relacionadas com determinados expoentes críticos. Para a dependência com campo magnético ao longo de uma isoterma crítica, vem:

$$\begin{cases} M(T_c, H) = mH^{1/\delta}; \\ c_H(T_c, H) = aH^{-\alpha/\beta\delta} + c_0, \end{cases} \quad 3.6$$

em que  $c_0$  é o calor específico não magnético de fundo,  $a$  e  $m$  são amplitudes críticas,  $\delta$  é o expoente crítico descrevendo a forma da isoterma crítica de  $M(H)$ ,  $\beta$  é o expoente crítico que descreve a forma

da curva de magnetização espontânea ( $H = 0$ ) abaixo do ponto de Curie e  $\alpha$  é o expoente característico para o calor específico anômalo. A dependência com a temperatura do calor específico a campo zero e da susceptibilidade isotérmica a campo zero é dada por:

$$\begin{cases} c_H(T) = A_{\pm} \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\alpha} + c_0 \\ \chi_T = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \Gamma_{\pm} \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\gamma} \end{cases} \quad 3.7$$

em que os sinais + e - indicam respectivamente acima e abaixo da temperatura crítica.

Valores exatos de diferentes expoentes críticos dependem das classes universais do ponto crítico investigado. Otowski et al. realizaram uma revisão dos valores experimentais já publicados para o gadolínio e notaram que alguns expoentes críticos concordavam com resultados teóricos da classe universal de Ising, enquanto outros valores concordavam com os resultados teóricos da classe universal de Heisenberg.

Trabalhando com as equações 3.4 e 3.6 e 3.7 os autores tentaram, através de uma série de aproximações, obter os expoentes críticos  $Gd$  com base nas isothermas  $\delta T(H)$  obtidas pela nova técnica. Porém, devido às sucessivas aproximações realizadas os valores dos expoentes críticos encontrados não foram conclusivos com respeito à classe universal (Ising ou Heisenberg) a qual pertence os respectivos expoentes do  $Gd$ . Ainda mais, em alguns casos os expoentes críticos obtidos não concordavam com a literatura existente, na qual o  $Gd$  já foi exaustivamente estudado. Portanto, os autores não souberam direcionar e interpretar corretamente os dados obtidos para a obtenção do EMC, tendo por mérito apenas a proposta da nova técnica de detecção acústica, deixando a correta interpretação para trabalhos posteriores.

Três anos mais tarde o mesmo grupo belga publicou outro trabalho com o intuito de investigar com maior precisão a transição de fase ferro-paramagnética do  $Gd$  por meio da magnetoacústica (GLORIEUX et al., 1996). Os autores explicam o objetivo do estudo:

*“O comportamento termodinâmico de um sólido magnético pode ser completamente descrito por uma equação de estado magnética, a qual expressa a energia livre  $F$  em função da temperatura  $T$  e do campo magnético  $H$ . A capacidade térmica  $C$ , a magnetização  $M$ , a entropia  $S$ , e a susceptibilidade  $\chi$  podem ser obtidas através de derivadas de  $F$  com respeito a apropriados parâmetros. Inversamente, o estudo destas quantidades pode levar a uma caracterização da equação de estado magnética. Isto é especialmente interessante na vizinhança do ponto crítico, onde o*

*comportamento das propriedades termodinâmicas pode ser descrito por leis de potência caracterizadas por expoentes críticos... Assim, a transição de fase pode ser classificada em sua classe de universalidade (Heisenberg, Ising, XY, etc.) que é determinada por um conjunto limitado de parâmetros: a dimensionalidade do sistema, a dimensionalidade da interação, e o range de interação... O objetivo deste estudo é obter informações da equação de estado magnética via medidas de propriedades, especialmente por meio do novo método de detecção acústica do EMC.”*

Uma vez que parte da energia magnética do sistema é convertida em uma onda acústica (resultado do fluxo de calor da amostra para o gás) o processo não pode ser 100 % adiabático. Logo, primeiramente Glorieux et al. estimaram que esta perda para o  $Gd$  não excede 0,3 %, o que corresponde a uma condição quase adiabática.

Os autores consideraram um campo magnético como o da equação 3.1, com  $H \gg H'$ , e descreveram o comportamento temporal da temperatura da amostra através da expansão:

$$T(t) = T_H + \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S H' e^{j\omega t} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial H^2}\right)_S H'^2 e^{j2\omega t} + O\left[(H' e^{j\omega t})^3\right] \quad 3.8$$

Desconsiderado os termos de ordem superior a dois e usando a definição de capacidade térmica a campo magnético constante  $C_H = T(\partial S/\partial T)_H$ , juntamente com a relação de Maxwell  $(\partial T/\partial H)_S = -(\partial M/\partial S)_H$ , pode-se expressar a equação 3.8 como

$$\left\{ \begin{array}{l} T(t) \cong T_H + \frac{\delta T_\omega}{2} e^{j\omega t} + \frac{\delta T_{2\omega}}{4} e^{j2\omega t} \\ \delta T_\omega = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \delta H \\ \delta T_{2\omega} = -\frac{T}{2C_H} \left\{ \frac{1}{C_H} \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H\right]^2 - \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_H \right\} (\delta H)^2 \end{array} \right. \quad 3.9$$

em que  $\chi$  é a susceptibilidade dada por  $\chi = (\partial M/\partial H)_T$ . No termo do segundo harmônico foi desprezada a variação da capacidade térmica com o campo magnético e a temperatura. Essa aproximação é válida desde que a dependência da capacidade térmica com  $T$  e  $H$  seja tipicamente muito menor do que a correspondente dependência da magnetização.

Na fase paramagnética a magnetização espontânea é zero e, sendo assim, a magnetização pode ser aproximada por  $M(H) \cong \chi(H)H$ , para pequenos  $H$ . Deste modo, o primeiro harmônico é proporcional a  $H$  e a derivada da susceptibilidade em função da temperatura. De acordo com esse raciocínio, para um campo magnético nulo, o sinal do primeiro harmônico é zero e o primeiro termo do

segundo harmônico também é zero. Logo, a campo magnético dc nulo somente teremos uma dependência do segundo harmônico proporcional à derivada da susceptibilidade em função da temperatura.

Glorieux et al. estudaram três amostras de *Gd* com qualidades diferentes, a saber, uma policristalina de pureza comercial (amostra 1, de 0,25x5x9 mm), uma monocristalina de pureza 99,99 %p em forma de disco (amostra 2, de 8 mm de diâmetro e 365 μm de espessura), e uma monocristalina de altíssima pureza (amostra 3, de 0,22x4,2x7,4 mm). Para ambas as amostras monocristalinas o eixo hexagonal *c* estava perpendicular a maior superfície e, assim, perpendicular à direção dos campos magnéticos durante as medidas.

O arranjo experimental pode ser visto na figura 3.7a, no qual foi utilizado uma sonda da Brüel & Kjaer, modelo “probe microphone type 4170”, mantendo o microfone a 15 cm de distância da região dos campos magnéticos. O campo magnético ac de 10 Hz foi gerado por uma corrente ac atuando em duas bobinas ligadas em série. Valores diferentes de campos magnéticos dc foram obtidos por combinações de ímãs permanentes no circuito magnético ou pela variação do comprimento do entreferro. Uma ponteira Hall posicionada na célula (não mostrada na figura 3.7a) realizou a medida das intensidades de campo. A dependência do sistema magnetoacústico com a temperatura e a frequência foi analisada mediante um sinal fotoacústico produzido por uma iluminação periódica que adentra a célula por uma janela óptica. Usando dados experimentais de propriedades térmicas previamente obtidas para a amostra 3, a calibração do sistema (Volts para Kelvin) foi levada a cabo mediante comparação do sinal fotoacústico teórico com o experimental.

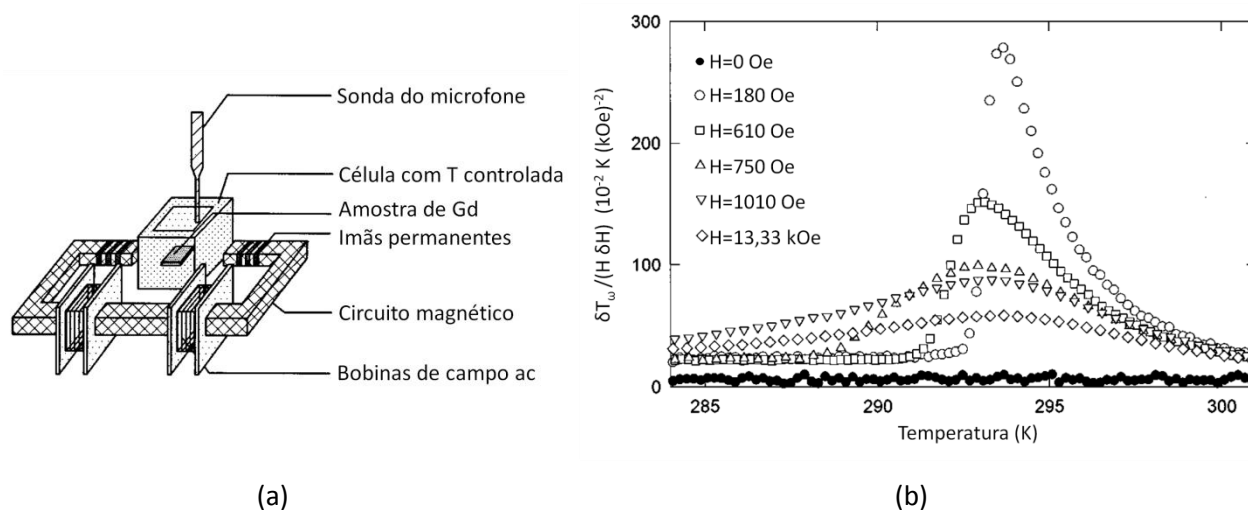


Figura 3.7. (a) Representação esquemática do arranjo experimental de detecção acústica do EMC e (b) resultado experimental para o primeiro harmônico da amostra 3. (adaptado de GLORIEUX et al., 1996)

O resultado experimental para o primeiro harmônico da amostra 3 pode ser apreciado na figura 3.7b e, de fato, o sinal magnetoacústico  $\omega$  a campo nulo é zero, conforme discutido em base da equação 3.9. Por outro lado, o sinal magnetoacústico  $2\omega$  a campo nulo não é zero, conforme pode ser visto na figura 3.8. Manipulando a expressão do segundo harmônico a campo nulo, Glorieux et al. incorporaram o fator de desmagnetização ( $H_{int} = H - \mu_0 DM$ ) e a susceptibilidade em sua forma de lei de potência (equação 3.7). Após um procedimento de ajuste dos resultados da amostra 3, os autores ajustaram o valor do fator de desmagnetização ( $D = 0,016$ ), da temperatura crítica ( $T_C = 292,25 K$ ), e do expoente crítico da susceptibilidade ( $\gamma = 1,24$ , classe universal de Ising). Portanto, os autores concluíram que a detecção acústica do EMC é uma técnica simples e de alta precisão no tocante a investigação da equação de estado magnético da amostra.

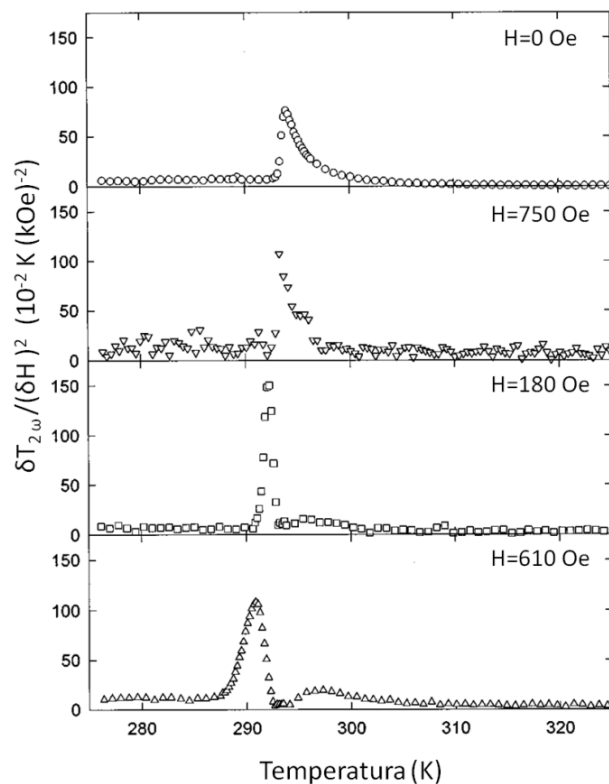


Figura 3.8. Resultado experimental para o segundo harmônico da amostra 3. (adaptado de GLORIEUX et al., 1996)

### 3.3. Medida INDIRETA da variação de temperatura total

Dois anos após a proposta inovadora de Otowski et al., um grupo canadense publicou um trabalho no qual desenvolveram um método indireto de se medir o EMC abalizado nesta nova técnica acústica

(GOPAL et al., 1995). O método proposto tinha como principal vantagem a natureza de medida, isto é, a ausência de sensores em contato com a amostra. Os autores comentaram:

*“Os métodos convencionais de medida direta da variação de temperatura adiabática usam intensos campos pulsados ou uma rampa de campo (com uma típica taxa de aumento de 10 kOe/s), enquanto a variação de temperatura da amostra é aferida mediante o uso de um sensor em contato com a amostra. Outros métodos amiúde empregados evitam o problema da grande indutância associada com altos campos magnéticos (a qual impede um rápido aumento da intensidade do campo) e passam a transladar a amostra ao longo de um imã supercondutor que provê os altos campos magnéticos necessários. Nesse caso, para prover um aumento de campo aproximadamente adiabático, o mecanismo de transporte da amostra tem de ser extremamente rápido, bem como complexo. Mesmo assim, a variação de temperatura ainda é detectada por um sensor em contato com a amostra, acarretando em perdas de calor. Portanto, a dificuldade reside em manter uma condição aproximadamente adiabática. O método de detecção termoacústico, primeiramente proposto por Otowski et al., evita grande parte destes problemas em virtude de sua natureza de detecção de variações de temperatura sem contato.”*

Como o trabalho de Otowski et al. não foi orientado para o cálculo do EMC total ( $\Delta T$ ) a partir da variação periódica de temperatura ( $\delta T$ ), então Gopal et al. desenvolveram uma forma de calcular  $\Delta T$  total, devido à variação de campo dc desde zero. O método é indireto porque necessita não só do sinal acústico medido e do fator de calibração, mas também de dados de magnetização da amostra.

No intuito de determinar uma rota simples para o cálculo de  $\Delta T$ , os autores utilizaram a teoria de campo molecular aplicada a um material ferromagnético simples. Para tanto foi preciso escrever as equações em função da magnetização e não do campo magnético. Assim, da expressão geral da energia tem-se,

$$dQ = dU - dW = (C_M dT - H_1 dM_{H,T}) - HdM_{H,T}. \quad 3.10$$

em que  $C_M$  é a capacidade térmica quando a magnetização é constante,  $H$  é o campo externo aplicado e  $H_1$  o campo interno, ou campo molecular. Se a teoria de Weiss for aplicada, o campo molecular terá a forma  $H_1 = \lambda M$ , sendo  $\lambda$  o campo molecular constante e  $M$  a magnetização, então a expressão da energia será  $dQ = C_M dT - (H + \lambda M_{H,T}) dM_{H,T}$ . Sob condição adiabática,  $dQ = 0$ , vem

$$dT = \frac{(H + \lambda M_{H,T})}{C_M} dM_{H,T} \quad 3.11$$

Abaixo da temperatura de transição, na região ferromagnética,  $H \ll \lambda M$  e, conseqüentemente,  $H$  pode ser desprezado. Assumindo que  $\lambda$  não depende do campo externo e que sua dependência com a temperatura é desprezível, a equação 3.11 pode ser integrada, dando

$$\Delta T = \frac{\lambda}{2C_M} (M_{H,T}^2 - M_{0,T}^2) \quad 3.12$$

em que  $M_{H,T}$  é a magnetização medida a um campo  $H$  e  $M_{0,T}$  é a magnetização espontânea na temperatura  $T$ . Como  $C_M$  depende somente de  $T$  e não de  $M$ , a integração fica justificada. Vale ressaltar que a equação 3.12 é válida em temperaturas abaixo de  $T_C$  ou ligeiramente acima.

Por outro lado, na região paramagnética a magnetização pode ser escrita como  $M_{H,T} = \chi H$ , onde  $\chi$  é a susceptibilidade paramagnética independente do campo externo aplicado  $H$ . Neste caso, como não existe magnetização espontânea,

$$\Delta T = \left( \lambda + \frac{1}{\chi} \right) \frac{M_{H,T}^2}{2C_M} \quad 3.13$$

As equações 3.12 e 3.13 mostram que, tanto na região ferromagnética quanto na paramagnética, o EMC total é uma função linear do quadrado da magnetização em uma dada temperatura e campo magnético. Assim, os autores concluem:

*“Conseqüentemente,  $\delta T / \delta M^2$  não dependeria do valor da magnetização, contanto que o modelo de Weiss seja válido ou uma aproximação suficientemente boa. Se convertermos a medida de  $\delta T / \delta H$  em  $\delta T / \delta M^2$  para  $M \geq M_S$ , um valor constante seria obtido. Com base em medidas magnéticas independentes, e conhecendo o valor de  $M_S$ , esta transformação é de fácil execução. A constante obtida é a inclinação da reta  $\Delta T$  versus  $M^2$ . Agora, desenhando uma reta a partir do ponto  $\Delta T(M_S^2) = 0$  e com a inclinação calculada obtemos o valor de  $\Delta T$  para qualquer valor de  $M^2$  desejado. O valor obtido  $\Delta T(M^2)$  pode então ser transformado em  $\Delta T(H)$  usando a curva de magnetização.”*

A figura 3.9 representa de forma esquemática o procedimento de obtenção do EMC total mediante a curva do EMC modulado, proveniente da magnetoacústica, juntamente com curvas isotérmicas de magnetização em função do campo magnético.

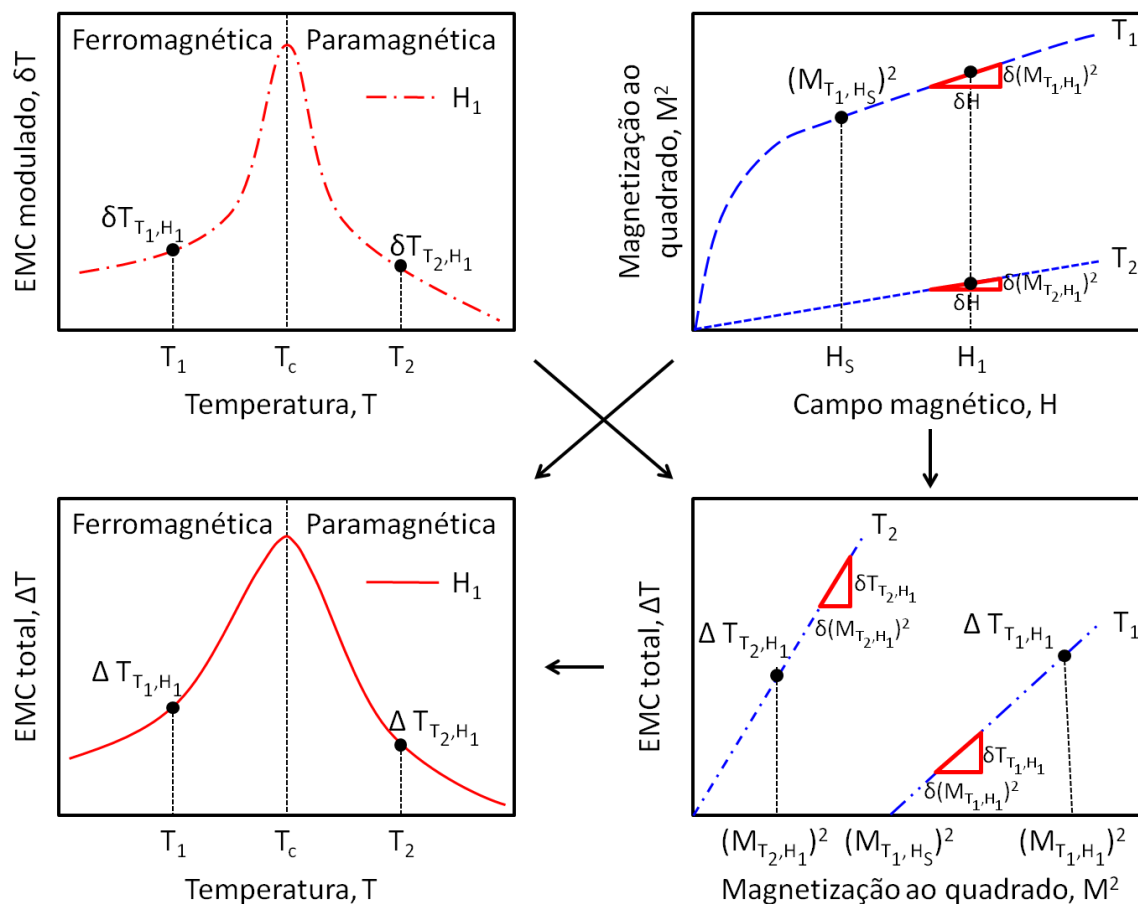


Figura 3.9. Representação esquemática da rotina proposta por Gopal et al. para o cálculo indireto do EMC total ( $\Delta T$ ) em função da temperatura a partir de  $\delta T(T, H)$  e  $M^2(T, H)$ .

A figura 3.10 mostra uma ilustração da célula acústica construída (a), bem como um diagrama de bloco do aparato experimental completo (b). A célula foi construída com uma tubulação fina de latão tendo 9 mm de diâmetro e 40 mm de comprimento total (figura 3.10a). O porta amostra, usado em Teflon®, contém um o’ring em uma de suas extremidades sendo encaixado na célula. Um orifício de 1,5 mm de diâmetro conecta a célula com a sonda do microfone. A sonda consiste em um ducto que mantém o microfone fora da influência dos pólos do eletroímã. O ducto da sonda é conectado ao microfone através de uma câmara de formato cônico localizada imediatamente a frente do diafragma. Por fim, um microfone capacitivo Hewlett-Packard (HP35222A) foi montado juntamente com um pré-amplificador em um invólucro metálico na outra extremidade da célula.



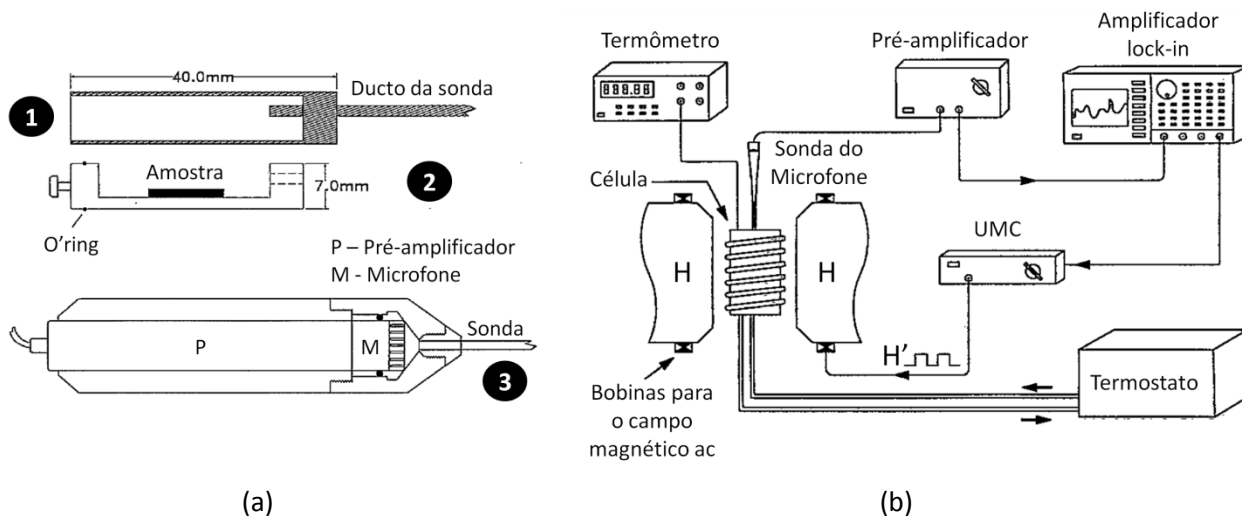


Figura 3.10. (a) Representação da célula acústica, em que (1) é a célula, (2) é o porta amostra e (3) é a sonda do microfone. (b) Diagrama de bloco da configuração experimental. (adaptado de GOPAL et al., 1995)

A célula foi envolvida por uma capa com temperatura controlada por um fluido provendo uma estabilidade de  $\pm 0,1 K$  (figura 3.10b). A temperatura da célula foi medida por um termistor localizado em sua parede. Este conjunto foi posicionado entre os pólos de um eletroímã capaz de produzir campos magnéticos de até  $4500 Oe$ . Uma bobina, responsável pelo campo magnético modulado de prova, foi inserida sobre os pólos do campo dc, garantindo assim que os campos estivessem em paralelo. As bobinas foram alimentadas por uma corrente modulada em forma de onda quadrada. A amplitude do campo magnético ac empregado foi de  $200 Oe$  a  $4 Hz$  enquanto o campo dc variou de  $2500$  a  $4500 Oe$  com passos de  $500 Oe$ . Gopal et al. comentam que foi preciso cuidado para manter a indutância das bobinas baixa o suficiente para que não houvesse distorção significativa da forma de onda quadrada. Um amplificador lock-in modelo SR850 DSP da Stanford Research System foi usado na detecção do sinal. A unidade de modulação de campo (UMC), concebida pelos autores, teve como sinal de referência a saída TTL do amplificador lock-in.

Para conferir se a resposta da célula e da eletrônica associada é uma função linear do calor gerado, a amostra MC foi substituída por um resistor de  $10 \Omega$ . Foram feitas conexões elétricas pela base de Teflon®. Quando uma corrente ac passa através do resistor o calor dissipado gera ondas térmicas dentro da célula. Se a quantidade de calor for pequena o suficiente, as ondas de pressão podem ser consideradas semelhantes às produzidas pelo EMC. Sob temperatura de  $298 K$  os resultados mostraram que o sistema é capaz de detectar níveis de potência tão baixo quanto  $320 \mu W$  e que a resposta do

sistema é linear até  $130 \text{ mW}$ , valor este superestimado em relação a potência dissipada pela amostra MC. Em seguida, uma amostra de  $Gd$  foi colocada na célula e um campo ac foi aplicado sobre ela. O amplificador lock-in detectou uma voltagem proporcional à variação de campo. Neste momento, Gopal et al. foram cautelosos em afirmar que a resposta era realmente devido ao EMC, pois o aquecimento proveniente de correntes de Foucault, perdas por histerese, ou vibrações magnetostrictivas também podem induzir mudanças de pressão.

Para verificar se o aquecimento devido a correntes de Foucault influenciou o sinal medido, uma amostra de  $Cu$  foi usada em lugar de  $Gd$  sob o mesmo campo modulado de  $200 \text{ Oe}$ , e nenhum sinal foi detectado. O  $Fe$  tem uma grande perda por histerese e não apresenta EMC significativo a temperatura ambiente. Assim, uma amostra de  $Fe$  sujeita as mesmas condições que o  $Gd$  não produziu sinal, o que eliminou a possibilidade de contribuições provenientes de perda por histerese. Por outro lado, a magnetostricção ocorre na mesma direção do campo magnético. Gopal et al. orientaram a amostra de tal sorte que a menor área superficial estivesse na direção do campo, assim a mudança no volume de gás causada por qualquer vibração magnetostrictiva foi considerada desprezível. Além disso, a magnetostricção desaparece no ponto de Curie. O que levou os autores a concluírem que se realmente houvesse contribuições significantes de efeitos magnetostrictivo para o sinal de resposta longe do ponto de Curie, não haveria nenhum pico definido no sinal do  $Gd$ , conforme foi observado. Estes testes confirmaram o fato que a resposta do  $Gd$  realmente é do EMC.

Diferentemente de Otowski et al., a calibração do sistema não foi realizado por um sinal resistivo, mas sim por uma amostra de gadolínio comercial (99,9 %p) com dimensões de  $12 \times 4 \times 0,5 \text{ mm}$ . A resposta de voltagem detectada pelo amplificador lock-in foi correlacionada com a magnitude de  $\delta T$  utilizando as equações 3.2 e 3.5. Gopal et al. mediram a magnetização da amostra em um magnetômetro MPMS<sub>2</sub> SQUID da Quantum design e, juntamente com dados de capacidade térmica a campo zero extraídos da literatura, calcularam o  $\delta T$  esperado do  $Gd$  (equação 3.2). Com este procedimento obtiveram a seguinte expressão de calibração

$$F_{sist} = \frac{1 - 0,0051(T - 273,15)}{5,079} \text{ mV/mK} \quad 3.14$$

Após este procedimento a conversão do sinal medido em variação de temperatura se tornou trivial. Os resultados alcançados para o  $Gd$  são expostos na figura 3.11, onde se pode ver  $\delta T$  e o EMC total calculado juntamente com dados de  $\partial M^2 / \partial H$ . Gopal et al. lamentaram o fato de não poderem comparar seus resultados com outras medidas diretas, pois não havia valores de  $\Delta T$  a baixos campos na

literatura, sendo que o menor campo magnético reportado era de 10 *kOe*. No entanto, os resultados atingidos pelos autores concordaram qualitativamente com estes últimos.

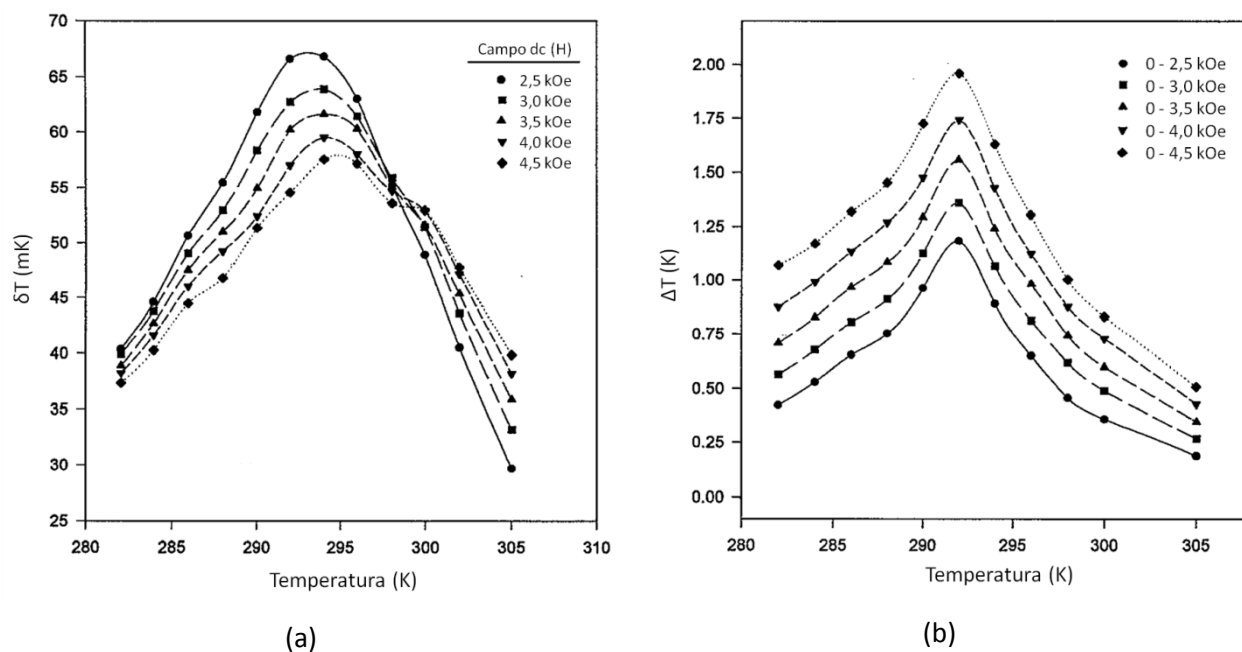


Figura 3.11. (a) Curvas isocampo de  $\delta T$  e (b) o EMC total  $\Delta T$ , calculado juntamente com dados de  $\partial M^2 / \partial H$ , em função da temperatura para o *Gd*. (adaptado de GOPAL et al., 1995)

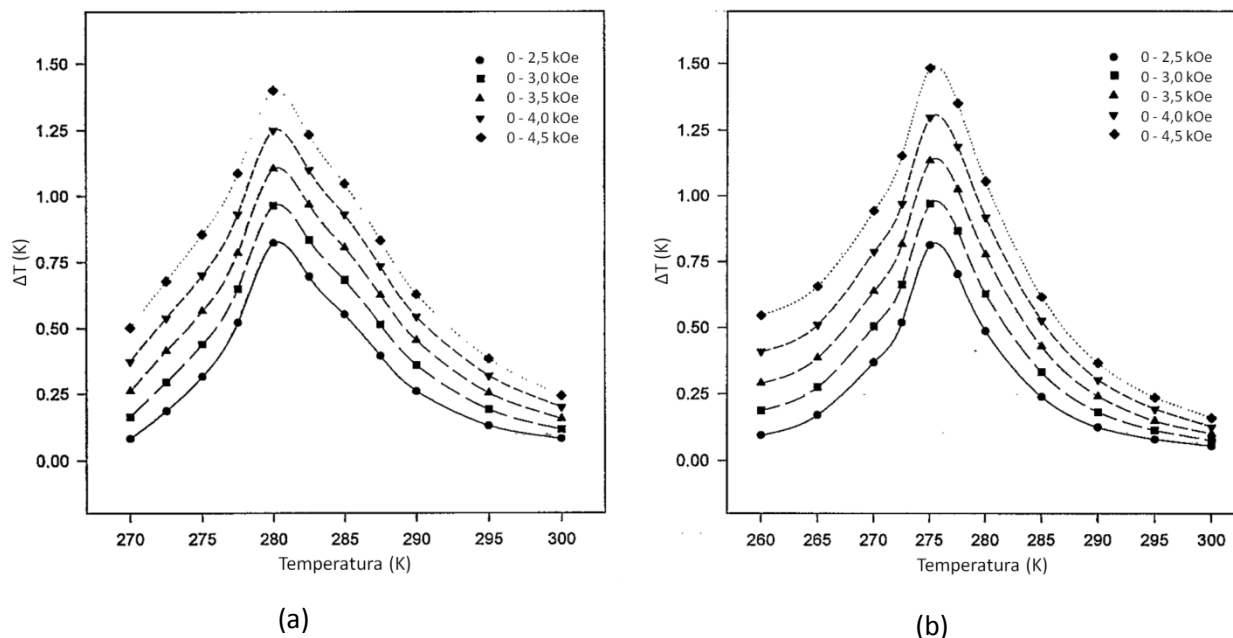


Figura 3.12. EMC total  $\Delta T$ , calculado juntamente com dados de  $\partial M^2 / \partial H$ , em função da temperatura para as ligas (a)  $Gd_{91.8}Dy_{8.2}$  e (b)  $Gd_{89.9}Er_{10.1}$ . (adaptado de GOPAL et al., 1995)

Duas outras amostras foram analisadas por Gopal et al., a saber, as ligas  $Gd_{91,8}Dy_{8,2}$  e  $Gd_{89,9}Er_{10,1}$ . Elas foram fundidas em forno a arco voltaico sendo utilizados precursores com pureza comercial (99,9 %p). Os resultados do EMC total ( $\Delta T$ ) calculados são visualizados na figura 3.12.

Por fim, os autores comentam que a técnica foi testada em regiões limitadas de temperatura (cerca de 260 a 305 K) e campos magnéticos (ditados pela limitação do equipamento usado), existindo uma clara possibilidade de sua adaptação para trabalhar em baixas temperaturas e altos campos magnéticos. Em tal tentativa, ressalta os autores, deve-se considerar que o conjunto célula-sonda teria de ser preenchido com gás hélio, evitando assim, problemas referentes ao resfriamento do sistema. Outro ponto a ser considerado é que o microfone teria de ser colocado em uma temperatura constante independentemente da temperatura da célula. Neste caso, haveria indubitavelmente um grande gradiente de temperatura no gás e, conseqüentemente, um gradiente de densidade entre a célula e o microfone, cuja influência deveria ser mais bem examinada.

Neste ponto, vale ressaltar que, apesar de o EMC modulado ( $\delta T$ ) ser medido diretamente pela detecção acústica, o cálculo proposto pelos autores rebaixou a categoria da técnica magnetoacústica, sendo classificada na literatura como uma medida INDIRETA. Tishin e Spichkin em seu livro “O efeito magnetocalórico e suas aplicações” (em inglês *The magnetocaloric effect and its applications*; TISHIN; SPICHKIN, 2003) comentam que o método termoacústico (aqui chamado de magnetoacústico) é ainda indireto porque o EMC total  $\Delta T$  em um determinado campo magnético  $H$  é calculado com base em valores experimentais medidos. Também é digno de nota que o método de cálculo proposto por Gopal et al. só é aplicável a amostras que razoavelmente obedeçam a teoria de Weiss, além de não levar em conta mudanças no calor específico, o que impede a aplicação deste método em materiais que apresentam transição de fase de primeira ordem. Foram necessários mais 14 anos para que a interpretação adequada dos dados extraídos pela técnica magnetoacústica fossem corretamente direcionados para a obtenção direta do EMC total  $\Delta T$ .

#### **3.4. Medida DIRETA da variação de temperatura total**

Em 2009 Guimarães et al. publicaram um método simples para a determinação direta do EMC total por meio da técnica acústica. Além de propor um método independente de outras medidas, este trabalho é o primeiro a apresentar resultados em uma amostra magnetocalórica com transição de fase de primeira ordem.

O primeiro passo da técnica é a calibração do sistema mediante um material magnetocalórico bem comportado. Neste sentido, o procedimento é equivalente à calibração de um termômetro ou um termopar. Para tanto, faz-se necessário equacionar o sinal captado pelo microfone. Da fotoacústica sabe-se que, para uma frequência de modulação fixa, um sinal acústico ( $S_{ac}$ ) é dado por

$$S_{ac} = G(T)F_{sys}\delta T \quad 3.15$$

em que  $G(T)$  é o fator dependente da temperatura que carrega informação das propriedades do gás,  $F_{sys}$  depende da eletrônica do sistema de detecção e  $\delta T$  é a oscilação de temperatura complexa da superfície da amostra. No caso da fotoacústica, a oscilação de temperatura depende das propriedades ópticas e térmicas da amostra, bem como da intensidade e frequência de modulação da luz incidente. A equação 3.15 ainda é válida para um sinal magnetoacústico e mediante um procedimento de calibração adequado pode-se eliminar o fator  $G(T)F_{sys}$ , permitindo assim a determinação do aumento de temperatura modulado  $\delta T$  induzido pelo campo magnético modulado.

Para este propósito, os autores primeiramente determinaram a influencia da variação de temperatura na célula acústica. O fator  $G(T)$  foi obtido através de uma resistência elétrica alocada no interior da célula gerando um sinal resistivo por efeito Joule. Uma corrente modulada em frequência fixa foi aplicada mantendo a potência elétrica constante durante a varredura de temperatura. O próximo passo foi a determinação do fator  $F_{sys}$  por comparação do sinal medido com valores do EMC modulado ( $\delta T$ ) calculado para uma amostra de referência.

Considerando a temperatura  $T$  como função do campo magnético  $H$  e da entropia  $S$  do sistema, o aumento de temperatura adiabática,  $\delta T_S$ , pode ser expresso em função do campo magnético aplicado a amostra,  $\delta H$ , como

$$\delta T_S = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S \delta H = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H \delta H = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \delta H = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \delta H = \beta \delta H \quad 3.16$$

em que foi usada a definição de capacidade térmica e a relação de Maxwell  $(\partial T/\partial H)_S = -(\partial M/\partial S)_H$ . Na equação 3.16  $M$  é a magnetização total (momento magnético total) e  $C_H$  é a capacidade térmica da amostra sob campo magnético  $H$ . Portanto, a oscilação de temperatura pode ser calculada para uma amostra de referência desde que  $C_H$  e  $M$  sejam conhecidas como função de  $H$  e  $T$ . Comparando as equações acima é possível obter o coeficiente adiabático magnetocalórico, ou seja,  $\beta = -(T/C_H)(\partial M/\partial T)_H$ .

No entanto, o interesse primordial com respeito a materiais magnetocalóricos é a variação de temperatura adiabática  $\Delta T_S$  devido a uma grande variação de campo magnético. Neste quesito,

Guimarães et al. apresentaram uma forma simples de se determinar o EMC total por meio da soma dos vários  $\delta T_S$  detectados acusticamente. Das curvas experimentais de  $\delta T_S$  por  $H$  a variação de temperatura  $\Delta T$  pode ser obtida por

$$\Delta T = \int_0^{H_f} \delta T_S = \int_0^{H_f} \beta dH = \frac{1}{\delta H} \int_0^{H_f} \delta T_S dH. \quad 3.17$$

Segundo os autores a oscilação de temperatura obtida de medidas acústicas é verdadeiramente adiabática uma vez que o período de modulação (da ordem de ms) seja muito menor que a tempo típico de difusão térmica (da ordem de centenas de ms). No entanto, o caminho de integração apresentado na equação 3.17 é efetuado ao longo de uma varredura isotérmica de campo magnético e não adiabática, como deveria ser. Dessa forma, um erro é introduzido e por isso se obtém uma diferença de temperatura  $\Delta T$  diferente de  $\Delta T_S$ .

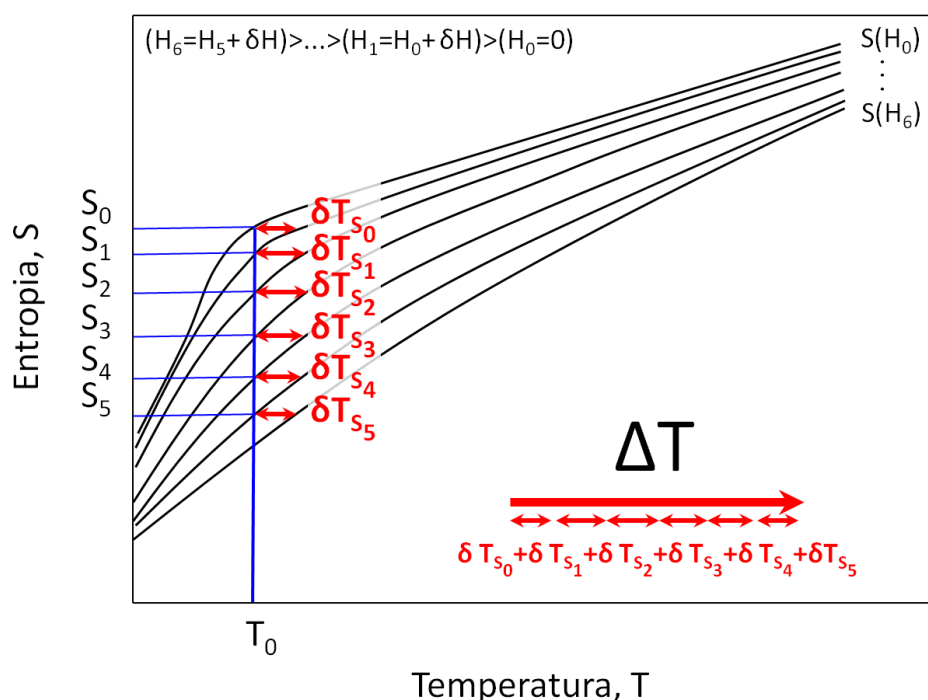


Figura 3.13. Diagrama S-T ilustrando o processo de integração direta proposta por Guimarães et al.

Para ilustrar essa diferença, considere novamente um material ferromagnético próximo a sua temperatura de ordenamento magnético (temperatura de Curie,  $T_C$ ). Sob pressão constante a entropia desse sólido magnético,  $S(T, H)$ , é função da temperatura absoluta ( $T$ ) e da intensidade do campo magnético ( $H$ ). Na figura 3.13 são mostradas curvas de entropia total em função da temperatura para seis campos magnéticos diferentes espaçados entre si por  $\delta H$ . Se o material ferromagnético encontra-se inicialmente a uma temperatura  $T_0$  e a campo magnético nulo  $H_0$ , então o método magnetoacústico

fornece a variação de temperatura adiabática  $\delta T_{S_0}$  correspondente ao campo magnético dado pela equação 3.1 com  $H = H'$ . Uma vez que o campo magnético dc é aumentado  $\delta H$  ( $H_1$ ) isotermicamente ( $T_0$ ), obtém-se a variação de temperatura adiabática  $\delta T_{S_1}$ , e assim sucessivamente. Colecionando esses valores de  $\delta T_{S_i}$  isotermicamente ( $T_0$ ) até o valor de campo magnético dc almejado ( $H_{i+1}$ ) é possível realizar a soma e obter  $\Delta T(T_0, \Delta H)$ .

Dessa forma, a integração direta da equação 3.17 fornece um valor de temperatura total diferente da tão desejada variação de temperatura adiabática, conforme ilustrada na figura 3.14. Guimarães et al. estimaram o erro cometido por este procedimento para dados magnetoacústicos em várias temperaturas e campos magnéticos, chegando a uma pequena percentagem de diferença, com valor máximo estimado de 8 % para o  $Gd$ .

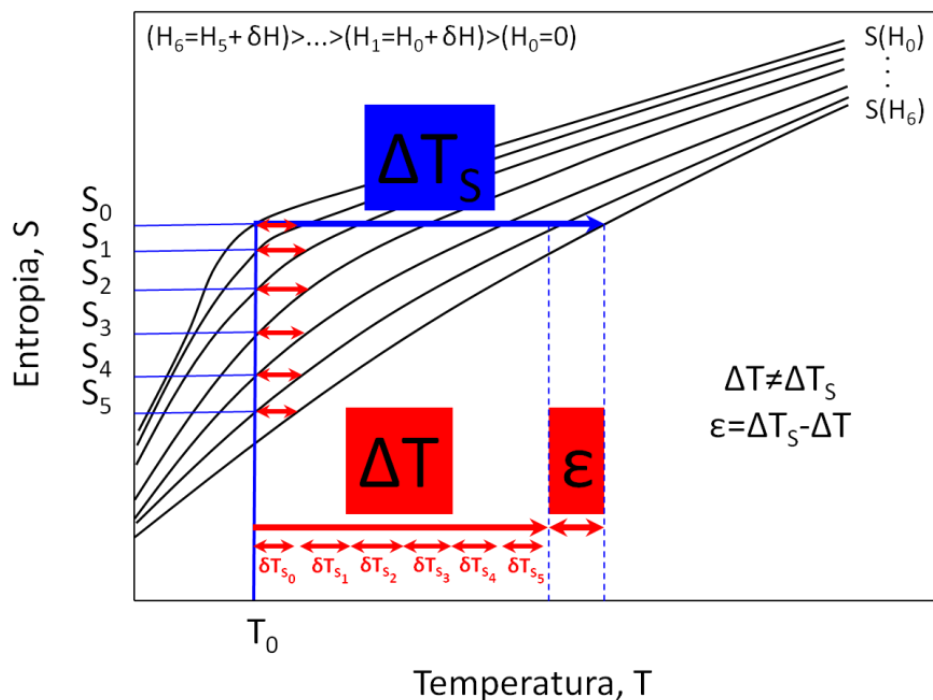


Figura 3.14. Diagrama S-T ilustrando a diferença entre  $\Delta T$  e  $\Delta T_S$ .

Vale resaltar que a detecção acústica do EMC ( $\delta T_S$ ) não apresenta qualquer restrição relacionada a descontinuidades da função termodinâmica na vizinhança de transições de fase de primeira ordem, uma vez que a variação de temperatura da amostra é diretamente captada pelo microfone. Ademais, o procedimento de calibração necessária para a determinação do valor absoluto pode ser levado a cabo mediante um material de referência que apresente transição de fase de segunda ordem, tal como o

gadolínio, em uma faixa de temperatura ligeiramente acima da temperatura crítica. Essa escolha evita qualquer dificuldade devido a singularidades ou descontinuidades na função termodinâmica.

Duas amostras foram estudadas pelos autores, a saber, o  $Gd$  (amostra de referência para a calibração) e o composto  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ . Para tanto foram utilizados como precursores gadolínio com pureza comercial (99,9 %p), silício e germânio com pureza eletrônica. A amostra de pó de  $Gd$  foi obtida por limagem, sendo atingidas partículas menores que  $50 \mu m$ . A amostra de  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  foi fundida três vezes sob atmosfera inerte de  $Ar$  em forno de arco voltaico, dessa forma o material como fundido é policristalino tendo aparência brilhante. O pó desta última foi preparado por moagem manual atingindo partículas menores que  $50 \mu m$ . Este composto é bem conhecido na literatura por apresentar simultaneamente uma transição magnética (ferromagnética-paramagnética) e uma transição estrutural de primeira ordem (ortorrômbica-monoclínica). Porém, é comum a formação de uma segunda fase rica em Si, cuja transição de segunda ordem é relativamente próxima da anterior.

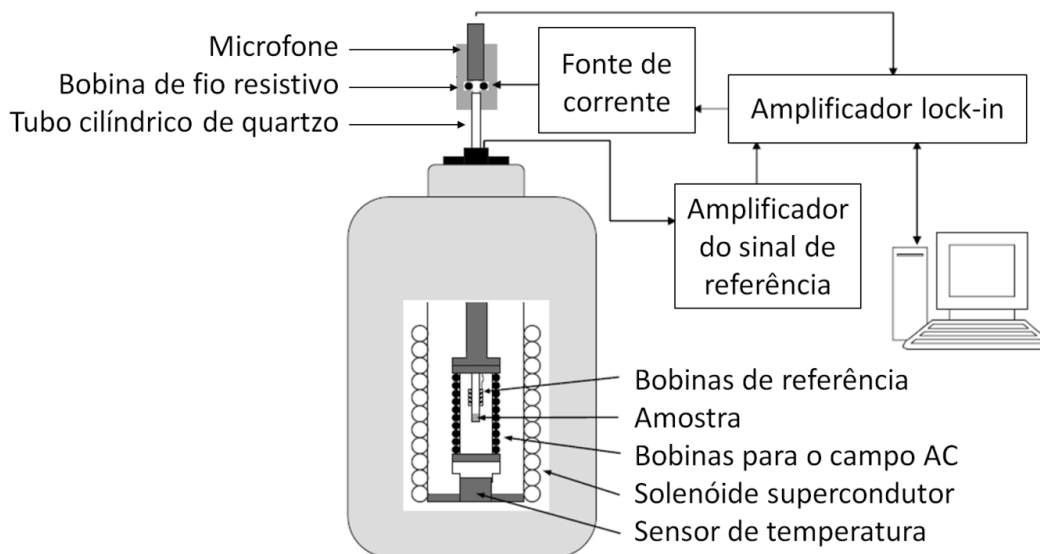


Figura 3.15. Ilustração esquemática do arranjo experimental de Guimarães et al. (adaptado de GUIMARÃES et al., 2009)

A figura 3.15 mostra o arranjo experimental usado para efetuar as medidas magnetoacústicas. Uma célula acústica foi colocada em um PPMS (do inglês, *Physical Properties Measurement System*) da *Quantum Design*. O campo magnético dc é gerado por um solenóide supercondutor em um Dewar contendo hélio líquido e o suplemento para medidas de susceptibilidade provê o campo ac. A célula acústica é constituída de um tubo cilíndrico de quartzo com  $2 \text{ mm}$  de diâmetro interno e  $1 \text{ m}$  de



comprimento, cujo fundo selado serve de porta amostra. A extremidade superior do tubo é conectada a um microfone Sennheiser que é mantido fora do Dewar para evitar sinais espúrios providos dos campos magnéticos. Uma peça de acoplamento garante o vácuo do Dewar por meio de um o'ring de vedação. O sinal é analisado por um amplificador lock-in (Stanford SR830), cuja referência para a amplificação síncrona é provida por uma bobina enrolada em volta do tubo de quartzo. O fator  $G(T)$  foi determinado por um sinal resistivo de uma bobina de fio resistivo localizada no suporte do microfone.

As medidas foram realizadas com varreduras de campo magnético dc de 0 a 50  $kOe$  em 25  $min$ , sendo que a aquisição dos dados foram efetuadas a cada 30  $Oe$ . O campo magnético ac foi de 30  $Oe$  pico a pico com frequência de modulação de 270  $Hz$ , a qual além de satisfazer a condição adiabática ainda está muito próxima de uma das frequências de ressonância da célula, propiciando uma boa relação sinal/ruído. A temperatura foi controlada com precisão de 0,05  $K$  em uma faixa de 240 a 320  $K$ .

A figura 3.16 apresenta as amplitudes do sinal magnetoacústico para o  $Gd$  em função do campo magnético. Na região ferromagnética (figura 3.16a), longe da transição, a amplitude do sinal satura para campos maiores que 10  $kOe$ . Exatamente em cima da temperatura de transição (284  $K$ ) ocorre um máximo sinal em 2  $kOe$ . Por fim, na região paramagnética (figura 3.16b) a amplitude do sinal apresenta uma suave subida conforme o campo magnético aumenta. Esse comportamento está em consonância com o que se espera do comportamento global de  $(\partial M/\partial T)_H$ . Dessa forma, os autores concluem que o sinal magnetoacústico é regido muito mais pelo comportamento magnético da amostra, sofrendo uma menor influência do comportamento do calor específico.

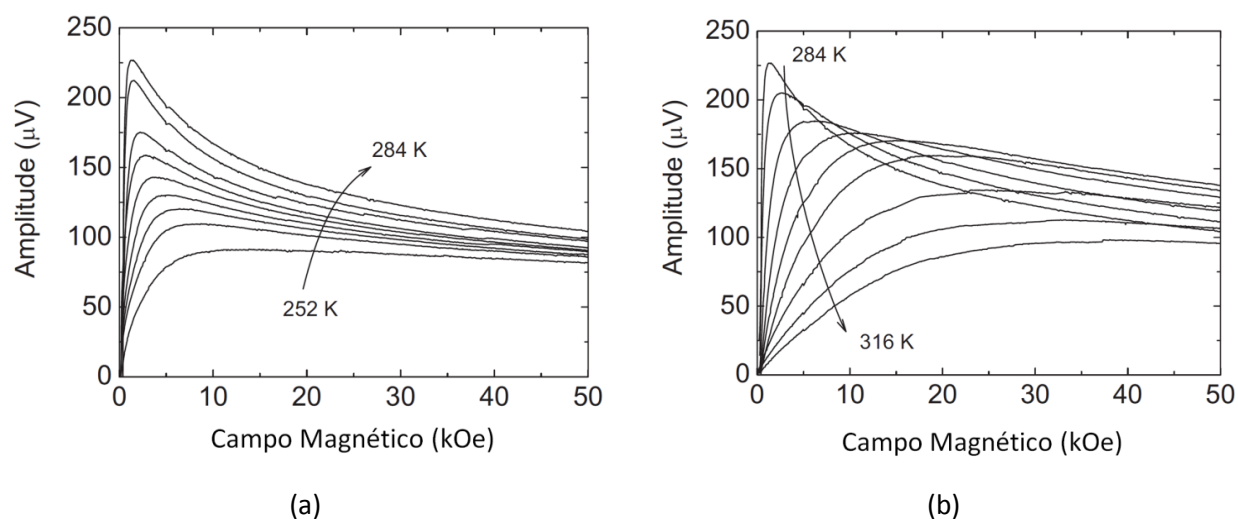


Figura 3.16. Sinal magnetoacústico do  $Gd$  limado em função do campo magnético dc para temperaturas (a) abaixo e (b) acima de 284  $K$  com incremento de 4,0  $K$ . (adaptado de GUIMARÃES et al., 2009)

Com o propósito de determinar  $\delta T_S$  o sinal captado foi normalizado pela resposta da célula com a temperatura ( $G(T)$ ). Em seguida, o sinal normalizado foi ajustado a curvas calculadas de aumento de temperatura adiabático do  $Gd$  para três campos magnéticos dc (2-4  $kOe$ ) e campo magnético ac de 30  $Oe$  pico a pico. Para tanto, foi escolhida a região paramagnética para esta calibração, pois o calor específico nesta região sofre variações mais suaves nos campos dc empregados. Dessa forma, o calor específico foi aproximado como constante, cujo valor médio de  $280 \pm 20 J/kgK$  provém de dados da literatura. Os valores de  $(\partial M/\partial T)_H$  foram obtidos por medidas de magnetização. Na figura 3.17a vemos o resultado deste procedimento de calibração, de onde foi possível obter a conversão de  $mV$  para  $mK$ . Após este procedimento as curvas de  $\delta T_S$  isocampo são apresentadas na figura 3.17b.

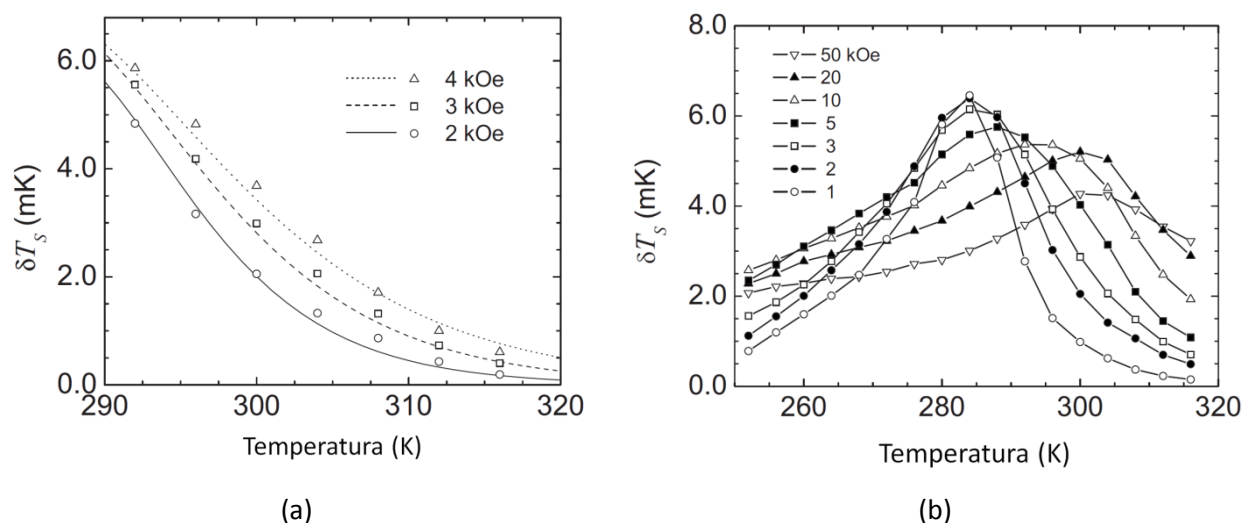


Figura 3.17. (a) Procedimento de calibração com  $Gd$  limado, em que as linhas representam  $\delta T_S$  calculado para  $\delta H = 30 Oe$  enquanto os símbolos são os dados experimentais. (b) Curvas isocampo de  $\delta T_S$  pela temperatura para o  $Gd$  limado. (adaptado de GUIMARÃES et al., 2009)

Na figura 3.18a é apresentado o mapa completo de  $\delta T_S$  por  $T$  e  $\log(H)$ , mostrando o deslocamento do máximo para temperaturas mais altas quando o campo magnético atinge maiores valores. Em seguida o procedimento de integração numérica foi efetivado levando as curvas da figura 3.18b. Nela os símbolos sólidos representam o EMC total,  $\Delta T$ , determinado por meio da detecção acústica, enquanto que aos símbolos abertos são os dados extraídos de uma medida direta convencional (sensor Cernox alocado no interior do PPMS) realizada em 1 g de amostra de  $Gd$  em volume. A concordância entre estas duas medidas completamente distintas é digna de nota.

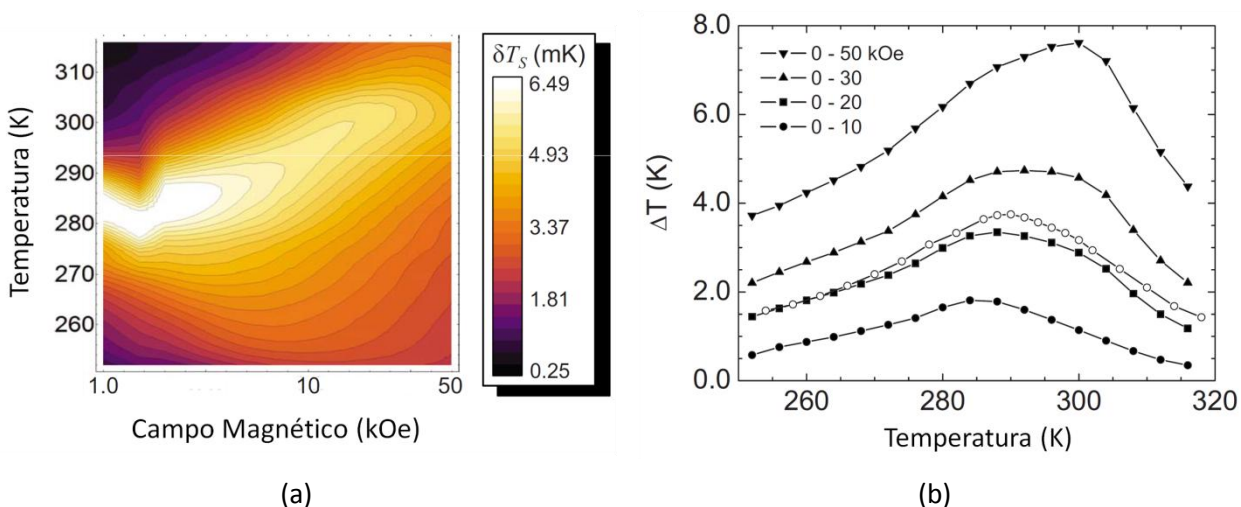


Figura 3.18. (a) Mapa do EMC modulado acusticamente medido para o *Gd* limado e (b) a respectiva variação de temperatura total  $\Delta T$  (símbolos sólidos) em comparação com uma medida direta convencional (símbolos abertos). (adaptado de GUIMARÃES et al., 2009)

Após o procedimento de calibração as curvas de correção foram aplicadas a liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  para a obtenção de  $\delta T_S$  (figura 3.19a). Esta liga apresenta como fase majoritária a nominal, a qual sofre uma transição magneto-estrutural de primeira ordem em torno de 270 K. No entanto, este material possui também uma fase minoritária rica em Si com transição de segunda ordem em torno de 300 K. Estas duas transições são claramente vistas na figura 3.19a, sendo que a baixos campos magnéticos o máximo ocorre em 300 K. Com respeito à transição de primeira ordem,  $\delta T_S$  é muito pequeno para campos magnéticos inferiores a 2 kOe, apesar de uma mudança abrupta observada na magnetização. Guimarães et al. explicaram que este fato se deve a influência do calor específico, o qual tem um pico em torno da temperatura de transição, reduzindo assim a variação de temperatura da amostra.

O EMC total ( $\Delta T$ ) para a amostra  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida em pó é mostrada na figura 3.19b, onde se podem ver dois máximos relacionados às duas transições de fases. O valor máximo de  $\Delta T$  observado em 270 K para um passo de campo magnético de 0 a 50 kOe indica que o efeito gigante observado na variação de entropia isotérmica ( $\Delta S_T$ ) não é convertida em variação de temperatura para amostras como preparadas.

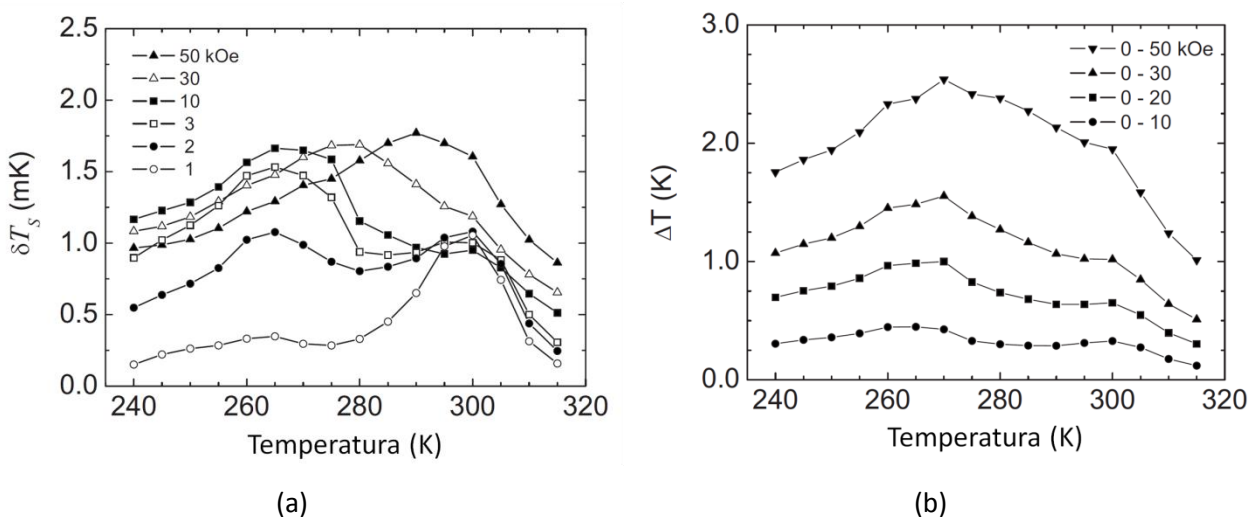


Figura 3.19. (a) Algumas curvas isocampo do EMC modulado ( $\delta T_s$ ) para a liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida em pó, e (b) a respectiva variação de temperatura total  $\Delta T$  obtida pelo método de integração (adaptado de GUIMARÃES et al., 2009)

No ano seguinte Guimarães et al. estenderam seus resultados aplicando a técnica acústica aliada a integração direta em amostras tanto em pó quanto empastilhadas, além de amostras como fundidas e tratadas termicamente (GUIMARÃES et al., 2010). No entanto, o arranjo experimental deste segundo trabalho é diferente daquele já descrito anteriormente. O aparato experimental foi adaptado a um espectrômetro de ressonância magnética comercial (Varian E-12), que pode atingir 20 kOe de campo magnético dc. As bobinas no interior da cavidade de ressonância foram responsáveis pela geração do campo ac, na mesma direção do campo dc e com amplitude de 36 Oe pico a pico com frequência de 270 Hz. A célula acústica consistiu em um tubo cilíndrico de vidro com 2,4 mm de diâmetro interno e 45 cm de comprimento. O controle de temperatura se deu por um sistema de fluxo de  $N_2$  e aquecimento resistivo, enquanto a temperatura era monitorada por um termopar (tipo K).

Foram estudadas amostras da família  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  com  $0,500 \leq x \leq 1,000$  ( $x = 0,500, 0,625, 0,750, 0,875$  e  $1,00$ ). A rota de fabricação destes materiais, bem como as purezas dos precursores foram as mesmas do trabalho anterior. As pastilhas foram preparadas com as amostras em pó prensadas uniaxialmente em uma matriz de aço ferramenta endurecido (2,3 mm de diâmetro interno), onde os pós foram compactados com pressão de 600 MPa. Para o procedimento de calibração das pastilhas foi utilizado uma amostra de gadolínio em volume com formato similar. No tocante a amostra  $Gd_5Ge_2Si_2$ , dois tratamentos térmicos foram estudados com o propósito de eliminar a fase minoritária de segunda

ordem e atingir a pureza da fase de interesse, sendo que a técnica mostrou uma excelente sensibilidade a presença da fase espúria rica em *Si*.

A figura 3.20 apresenta os resultados para as amostras em pó (a) e as respectivas pastilhas (b). Para as amostras em pó de  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  com  $0,500 < x \leq 1,000$  apresentaram uma transição de fase de segunda ordem puramente magnética. As temperaturas dos picos, bem como suas intensidades, aumentaram com a concentração de *Si* conforme esperado devido à redução do volume da célula unitária. Apesar de pequenas alterações, como um aumento da temperatura de transição e um alargamento do pico, o comportamento geral das amostras em pastilha foram as mesmas das em pó.

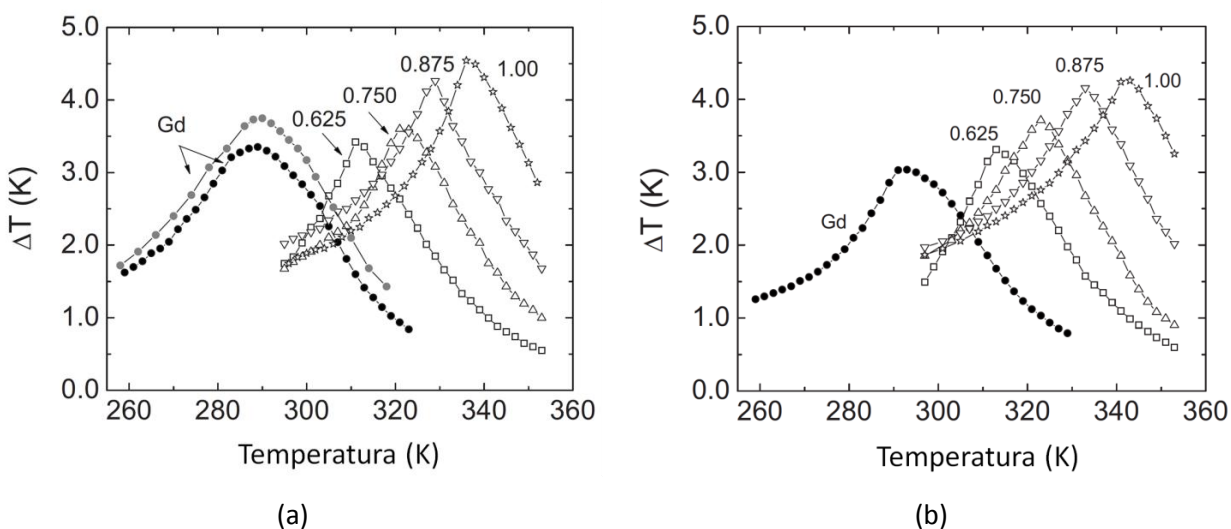


Figura 3.20. EMC total  $\Delta T$  versus temperatura para amostras (a) em pó e (b) em pastilha de *Gd* (círculo preto) e da família  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  (símbolos abertos) medidas pela técnica acústica. Os círculos cinza representam uma medida convencional do EMC. (adaptado de GUIMARÃES et al., 2010)

O mesmo não pode ser dito para as amostras  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  com  $x \sim 0,5$ , pois estas sofrem mudanças expressivas em seu EMC durante a preparação das pastilhas, conforme pode ser visto na figura 3.21. Para a amostra  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida observa-se a presença das duas fases esperadas, porém a amostra empastilhada sofre um alargamento no seu EMC.

Por outro lado, uma mudança mais drástica é observada no composto  $Gd_5Ge_2Si_2$  como fundida (figura 3.21b). A amostra em pó é tipicamente governada por uma transição magnética de segunda ordem em torno de 300 K, enquanto que a amostra prensada apresenta uma transição magneto-estrutural em torno de 270 K, confirmada pela presença de histerese térmica na curva de magnetização (em anexo).

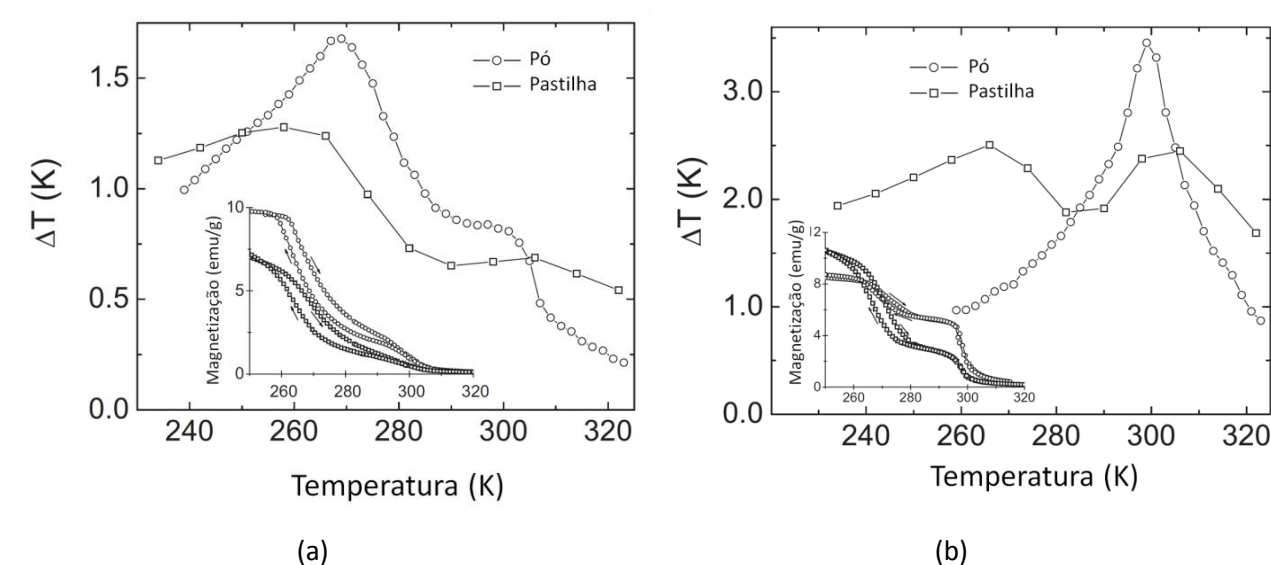


Figura 3.21. EMC total  $\Delta T$  versus temperatura para a amostra como fundida em pó e em pastilha das ligas (a)  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  e (b)  $Gd_5Ge_2Si_2$ . Os gráficos em anexo mostram as respectivas curvas de magnetização. (adaptado de GUIMARÃES et al., 2010)

Como conclusão geral os autores comentam que a técnica apresenta uma boa sensibilidade, sendo capaz de detectar fases espúrias no material e é particularmente aplicável a investigação do EMC em baixos campos magnéticos. Considerando todas as fontes de erro, os autores estimaram um erro de 15-20 %, o qual está exatamente na mesma ordem dos métodos convencionais. Ainda mais, há a vantagem de uma técnica de não contato, tendo o ar como transdutor, o que permite a detecção do EMC em uma pequena quantidade de amostra. Neste sentido, existe a clara possibilidade de usar a detecção acústica para estudo de filmes finos magnetocalóricos.

### 3.5. Medida DIRETA da variação de temperatura adiabática total e INDIRETA da variação de entropia isotérmica

No mesmo ano de 2010 outro trabalho do mesmo grupo brasileiro demonstrou como obter a variação de entropia isotérmica ( $\Delta S_T$ ) por meio da magnetoacústica, elevando esta técnica a uma esfera ainda mais importante no cenário de estudos do EMC (SOFFNER et al., 2010). Em geral, valores de  $\Delta S_T$  são obtidos por meio de cálculos indiretos realizados com dados de magnetização ou calor específico. Entretanto, ainda existem sérios questionamentos com respeito à validade das relações de Maxwell em transições descontínuas, como as de primeira ordem. Ainda mais, medidas de calor específico são

extremamente morosas e os calorímetros podem apresentar problemas (torques sobre a amostra) quando medidas com altos campos magnéticos são efetuadas. Por outro lado, para o cálculo de  $\Delta S_T$  por meio da técnica acústica necessita-se adicionalmente do calor específico apenas a campo zero e somente na região de interesse.

O processo começa com a obtenção do diagrama  $T$  versus  $H$  utilizando os dados magnetoacústicos. Para exemplificar este procedimento Soffner et al. utilizaram os dados do Gd limado (Figura 3.17). Uma vez que a amplitude do campo modulado ( $\delta H$ ) seja fixa, a inclinação da temperatura no diagrama  $T \times H$  é proporcional a  $\delta T_S$ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{\delta T_S}{\delta H} \quad 3.18$$

Começando de um campo magnético nulo ( $H_1 = 0$ ) em uma dada temperatura  $T_1$ , os pontos seguintes da curva adiabática  $T \times H$  podem ser obtidos pela soma cumulativa:

$$\begin{cases} H_2 = H_1 + \delta H, & T_2 = T_1 + \delta T_S(H_1, T_1) \\ H_3 = H_2 + \delta H, & T_3 = T_2 + \delta T_S(H_2, T_2) \\ & \vdots \end{cases} \quad 3.19$$

Até que o máximo campo seja atingido. Valores de  $\delta T_S$  não pertencentes às curvas medidas são obtidos por interpolação. Este processo de construção gera justamente o caminho adiabático de integração que leva a determinação de  $\Delta T_S$ . Para verificar essa afirmação, considere o caminho de integração direto proposto por Guimarães et al. sendo escrito na sua forma numérica

$$\begin{aligned} \Delta T(T)_{\Delta H} &= \sum_{i=0}^n \delta T_S(T, H_0 + i\delta H) = \delta T_S(T, 0) + \delta T_S(T, \delta H) + \delta T_S(T, 2\delta H) + \dots \\ &+ \delta T_S(T, (H_f = n\delta H)) \end{aligned} \quad 3.20$$

Por outro lado, efetuando o caminho adiabático de integração obtemos a expressão numérica

$$\begin{aligned} \Delta T_S(T)_{\Delta H} &= \sum_{i=0}^n \delta T_S(T + T_i, H_0 + i\delta H) \\ &= \delta T_S(T, 0) + \delta T_S((T + \delta T_S(T, 0)), \delta H) \\ &+ \delta T_S((T + \delta T_S(T, 0) + \delta T_S(T + \delta T_S(T, 0), \delta H)), 2\delta H) + \dots \\ &+ \delta T_S\left(\left(T + \sum_{k=0}^{n-1} \delta T_S(T + T_k, H_0 + k\delta H)\right), (H_f = n\delta H)\right) \end{aligned} \quad 3.21$$

Dessa forma  $T_i$  pode ser descrito como



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Para } i = 0 \rightarrow T_0 = 0 \\ \text{Para } i \geq 1 \rightarrow T_i = \sum_{k=0}^{i-1} \delta T_S((T + T_k), (H_0 + k\delta H)) \end{array} \right. \quad 3.22$$

Para elucidar a diferença entre estes caminhos, considere as curvas de  $\delta T_S$  isocampo para a amostra  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida em pó (figura 3.22a). O caminho de integração direta representa numericamente a soma na vertical dos valores do EMC modulado ( $\delta T_S$ ), enquanto que o caminho adiabático efetua a soma cumulativa gerando uma curva ascendente na temperatura. De fato, a figura 3.22b mostra o caminho adiabático real para os dados do compósito  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundido em pó.<sup>2</sup>

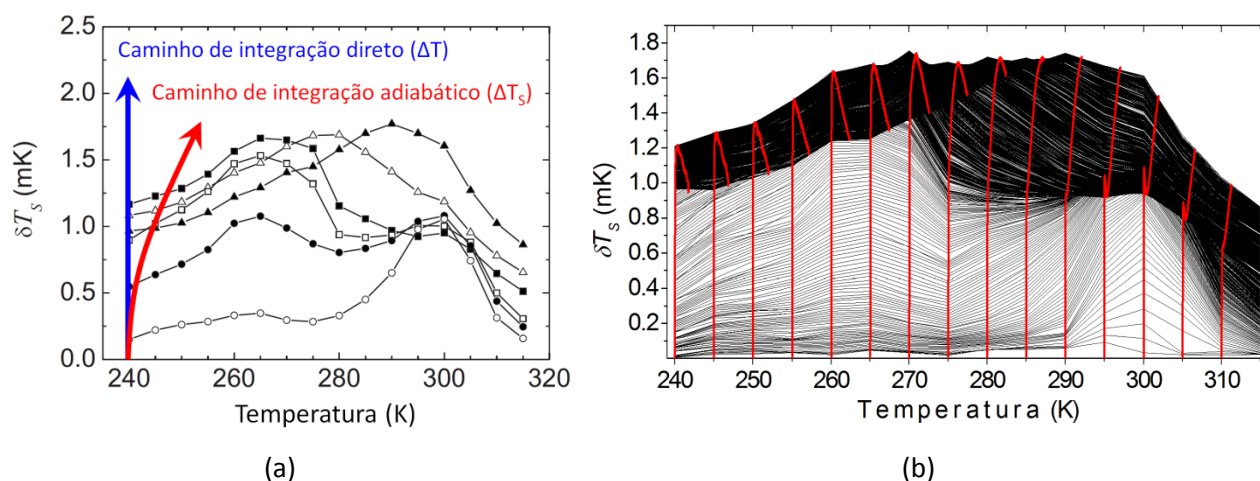


Figura 3.22. (a) Ilustração da diferença entre o caminho de integração direto e adiabático, (b) caminho de integração adiabático real aplicado as curvas isocampo do EMC modulado ( $\delta T_S$ ) para a liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida em pó. (adaptado de GUIMARÃES et al., 2009)

Após a realização do procedimento descrito na equação 3.19 se constrói o diagrama  $T \times H$  da família de curvas adiabáticas reversíveis representadas pelas linhas sólidas na figura 3.23a. As linhas tracejadas correspondem a um determinado incremento de temperatura ( $\Delta T_S = 1, 2, 3$  e 4).

Para a determinação da diferença de entropia entre as curvas do diagrama  $T \times H$  são utilizados medidas de capacidade térmica a campo zero aliados a equação 3.23.

$$S(T_f) - S(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_H(T)dT}{T} \quad 3.23$$

<sup>2</sup> Os dados para a confecção da figura 3.22b foram fornecidos por A.O. Guimarães.



Soffner et al. calcularam uma grande número dessas curvas adiabáticas e suas respectivas entropias. Dessa forma, tendo disponível os pares coordenados  $(H, T)$  é possível realizar a inversão e obter a entropia  $S(H, T)$  (com referência a entropia da menor temperatura,  $S_0$ ). A figura 3.23b mostra algumas curvas de entropia para o *Gd* limado. É importante frisar que qualquer curva de entropia por temperatura a  $H \neq 0$  provém de dados magnetoacústicos, por meio do diagrama  $T \times H$ .

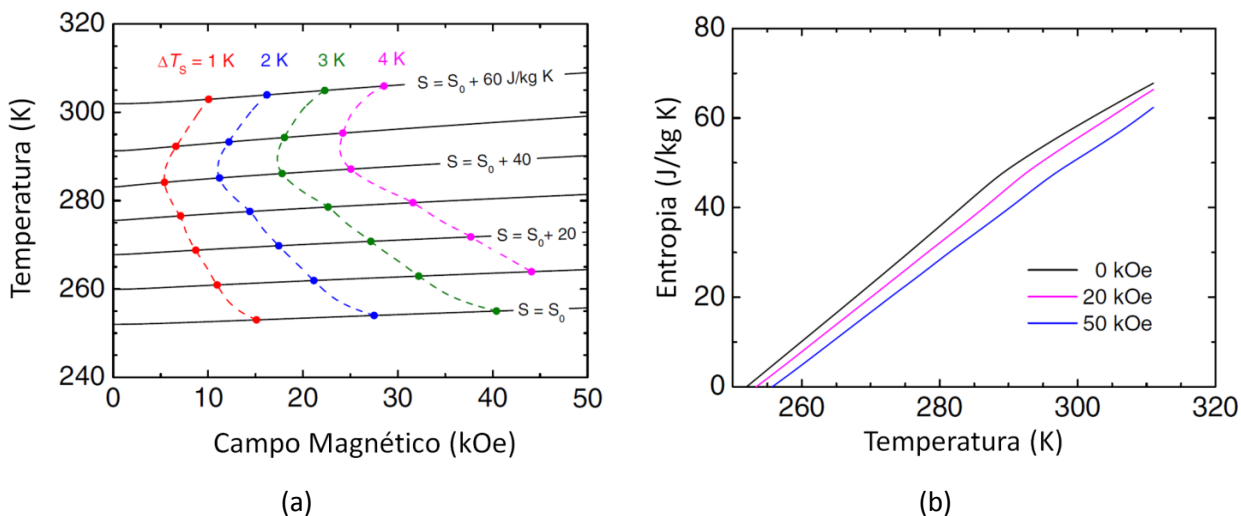


Figura 3.23. (a) Diagrama  $T \times H$  da família de curvas adiabáticas reversíveis e (b) entropia versus temperatura em três diferentes campos magnéticos para o *Gd* limado. (adaptado de SOFFNER et al., 2010)

De posse do gráfico  $S \times T$  a determinação da variação de entropia isotérmica é trivial, ou seja, simplesmente colecionar as diferenças isotérmicas entre a entropia inicial ( $H = 0$ ) e a entropia correspondente à curva de campo magnético final desejado. A figura 3.24a apresenta os dados assim calculados (símbolos sólidos) comparados a  $\Delta S_T$  calculados via curvas de magnetização isotérmicas.

Por fim, a variação de temperatura adiabática,  $\Delta T_S$ , em função da temperatura foi obtida do diagrama  $T \times H$  e está representada em símbolos sólidos na figura 3.24b. Os símbolos abertos nessa figura mostram os valores obtidos pelo método de integração direta proposta por Guimarães et al., evidenciando uma ínfima diferença, a qual se torna considerável somente para altos passos de campo magnético.

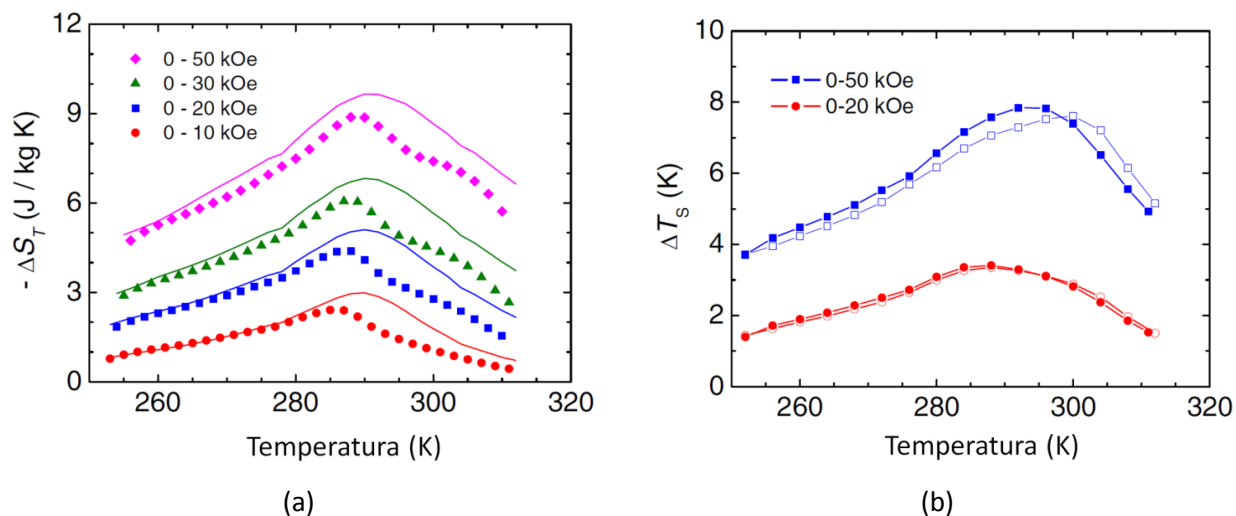


Figura 3.24. (a) Variação de entropia isotérmica calculados pela magnetoacústica (símbolos sólidos) comparados a  $\Delta S_T$  calculados via curvas de magnetização isotérmicas (linhas) e (b) variação de temperatura adiabática obtida do diagrama  $T \times H$  (símbolos sólidos) comparado a valores obtidos pelo método de integração direta (símbolos abertos) para o Gd limado. (adaptado de SOFFNER et al., 2010)

### 3.6. Sinopse magnetoacústica

Do acima exposto pode-se ter um panorama geral do atual estado da arte referente à detecção acústica do EMC. De modo geral, fica claro que a magnetoacústica tem um grande potencial, ainda pouco explorado, no estudo e caracterização de materiais magnetocalóricos. A tabela 3.1 sumariza as principais características dos trabalhos já publicados da técnica magnetoacústica. Embora todos os aparatos experimentais já montados tenham características distintas de campo magnético, controle de temperatura, calibração, etc, todos os trabalhos estudaram amostras de Gd.

Além disso, por razões que ficarão claras mais a frente na presente tese, é importante frisar que todos os trabalhos já publicados utilizaram o ar ambiente como gás transdutor na célula. Ademais, em nenhum destes trabalhos foi apresentado uma curva de ciclagem térmica completa, ou seja, aquecimento e resfriamento da amostra. É nestes dois assuntos completamente interligados que reside o eixo da presente tese.

Tabela 3.1. Resumo histórico dos trabalhos publicados sobre a detecção acústica do EMC.

Ano	Autores / País	f (Hz)	H (Oe)	Material	Faixa (K)	Gás	Objetivo
1993	Otowski et al. Bélgica	~10	$\delta H=11$ $H_{\text{máx}}=2800$	Gd	280-320	ar	Expoentes críticos do Gd
1995	Gopal et al. Canadá	4	$\delta H=200$ $H_{\text{máx}}=4500$	Gd $Gd_{89,9}Er_{10,1}$ $Gd_{91,8}Dy_{8,2}$	260-305	ar	$\Delta T$ a partir de $\delta T_S$ e $(\partial M/\partial T)_H$
1996	Glorieux et al. Bélgica	$\leq 10$	$\delta H \leq 200$ $H_{\text{máx}}=13330$	Gd mono e policristalino	275-325	ar	Estado magnético do Gd
2009	Guimarães et al. Brasil	270	$\delta H=30$ $H_{\text{máx}}=50000$	Gd $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$	240-320	ar	$\Delta T$ a partir de $\delta T_S$ em amostras em pó.
2010	Guimarães et al. Brasil	270	$\delta H=36$ $H_{\text{máx}}=20000$	Gd $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ $0,500 \leq x \leq 1,000$	230-360	ar	$\Delta T$ a partir de $\delta T_S$ em amostras em pó e pastilha.
2010	Soffner et al. Brasil	270	$\delta H=30$ $H_{\text{máx}}=50000$	Gd	252-316	ar	$\Delta S_T$ e $\Delta T_S$ a partir de $\delta T_S$ e $C_{p,H=0}$ ou $(\partial M/\partial T)_H$

## Capítulo 4

# Materiais e métodos

A seguir serão abordados os materiais magnetocalóricos escolhidos para a realização desta pesquisa. Discorrer-se-á uma visão geral das principais propriedades, relacionadas ao EMC, já publicadas dos materiais selecionados. Subsequentemente, será apresentada a metodologia experimental para a fabricação de cada amostra. Por fim, será realizado um levantamento das técnicas de caracterização administradas, onde se discutirá brevemente o princípio físico e a metodologia de medida por trás dos equipamentos comerciais utilizados. É digno de nota que um aparato magnetoacústico foi “construído do zero” e continuamente aperfeiçoado durante a execução deste trabalho. Entretanto, os detalhes construtivos e a metodologia empregada nas aferições serão discutidos mais adiante, pois ambos são considerados aqui como parte dos resultados obtidos.

### 4.1. O Gadolínio

Dentre os diversos materiais magnetocalóricos com transições em torno da temperatura ambiente, destaca-se o *Gd*. Tendo em vista a futura aplicação do EMC na refrigeração magnética, além de oferecer excelentes propriedades mecânicas, essa terra rara ainda é tida como um dos melhores materiais por apresentar um EMC relativamente elevado em uma ampla faixa de temperaturas, o que lhe garante um alto RCP (REIS, 2005). Ainda mais, por ser um material altamente estudado na literatura vigente, suas propriedades físicas são bem conhecidas. Dessa forma, seu EMC se tornou a base de comparação entre novos materiais magnetocalóricos. Conforme visto no capítulo 3 desta tese, o *Gd* também se tornou o material padrão para a calibração de um aparato magnetoacústico. A somatória de todos estes fatores confere ao *Gd* um status de material de referência quando o assunto é o EMC. Sendo assim, ele também é objeto de estudo no presente trabalho.

O *Gd* é a única terra rara que se ordena magneticamente em temperatura próxima a ambiente e frequentemente é considerado como um ferromagnético simples da classe de Heisenberg, sendo que sua transição de fase para-ferromagnética é de segunda ordem. O *Gd* apresenta um alto momento magnético em virtude dos sete elétrons desemparelhados no subnível  $4f$ , com momento angular total  $J = L + S = 7/2$ , sendo zero o momento orbital ( $L$ ). O *Gd* metálico se cristaliza em uma estrutura

hexagonal compacta (figura 4.1a) e suas propriedades magnéticas já foram extensivamente estudadas na literatura. De acordo com estudos de difração de nêutrons, ele se ordena num arranjo ferromagnético abaixo do seu ponto de Curie de  $T_C \sim 293\text{ K}$ , e permanece ferromagnético até a temperatura do hélio líquido ( $\sim 4\text{ K}$ ). Para temperaturas entre  $T_C$  e a temperatura de reorientação de spin ( $T_{SR} \sim 230\text{ K}$ ), o eixo de fácil magnetização do *Gd* coincide com a direção  $[0001]$  da rede cristalina. Abaixo de  $T_{SR}$ , sua direção de fácil magnetização inclina-se de  $[0001]$  conforme exemplificado na figura 4.1b (DAN'KOV et al., 1998; COEY, 2010).

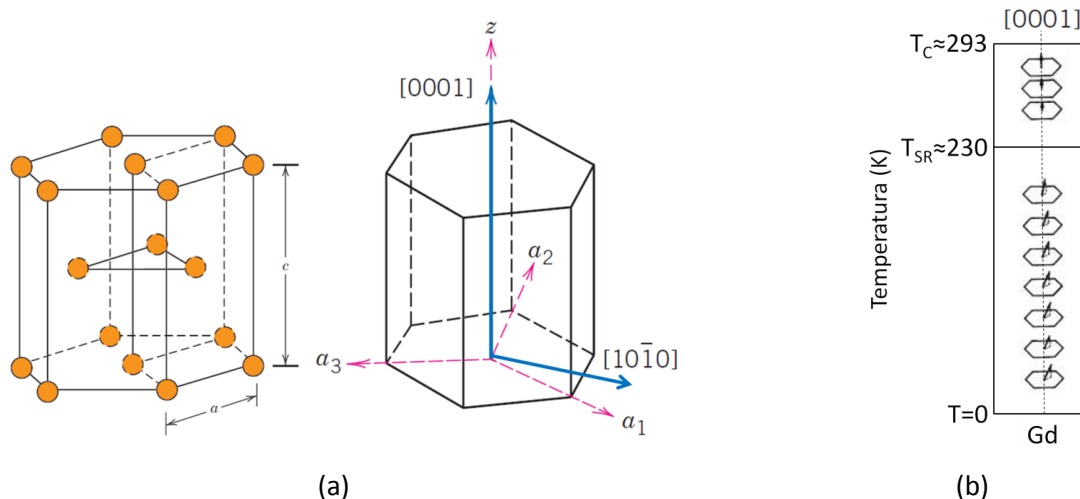


Figura 4.1. (a) Estrutura hexagonal compacta do *Gd* e a representação da célula unitária com algumas direções cristalográficas. (b) Diagrama representativo da direção de fácil magnetização do *Gd* em função da temperatura. (adaptado de CALLISTER, 2007; COEY, 2010)

Um estudo detalhado das propriedades magnetocalóricas do *Gd* foi publicado por Dan'kov et al. Após uma extensiva análise de dados já publicados os autores perceberam que a exata temperatura de ordenamento magnético do *Gd* parece ser sensivelmente dependente de três fatores: a técnica experimental empregada; a historia térmica e magnética da amostra; e sua pureza. A temperatura de Curie reportada em tais trabalhos variaram de 289 a 295 *K*. Assim, utilizando quatro amostras com purezas diferentes e uma variedade de técnicas experimentais, os autores estudaram qual dentre estes fatores é mais sensível na determinação de  $T_C$  (DAN'KOV et al., 1998).

As quatro amostras estudadas apresentavam procedências bem distintas: (1) *Gd* policristalino Russo de pureza comercial; (2) *Gd* policristalino de alta pureza (Ames Laboratory); (3) *Gd* monocristalino de alta pureza (Ames Laboratory); *Gd* policristalino Chinês de pureza tipicamente comercial. A pureza comercial do *Gd* Chinês de 99,9 %p foi confirmada por análises químicas (99,68 %p), no entanto,

considerando em base atômica a pureza caiu para 93,1 %. Foram reportados medidas de susceptibilidade ac e dc, magnetização dc, calor específico a campo zero e a campo constante, além de medidas diretas da variação de temperatura adiabática em campos magnéticos quase estático e pulsado. Tanto  $\Delta S_T$  quanto  $\Delta T_S$  das amostras foram calculados com os dados de magnetização e calor específico para campos variando de 0 a  $H$ , em que o campo máximo foi de 100  $kOe$  (DAN'KOV et al., 1998).

A figura 4.2 exibe as curvas de magnetização para a amostra de  $Gd$  monocristalina com o campo magnético sendo aplicado paralelamente a direção  $[0001]$ , direção de fácil magnetização em temperaturas acima de  $T_{SR}$ . Apesar de não apresentarem as curvas de resfriamento e de desmagnetização, os autores comentam que foram incapazes de detectar qualquer histerese, tanto na curvas de magnetização isotérmicas quanto nas isocampo.

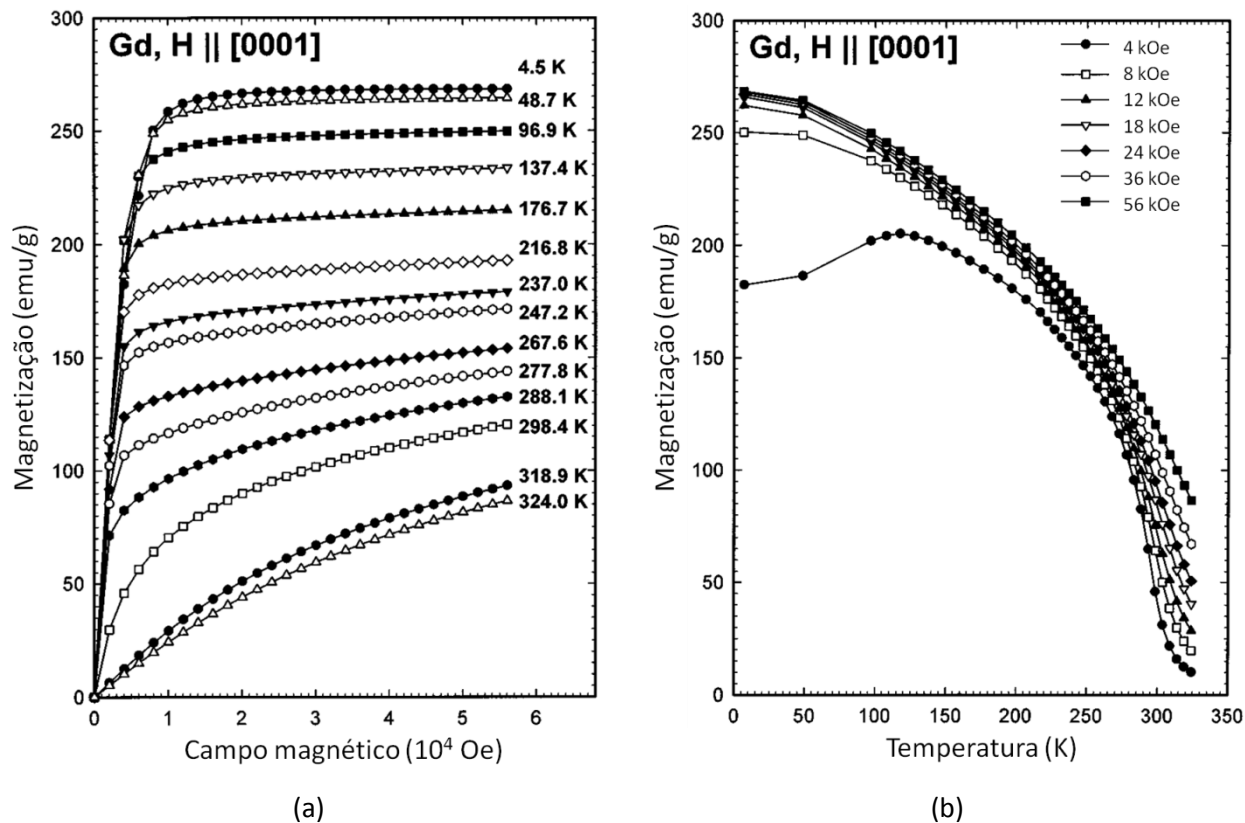


Figura 4.2. Magnetização do  $Gd$  monocristalino (a) em função do campo para algumas temperaturas e (b) em função da temperatura para alguns campos aplicados na direção paralela a  $[0001]$ . (adaptado de DAN'KOV et al., 1998)

Para as curvas de capacidade térmica a campo nulo, é bem conhecido o fato de o *Gd* apresentar uma anomalia do tipo  $\lambda$ , em torno de  $T_C$ , associada à transição de fase magnética de segunda ordem. Dan'kov et al. notaram que as duas amostras de alta pureza (mono e policristalinas) apresentaram um comportamento praticamente idêntico nas curvas de capacidade térmica a campo nulo (figura 4.3a), diferenciando levemente apenas em torno de  $T_{SR}$ . Já o mesmo não pôde ser dito da amostra 4 (*Gd* chinês), pois o máximo de capacidade térmica foi reduzido em cerca de 10 %, enquanto que a respectiva temperatura em  $\sim 5$  %. Exceto na região em torno de  $T_C$ , o *Gd* chinês apresentou um valor de  $C_p$  maior do que as amostras de alta pureza. A figura 4.3b mostra a capacidade térmica magnética do monocristal de *Gd* com campos de até 100 kOe aplicados na direção paralela a [0001]. O aumento do campo externo aplicado deixa as curvas mais suaves em torno da transição, que por sua vez é deslocada para temperaturas mais altas. Os autores afirmaram que esse mesmo comportamento também foi observado nas amostras com maior grau de impureza. (DAN'KOV et al., 1998).

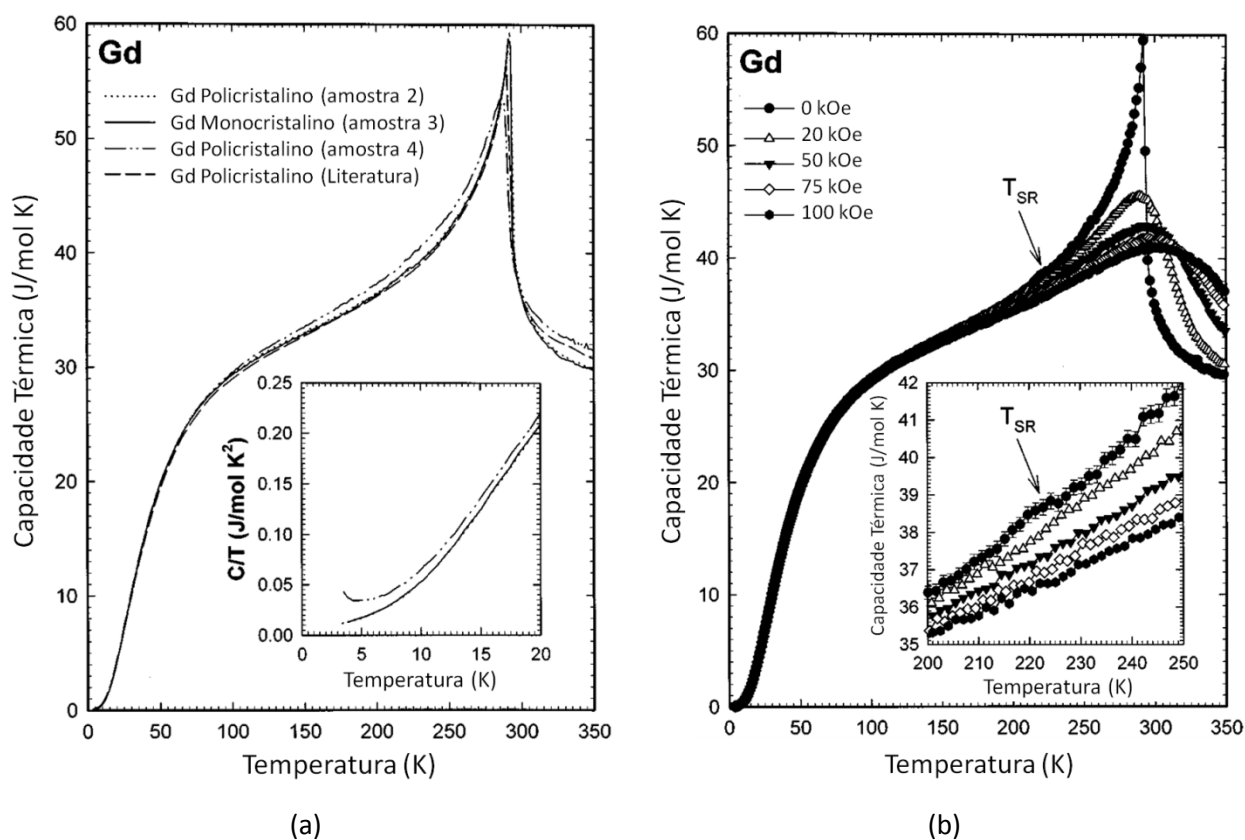


Figura 4.3. Capacidade térmica (a) a campo zero para as diferentes amostras de *Gd* e (b) da amostra monocristalina com campo magnético aplicado paralelo a direção [0001]. (adaptado de DAN'KOV et al., 1998)

Finalmente, ao comparar a determinação de  $T_C$  pelos diversos métodos experimentais aplicados, Dan'kov et al. concluem que a temperatura de ordenamento magnética é melhor representada pela temperatura onde a capacidade térmica varia mais rapidamente, ou seja, no ponto de inflexão acima da máxima capacidade térmica, e não no pico de maior intensidade (DAN'KOV et al., 1998).

Medidas experimentais do EMC por meio de diferentes técnicas revelaram que, dentro da precisão experimental,  $\Delta T_S$  é independente da orientação do cristal em campos magnéticos acima de 20 kOe. A figura 4.4a exibe a  $\Delta T_S$  da amostra monocristalina com campo aplicado na direção [0001]. Nesse gráfico são apresentadas curvas calculadas via capacidade térmica (símbolos abertos), bem como medidas diretas em pulso de campo (símbolos sólidos). A linha pontilhada delinea a margem de erro estimado do cálculo enquanto que as barras laterais indicam o erro da medida direta. Considerando as incertezas das duas técnicas, ambas apresentaram uma boa concordância.

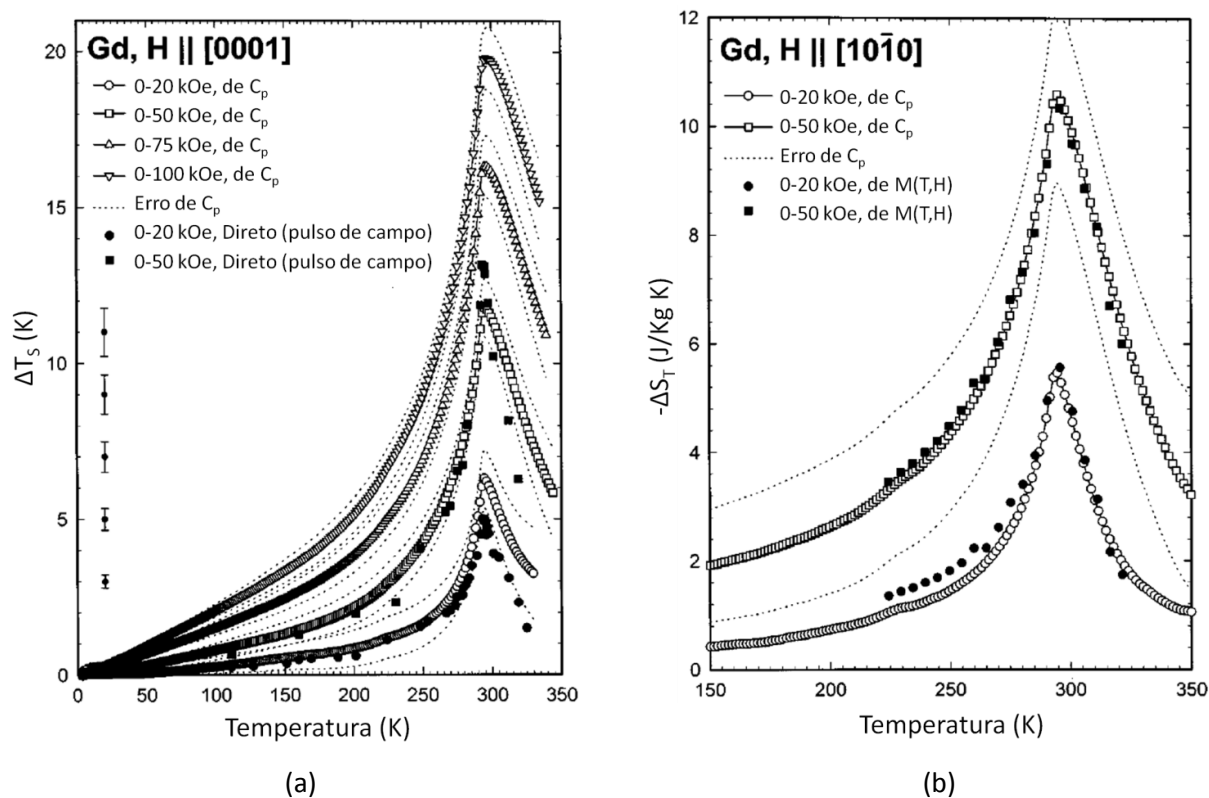


Figura 4.4. (a) EMC do *Gd* monocristalino com campo aplicado na direção [0001] e (b)  $\Delta S_T$  com campo aplicado na direção [10 $\bar{1}$ 0], calculada pelos dados de calor específico e magnetização. (adaptado de DAN'KOV et al., 1998)

A figura 4.4b apresenta a variação de entropia isotérmica para a amostra monocristalina com campo magnético aplicado na direção paralela [10 $\bar{1}$ 0], calculada pelos dados de calor específico e



magnetização, ficando óbvia a concordância entre ambos os métodos quando aplicados em transições de segunda ordem. A linha pontilhada representa a margem de erro experimental dos valores de  $\Delta S_T$  calculados com a capacidade térmica. O valor de  $\Delta S_T$  não foi muito diferente para as amostras policristalinas com diferentes graus de pureza e concordou bem com outros dados já publicados. Sendo assim, os gráficos da figura 4.4 podem ser encarados aqui como modelo do EMC do *Gd*. De maneira ainda mais genérica, pode-se dizer que, para uma variação de campo magnético de 0-20 *kOe*, os valores máximos de uma amostra qualquer de *Gd* (com pureza comercial) estão em torno de  $\Delta S_T = -5 \text{ J/kgK}$  e  $\Delta T_S = 4 \text{ K}$  (TISHIN; SPICHKIN, 2003).

Por fim, Dan'kov et al. concluem que, de fato, a pureza da amostra desempenha um papel importante em suas propriedades magnéticas e térmicas, sendo muito mais relevante na determinação de  $T_C$  do que a técnica empregada. Ademais, a grande quantidade de impurezas encontradas nas amostras comerciais (comumente rotuladas como tendo “99,9 %p de pureza”), além de deslocar  $T_C$  para menores temperaturas também amplia a faixa da transição para-ferromagnética e inibe a transição de reorientação de spin. Combinando resultados de magnetização, susceptibilidade ac, calor específico, e medidas diretas do EMC os autores determinaram que, a campo zero, a temperatura de Curie do *Gd* é de  $T_C = 294 \pm 1 \text{ K}$ , sendo que, entre 20 e 75 *kOe*,  $T_C$  aumenta quase linearmente com cerca de 0,6 *K/kOe*.

#### 4.2. O composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundido

Outro material de relevância para a presente tese provém da família  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ . Conforme já explanado, ligas pertencentes a essa família foram analisadas por Guimarães et al. através do método de detecção acústica do EMC (GUIMARÃES et al., 2009; GUIMARÃES et al., 2010). Igualmente, visando uma comparação mais direta com dados já publicados, foi escolhido o composto  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundido.

Apesar da família  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  já ser conhecida e estudada na literatura desde a década de 60, foi somente em 1997, com o advento da descoberta do EMC gigante (EMCG) por V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., que se consagrou no seleto rol de materiais magnetocalóricos mundialmente estudados. É considerada uma família ímpar de materiais devido às suas interessantes propriedades e comportamentos intrigantes se tornando um objeto de estudo relevante não somente visando à refrigeração magnética, mas também no que se refere à pesquisa básica relacionada à física da matéria condensada. As transições magneto-estruturais acopladas presentes em parte dos integrantes dessa

família de compostos podem ser induzidas, reversivelmente, por mudanças de parâmetros externos como temperatura e campo magnético (PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1997).

Esta família, que é considerada um sistema pseudobinário  $Gd_5Ge_4 - Gd_5Si_4$ , apresenta três regiões de soluções sólidas (figura 4.5): estrutura tipo  $Gd_5Si_4$  ( $0,575 \leq x \leq 1$ ); estrutura tipo  $Gd_5Ge_4$  ( $0 < x \leq 0,3$ ); e uma terceira fase intermetálica intermediária ( $0,4 \leq x \leq 0,503$ ). As áreas sombreadas do diagrama representam regiões de ligas que inevitavelmente apresentam coexistência de duas fases.

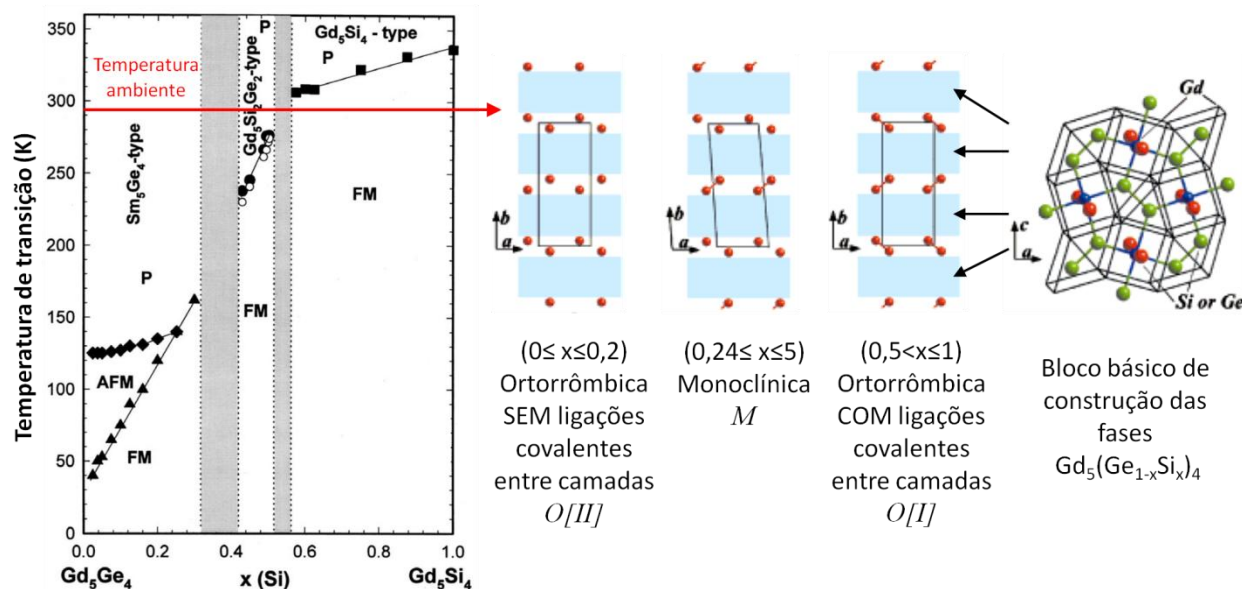


Figura 4.5. Diagrama de fase magnético e cristalográfico do sistema pseudobinário  $Gd_5Ge_4 - Gd_5Si_4$ . À direita tem-se uma visão detalhada das possíveis fases cristalográficas formadas a temperatura ambiente. (adaptado de PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 2001; PECHARSKY et al., 2002)

O detalhe da figura 4.5 exemplifica as estruturas cristalinas, formadas a temperatura ambiente, e suas respectivas camadas conectadas, ou não, por ligações covalentes. Todos os compostos da família cristalizam-se numa estrutura de blocos, ou camadas, formadas por cubos e prismas trigonais, com átomos de  $Gd$  (esferas azuis) nos vértices e no centro dos cubos. Os átomos de  $Si$  e  $Ge$  internos a camada são representados por esferas verdes. Os átomos de  $Si$  e/ou  $Ge$  (esferas vermelhas) que se encontram externos às faces dos cubos, ocupando o centro dos prismas e regiões externas às camadas, podem estabelecer conexões entre as camadas via ligação covalente. As células unitárias possuem 36 átomos abrangendo duas destas camadas e podem ser encontradas em 3 arranjos cristalográficos: ortorrômbicas com todas as conexões covalentes intercamadas estabelecidas ( $O[I]$ ); ortorrômbicas sem

conexões covalentes intercamadas ( $O[II]$ ); e monoclinicas ( $M$ ), em que as camadas estão parcialmente conectadas por ligações covalentes. Assim, as transições magneto-estruturais desse sistema estão intimamente relacionadas com a quebra e reconstrução dessas ligações covalentes.

A região ( $0 < x \leq 0,3$ ) cristaliza em temperatura ambiente na estrutura do tipo  $Sm_5Ge_4$  ortorrômbica tipo  $O[II]$  e pertence ao grupo espacial  $Pnma$ . Ao ser resfriado, os materiais deste intervalo de composições apresentam uma transição puramente magnética, da fase desordenada paramagnética para a ordenada antiferromagnética ( $P, O[II] \xrightarrow{\text{resfriando}} AFM, O[II]$ ). Abaixando ainda mais sua temperatura, os compostos passam por uma transição magneto-estrutural de primeira ordem, passando de uma fase antiferromagnética-ortorrômbica  $O[II]$  para uma ferromagnética-ortorrômbica  $O[I]$  ( $AFM, O[II] \xrightarrow{\text{resfriando}} FM, O[I]$ ). A temperatura de transição varia de aproximadamente  $130 K$  a cerca de  $20 K$ , para  $x \cong 0$ .

A fase intermediária  $0,4 \leq x \leq 0,503$  possui estrutura monoclinica ( $M$ ) à temperatura ambiente, pertencendo ao grupo espacial  $P112_1/a$ . Nessa região, a temperatura de Curie varia de aproximadamente  $275 K$  a cerca de  $230 K$  e a transição é magnética e estrutural de primeira ordem, com os compostos passando da fase paramagnética-monoclinica para a fase ferromagnética-ortorrômbica  $O[I]$  ( $P, M \xrightarrow{\text{resfriando}} FM, O[I]$ ).

A região rica em silício ( $0,575 \leq x \leq 1$ ) possui estrutura do tipo  $Gd_5Si_4$  ortorrômbica tipo  $O(I)$ , pertencendo ao grupo espacial  $Pnma$ . Aumentando a temperatura a partir da ambiente, os materiais desta faixa de composição apresentam uma transição magnética de segunda ordem da fase ordenada ferromagnética-ortorrômbica  $O[I]$  para a fase desordenada paramagnética-ortorrômbica  $O[I]$ , ou seja, sem mudança estrutural ( $FM, O[I] \xrightarrow{\text{aquecendo}} P, O[I]$ ). As temperaturas de transição variam de  $335 K$ , para  $x = 1$ , até quase  $300 K$ , para  $x = 0,5$ .

Portanto, o estado fundamental, em baixa temperatura, para quase todas as composições é sempre ferromagnético ( $FM$ ), com todas as camadas sendo interconectadas, isto é, com estrutura  $O[I]$ . A estrutura  $M$  é sempre paramagnética, enquanto que  $O[II]$  pode ser paramagnética ou antiferromagnética.

A estequiometria 5:2:2 é particularmente interessante por apresentar transição magneto-estrutural de primeira ordem em temperatura próxima a ambiente, propiciando não somente um EMCG, mas também magnetoresistência e magnetostricção gigantes. O composto  $Gd_5Ge_2Si_2$  se solidifica formando duas fases, apresentando, assim, duas transições magnéticas ao redor da temperatura ambiente. A transição em torno de  $275 K$  é magnética e estrutural de primeira ordem,

$(P, M \xrightarrow{\text{resfriando}} FM, O[I])$ . A outra fase transita ao redor de 300 K, sendo  $FM, O[I] \xrightarrow{\text{aquecendo}} P, O[I]$ . Para se estabilizar a fase de interesse, ou seja, a fase 5:2:2, Pecharsky et al. mostraram que é necessário realizar um tratamento térmico de 1h a 1570 K (PECHARSKY et al., 2002). Diz-se fase de interesse porque é justamente essa fase que apresenta o EMCG que pode aumentar quase 5 vezes a variação de entropia isotérmica deste composto quando comparado com a liga como fundida.

O grande deslocamento de camadas atômicas acoplada com uma mudança de simetria cristalográfica e ordenamento magnético caracteriza esta transformação como martensítica-magnética, a qual é extremamente rara e ainda não completamente compreendida. O início e o final deste tipo de transição são fortemente dependentes da direção da variação, aumento ou redução, tanto da temperatura como do campo magnético. Essa dependência pode ser observada no diagrama de fase da liga 5:2:2 (figura 4.6).

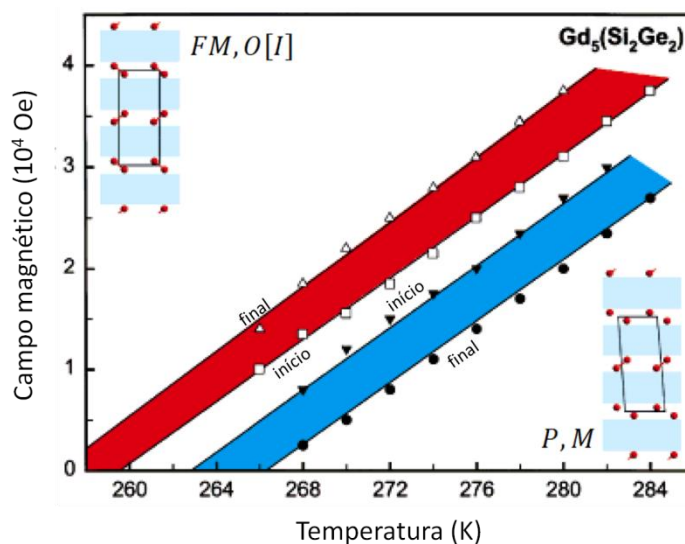


Figura 4.6. Diagrama de fase magneto-cristalográfico do composto  $Gd_5Ge_2Si_2$ . (adaptado de PECHARSKY; GSCHEIDNER, 2001)

Em baixas temperaturas e altos campos magnéticos o composto é ordenado ferromagneticamente e todos os blocos são interconectados por ligações covalentes, como mostra o detalhe na parte superior esquerda. Por outro lado, quando em altas temperaturas e baixos campos magnéticos o composto é magneticamente desordenado ( $P$ ) e somente metade dos blocos estão interconectados, conforme detalhe no canto direito inferior. A área vermelha é a região onde ocorre a transição de fase  $P, M \rightarrow FM, O[I]$  devido ao aumento de campo magnético e/ou redução de temperatura. A área azul é onde ocorre a transformação inversa  $FM, O[I] \rightarrow P, M$  devido a uma redução

do campo magnético e/ou aumento de temperatura. Ambas as áreas coloridas (azul e vermelho) indicam as duas regiões onde o sistema  $Gd_5Ge_2Si_2$  é estruturalmente e magneticamente heterogêneo, isto é, consiste das duas fases  $P, M$  e  $FM, O[I]$ .

A figura 4.7a mostra curvas de magnetização e desmagnetização para uma amostra de  $Gd_5Ge_2Si_2$  em temperaturas próximas a de Curie. Conforme discutido no diagrama da figura 4.6, a histerese magnética é típica de transições de primeira ordem induzidas por campo, sendo reversível porque a magnetização volta a se anular com a remoção do campo. A figura 4.7b mostra curvas de capacidade térmica em função da temperatura para diversos valores de campo aplicado. Observa-se que, diferentemente do que acontece com o  $Gd$ , o pico devido à transição persiste, ainda que reduzido, até campos de 100 kOe. Além disso, o deslocamento de  $T_C$  com o campo, neste caso, é bem maior que o apresentado pelo  $Gd$ .

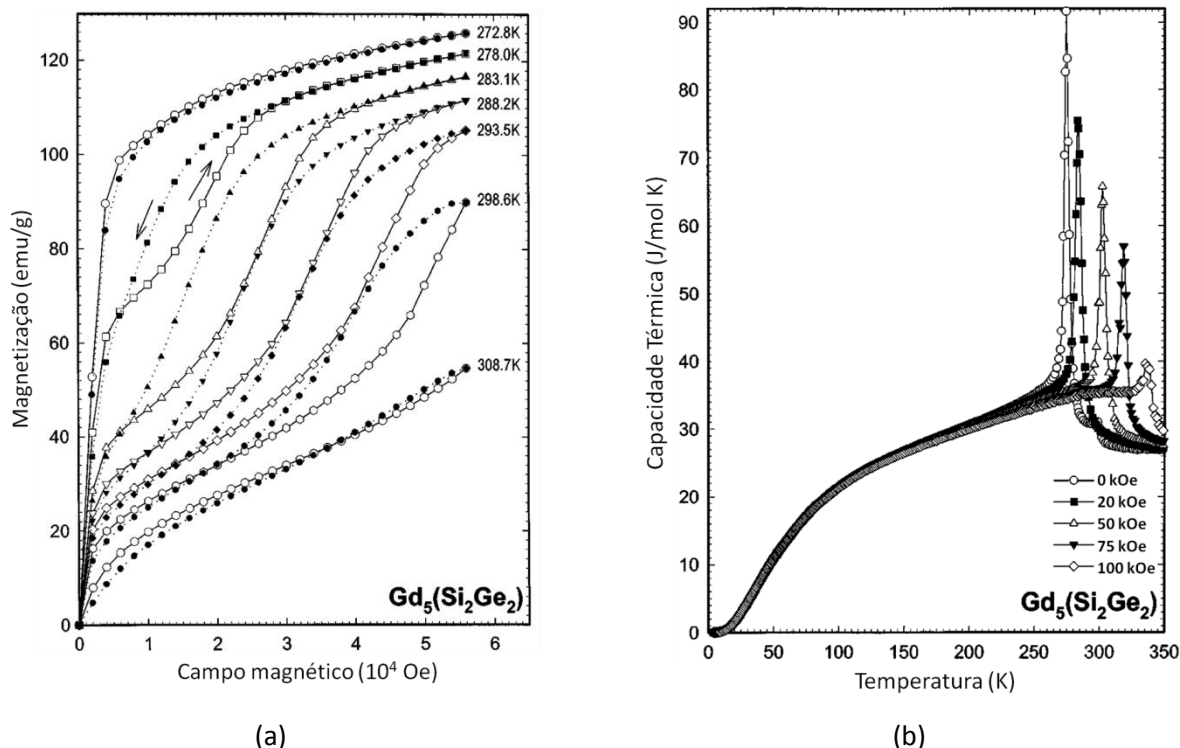


Figura 4.7. Curvas experimentais da liga  $Gd_5Ge_2Si_2$ : (a) magnetização isotérmica (campo crescente – linhas sólidas e símbolos abertos, campo decrescente – linhas pontilhadas e símbolos sólidos) e (b) capacidade térmica para vários campos magnéticos (adaptado de PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1997).

A figura 4.8a ilustra a variação de entropia isotérmica do composto  $Gd_5Ge_2Si_2$  calculada a partir das isotermas da figura 4.7a. A variação de temperatura adiabática, figura 4.8b, foi calculada a partir da

curva de capacidade térmica em função da temperatura, a campo magnético nulo, e com o auxílio das curvas de  $\Delta S_T$  pela temperatura, apresentadas na figura 4.8a. Em ambos os gráficos os valores do  $Gd$  são apresentados concomitantemente para pronta comparação (PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1997). Nota-se que, apesar de o EMC do composto  $Gd_5Ge_2Si_2$  ser mais concentrado, se estendendo em uma estreita faixa de temperatura, seu valor é cerca de 30 % mais intenso do que para o  $Gd$ .

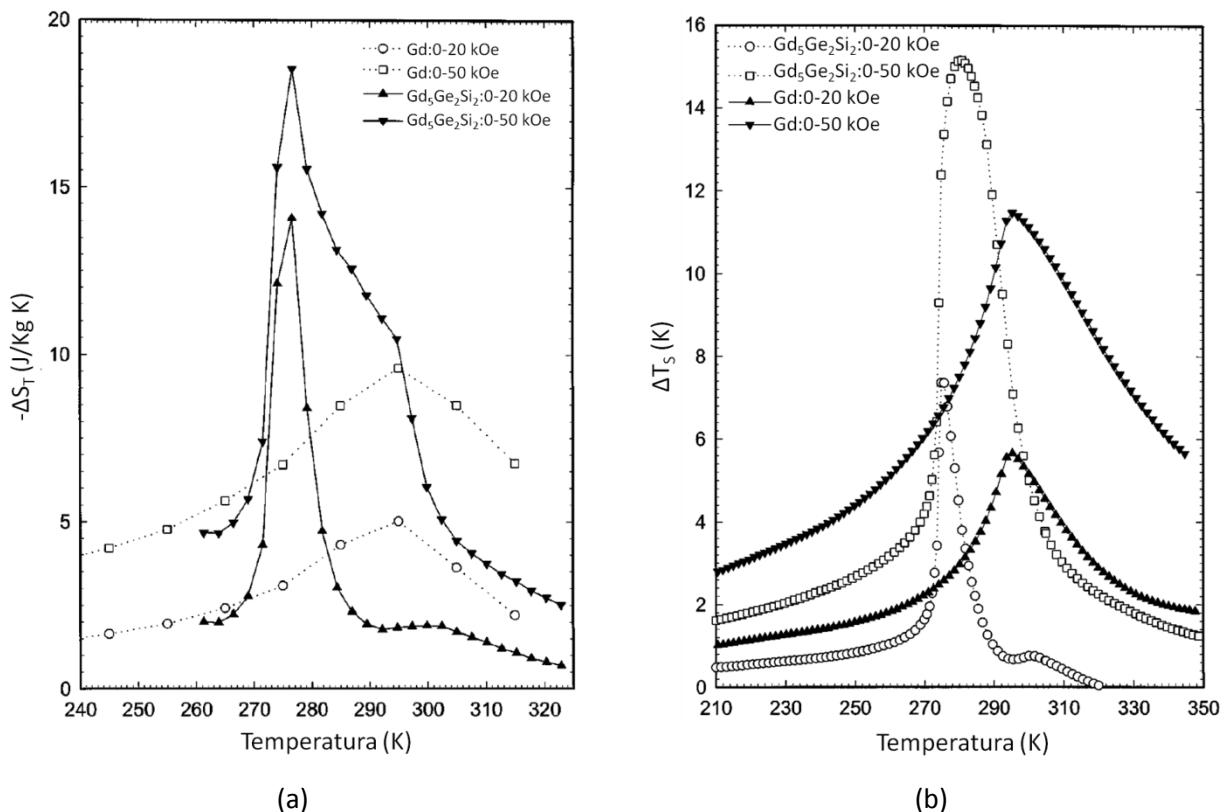


Figura 4.8. (a) Variação de entropia isotérmica ( $\Delta S_T$ ) calculada dos dados de magnetização e (b) o EMC ( $\Delta T_S$ ) calculado das curvas de capacidade térmica a campo magnético nulo e de  $\Delta S_T$  para a liga  $Gd_5Ge_2Si_2$ , comparados com as curvas do  $Gd$  (adaptado de PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1997).

Para  $\Delta H = 20 kOe$  o valor máximo de  $\Delta S_T$  se encontram em torno de  $-15 J/kg K$ , que é, de fato, muito superior ao valor encontrado para o  $Gd$  de aproximadamente  $-5 J/kg K$ . Apesar de Pecharsky et al. reportarem uma  $\Delta T_S$  de cerca de  $8 K$ , para a mesma variação de campo anterior, valores bem aquém foram obtidos por medidas diretas ( $\sim 4 K$ , GIGUÈRE et al., 1999; ZENG et al. 2012) e pelo método acústico ( $\sim 2 K$ , GUIMARÃES et al., 2010). Vale ressaltar ainda que, ademais das considerações teóricas acerca da validade das equações termodinâmicas em tal caso, o EMC do composto 5:2:2 é ainda mais fortemente dependente da pureza dos precursores do que no caso do  $Gd$ ,

discutido anteriormente, sendo justamente a pureza do  $Gd$  a mais determinante. Outros fatores que influenciam o EMC deste composto são o tratamento térmico efetuado, bem como a taxa de resfriamento empregada. Com precursores de alta pureza e realizando o tratamento térmico citado anteriormente (1h a 1570 K) Pecharsky et al. obtiveram um  $\Delta S_T$  de  $-36,4 J/kg K$  ao redor de 272 K (PECHARSKY et al., 2002).

A estequiometria do composto  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  advém de estudos realizados por S. Gama et al. com compostos em estequiometrias vizinhas a 5:2:2, no qual os autores descobriram que sua fase majoritária desta é realmente a fase 5:2:2. A liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ , mesmo apresentado um EMCG menos intenso do que a reportada para a liga 5:2:2, é de grande interesse porque um  $\Delta S_T$  em torno de  $-20 J/kgK$  ( $\Delta H = 0 - 50 kOe$ ) é obtido a partir da amostra como fundida, sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores. Na liga 5:2:2 como fundida preparada com  $Gd$  de pureza comercial a porcentagem da fase de interesse é mínima e sem um tratamento térmico o EMC obtido é devido a transição de segunda ordem  $FM, O[I] \xrightarrow{\text{aquecendo}} P, O[I]$  em torno de 300 K (GAMA et al., 2004; TREVIZOLI et al., 2008).

### 4.3. Amostras investigadas

Três materiais distintos estiveram sob investigação e agora se descrevem os procedimentos metodológicos aplicados para a obtenção das amostras. Cada material foi estudado em dois formatos, a saber, em volume (forma aproximada de disco) e em pó.

Um precursor de  $Gd$  com pureza comercial (99,9 %p) foi empregado para a preparação das amostras. A amostra de  $Gd$  em volume foi obtida por um processo de usinagem seguida de corte. Um tarugo de  $Gd$  foi torneado até atingir a forma de um cilindro de diâmetro aproximado de 2,7 mm, em seguida o cilindro foi cortado com o uso de uma serra de disco diamantado de baixa rotação (Isomet, Buchler). Esse disco de  $Gd$  foi posteriormente lixado e polido gerando uma amostra em formato de disco com espessura de 0,536 mm e massa de 22,0 mg. Para eliminação de impurezas, fez-se banho ultrassônico por 10 min, em acetona, em um aparelho fabricado pela Unique, Modelo Maxi Clean 1400. A amostra de  $Gd$  em pó foi obtida por limagem de outro tarugo com lima de diamante.

Duas amostras da liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida foram preparadas com um forno a arco voltaico. Este forno consiste de uma câmara de fusão em formato cilíndrico, de aço inoxidável, com rolamentos fixos à base que permitem um grau de movimentação durante a fusão. Na câmara de fusão existem dois olhais para pronta visualização da amostra durante o processo. Conexões permitem a

realização de vácuo e subsequente lavagem com inserção de Argônio, sendo utilizado para isso uma bomba de vácuo modelo RV8 (Boc Edwards) e um cilindro de *Ar* pressurizado. Um eletrodo não-consumível de tungstênio com movimentação transversal e longitudinal, para facilitar a fusão e a homogeneização da liga, encaminha o arco elétrico para os materiais que, por sua vez, estão suportados por um cadinho de cobre vazado onde circula água (temperatura ambiente). Uma fonte de alimentação da Niepenberg & Co, modelo Dalexwerk, variável de 50 a 500 *A* mantém o arco voltaico. Este forno pode fundir amostras com ponto de fusão de até 3273 *K*, que é uma temperatura muito maior dos pontos de fusão dos materiais utilizados. Antes e depois de ser usado, o forno é higienizado utilizando-se lixas d'água para eliminar resíduos de fusões anteriores, acetona e papel higiênico.

Os precursores utilizados para compor as amostras foram: *Gd* com pureza comercial (99,9 %p); *Si* com pureza eletrônica (99,9999 %p); e *Ge* também com pureza eletrônica (99,9999 %p). Todos os elementos ficam acondicionados em um recipiente onde é feito vácuo, para evitar oxidação e contaminação pelo ar. Após o cálculo da massa envolvida de cada elemento no composto, de acordo com a estequiometria desejada, os elementos são pesados em uma balança digital da Quimis Aparelhos Científicos Ltda modelo LAC 214, cuja precisão é de 0,1 *mg*. Essa mesma balança também foi utilizada na pesagem posterior à fusão, a fim de se verificar as perdas mássicas.

Com os elementos pesados e o forno a arco voltaico previamente limpo, os elementos são colocados no cadinho de fundição, sendo que o gadolínio, por ter densidade maior, é colocado por último. O forno foi evacuado até  $2 \cdot 10^{-2}$  *mbar* e, em seguida, argônio ultrapuro (99,9999 %p) foi injetado. Esse procedimento foi repetido três vezes em intervalos de 30, 20 e 10 *min*, respectivamente, para garantir uma atmosfera inerte. Então, após as lavagens, o forno é preenchido novamente com o argônio até uma pressão entre 1 a 1,4 *atm*. Para se obter uma boa homogeneização da liga na estequiometria desejada, as amostras são fundidas de 3 a 4 vezes, virando o botão resultante de ponta cabeça a cada fusão, e percorrendo a amostra fundida pelo cadinho durante as fusões, por meio do movimento de rotação do forno. Após a fundição, realizada em  $\sim 100$  *A*, a amostra deve apresentar coloração prata e superfície trincada (lembrando um casco de tartaruga). Qualquer mudança na cor (dourada, fosca, gris, iriada, etc.) ou superfície sem trincas indica uma amostra mal-sucedida, com possível contaminação, oxidação ou erro experimental.

Seguindo este procedimento foram fundidas com sucesso duas amostras da liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ : uma de 7 *g*, doravante chamada de "SPK1", e outra de 5 *g* aqui denominada "SPK2". As perdas de massa após as fusões foram desprezíveis (<1 % em massa). Os botões resultantes da fundição foram cortados em uma serra de disco diamantado de baixa rotação (Isomet, Buchler).



Contudo, devido à natureza frágil desta liga, não foi possível a produção de um disco tão fino quanto o de *Gd*. Cortes com a serra de diamante fraturavam a amostra quando o corte era efetuado em baixas espessuras. Dessa forma, um pedaço fraturado da amostra SPK1 foi lixado e polido manualmente até atingir uma geometria aproximadamente cilíndrica com diâmetro médio de 2,3 mm, espessura máxima de 1,281 mm e massa de 32,2 mg. Para eliminação de impurezas do processo de preparação, fez-se banho ultrassônico por 10 min, em acetona.

A quantidade remanescente da amostra SPK1 foi moída manualmente em almofariz de porcelana e em seguida submetida a peneiramento até atingir um tamanho de partícula inferior a 25 μm. Esse procedimento foi repetido independentemente para a amostra SPK2 que foi separada em seis faixas de tamanho de partículas, as quais são, em μm:  $d < 25$ ;  $25 < d < 38$ ;  $38 < d < 45$ ;  $45 < d < 63$ ;  $63 < d < 90$ ;  $90 < d < 106$ . A cada moagem o conjunto de peneiras é levado a um agitador eletromagnético para peneiras (Tamis) da marca Bertel e deixado por cinco minutos sob agitação intermitente. A amostra foi pulverizada lentamente, a fim de se obter aproximadamente a mesma quantidade de pó em cada peneira, contudo, devido a fragilidade desse material, a maior quantidade de pó é sempre obtida após a última peneira. A rotina de processamento das amostras  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida em pó é ilustrada na figura 4.9.

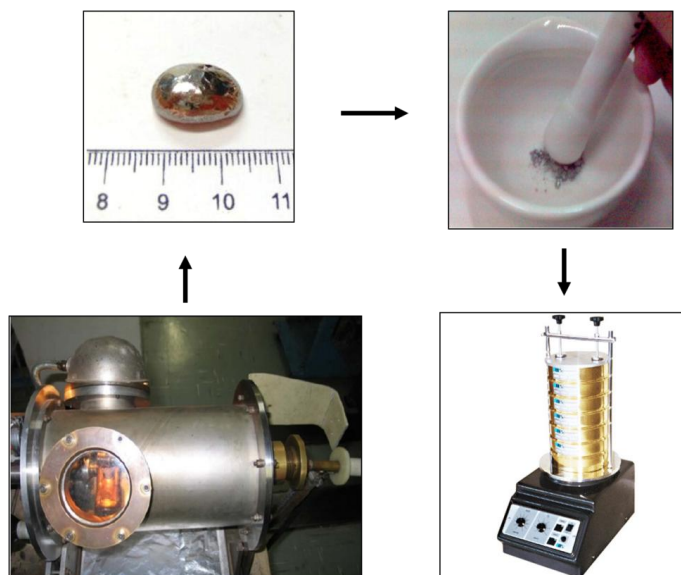


Figura 4.9. Representação esquemática da rotina de processamento das amostras  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida em pó.

Por fim, foram preparadas amostras de um novo composto ainda não publicado na literatura, trata-se do composto  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$ . Ele sofre uma transição magnética de segunda ordem em torno de 323 K e por apresentar uma forte magnetização tem sido empregado na construção de motores

termomagnéticos pelo prof. Dr. Sérgio Gama, quem gentilmente forneceu o material para o presente estudo. Esse composto é fruto de uma iniciação científica coordenada pelo Dr. Adelino de Aguiar Coelho do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (IFGW-UNICAMP) e executada pela aluna Ana Teresa Gardini Mendes. O projeto intitulado “Estudo de propriedades magnetocalóricas e estruturais de ligas metálicas das séries  $Gd_{1-x}Nd_x$ ,  $Gd_{1-x}Pr_xNi_2$ ,  $Gd_{5-x}Nd_xSi_4$ ” foi finalizado no ano de 2010.

Tabela 4.1. Síntese das amostras investigadas.

Material	Amostra	Formato	Complemento
$Gd$ policristalino	$Gd$ em volume	Disco	Usinado, cortado, lixado e polido: 2,70x0,54 mm e 22,0 mg
$Gd$ policristalino	$Gd$ limado	Pó	Limado manualmente com lima de diamante
$Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundida	SPK1 em volume	Cilindro	Cortada, lixada e polida: 2,30x1,28 mm e 32,2 mg
$Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundida	SPK1 em pó	Pó	Moída manualmente: $d < 25 \mu m$
$Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundida	SPK2 em pó	Pó	Moída manualmente ( $\mu m$ ): $d < 25$ ; $25 < d < 38$ ; $38 < d < 45$ ; $45 < d < 63$ ; $63 < d < 90$ ; $90 < d < 106$
$Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$ (1373 K/ 5 dias)	$GdNdSi$ em volume	Cilindro	Cortada, lixada e polida: 2,30x1,04 mm e 28,7 mg
$Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$ (1373 K/ 5 dias)	$GdNdSi$ em pó	Pó	Moída manualmente: $d < 120 \mu m$

A rota de fabricação desse material é similar a citada acima para as amostras  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ , todavia o lingote fundido é enrolado em folha de tântalo e encapsuladas em tubos de quartzo sob atmosfera inerte de argônio (0,8 a 1 atm). O processo de evacuação e injeção de argônio nos tubos é igual ao processo realizado nas fundições dos compostos. A ampola é selada e levada a um forno resistivo, onde permanece por um período de 5 dias a temperatura de 1373 K. A intenção desse tratamento térmico é homogeneizar a amostra, eliminando outras fases indesejadas. Em seguida a amostra foi macerada manualmente e peneirada em tamanho de partícula menor que 120  $\mu m$ . Assim como para as amostras  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ , a natureza frágil do novo composto impediu a obtenção de um disco por meio de corte em serra diamantada. Logo, um dos pedaços resultantes da tentativa de

corde foi selecionado, sendo lixado e polido manualmente até atingir uma geometria aproximadamente cilíndrica de diâmetro médio de 2,3 *mm*, espessura máxima de 1,036 *mm* e massa de 28,7 *mg*. Novamente, para eliminação de impurezas do processo de preparação, fez-se banho ultrassônico por 10 *min*, em acetona. Um resumo completo das amostras investigadas se encontra na tabela 4.1.

#### **4.4. Caracterização das amostras**

Quando o assunto é pesquisa em novos materiais algumas técnicas experimentais são imprescindíveis para a investigação de suas propriedades. Visando a caracterização das amostras produzidas, foram escolhidas quatro técnicas altamente consagradas em pesquisas da grande área de física do estado sólido. Trata-se da microscopia eletrônica de varredura, da difratometria de raios-X, da magnetometria e da calorimetria diferencial de varredura. O grande conhecimento acumulado ao longo de muitas décadas de pesquisas teóricas e experimentais elevou cada uma destas técnicas a um grau de maturidade tal que hoje existem equipamentos comerciais de fácil operação, além de softwares avançados de análise que colaboram no processo de investigação. Livros completos já foram dedicados a cada uma delas e, sendo assim, a intenção aqui não é se delongar. Portanto, o que se segue é uma descrição sucinta das quatro técnicas, onde se procura responder as seguintes perguntas... Por que foi escolhida tal técnica? Qual o princípio por trás da técnica? Quais informações físicas podem ser obtidas? Onde e como foram realizadas tais aferições?

##### **4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura**

O limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Dessa forma, os microscópios ópticos convencionais ficam limitados a um aumento máximo de 2000 vezes. Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons, o que permite resoluções da ordem de 2 a 5 nanômetros em instrumentos comerciais. O MEV pode fornecer rapidamente informações sobre a microestrutura de um composto e seus constituintes, como defeitos, porosidades, morfologia, tamanho, orientação, composição, entre outros. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo (DEDAVID et al., 2007).

Um típico instrumento de MEV usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio ( $W$ ) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50  $kV$  (figura 4.10a). Os elétrons são acelerados pela alta tensão estabelecida entre o filamento e o ânodo, criando um feixe de elétrons em uma câmara de vácuo. Em seguida, este feixe é focalizado sobre a amostra por uma série de duas ou três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4  $nm$ . Através de um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. Este feixe, altamente colimado (50  $\text{\AA}$  de diâmetro), atinge e interage com a superfície da amostra produzindo elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Após atingirem o detector os elétrons geram uma corrente elétrica, e esta corrente resultante é eletronicamente amplificada e utilizada para formar as micrografias das amostras (DEDAVID et al., 2007; GOODHEW et al., 2001).

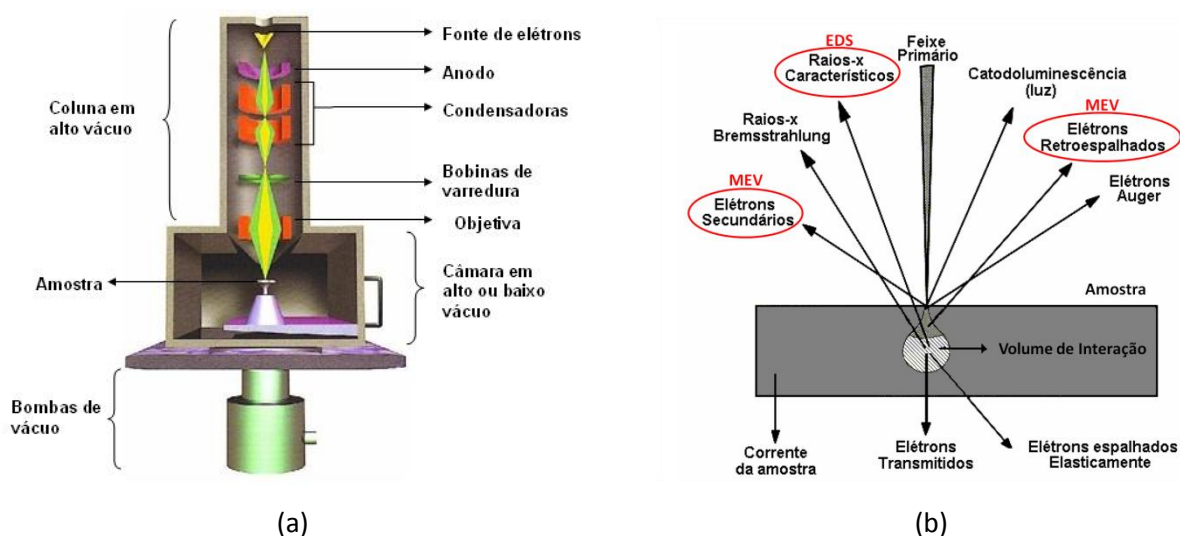


Figura 4.10. (a) Representação esquemática de um típico instrumento de MEV e (b) os respectivos sinais gerados pela interação do feixe de elétrons primária com uma amostra. (fonte: <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>; adaptado de [http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf))

Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se numa região de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, tendo o formato de uma pêra ou gota. É justamente neste volume que os diversos sinais emitidos pela amostra são gerados, conforme pode ser

visto pela figura 4.10b. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem MEV são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários no MEV são de baixa energia ( $<50\text{ eV}$ ) e formam imagens com alta resolução (3-5  $\text{nm}$ ). O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons secundários têm um livre caminho médio de 2 a 20  $\text{nm}$ , por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície (DEDAVID et al., 2007; GOODHEW et al., 2001). Por outro lado, os elétrons retroespalhados possuem energia que varia entre 50  $\text{eV}$  até o valor da energia do elétron primário. O sinal retroespalhado é resultante das interações ocorridas mais no interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra).

Por outro lado, a espectroscopia de energia dispersiva (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) consiste na medida dos raios-X característicos emitidos do volume de interação. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. Assim, os MEVs equipados com detectores de energia dispersiva de raios-X possibilitam a determinação da composição química pontual (1  $\mu\text{m}$ ) das fases que compõem a amostra. Além da identificação dos componentes, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

As micrografias apresentadas no presente trabalho foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) em um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550 localizado na central de microscopia e imagem (CMI/COMCAP/UEM). As micrografias foram obtidas analisando a superfície das partículas de pó das amostras moídas. Por serem condutoras, não houve a necessidade de recobrir as amostras com filme condutor de  $\text{Au}$ , sendo que todas as micrografias foram obtidas com a aceleração de feixe de 15  $\text{kV}$  através do detector de elétrons secundários. Quando, em uma mesma amostra, morfologias diferentes são visualizadas nas imagens MEV uma análise qualitativa de EDS é empregada para uma pronta identificação dos elementos.

#### 4.4.2. Difractometria de Raios-X

A difratometria de raios-X (DRX) é uma das técnicas mais utilizadas para a identificação e caracterização estrutural de compostos cristalinos. Com esta técnica é possível a identificação das estruturas atômicas que compõem os materiais cristalinos. Adicionalmente, ela fornece informações inerentes aos parâmetros estruturais de um material cristalino, assim como pode ser usada para quantificar e classificar esses parâmetros.

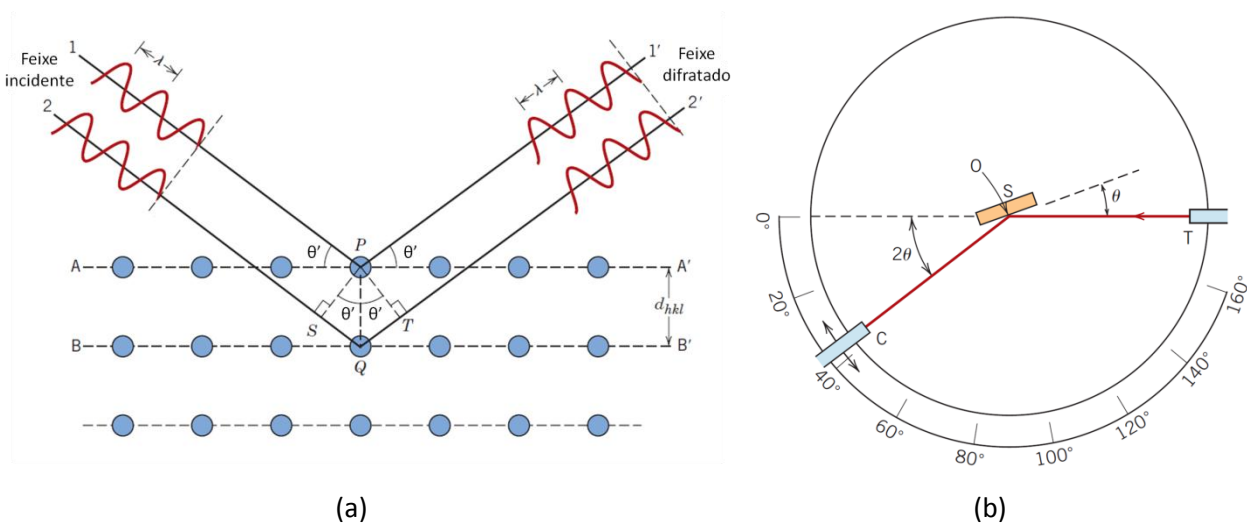


Figura 4.11. (a) Ilustração esquemática da difração de raios-X por planos atômicos e (b) de um difratômetro. (adaptado de CALLISTER, 2007)

A técnica consiste basicamente no espalhamento de feixes de raios-X pela estrutura atômica que compõe o material cristalino em análise. Quando um feixe de raios-X incide em uma rede cristalina com comprimento de onda aproximado da distância do espaçamento dos átomos nesta rede, acontecem fenômenos de interferência construtiva e destrutiva. Este fenômeno físico pode ser compreendido ao se considerar dois planos paralelos de átomos  $A-A'$  e  $B-B'$  (figura 4.11a) que possuem os mesmos índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$ , e que estão separados por um espaçamento interplanar  $d_{hkl}$ . Um feixe de raios-X paralelo, monocromático e coerente (em fase), com comprimento de onda  $\lambda$  incide sobre esses dois planos, de acordo com um ângulo  $\theta'$ . Dois raios nesse feixe, identificados por 1 e 2, são dispersos pelos átomos  $P$  e  $Q$ . Caso a diferença entre os comprimentos das trajetórias entre  $1-P-1'$  e  $2-Q-2'$  ( $\overline{SQ}$  e  $\overline{QT}$ ) for igual a um número inteiro,  $n$ , de comprimentos de onda, uma interferência construtiva dos raios dispersos  $1'$  e  $2'$  também irá ocorrer em um ângulo de  $\theta'$  em relação aos planos (PADILHA, 2000; CALLISTER, 2007). Assim, a condição para difração é

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} = 2d_{hkl}\text{sen}\theta' \quad 4.1$$

A equação 4.1 é conhecida como lei de Bragg; ainda,  $n$  representa a ordem da reflexão, que pode ser qualquer número inteiro (1, 2, 3, ...) que seja consistente com o fato de que  $\text{sen}\theta'$  não pode exceder a unidade. Dessa forma, temos uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda dos raios-X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado. Se a lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será destrutiva, de modo que irá produzir um feixe de difração com intensidade muito baixa.

Uma técnica de difração usual emprega uma amostra pulverizada ou policristalina composta por inúmeras partículas finas e orientadas aleatoriamente, as quais são expostas a uma radiação monocromática. Cada partícula pulverizada é um cristal, e a existência de um número muito grande de cristais com orientações aleatórias assegura que algumas partículas estarão orientadas de uma maneira que todos os conjuntos de planos cristalográficos possíveis estarão disponíveis para difração (PADILHA, 2000; CALLISTER, 2007).

O difratômetro é um aparelho empregado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração de amostras pulverizadas, suas características são representadas esquematicamente na figura 4.11b. Uma amostra "S" no formato de uma chapa plana é posicionada de forma que são possíveis rotações ao redor do eixo identificado por "O", sendo esse eixo perpendicular ao plano da página. O feixe monocromático de raios-X é gerado no ponto "T" e as intensidades dos feixes difratados são detectadas com um contador "C". A amostra, a fonte e o contador estão todos no mesmo plano.

Por sua vez, o contador pode ser girado ao redor do eixo "O", sua posição angular  $2\theta$  está marcada sobre uma escala graduada. Todo o sistema está acoplado mecanicamente de tal forma que uma rotação de  $\theta$  da amostra é acompanhada por uma rotação de  $2\theta$  do contador. Na medida em que o contador se move a uma velocidade angular constante, um registrador arquiva a intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração  $2\theta$ . Estes difratogramas identificam as amostra através da comparação destes com fichas catalogadas.

Para a quantificação de parâmetros estruturais faz-se necessário o auxílio de técnicas e métodos complementares, como é o caso do método de refinamento estrutural Rietveld. Trata-se de um modelo matemático utilizado para descrever o espalhamento, ou a difração, dos raios-X quando esse é incidido com certo ângulo em um material cristalino (YOUNG, 1995). O modelo matemático utiliza informações prévias da estrutura cristalina do material em análise e recria o padrão de difração dessa estrutura matematicamente. Esse padrão é então comparado com o padrão experimental e ajustado até que ambos os padrões de difração, calculado e experimental, sejam muito parecidos. Os ajustes são

realizados com o método dos mínimos quadrados e as variáveis de ajustes são os parâmetros estruturais. Assim, quando a diferença entre os padrões de difração for pequena o suficiente, os parâmetros estruturais são automaticamente obtidos.

As análises por difratometria de raios-X (DRX) foram conduzidas utilizando um difratômetro Bruker AXS-D8advanced com radiação de  $\text{Cu } K\alpha$  da central de materiais avançados (CAM/COMCAP/UEM). As análises das amostras na forma de pó foram conduzidas com velocidades de varredura de  $0,5^\circ/\text{min}$ , 30 segundos de interação por ponto, no intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $90^\circ$  e a temperatura ambiente. Porém, devido à pequena quantidade de amostra, os pós foram esparzidos aleatoriamente sobre lâminas de vidro contendo uma fina e plana camada de graxa de silicone.

A identificação das fases presentes e dos respectivos padrões de difração foram guiadas pelo software X'Pert HighScore Plus (versão 2.0a). Em seguida, com o auxílio do software DBWSTools (versão 2.3 Beta), o método de refinamento estrutural Rietveld foi empregado com o intuito de quantificar as fases presentes na amostra  $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$  como fundido no pó com menor tamanho de partícula ( $x < 25\mu\text{m}$ ). Os parâmetros iniciais usados nos refinamentos foram obtidos do banco de dados ICSD por meio do site [www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites](http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites) (Composição:  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ , Código: ICSD 84084; Composição:  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$ , Código: ICSD 84085; Composição:  $\text{Gd}_5\text{Si}_3$ , Código: ICSD 415745).

#### 4.4.3. Magnetometria

Todas as medidas magnéticas apresentadas nesta tese foram realizadas pelo físico Dr. Adelino Aguiar Coelho do IFGW-Unicamp em dois equipamentos comerciais fabricados pela empresa Quantum Design: o PPMS (do inglês *Physical Properties Measurement System*) e o MPMS (do inglês *Magnetic Properties Measurement System*). O MPMS utiliza um dispositivo quântico para medir fluxos magnéticos denominado SQUID (do inglês *Superconducting Quantum Interference Device*), que o torna muito mais sensível, possibilitando a aferição de momentos magnéticos de até  $10^{-8}$  emu. O PPMS pode atingir um campo magnético de  $90 \text{ kOe}$  e, com segurança, variar a temperatura de 1,8 a  $350 \text{ K}$ , enquanto que o MPMS alcança um campo magnético máximo de  $70 \text{ kOe}$  e permite uma variação de temperatura de 1,9 a  $400 \text{ K}$ .

O princípio de funcionamento de ambos é exatamente o mesmo de um magnetômetro de extração. Neste método a amostra magnetizada por um campo magnético homogêneo sofre um deslocamento dentro das bobinas de detecção, não se tratando de um movimento periódico como é o caso de um magnetômetro de amostra vibrante. A voltagem induzida nas bobinas durante o



deslocamento da amostra devido à variação do fluxo é integrada no tempo, sendo que esta variação está diretamente relacionada com o momento magnético da amostra. A amplitude do sinal captado é proporcional ao momento magnético da amostra e à velocidade da amostra durante a extração. Nos equipamentos utilizados a configuração é axial e um eletromagneto supercondutor é utilizado. A configuração das bobinas de detecção usada é a de simetria axial com duas bobinas idênticas, enroladas em série e em oposição para compensar o ruído de sinais oriundos da flutuação do campo magnético aplicado, sendo localizadas no centro do magneto. (TAKEUCHI, 2010; SAMPAIO et al., 2000)

Tanto o MPMS quanto o PPMS seguem este princípio de funcionamento, no entanto, enquanto o PPMS é capaz de medir magnetização *dc* e susceptibilidade *ac*, o MPMS somente mede magnetização *dc*. Porém, como já citado, a grande diferença entre estes equipamentos é que o MPMS possui o SQuID, capaz de medir um quantum de fluxo magnético. Os compostos estudados nesta tese apresentam altos valores de momentos magnéticos, mesmo na presença de baixos campos magnéticos. Dessa forma, a escolha de um ou outro equipamento para a aferição da magnetização não é relevante, ficando a cargo da disponibilidade de tais equipamentos.

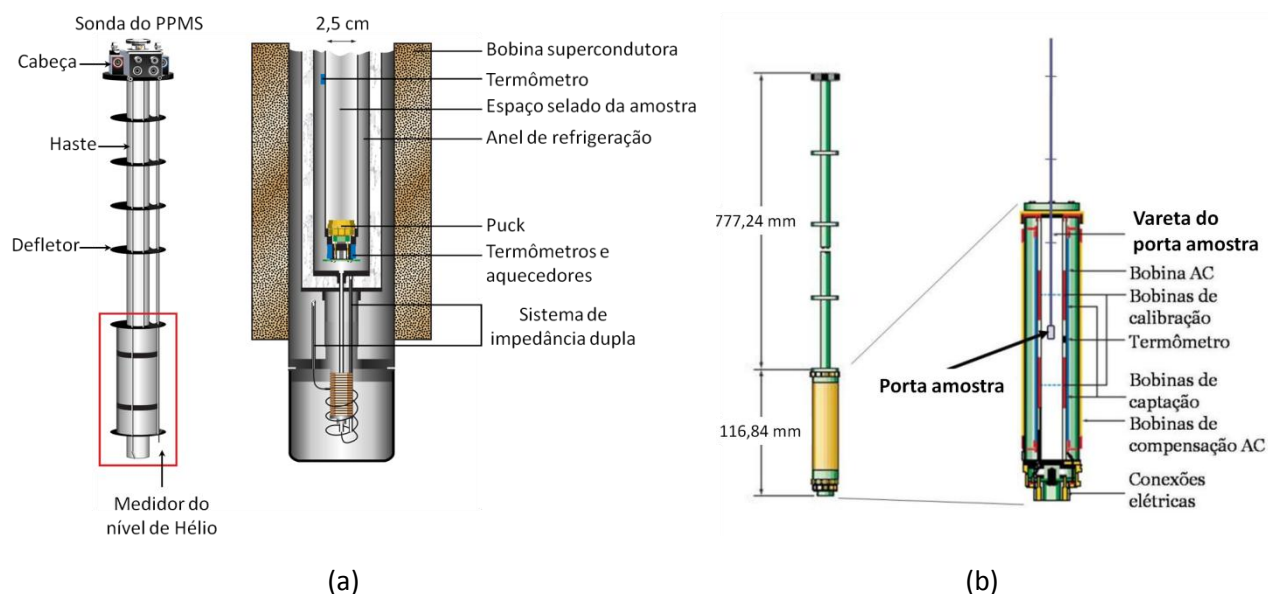


Figura 4.12. Representação esquemática (a) da parte interna do PPMS e (b) do posicionamento da amostra no interior da sonda magnetométrica ACMS. (adaptado de QUANTUM DESIGN – PPMS brochure 1070-002 Rev. A0)

Na figura 4.12a, está esquematizado o interior do PPMS. No espaço denominado *espaço selado da amostra* é inserido a sonda magnetométrica ACMS (do inglês *AC Measurement System*), na qual estão as

bobinas de detecção (figura 4.12b). Nesta sonda também fica alocada a amostra a ser analisada, fixa em um canudo plástico, que por sua vez está seguro por uma vareta. Para ser fixada ao canudo, a amostra, tanto em pó quanto em volume, é enrolada em filmes de PVC e então presa por dentro do canudo com uma fita adesiva não magnética. A extremidade superior da vareta é acoplada ao sistema de transporte do magnetômetro (extrator), permitindo o movimento da amostra no interior da sonda ACMS. O campo magnético aplicado na amostra é produzido por uma bobina supercondutora que está ao redor do espaço da amostra. Para quantificar a magnetização da amostra, o sistema vareta-amostra movimentase verticalmente no interior da sonda ACMS. Essa movimentação induz pequenas correntes nas bobinas coletoras na extremidade da sonda ACMS e mediante a integral do fluxo induzido o equipamento determina o valor da magnetização. O conjunto completo da sonda é imerso em um Dewar contendo Hélio líquido e o controle de temperatura é garantido por um conjunto de aquecedores e termômetros que estão dispostos em diferentes posições ao redor da amostra.

Medidas de magnetização em função da temperatura (isocampo) foram realizadas tanto no MPSM quanto no PPMS. Em ambos os equipamentos, as medidas foram executadas aquecendo e resfriando a amostra seguindo um procedimento conhecido por *zero field cooling - field warming - field cooling* (ZFC-FW-FC), que é uma rotina padrão de medida de magnetização. Segundo esta rotina a amostra é resfriada da temperatura ambiente até a temperatura do início da medida em campo magnético nulo (*zero field cooling*) e então é aplicado o campo de interesse, iniciando-se a medição da magnetização ao mesmo tempo que a temperatura da amostra é aumentada até o valor que se deseja medir (*field warming*). Em seguida resfria-se a amostra ainda com campo aplicado, medindo intermitentemente sua magnetização (*field cooling*). Essas medidas indicam em quais temperaturas ocorrem transições magnéticas, em especial, para nossas ligas, a transição de ferromagnética para paramagnética (Temperatura de Curie,  $T_C$ ), além de indicarem a presença de histerese térmica que é uma espécie de “impressão digital” de uma transição de primeira ordem.

O objetivo das medidas de magnetização isotérmica ao redor da temperatura de transição magnética é calcular, por meio da equação 2.17, a variação da entropia isotérmica total  $\Delta S_T$  e a respectiva capacidade de refrigeração. Deste modo, nas medidas de magnetização realizadas, o intervalo entre cada isoterma foi de  $\delta T = 2 K$ , sendo que o campo magnético máximo atingido foi de  $H_F = 50 kOe$  num incremento de  $\delta H = 2 kOe$ . De todos os modos, faz-se necessário saber a massa da amostra em questão, pois essa será usada para traçar as curvas  $M \times T$  e para calcular o  $\Delta S_T$  da amostra. Assim, uma balança analítica de precisão foi usada para a aferição da massa.

#### 4.4.4. Calorimetria diferencial de varredura

Como última técnica empregada na caracterização das amostras foi utilizada uma técnica termoanalítica, a saber, a calorimetria diferencial varredura (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*). As análises térmicas são cruciais para um completo conhecimento a cerca do comportamento térmico de um determinado material. Através dessas técnicas, podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc., capazes de causar variações de calor. Essas técnicas permitem também, estudar transições que envolvem variações de entropia (transições de segunda ordem), das quais, as mais comuns são transições vítreas que certos polímeros podem sofrer.

A análise térmica foi definida por Mackenzie como sendo “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura” (MACKENZIE, 1979). Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas encontram-se a Análise Térmica Diferencial (DTA, do inglês *Differential Thermal Analysis*) e a DSC.

Na DTA a propriedade física monitorada é a variação de temperatura da amostra em relação a um material de referência. Por outro lado, na DSC se acompanha a variação da energia entre a amostra e a referência, enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura. Em ambas as técnicas o material de referência não deve apresentar transições com absorção (endotérmica) ou liberação de calor (exotérmica), sendo assim termicamente inerte. De acordo com o método de medição utilizado, há duas modalidades de DSC: com compensação de potência e com fluxo de calor (BERNAL et al., 2002; IONASHIRO, 2004).

Na DSC com compensação de potência a referência e a amostra são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico (BERNAL et al., 2002). Nesse processo, a energia fornecida à amostra é aumentada ou diminuída no momento das reações, mantendo a amostra e a referência com a mesma temperatura. Uma vez que a energia envolvida na reação é proporcional à energia extra fornecida a amostra é possível quantificá-la (GALLAGHER, 1999).

Na DSC com fluxo de calor a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal (figura 4.13). Ambas são aquecidas pela mesma fonte

de calor, sendo que a troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco. Em tal sistema, a cada reação um fluxo de calor é estabelecido entre a amostra e a referência através do disco condutor. Neste caso, o fluxo é medido através dos sensores térmicos posicionados próximos a amostra e a referência, obtendo-se um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre elas (BERNAL et al., 2002; GALLAGHER, 1999).

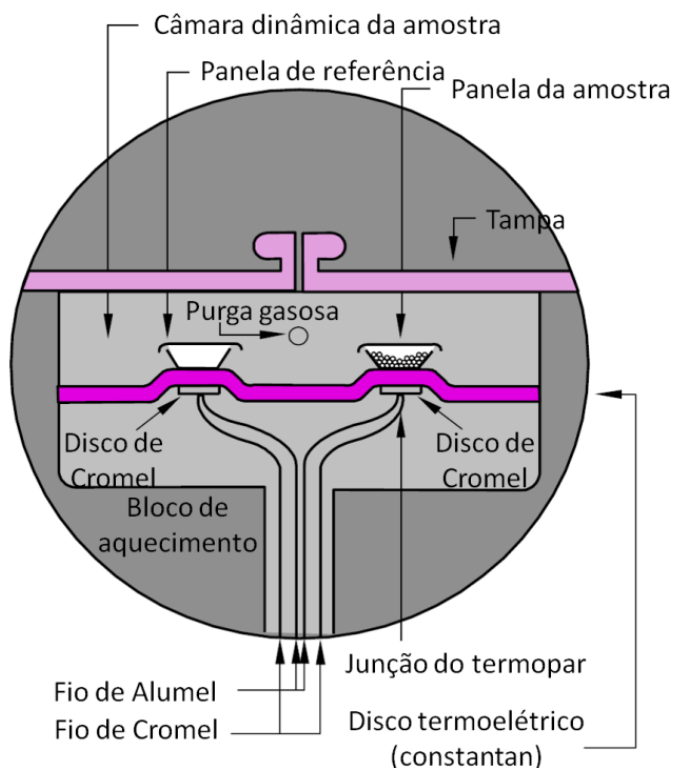


Figura 4.13. Representação esquemática de um equipamento de DSC com fluxo de calor. (adaptado de <http://files.instrument.com.cn/bbs/upfile/200959203119.pdf>)

As principais vantagens das técnicas DTA e DSC sobre a calorimetria clássica são: a versatilidade e rapidez nas determinações; necessitam pouca massa de amostra; analisam sólidos ou líquidos; aplicáveis a processos de resfriamento e medidas sob alta pressão; estudam diferentes tipos de reações químicas. Por outro lado, as desvantagens são: precisão e exatidão relativamente baixas (5 % - 10 % em muitos casos); não permitem determinar a entalpia de reações sobrepostas; no caso da DTA, há a necessidade de calibração em todo o intervalo de temperatura de interesse; inexatidão na determinação da área do pico devido à mudança de linha de base durante a transição ou reação (IONASHIRO, 2004).

Um termograma padrão, com os possíveis eventos básicos, é ilustrado na figura 4.14. Em todos os aspectos o termograma DSC parece muito semelhante à curva DTA exceto a unidade do eixo da ordenada e o sentido dos picos. No verdadeiro sentido termodinâmico, um pico endotérmico na DSC é indicado no sentido ascendente (aumento na entalpia já que o aquecedor da amostra deve dissipar calor para manter a temperatura igual à referência), enquanto que um pico exotérmico é registrado na direção oposta (BERNAL et al., 2002; IONASHIRO, 2004). Entretanto, a calibração do aparato e o software de medida podem levar em conta esta diferença e inverter os picos. Assim, torna-se necessário indicar o sentido dos processos no gráfico resultante conforme exemplificado no detalhe a direita da figura 4.14.

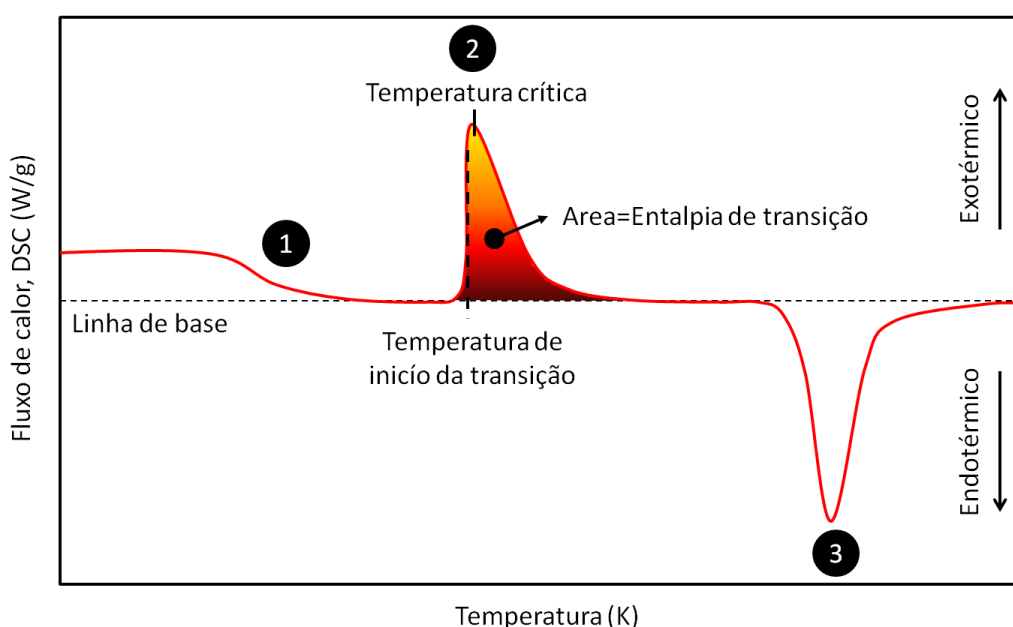


Figura 4.14. Termograma padrão de DSC, em que (1) indica uma mudança de linha de base sem pico, ou seja, uma variação no calor específico, (2) uma reação exotérmica e (3) uma reação endotérmica. Os sentidos das reações são indicados no lado direito do gráfico.

Uma vez calibrado, o DSC permite determinações quantitativas da mudança de entalpia, estando a área dos picos numericamente relacionada com a energia envolvida na transição. O procedimento de calibração do equipamento é efetuado com padrões que apresentam variação de entalpia conhecida, normalmente de fusão, e a área do pico deste processo é comparada com a área do processo apresentado pela amostra. Como exemplos de padrões pode-se citar o Índio ( $T_{fusão} = 429,55 K$ ;  $\Delta H_{fusão} = 28,50 J/k$ ), o Estanho ( $T_{fusão} = 505,05 K$ ;  $\Delta H_{fusão} = 60,25 J/k$ ), e o Chumbo ( $T_{fusão} = 600,65 K$ ;  $\Delta H_{fusão} = 22,80 J/k$ ). Outras informações relevantes que podem ser

extraídas dos termogramas são: a temperatura em que se inicia a transição e a própria temperatura crítica do processo (BERNAL et al., 2002; IONASHIRO,2004).

Os equipamentos de DSC, quando bem calibrados, podem detectar transições de fase tanto estruturais quanto magnéticas, ficando assim justificada o uso desta técnica para a presente tese. As transições estruturais são observadas através de picos endotérmicos ou exotérmicos bem pronunciados, enquanto que as transições magnéticas, como a transição do ponto de Curie, são endotérmicas (BERNAL et al., 2002; METTLER TOLEDO, 2000). Contudo, o pico referente à transição de Curie em geral é tão pequeno que o único efeito observável é uma mudança da linha de base, assim como ocorre em uma transição vítrea. Essas transições provocam mudanças na entropia do material alterando seu calor específico, o que, conseqüentemente, acarreta uma simples mudança na linha de base no termograma DSC.

Os termogramas aqui apresentados foram extraídos em um DSC com fluxo de calor da TA instruments (modelo Q-20) localizado na central de materiais avançados (CAM/COMCAP/UEM). As análises de DSC foram conduzidas nas amostras em pó com o objetivo de averiguar o efeito da moagem manual na transição magneto-estrutural em função do tamanho de partícula, corroborando assim com a interpretação dos dados de magnetização. Procurou-se manter uma quantidade de aproximadamente 8 *mg* de amostra, que foram fechadas em painéis de alumínio padrão do equipamento. A varredura de temperatura ocorreu no intervalo de 153 a 333 *K* em uma taxa de variação de temperatura de 10 *K/min*. A atmosfera da câmara do equipamento foi controlada com um fluxo de Nitrogênio de 50 *ml/min*.

## Capítulo 5

# Determinação de um limite mínimo de tamanho de partícula para a liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundida

Neste capítulo serão discutidos os resultados referentes às amostras SPK1 e SPK2 em volume e em pó. Além da caracterização visando uma comparação com a literatura, há ainda outras duas motivações para o presente estudo. A primeira é subsidiar informações primordiais que possibilitarão uma pronta comparação com os resultados obtidos pelo aparato magnetoacústico construído. A segunda está intimamente relacionada com o futuro emprego deste material, seja na refrigeração magnética ou em qualquer outra aplicação. Trata-se do processamento da liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  em peças com formato desejado mantendo suas propriedades. Mais especificamente, tendo em mente uma rota de fabricação similar à metalurgia do pó, analisar o efeito da moagem em tal liga e estabelecer uma faixa limite de tamanho de partícula em que suas propriedades magnetocalóricas não sejam significativamente afetadas.

### 5.1. Motivação

Os atuais obstáculos para a implantação comercial dos refrigeradores magnéticos envolvem não somente um elevado EMC em materiais baratos, mas também a engenharia para a fabricação dos componentes magnéticos que compõem estes refrigeradores. Hoje já existem diversos protótipos de refrigeradores magnéticos em funcionamento ao redor do globo (GSCHNEIDNER; PECHARSKY, 2008). Yu et al. publicaram um artigo de revisão dos refrigeradores magnéticos construídos antes de 2010. Das 41 máquinas analisadas, a grande maioria utilizou o  $Gd$  metálico, ou ligas contendo essa terra rara, como material refrigerante (YU et al., 2010). Aparentemente os melhores resultados ainda são obtidos com o  $Gd$  metálico, apesar de que essa comparação deve ser cautelosa, pois vários fatores na engenharia destes protótipos podem influenciar fortemente no rendimento de tais refrigeradores. Embora já existam outros compostos mais baratos e com maior efeito na mesma faixa de temperaturas, como as ligas de  $LaFeSi$  e  $GdGeSi$ , o maior uso do  $Gd$  se deve à sua maleabilidade, que possibilita seu processamento em diversos formatos sem perdas relevantes no seu EMC (GSCHNEIDNER et al., 2005).

Dessa forma, para o uso destes novos materiais magnetocalóricos em sistemas de refrigeração será necessário o seu processamento em geometrias adequadas ao projeto do equipamento, por exemplo, em forma de placas, fios ou esferas sem perda do EMC. Uma tentativa de se processar a liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  via metalurgia do pó foi realizada por Trevizoli et al., mas o processo de compressão e subsequente sinterização acarretavam no desaparecimento da fase de interesse (TREVIZOLI et al., 2008). Mesmo submetendo as pastilhas sinterizadas a tratamentos térmicos posteriores, a fase de interesse se recuperava apenas parcialmente (figura 5.1). Entretanto, os autores notaram que esse efeito estava intimamente relacionado com o tamanho de partícula (granulometria) utilizada no processo de sinterização. Melhores resultados foram obtidos para pastilhas preparadas com partículas maiores, entre 106 e 149  $\mu m$ , e sinterizadas a 1370 K por 7 dias. Todavia, fica evidente que tal processamento efetuado em larga escala demandaria uma alta quantidade de energia, agregando mais valor em tais peças e aumentando consideravelmente o custo final de um futuro refrigerador magnético.

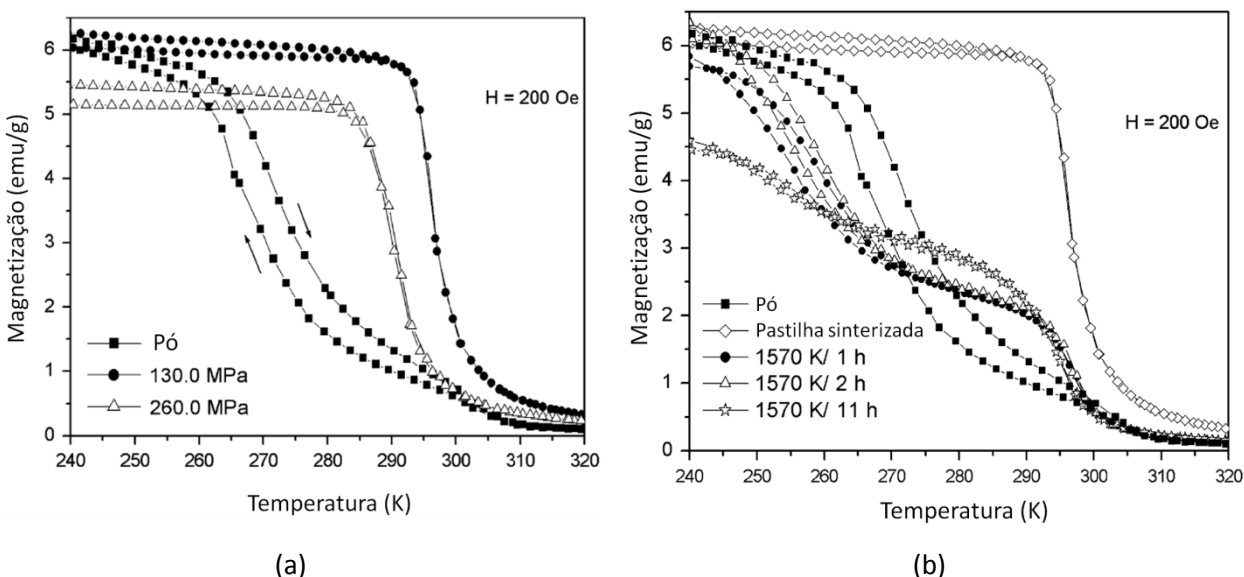


Figura 5.1. Magnetização em função da temperatura para a liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  (a) sinterizada (1370 K/20 h) com duas diferentes pressões de compactação e (b) pastilha sinterizada (130 MPa) tratada termicamente. As pastilhas foram preparadas com tamanho de partícula de 32-50  $\mu m$ . (adaptado de TREVIZOLI et al., 2008)

Outra vertente para a manufatura de peças adequadas seria a utilização de um aglutinante, como, por exemplo, um polímero ou uma resina sintética. Espera-se que tal aglutinante não interferira nas propriedades magnetocalóricas, conferira boas propriedades mecânicas, além de não impedir as trocas



térmicas tão desejadas em um refrigerador, ou seja, que tenha uma boa condutividade térmica. Porém, esta última exigência é ainda um grande empecilho.

A alternativa para estes problemas seria utilizar um aglutinante que aumentasse a ductilidade do material, o que lhe possibilitaria ser conformado, em uma rota similar a metalurgia do pó, sem que as energias empregadas no processo de compressão fossem inteiramente absorvidas pela liga. Neste sentido uma pesquisa pioneira tem sido desenvolvida pelo prof. Dr. Cleber Santiago Alves do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Maringá (DEM-UEM), ao qual o autor da presente tese é extremamente grato. Somente através de uma estreita colaboração com ele é que foi possível a fabricação das amostras SPK1 e SPK2. Na investigação conduzida pelo prof. Alves amostras da liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida em pó são processadas em uma rota análoga a da metalurgia do pó, com estanho ( $Sn$ ) sendo depositado sobre a superfície da liga pulverizada. O  $Sn$  foi selecionado por conta de sua capacidade de deformação plástica, o que confere boa conformabilidade ao material empastilhado e por sua baixa temperatura de fusão, o que possibilita o uso de baixas temperaturas no processo de aglomeração do material.

O método empregado é a impregnação por via úmida de  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ . O procedimento é realizado utilizando-se uma solução de partida do sal oxalato de estanho ( $SnC_2O_4$ ). A massa de sal necessária para se atingir o teor desejado de estanho é determinada utilizando-se a relação apresentada na equação 5.1:

$$m_{sal} = \frac{100 a M_{sal} m_{GdGeSi}}{b(100 - a)M_{Sn}} \quad 5.1$$

sendo que  $a$  é o teor de  $Sn$  a ser incorporado na amostra por impregnação com excesso de solvente (%  $m/m$ ),  $b$  a pureza do sal (%  $m/m$ ),  $m_{GdGeSi}$  a massa de amostra utilizada ( $g$ ),  $M_{sal}$  a massa molar do sal  $SnC_2O_4$  (206,71  $g/gmol$ ), e  $M_{Sn}$  massa molar do estanho (118,69  $g/gmol$ ).

A solução de impregnação é preparada dissolvendo-se em um copo de béquer a massa de sal anteriormente pesada com uma porção de água deionizada. A solução preparada é então transferida quantitativamente para um balão de 50  $ml$ . Em seguida, a massa de amostra é colocada no balão de 50  $ml$  em contato com a solução impregnante (razão massa de amostra/volume de solução = 30). O balão contendo a suspensão é levado a um evaporador rotativo da marca Fisaton, modelo 803, mantendo-se a suspensão sob rotação constante (30  $rpm$ ), a temperatura ambiente, por 24  $h$ . Após este período, o balão contendo a suspensão é colocado no banho termostatizado do evaporador rotativo, sendo este mantido a 333  $K$ . Dessa forma, o solvente é evaporado sob um vácuo de 600  $mmHg$ , por aproximadamente 1  $h$  e 30  $min$ , utilizando-se uma bomba de vácuo Tecnal modelo TE-058 acoplada ao

evaporador rotativo. A amostra é por fim coletada do balão e seca em estufa por 24 h a 343 K. Amostras com 1 %, 2 %, 3 %, 4 % e 5 % de Sn impregnado têm sido preparadas e estudadas. A figura 5.2 apresenta as imagens obtidas por MEV para duas amostras representativas desse conjunto, sendo que a amostra de  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida em pó ( $d < 25 \mu m$ ) utilizada neste caso também foi preparada pelo autor deste trabalho (anteriores a SPK1 e SPK2). Vale ressaltar ainda que ela não foi alistada na tabela 4.1 como uma amostra investigada porque o foco aqui não é a rota de processamento por impregnação, mas a motivação do estudo do efeito da moagem no EMC desta liga provém justamente desta série de análises anteriores.

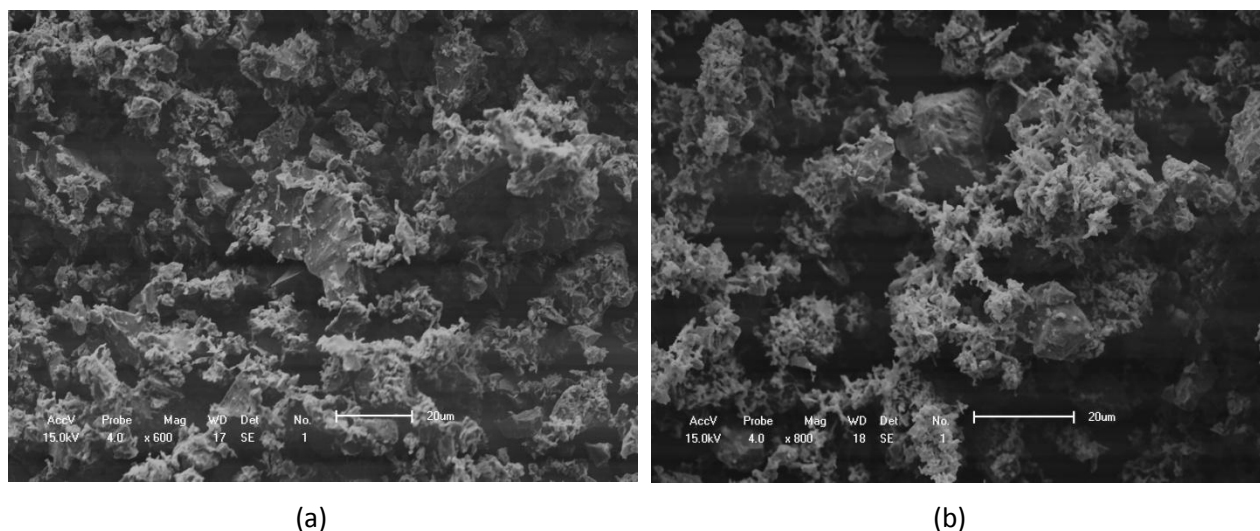


Figura 5.2. Imagens de MEV de uma amostra de  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida em pó ( $d < 25 \mu m$ ) impregnada com (a) 1 % e (b) 5 % de  $SnC_2O_4$ .

Nas microscopias observa-se que o sal depositado superficialmente nas amostras (em tom cinza mais claro) está distribuído de forma bem homogênea. Além disso, análises de absorção atômica revelaram que as quantidades efetivamente depositadas de metal foram próximas das quantidades teoricamente calculadas, garantindo a eficiência do processo mesmo para as pequenas quantidades de sal utilizadas. De modo a verificar a estabilidade química do processo e o efeito da presença do novo reagente, são realizadas medidas de magnetização em função da temperatura das amostras impregnadas, conforme figura 5.3.

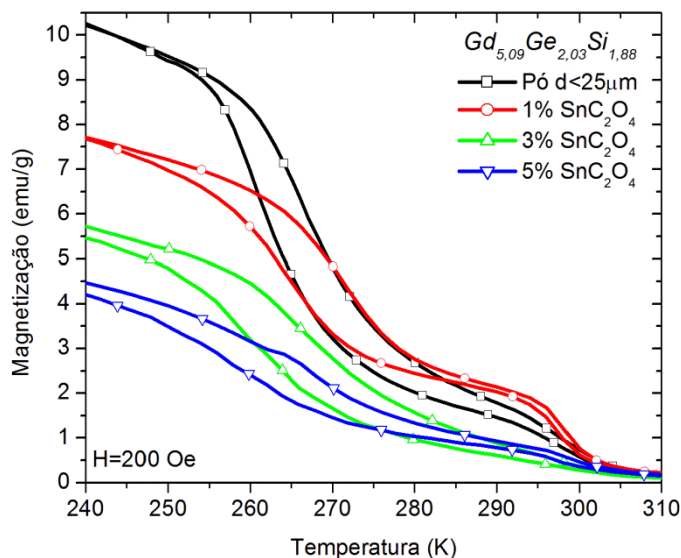


Figura 5.3. Curvas de magnetização por temperatura da liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida em pó ( $d < 25 \mu m$ ) e algumas das respectivas amostras impregnadas com o  $SnC_2O_4$  representativas do conjunto.

O que se observa é que quanto menor a quantidade do aglomerante, melhor a curva de magnetização versus temperatura resultante. Para 1 % de sal depositado a curva indica um comportamento muito similar a da amostra sem o sal, mas com um declive da transição de primeira ordem menos acentuada enquanto que a de segunda ordem se torna levemente mais intensa. E, conforme esperado, o aumento de massa “inerte” (sem EMC) diminui a magnetização (específica) de acordo com a percentagem de sal impregnado. As pastilhas prensadas com estas porcentagens exibiram uma considerável melhora em sua resistência mecânica e esta pesquisa ainda segue sendo efetuada pelo prof. Dr. C. S. Alves.

Tanto na metalurgia do pó, quanto nesta outra vertente de processamento, quanto menor o tamanho da partícula usada melhor será a aglomeração e menos poros existirão, resultando em melhores propriedades mecânicas na peça final. Porém, devido à natureza frágil de tais ligas, o uso de um moinho de bolas de alta energia, mesmo que em curtos períodos, leva a uma completa destruição do EMCG (RAJKUMAR et al., 2008; COUTO et al., 2011). Os padrões de difração de raios-X da liga  $Gd_5Ge_2Si_2$  apresentados por Couto et al. (figura 5.4) indicam um processo de amorfização e consequente perda da fase monoclinica com o tempo de moagem, mesmo em poucas horas. Por meio de análises Rietveld os autores estimaram cerca de 6,8 %p ( $\pm 5$ ) da fase ortorrômbica na amostra de partida.

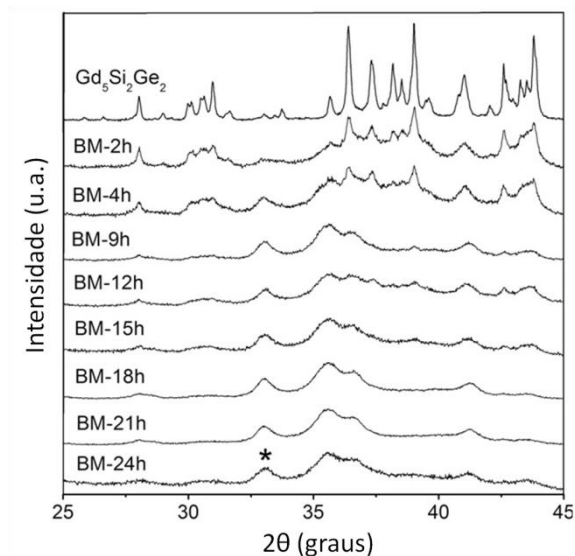


Figura 5.4. Padrões de DRX da liga  $Gd_5Ge_2Si_2$  (1573 K/1 h) em volume e pulverizada após varias horas em um moinho de bolas de alta energia. (adaptado de COUTO et al., 2011)

Segundo Couto et al. o alargamento dos picos de DRX para partículas de menor tamanho ocorre devido a desordens estruturais (lacunas, deslocamentos, contorno de grão), bem como desordens químicas que são introduzidas durante a moagem de alta energia. Através de microscopia MEV, os autores observaram partículas não-esféricas e de tamanhos diferentes, estimado entre 0,03 a 2  $\mu m$ .

As curvas de magnetização dos pós foram comparadas com a curva da liga base e são mostradas na figura 5.5a. A temperatura de Curie decresce com o tempo de moagem, que por sua vez reflete o tamanho de partícula. Segundo os autores esse efeito representa a combinação de fatores associados a um pequeno tamanho de partícula e sua grande área superficial. A grande largura das transições observada em todas as amostras moídas foi relacionada por Couto et al. com uma larga distribuição de tamanho de partícula e, conseqüentemente, larga faixa de temperatura de Curie. A amostra com 24 h de moagem apresentou um comportamento de uma transição de segunda ordem, enquanto que uma leve histerese térmica foi observada nas amostras com 4 e 12 h de moagem, sendo que em ambas a temperatura de inversão de intensidade foi de 238 K. Isto indicou que ainda havia algumas partículas (maiores) que apresentavam a transição magnetoestrutural e o comportamento observado nas curvas  $M \times T$  da figura 5.5a é uma superposição desta diversidade de partículas.

Isotermas de magnetização foram medidas ao redor da transição e a variação de entropia isotérmica foi calculada. Na figura 5.5b é possível notar a completa destruição do EMCG, onde não é

mais possível a identificação de um pico nas amostras moídas. Um comportamento similar foi relatado por Rajkumar et al. após uma moagem de 32 h (RAJKUMAR et al., 2008).

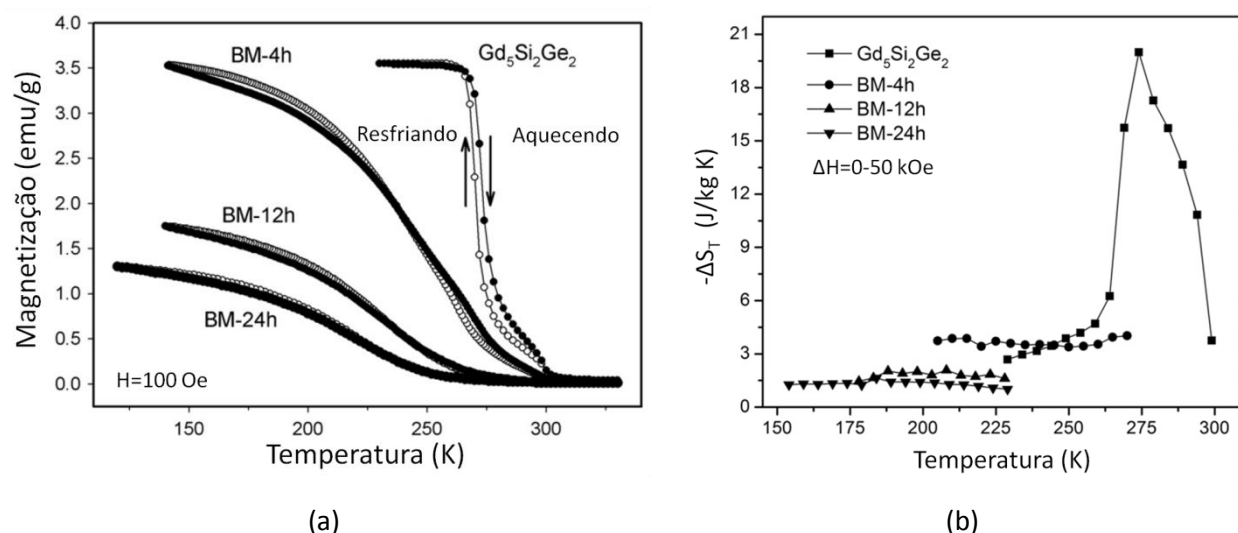


Figura 5.5. (a) Magnetização versus temperatura para o resfriamento e subsequente aquecimento e (b) as respectivas variações de entropia isotérmicas calculadas de isotermas de magnetização das amostras de  $Gd_5Ge_2Si_2$  moídas. (adaptado de COUTO et al., 2011)

A conclusão lógica é que parece haver um estreito compromisso entre o grau de moagem empregado e o EMC do material. Adicionalmente, conforme observado por Trevisoli et al., quanto maior a partícula menos influência sofrerá o EMC do material durante o processamento, neste caso a metalurgia do pó convencional. Sendo assim, considerando apenas o material pulverizado, surge a seguinte questão: qual a melhor faixa granulométrica a ser usada? Em outras palavras, existe um limite mínimo de tamanho de partícula em que o efeito do estresse causado pela moagem não interfira significativamente em seu EMC? Na tentativa de responder a questão levantada, a amostra SPK2 foi macerada manualmente e separada em seis ranges de tamanho de partícula, conforme já explanado no capítulo anterior. Quando possível seus resultados foram comparados com a amostra SPK1, também caracterizada visando a magnetoacústica.

## 5.2. Microscopia eletrônica de varredura

Um parâmetro fundamental nos processamentos acima descritos é o formato das partículas, bem como seu tamanho médio real. Neste sentido, a microscopia é uma ferramenta indispensável na

sondagem do aspecto físico das partículas. Na figura 5.6 é visualizada a imagem de MEV para a amostra SPK1 em pó com tamanho de partícula  $d < 25 \mu\text{m}$ . Pela figura 5.6a nota-se claramente a natureza poligonal e angulada das partículas, típica de materiais frágeis fraturados, tendo uma textura superficial “bem comportada” (CHIAVERINI, 2001). Longe de poder ser considerada esférica, em geral as partículas apresentam um eixo mais alongado. Há uma distribuição de tamanho de partícula bem homogênea e próxima a da peneira utilizada, sendo que a presença de partículas muito menores do que a nominal é rara. Na figura 5.6b uma partícula isolada é ampliada 2400x, onde se observa pouquíssimas partículas menores que  $1 \mu\text{m}$ , as quais segundo os resultados de Couto et al. não apresentariam EMCG.

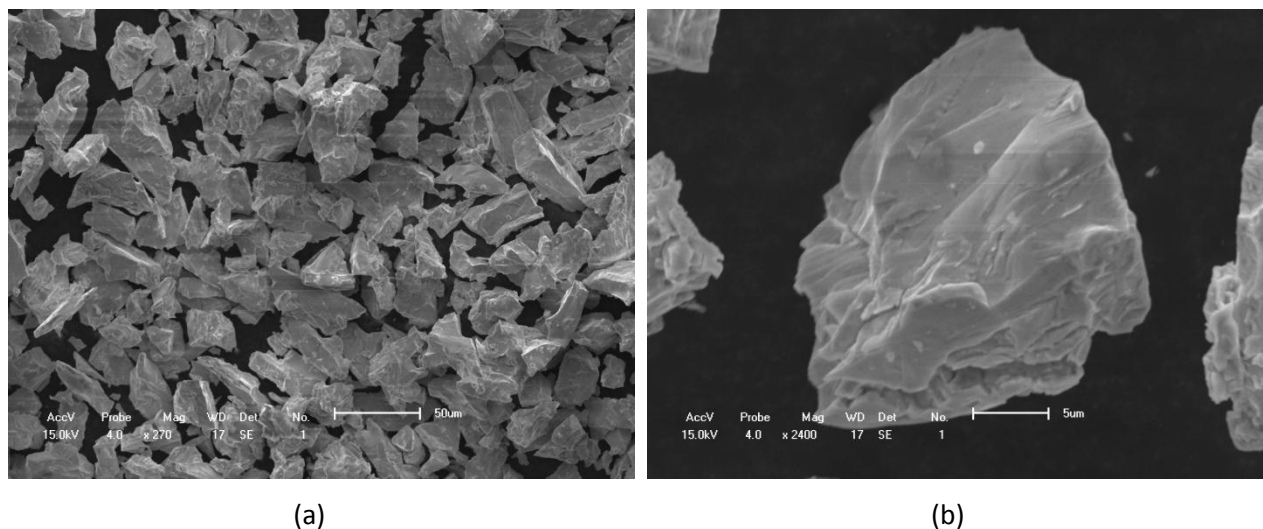


Figura 5.6. (a) MEV das partículas da amostra SPK1 em pó com  $d < 25 \mu\text{m}$  com ampliação de 270x e (b) uma partícula representativa do conjunto ampliada em 2400x.

Análises de EDS realizadas sob ampliação de 10000x revelaram a presença de 5 elementos básicos: os pertencentes à liga desejada (*Gd*, *Si* e *Ge*), Carbono (*C*) e Oxigênio (*O*). Na figura 5.7 é exibido o espectro de energia obtido em uma partícula representativa do conjunto, onde os picos referentes ao *C* e o *O* são, respectivamente, os dois primeiros observados. Esses dois picos têm intensidade muito baixa, indicando uma pequena concentração destes elementos. O *C* pode estar ligado a presença de impurezas orgânicas ou até mesmo devido a fita adesiva utilizada no porta amostra. Por outro lado, o *O* pode indicar uma oxidação presente em alguma fase. O deslocamento do espectro em relação às raias padrão de cada elemento indica que o equipamento estava descalibrado no ato da medida. No entanto, a análise efetuada aqui é apenas de ordem qualitativa e, sendo assim, este deslocamento não impediu a identificação dos elementos.

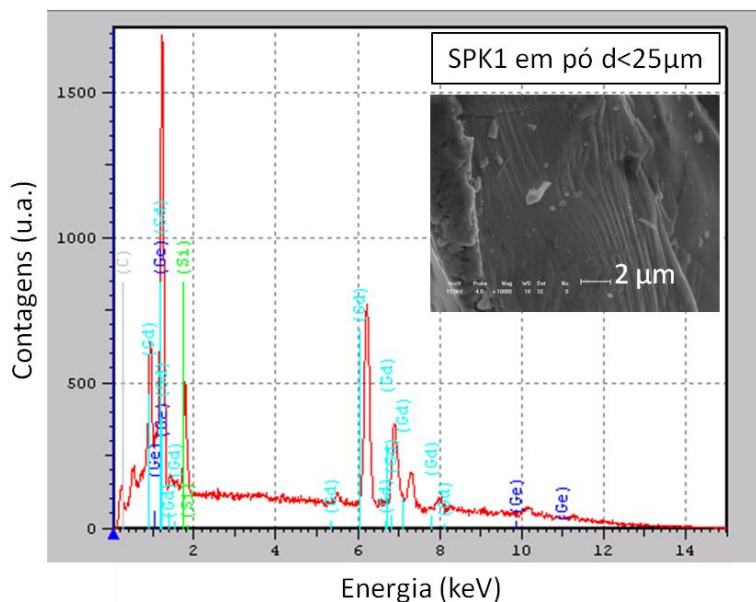


Figura 5.7. EDS realizada sob ampliação de 10000x em uma partícula da amostra SPK1 em pó ( $d < 25 \mu\text{m}$ ).

A figura 5.8a mostra a imagem de MEV para a amostra SPK2 em pó com tamanho de partícula  $d < 25 \mu\text{m}$  e, diferentemente da amostra SPK1, há uma grande dispersão de tamanho de partículas. Permanece a natureza poligonal e angulada das partículas, as quais ainda possuem um eixo mais alongado. Contudo, a ampliação de uma partícula representativa do conjunto (figura 5.8b) revela uma superfície muito mais irregular que no caso anterior, sendo que um aglomerado de partículas menores que  $1 \mu\text{m}$  está agregado à superfície. Esta diferença entre as amostras SPK1 e SPK2 pode ser atribuída ao grau não controlado de moagem, conferida no processo de maceração manual, e/ou devido a uma leve diferença na composição das fases presentes, em que uma maior quantidade de uma fase mais frágil acarreta em partículas menores durante a moagem. Ainda outra possível razão para esta divergência pode estar no fato de as amostras serem fundidas com massas diferentes, o que levaria a uma taxa de resfriamento diferente em relação ao cadinho de fundição e, conseqüentemente, uma taxa de nucleação e crescimento de grão diferente.

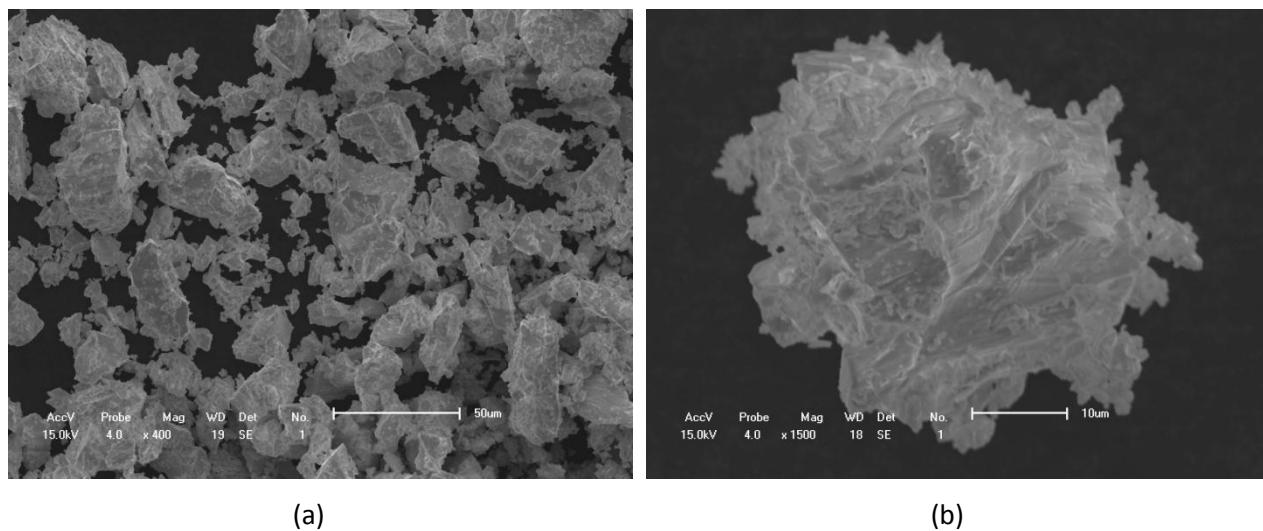
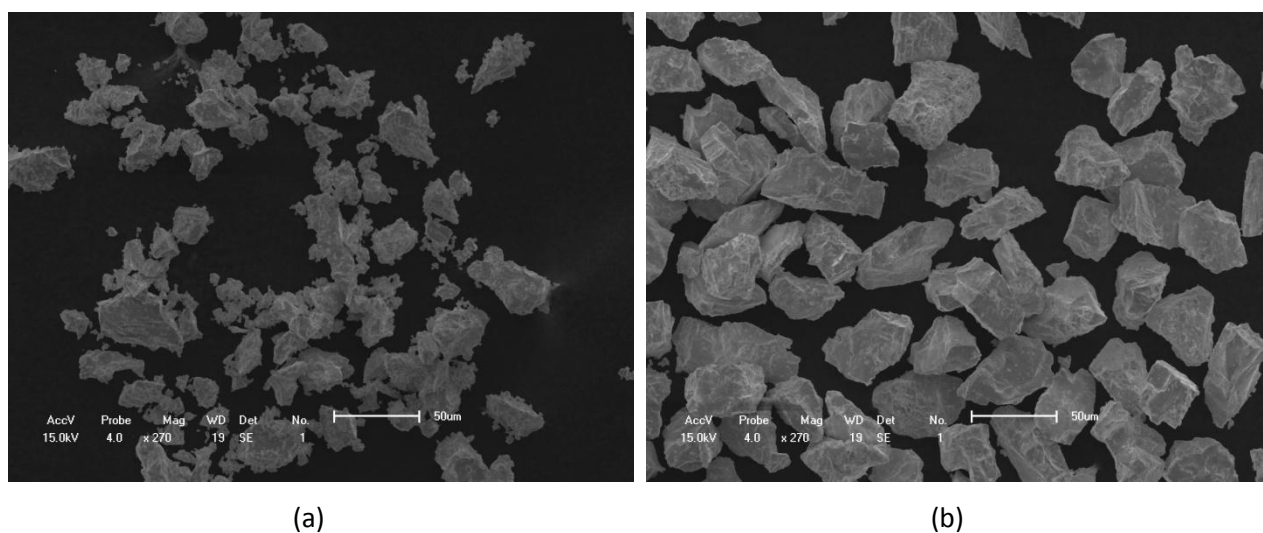


Figura 5.8. (a) MEV das partículas da amostra SPK2 em pó com  $d < 25 \mu m$  com ampliação de 400x e (b) uma partícula representativa do conjunto ampliada em 1500x.

O conjunto completo de MEV das amostras SPK2 moídas pode ser visualizado na figura 5.9, onde se manteve uma ampliação de 270x em todas as faixas de tamanhos de partículas, visando uma pronta comparação. Exceto para a menor faixa, as partículas mantiveram razoavelmente o tamanho selecionado pela trama das peneiras utilizadas, conservando o formato descrito anteriormente. Em todas as faixas é possível à identificação de partículas com tamanho em torno de  $1 \mu m$ , destacando-se as faixas de menor e maior granulometria.





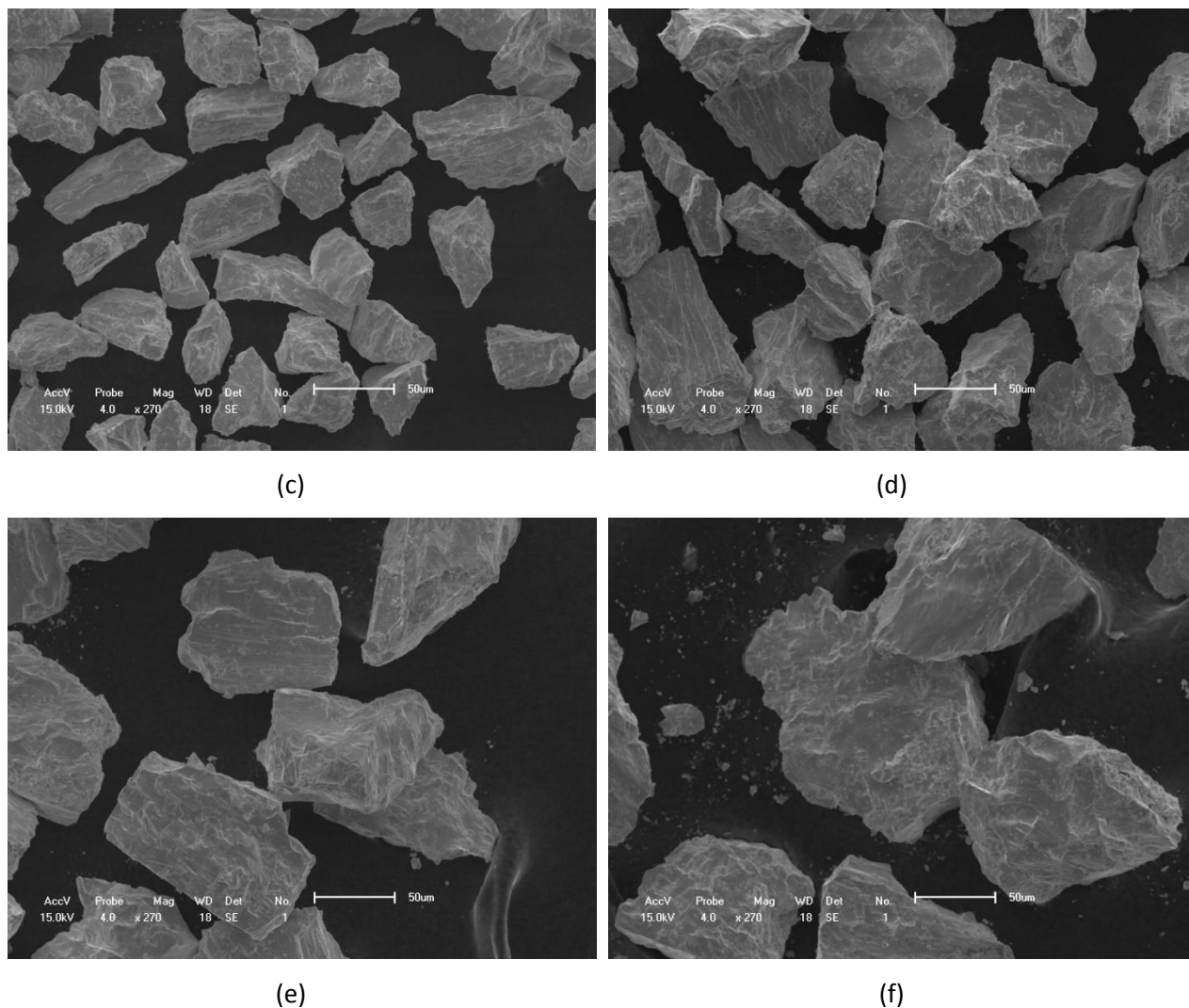


Figura 5.9. MEV das amostras SPK2 moídas manualmente e separadas em (a)  $d < 25$ , (b)  $25 < d < 38$ , (c)  $38 < d < 45$ , (d)  $45 < d < 63$ , (e)  $63 < d < 90$  e (f)  $90 < d < 106$   $\mu\text{m}$ .

Não raro, foi observada a presença de duas morfologias distintas na superfície das partículas, conforme pode ser visualizado na figura 5.10. A morfologia denominada 1 tem um aspecto esponjoso, poroso, e é mais infrequente que a morfologia chamada 2, poligonal e angulada (CHIAVERINI, 2001). A morfologia 1 parece ser a responsável pela maior abundância de partículas com tamanho de cerca de 1  $\mu\text{m}$  nos pós com  $d < 25$   $\mu\text{m}$ , pois ela já é formada por pequenos grãos desta ordem, aparentando ser muito mais frágil que as de morfologia 2. As duas morfologias foram avistadas, em maior ou menor grau, em todas as faixas selecionadas. Para as amostras com tamanho  $90 < d < 106$  e  $d > 106$   $\mu\text{m}$  foi possível observar algumas poucas partículas contendo as duas morfologias. Vale ressaltar ainda que a morfologia 1 é praticamente inexistente na amostra SPK1 em pó.

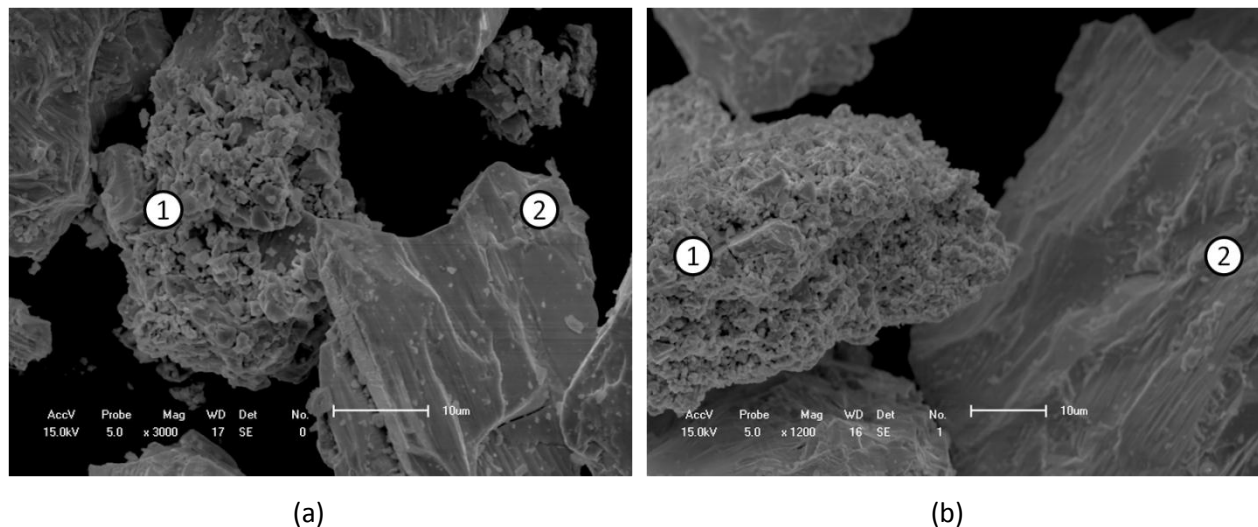


Figura 5.10. Morfologias diferentes observadas na MEV dos pós da amostra SPK2 com (a)  $25 < d < 38 \mu m$  e (b)  $45 < d < 63 \mu m$ .

Análises de EDS (figura 5.11) das duas morfologias confirmaram a presença dos mesmos elementos já mencionados no caso da amostra SPK1. Os espectros de energia das morfologias 1 e 2, da amostra SPK2, bem como os da amostra SPK1 em pó normalizados no pico puro de maior intensidade do  $Gd$  ( $\sim 6,2 \text{ keV}$ ) revelam uma maior intensidade nos dois primeiros picos na amostra com morfologia 1. Apesar de a análise ser qualitativa, este fato pode indicar a possibilidade de uma maior concentração de impurezas orgânicas e óxidos nos elementos de partida usados na fundição. Mas, não se pode descartar a simples possibilidade de, devido a natureza porosa, o volume de interação estar atingindo a fita de fundo do porta amostra. Neste último caso, a explicação da morfologia 1 estaria simplesmente relacionada com uma maior quantidade de grãos nucleados em porções do botão fundido que estejam mais próximas do cadinho de fundição. O composto  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  não é resfriado de maneira homogênea durante a solidificação, isto é, a base do botão se resfria mais rapidamente que o topo, pois está em contato com o cadinho de cobre refrigerado com água. Dessa forma, as regiões inferiores não permitem o crescimento dos grãos enquanto que as porções intermediárias e superiores do botão são resfriadas mais lentamente, possibilitando o crescimento do grão.

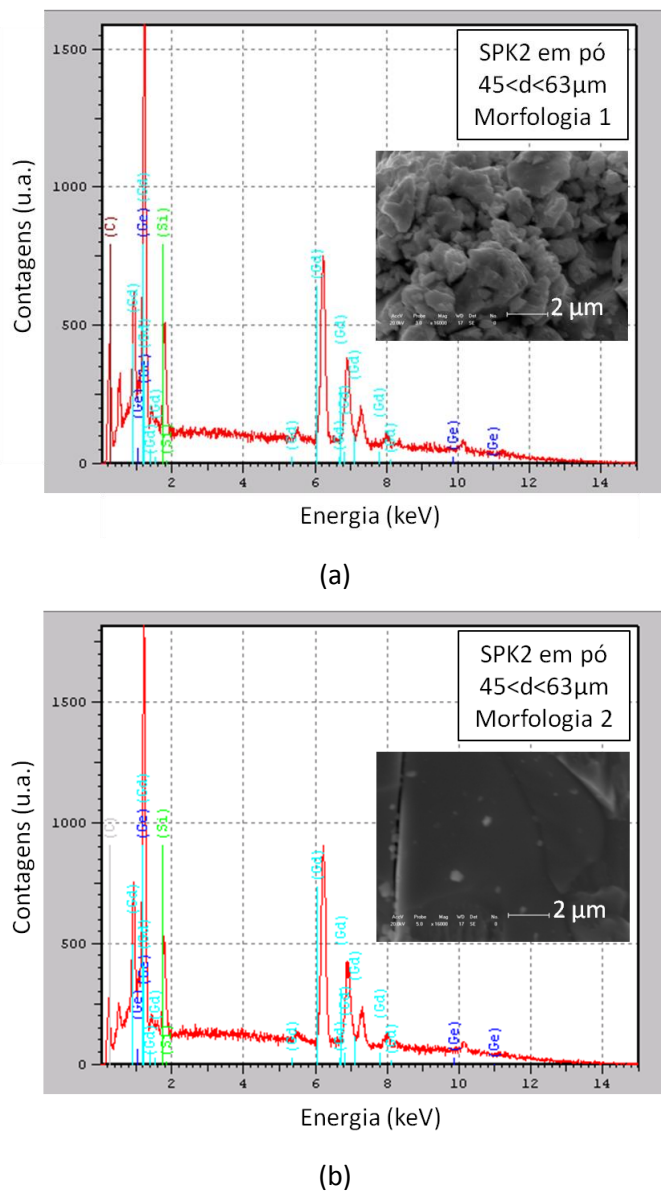


Figura 5.11. EDS realizada sob ampliação de 16000x em partículas com morfologia (a) 1 e (b) 2 da amostra SPK2 em pó ( $45 < d < 63 \mu m$ ).

### 5.3. Difractometria de Raios-X

Os difratogramas apresentados por Couto et al. (figura 5.4) mostram que, em apenas poucas horas de moagem no moinho de bolas, os picos se tornam cada vez mais alargados levando a um processo de amorfização, perdendo-se assim a fase monoclinica. Por outro lado, no processo de

maceração manual aplicado nas amostras SPK1 e SPK2 não foi observado qualquer efeito de amorfização nos difratogramas de raios-X, conforme pode ser apreciado na figura 5.12.

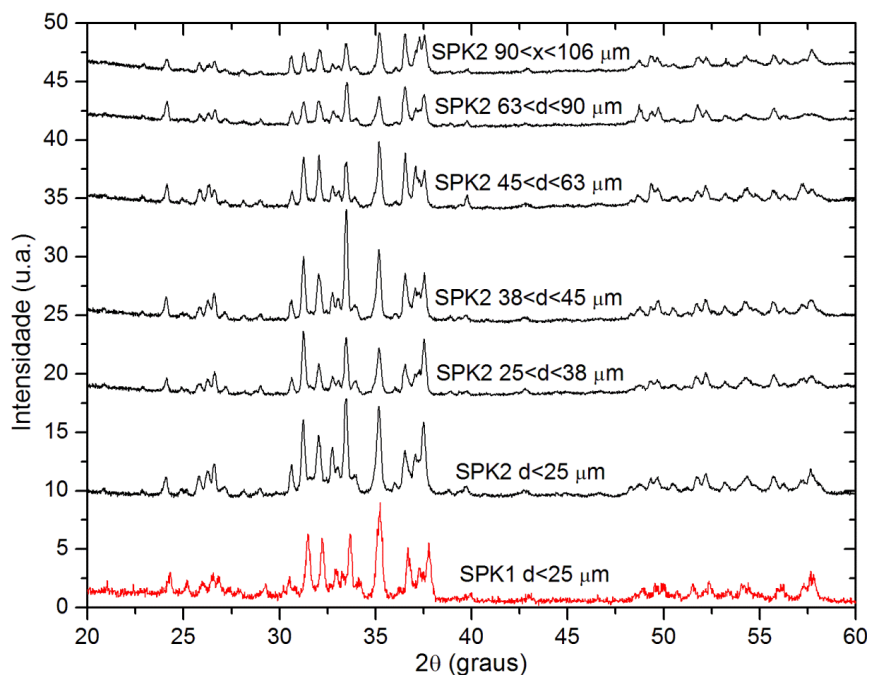


Figura 5.12. Padrões de DRX dos pós das amostras SPK1 e SPK2.

Tendo em mente que as imagens MEV revelaram partículas muito menores que as nominais na amostra SPK2 com partículas de tamanho  $d < 25 \mu\text{m}$ , decidiu-se explorar mais a fundo sua microestrutura através do método de refinamento de estrutura Rietveld. Para tanto, foi preciso aprimorar o difratograma, conduzindo a resultados mais confiáveis. Nesse caso, a medida foi realizada, num intervalo de  $10^\circ$  a  $120^\circ$  ( $2\theta$ ), pelo prof. Dr. José Marcos Sasaki do Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará. O difratômetro usado pelo prof. Sasaki é da marca Panalytical X'Pert PRO - modelo MPD (PW 3040/60), com monocromador híbrido (composto por um espelho e por dois cristais de Ge), radiação cobalto ( $\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$ , tubo PW3376/00 Co LFF DK184432), goniômetro modelo PW3050/60, operando em  $40 \text{ kV}$  e  $40 \text{ mA}$ . Para aumentar ainda mais a precisão da medida foi utilizado um estágio Prefix para reflexão e transmissão com rotor (*Reflection-Transmission Spinner PW3064/60*) controlado por software, sendo empregado uma velocidade de rotação de  $2 \text{ rps}$ .

Espera-se que na estequiometria  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  a fase majoritária seja a monoclinica 5:2:2 e uma fase minoritária ortorrômbica esteja presente. Durante a solidificação do material, taxas de resfriamento relativamente lentas produzem amostras não homogêneas após a fusão em forno a arco e, conforme comentado por Pecharsky et al., pode-se formar pequenas quantidades de fases vizinhas com

estequiometria 5:3 e 1:1, ou seja,  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$  e  $Gd(Ge_{1-x}Si_x)$  (PECHARSKY et al., 2002). Ciente deste fato e com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus, versão 2.0.1, 2004, identificou-se possíveis fases presentes no difratograma da amostra SPK2  $d < 25 \mu m$ . Assim, essas fases foram selecionadas como fichas de partida para o refinamento Rietved, levado a cabo com o software DBWS Tools 2.3 versão para Windows. O melhor resultado foi obtido com as fases:  $Gd_5Ge_2Si_2$ ,  $Gd_5Si_3$ ,  $Gd_5Ge_4$ . A figura 5.13 mostra o padrão medido comparado com o calculado por refinamento Rietveld e a tabela 5.1 resume os parâmetros de interesse alcançados.

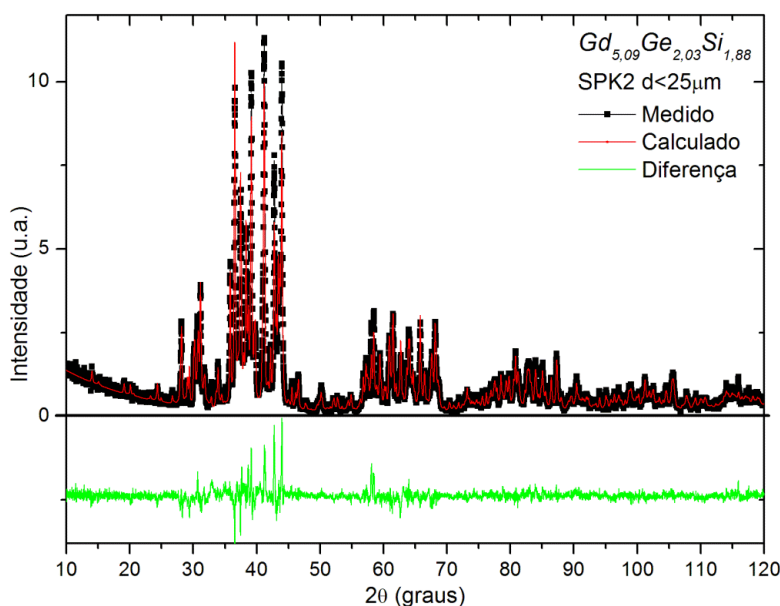


Figura 5.13. DRX medido e calculado por refinamento Rietveld para a amostra SPK2  $d < 25 \mu m$ .

De fato, a fase de maior concentração é a 5:2:2 com 83,45 %p, enquanto que a fase 5:3 está presente com 10,48 %p. Apesar de a fase 5:4 apresentar um desvio padrão comparável ao valor obtido, ela foi essencial no ajuste de pequenos picos do difratograma. Portanto, conclui-se que a fase monoclinica está presente mesmo no pior dos casos, ou seja, na amostra com menores partículas.

Tabela 5.1. Parâmetros obtidos do método de refinamento Rietveld para a amostra SPK2  $d < 25 \mu m$ .

Fase	% em massa	% molar
$Gd_5Ge_2Si_2$	83,45±1	82,70±1
$Gd_5Si_3$	10,48±3	11,78±3
$Gd_5Ge_4$	6,08±6	5,53±5

r-p=10,86%; r-wp=14,16%; r-expected=10,65%; s=1,33; d-wd=0,30; On-p=8421; u.c.density=8,12 gr/cm<sup>3</sup>.

#### 5.4. Magnetometria

Conforme observado por Couto et al., espera-se que o efeito da moagem se reflita numa suavização aliada a um alargamento da transição nas curvas de magnetização do material (COUTO et al., 2011). Ademais, é esperado um deslocamento de  $T_C$  para mais baixas temperaturas em função do grau de pulverização administrado. Esse comportamento magnético dos pós da liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida pode ser claramente observado nas curvas da figura 5.14 que mostram a ciclagem térmica da magnetização das amostras SPK1 e SPK2, tanto em volume quanto no menor range de tamanho de partícula. A transição de segunda ordem da amostra SPK1 teve sua máxima inclinação em cerca de 299 K enquanto que para a SPK2 essa temperatura ocorre um pouco mais acima, em torno de 302 K. Apesar de sofrer uma redução considerável ao ser moída, não foi observada qualquer alteração na temperatura de Curie dessa transição nas duas amostras.

Por outro lado, a presença de histerese térmica indica que ambas as amostras foram fundidas com sucesso, contendo a tão desejada transição magnetocristalográfica. Para as amostras em volume as temperaturas de máxima inclinação são aproximadamente de: 261 K nas curvas de resfriamento e 266 K nas de aquecimento da SPK1; 266 K para o resfriamento e 269 K para o aquecimento da SPK2. Um deslocamento constante de -4 K, em relação a todas as temperaturas anteriores, foi constatado nas amostras moídas com  $d < 25 \mu m$ .

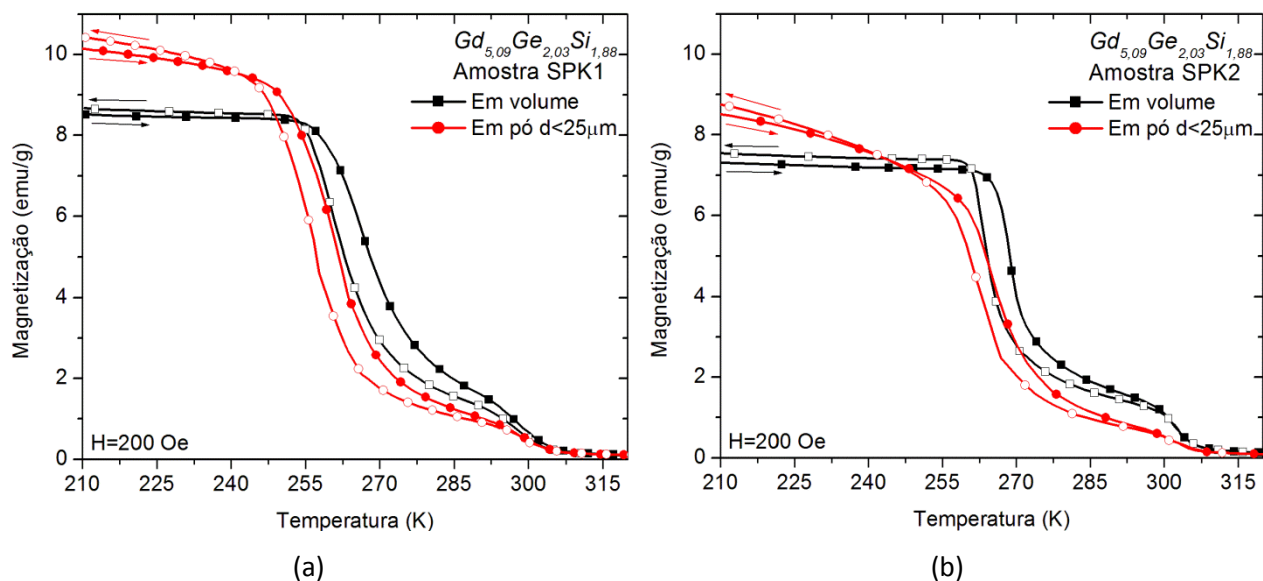


Figura 5.14. Magnetização versus temperatura das amostras (a) SPK1 e (b) SPK2 tanto em volume quanto em pó ( $d < 25 \mu m$ ). Os símbolos sólidos são para aquecimento e os abertos, resfriamento.

A figura a seguir exibe a magnetização do conjunto completo das amostras SPK2 ao serem aquecidas (figura 5.15a) e resfriadas (figura 5.15b). Como esperado, os pós com maiores tamanhos de partícula, entre 63 e 106  $\mu\text{m}$ , mantêm características magnéticas muito semelhantes a do material em volume.

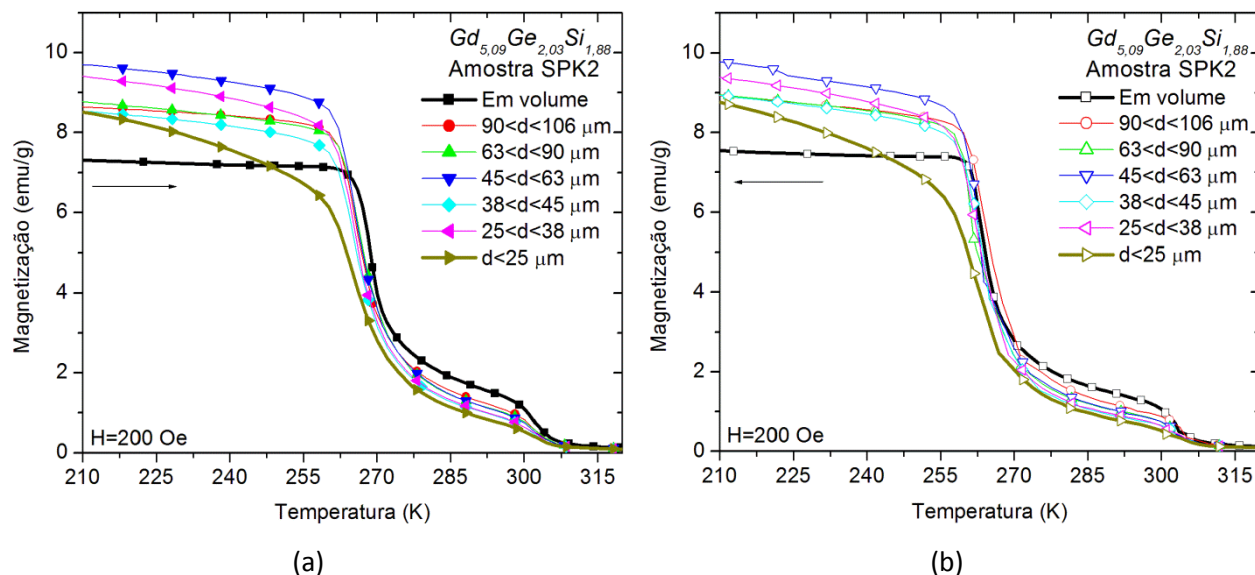


Figura 5.15. Magnetização versus temperatura das amostras SPK2 nas várias faixas de tamanho de partícula, sendo (a) aquecidas (símbolos sólidos) e (b) resfriadas (símbolos abertos).

Como o EMC é diretamente proporcional à derivada da magnetização em função da temperatura, vale a pena visualizar as derivadas das curvas da figura 5.15. Na figura 5.16a nota-se que a transição de segunda ordem diminui de intensidade proporcionalmente ao grau de moagem, enquanto que a transição de primeira ordem não apresenta esta tendência tão claramente. Para uma melhor resolução seria necessários dados com menor intervalo de temperatura durante a transição. Contudo, a tendência esboçada pelas curvas indica que quanto menor o tamanho de partícula, mais deslocado e menos intenso seria a transição magnetoestrutural. A grande diferença entre a menor faixa e as demais está intimamente relacionada com a abundância de partículas com tamanho muito inferior a nominal, como observado nas imagens de MEV. As curvas de resfriamento (figura 5.16b) são mais ruidosas, possivelmente devido a um realinhamento inevitável das partículas. Pode-se notar que, tanto no aquecimento quanto no resfriamento, o pó entre 45<d<63  $\mu\text{m}$  se destaca dos demais.

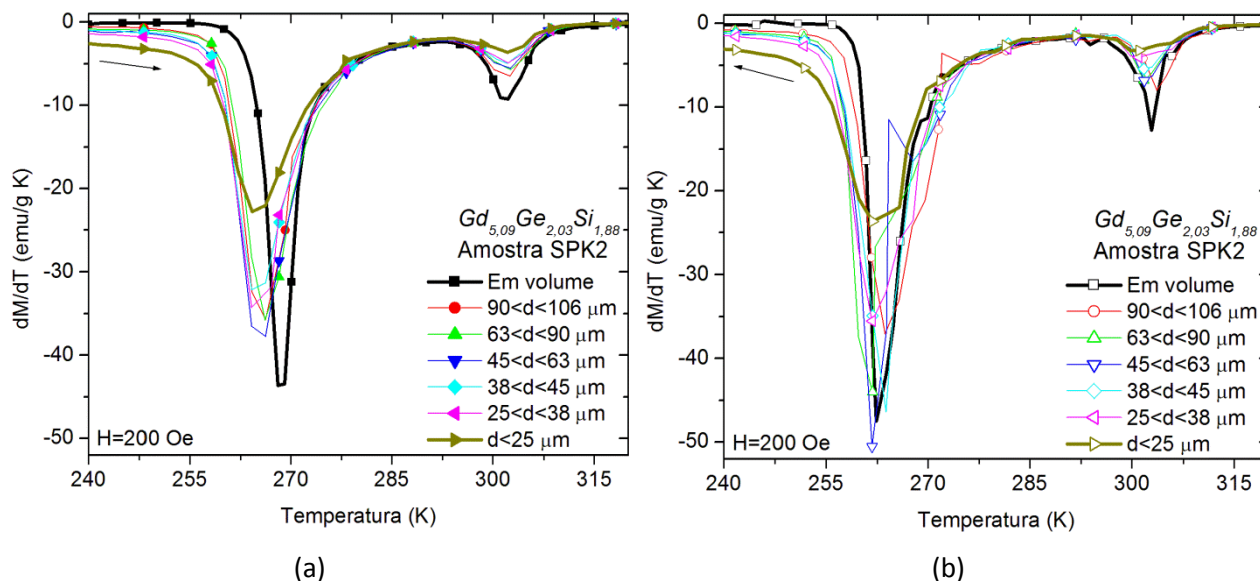


Figura 5.16. Derivada da magnetização versus temperatura das amostras SPK2 nas várias faixas de tamanho de partícula, sendo (a) aquecidas (símbolos sólidos) e (b) resfriadas (símbolos abertos).

Durante o desenvolvimento do presente trabalho foi observado, primeiramente com o aparato magnetoacústico construído, um pico relativamente intenso em torno de 200 K na amostra SPK2  $d < 25 \mu\text{m}$ . A literatura não relata nenhuma informação sobre este pico “extra” de EMC. Assim, além da motivação já mencionada no início, algumas análises foram encaminhadas para o exame deste pico “predito” pelo magnetoacústica. As curvas de magnetização medidas com um PPMS ou SQUID vieram depois com o intuito de completar a discussão e confirmar os resultados magnetoacústicos que serão apresentados no próximo capítulo.

A baixas temperaturas as curvas de  $dM/dT$  apresentaram um comportamento muito ruidoso, e, sendo assim, foi preciso um tratamento de *smoothing* nos dados. Após este procedimento foi possível observar nitidamente a presença de uma pequena protuberância justamente em torno de 200 K (figura 5.17), sobreposta ao fim da transição de primeira ordem, confirmando os resultados magnetoacústicos. A explicação para esta transição pode estar ligada ao fato de existirem partículas com tamanho em torno de  $1 \mu\text{m}$  em todos os pós, mas especialmente na última faixa. Couto et al. mostraram que estas partículas apresentariam uma transição alongada e centrada em temperatura muito próxima de 200 K (COUTO et al., 2011). Mais adiante esta discussão será retomada em maiores detalhes sob a luz da magnetoacústica.



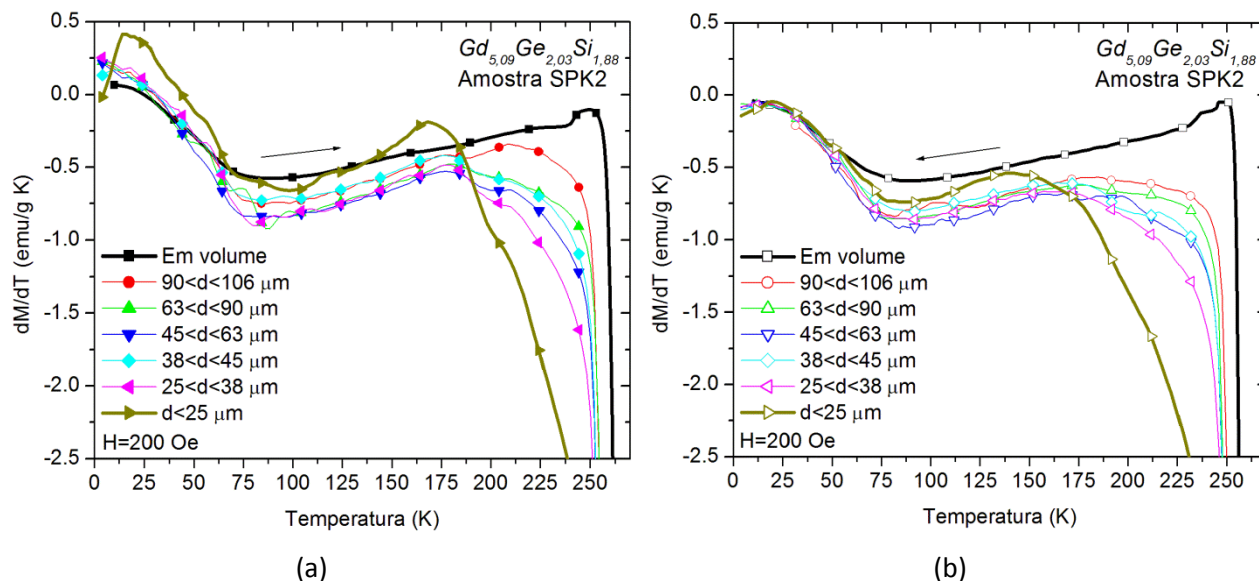


Figura 5.17. Ampliação da curva de  $dM/dT$  em baixas temperaturas das amostras SPK2 sendo (a) aquecidas (símbolos sólidos) e (b) resfriadas (símbolos abertos).

Completando a magnetometria das amostras, curvas isotérmicas de magnetização em função do campo magnético foram colecionadas em torno de  $270\text{ K}$  em uma variação de campo de  $0 - 50\text{ kOe}$ . A figura 5.18 mostra alguns dos gráficos obtidos. Devido ao alto custo de tempo envolvido em tais medidas, e tendo em mente a alta demanda de uso dos equipamentos do IFGW, os pós com faixas intermediárias foram excluídos desta análise, isto é, pós entre  $63 < d < 90$  e  $38 < d < 45\ \mu\text{m}$ .

Nos gráficos da figura 5.18 os eixos coordenados foram propositalmente mantidos iguais para melhor visualização e comparação entre as amostras. Nos extremos, logo abaixo de  $250\text{ K}$ , o que se nota é um comportamento típico de um material ferromagnético e, ligeiramente acima de  $300\text{ K}$ , o comportamento passa a ser de um paramagneto. Nas temperaturas intermediárias predomina o formato em “S” representativo da transição ferromagnética de primeira ordem, formato este ainda presente no menor range de partículas. Porém, é patente que o “S” se torna mais inclinado nas curvas com  $d < 25\ \mu\text{m}$ , consequência direta do achatamento das curvas devido à diminuição da magnetização de saturação. A tendência dos gráficos indica que a moagem em tamanhos de partículas cada vez menores, de fato, destruiria a transição de primeira ordem e, conforme afirmado por RAJKUMAR et al. e Couto et al., se encaminharia para curvas típicas de um ferromagnético simples (RAJKUMAR et al., 2008; COUTO et al., 2011).

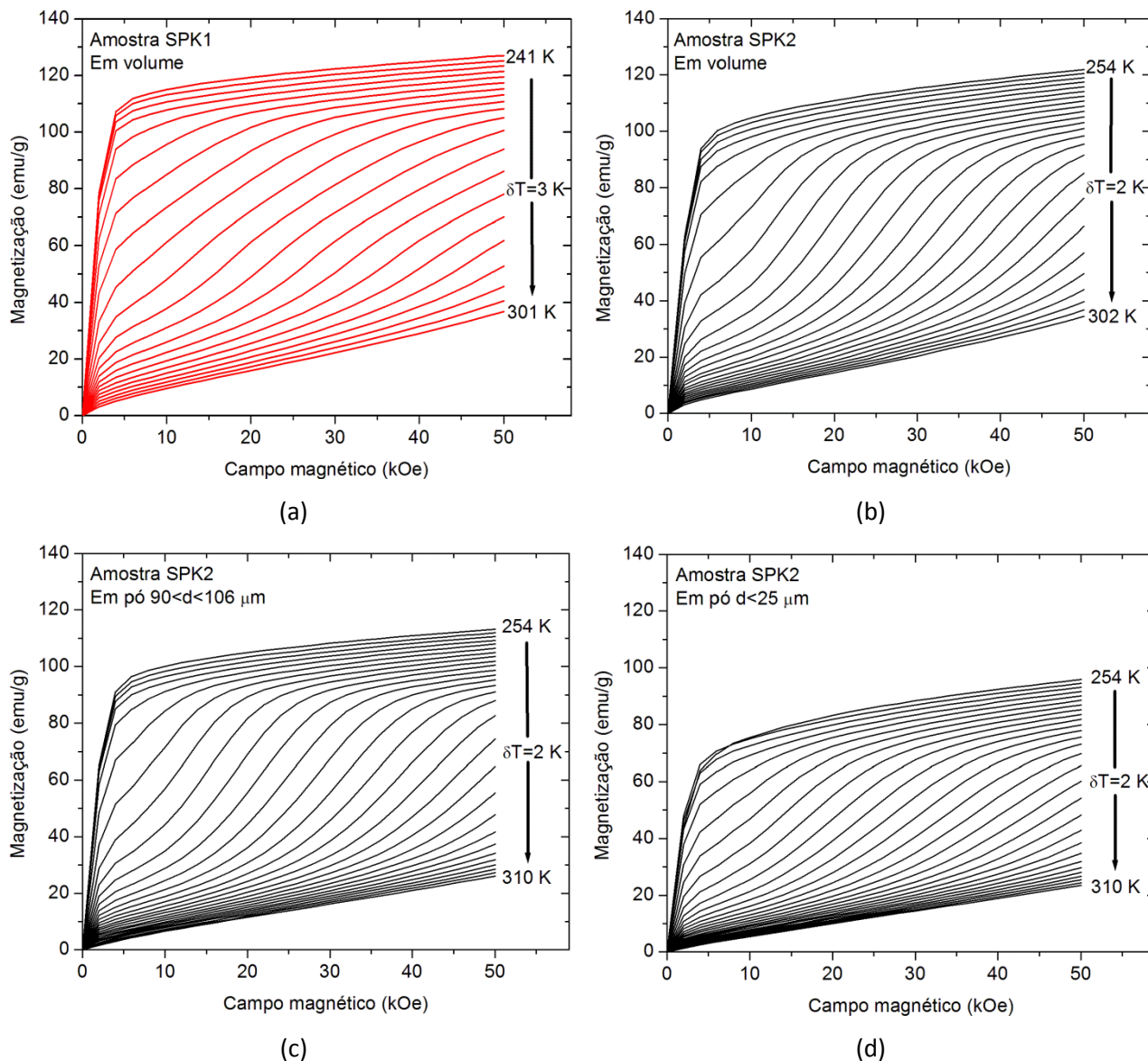


Figura 5.18. Magnetização isotérmica versus campo magnético (a) da amostra SPK1 em volume, (b) da amostra SPK2 em volume e com tamanho de partícula entre (c)  $90 < d < 106 \mu\text{m}$  e (d)  $d < 25 \mu\text{m}$ .

Mediante os dados de magnetização isotérmica calculou-se a variação de entropia isotérmica para o conjunto de medidas. A figura 5.19a revela que o máximo efeito da amostra SPK1 em volume ocorreu ligeiramente abaixo da SPK2, conforme esperado pelos dados de  $MxT$ . Na SPK1 em volume o efeito máximo foi de aproximadamente  $-13,87 \text{ J/kgK}$  em  $269,5 \text{ K}$ , cuja largura a meio máximo ( $\delta_{FWHM}$ ) foi de  $33 \text{ K}$  lhe conferindo um RCP(S) de  $457,71 \text{ J/Kg}$ . Já para a SPK2 em volume tem-se  $-15,42 \text{ J/kgK}$  a  $271 \text{ K}$ , ocorrendo de forma mais concentrada com  $\delta_{FWHM}$  de  $28 \text{ K}$  o que leva a um RCP(S) de  $431,76 \text{ J/kg}$ . Os pós mantêm a temperatura de máximo em  $271 \text{ K}$ , excetuando a amostra com menores

partículas cujo máximo ( $11,26 \text{ J/kgK}$ ) ocorreu em  $269 \text{ K}$ . Considerando erros da ordem de 15 a 20 % no cálculo efetuado (PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1999), percebe-se que pós com tamanho de partícula superior a  $45 \mu\text{m}$  não sofreram perdas consideráveis na máxima variação de entropia isotérmica.

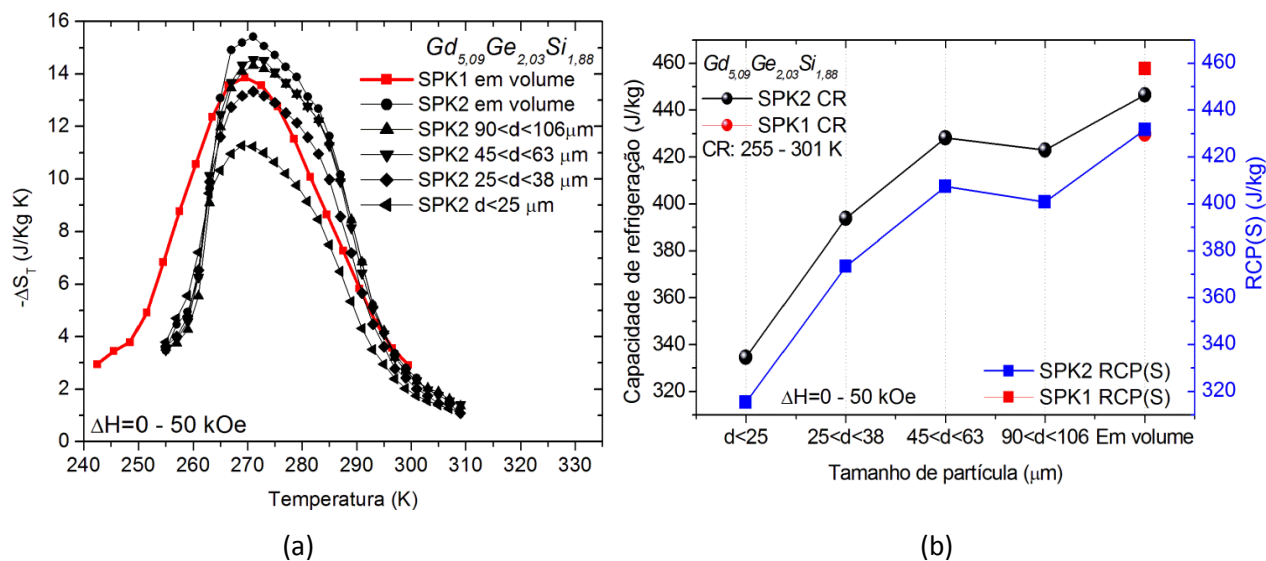


Figura 5.19. (a) Variação de entropia isotérmica calculada pela magnetização ( $\Delta H = 0 - 50 \text{ kOe}$ ) e (b) a respectiva capacidade de refrigeração (CR) juntamente com a potência de resfriamento relativa (RCP) das amostras SPK1 e SPK2.

Analisando a capacidade de refrigeração (calculada entre  $255$  e  $301 \text{ K}$ ) e a potência de resfriamento relativo (figura 5.19b) fica evidente que partículas com tamanho superior a  $45 \mu\text{m}$  mantêm um excelente resultado com perdas inferiores a 7 % em relação à amostra em volume. Apesar de os resultados relativos à faixa  $38 < d < 45$  não estarem presentes nesta análise, pode-se esperar nela o início do declive. Portanto, através da magnetometria pode-se estabelecer, de forma indutiva, que o limite de tamanho de partícula sem maiores perdas do EMC é de  $40 \mu\text{m}$ .

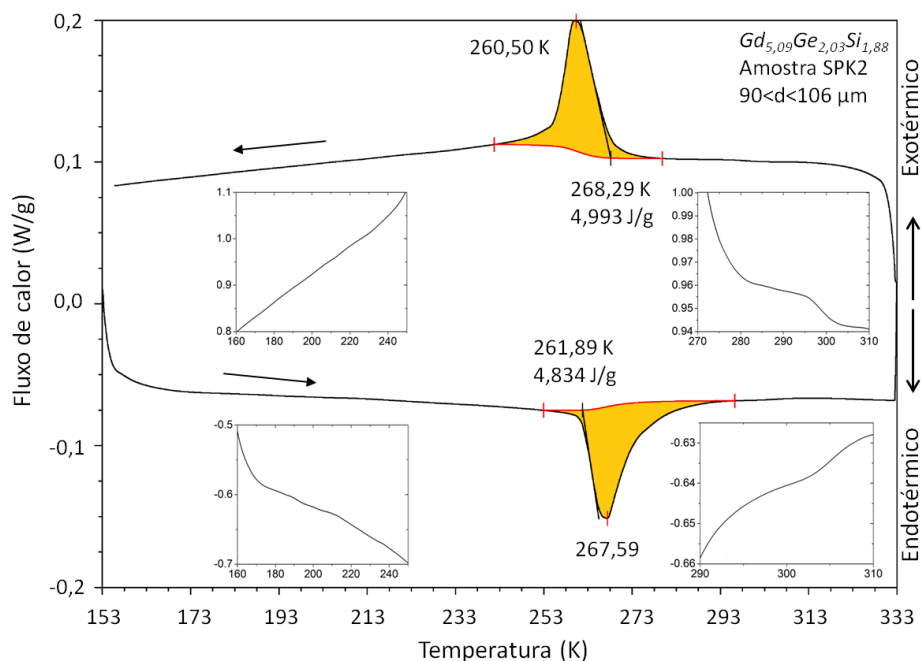
### 5.5. Calorimetria diferencial de varredura

Expandindo os resultados e agregando mais informações sobre o estado físico dos pós, a DSC completa as técnicas de caracterização utilizadas. A figura 5.20 exhibe os termogramas obtidos para os dois extremos das faixas de tamanho de partícula estudadas. Nestes são indicadas as temperaturas onde tem início e onde ocorre o máximo da transição, bem como o valor da entalpia de transição.

Adicionalmente, os gráficos internos em cada termograma exibem ampliações das regiões acima e abaixo dos picos exo e endotérmicos.

Tanto no aquecimento quanto no resfriamento nenhum evento significativo ocorre em baixas temperaturas, conforme pode ser visto nas ampliações entre 160 e 250 K. Esta afirmação permanece válida para todas as faixas de tamanho de partícula, inclusive a de menor tamanho de partícula. As medidas de DSC são realizadas a campo zero, e neste contexto não existe uma transição magnética bem localizada em torno de 200 K, se existir qualquer mudança de linha de base ela ocorre tão fraca e suavemente que não é possível sua detecção dentro da sensibilidade da DSC. Fato este que conduz a conclusão de que o pico em torno de 200 K observado na magnetização (e magnetoacústica) é induzido por campo magnético.

Nas ampliações entre 270 e 310 K nota-se claramente a mudança de linha de base induzida pela transição magnética de segunda ordem  $FM, O[I] \xrightarrow{\text{aquecendo}} P, O[I]$  ou  $FM, O[I] \xleftarrow{\text{resfriando}} P, O[I]$ . A temperatura de Curie foi determinada no ponto de intersecção entre a linha de base extrapolada e a reta tangente ao ponto de máxima inclinação da mudança, também conhecido como ponto de *onset*. Em todos os casos foi obtida uma  $T_C$  de cerca de 302 K, o que concorda plenamente com os dados de magnetização.



(a)

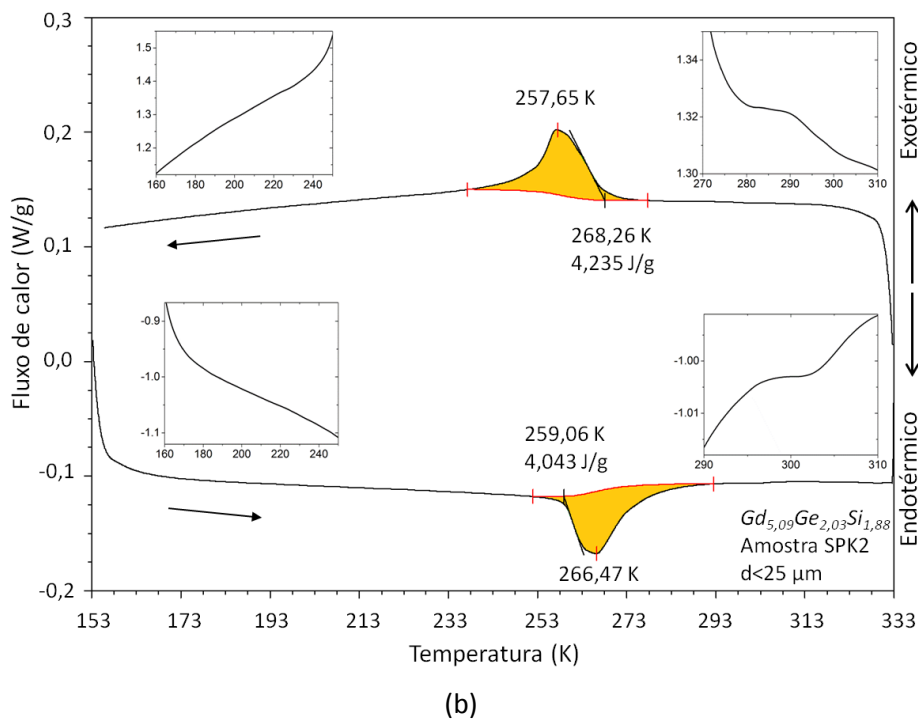


Figura 5.20. Termogramas DSC para a amostra SPK2 moída e selecionada entre (a)  $90 < d < 106 \mu\text{m}$  e (b)  $d < 25 \mu\text{m}$  (taxa de  $10 \text{ K}/\text{min}$ ).

Além das temperaturas indicadas nos termogramas foram obtidas também as temperaturas de fim de transição seguindo o mesmo método da temperatura de início. Na figura 5.21 estão sumarizadas todas as temperaturas em torno da transição de primeira ordem, determinadas pela técnica DSC e pela magnetização. No que diz respeito às temperaturas de máximo dos picos exo e endotérmico, estas diferem ligeiramente dos máximos determinados pela derivada da magnetização em função da temperatura. Devido à natureza dinâmica do método de medida DSC (rampa de  $10 \text{ K}/\text{min}$ ), pode-se esperar um deslocamento nas temperaturas determinadas pelos termogramas. Quando bem calibrado, estima-se um erro de  $\pm 2 \text{ K}$  nas determinações das temperaturas por meio da DSC. Por outro lado, este também é o erro embutido na determinação da temperatura de transição através da magnetometria. Ainda mais, se tratando de uma transição magnetoestrutural, vale ressaltar que a DSC realiza as medidas a campo zero, já no caso da magnetização empregou-se um campo de  $200 \text{ Oe}$  e, dessa forma, não é esperado que as temperaturas de máximo fossem exatamente as mesmas.

A tendência esboçada pela figura 5.21 indica novamente que, além da temperatura crítica diminuir, a transição se torna mais alargada com a diminuição do tamanho de partícula. Comparando esta figura com a figura 4.6 a campo zero, concluí-se que as faixas do diagrama de fase magneto-

cristalográfico dos pós da amostra SPK2 (liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida preparada com  $Gd$  de pureza comercial) são deslocadas para temperaturas mais altas. Outra conclusão evidente é que as faixas referentes ao aquecimento e resfriamento são sobrepostas devido ao alargamento das transições.

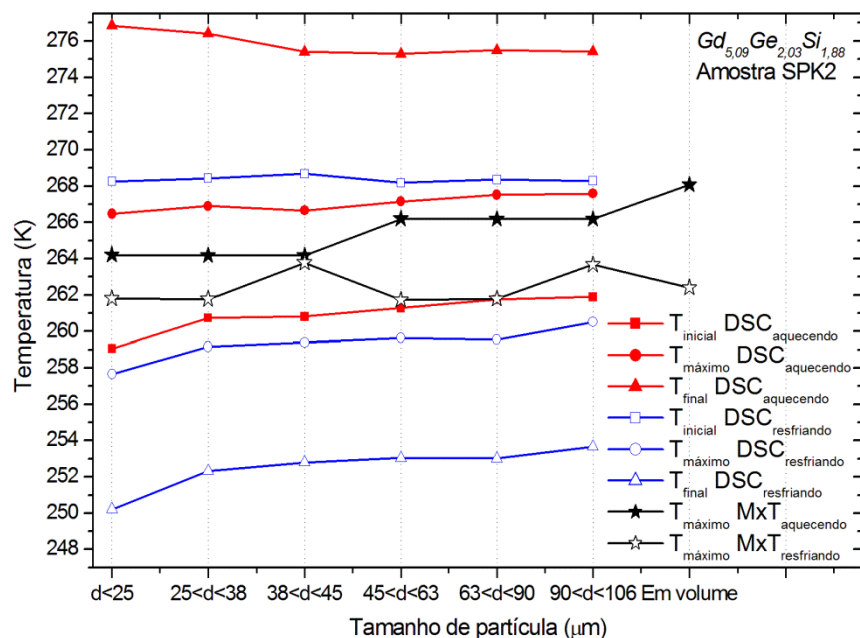


Figura 5.21. Temperaturas em torno da transição de primeira ordem determinadas pela técnica DSC e pela magnetometria para os pós da amostra SPK2 sendo aquecidos (símbolos sólidos) e resfriados (símbolos abertos).

Por fim, as entalpias de transição determinadas pela área dos picos exo e endotérmicos podem ser visualizadas na figura 5.22. Observa-se que a entalpia de transição é maior no resfriamento, porém, é digno de nota que a calibração do aparato DSC é realizada durante o aquecimento de tal forma que a diferença observada está dentro do erro experimental. Salta aos olhos o fato de haver um máximo de variação de entalpia em pós com tamanho de partícula entre  $45 < d < 63 \mu m$ . Finalmente, levando em conta a precisão da técnica, pode-se afirmar que abaixo de  $38 \mu m$  há uma diminuição da entalpia de transição na liga moída, sendo este o limite mínimo de moagem determinado pela DSC.

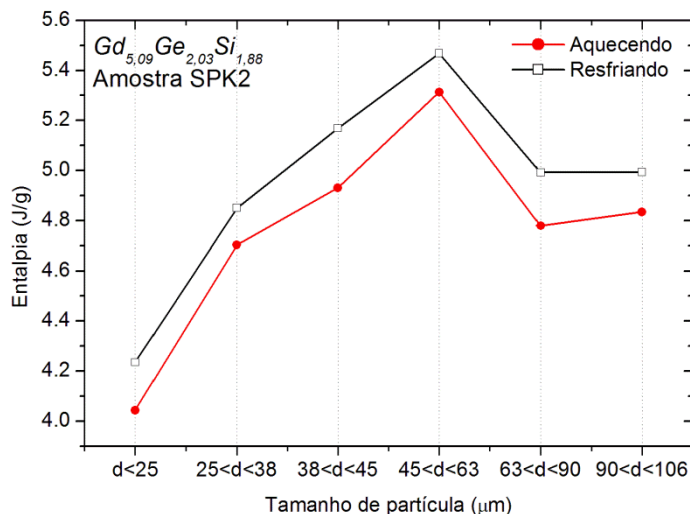


Figura 5.22. Entalpias de transição dos pós da amostra SPK2 determinadas pelos termogramas DSC.

## 5.6. Conclusão

Tendo em vista o acima exposto, conclui-se que as amostras SPK1 e SPK2 foram fundidas com sucesso, apresentando propriedades magnetocalóricas compatíveis com a literatura. Imagens MEV dos pós produzidos com estas amostras revelaram o formato poligonal e angulado da grande maioria das partículas, mas também foi observada outra morfologia de formato granuloso e mais frágil. Ambas as morfologias contêm os mesmos elementos e, provavelmente, se formam durante a solidificação em que o botão fundido sofre taxas de resfriamento diferentes ao longo de sua espessura. A morfologia mais frágil parece ser a responsável pela grande quantidade de partículas da ordem de  $1 \mu m$  presente nos pós da SPK2, especialmente na última faixa de tamanho de partícula. Diferentemente do que ocorre no processamento por moinho de bolas de alta energia, a maceração manual empregada não destruiu por completo a fase monoclinica. Os difratogramas de raios-X dos pós não apresentaram um grau de amorfização relevante, e mesmo no pior dos casos analisados (SPK2  $d < 25 \mu m$ ) o cálculo de refinamento de estrutura Rietveld indicou a presença de aproximadamente 84 %p da fase de interesse 5:2:2. Através de duas técnicas completamente distintas, a magnetometria e a calorimetria DSC, foi possível estabelecer um limite mínimo de tamanho de partícula de  $40 \mu m$  em que as propriedades magnetocalóricas do material não sejam drasticamente afetadas. Ainda mais, comparando a capacidade de refrigeração (figura 5.19b) e a entalpia de transição (figura 5.22) dos pós, conclui-se que uma maximização do EMC ocorre em partículas com tamanho entre  $45$  e  $63 \mu m$ .

## Capítulo 6

# Sistema magnetoacústico preliminar e a problemática da ciclagem térmica

O foco central do presente trabalho é a técnica de detecção acústica do EMC e, sendo assim, a seguir serão apresentados os aspectos que mais se destacaram no transcurso desta pesquisa desenvolvida no Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos da UEM (GEFF-UEM). Por razões óbvias, preferiu-se uma abordagem histórica dos fatos, que de forma indutiva conduziram a descoberta dos parâmetros que mais influenciam no sinal captado durante a ciclagem térmica. Assim, primeiramente, apresentar-se-á a montagem preliminar na qual se observou a problemática da ciclagem térmica nas amostras de  $Gd$ ,  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  e  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$ . Logo nos primeiros resultados em materiais em pó ficará evidente que uma reorientação das partículas durante a ciclagem é uma das raízes da diferença na ciclagem térmica. Em seguida vem a descoberta da grande influência da umidade através do sinal acústico gerado por efeito Joule em um filme resistivo de platina localizado no porta amostra. Na continuação, será introduzida a montagem desenvolvida para realizar a secagem do sistema, bem como a metodologia adotada para a solução do problema da umidade. Finalmente, as conclusões pertinentes ao capítulo.

### 6.1. Montagem preliminar

Os constituintes da célula magnetoacústica preliminar são ilustrados na figura 6.1a. O *suporte do microfone* é responsável por sustentar o microfone e seu cabo de conexões elétricas, não permitindo vazamento de pressão da câmara acústica para o ambiente. Este componente também é responsável por fazer a conexão entre o ducto sonoro e o microfone. A peça foi usinada em uma chapa acrílica de 24 mm de espessura e um microfone Sennheiser KE 4-211-2 enrolado em fita à base de PTFE (Politetrafluoretileno, fita veda rosca) foi alocado no suporte sob um ajuste sem folga. Neste sistema preliminar o microfone foi energizado por bateria 9 V padrão.

O *ducto sonoro* preenchido por ar provê o meio pelo qual as ondas acústicas serão transmitidas da amostra até o microfone. O ducto desempenha o papel fundamental de manter o microfone longe o



suficiente das linhas de campo magnético e da variação de temperatura do porta amostra, uma vez que o microfone é influenciado por estes. O ducto sonoro tem  $140\text{ mm}$  de comprimento, sendo constituído de um tubo cilíndrico vazado de vidro com  $6\text{ mm}$  de diâmetro externo e  $3\text{ mm}$  interno (mesmos diâmetros do porta amostra). O *porta amostra*, onde se deposita a amostra em estudo, também é constituído do mesmo tubo cilíndrico vazado de vidro e tem cerca de  $45\text{ mm}$  de comprimento. No entanto, uma de suas extremidades é selada por solda oxiacetileno e o excesso de vidro fundido é cortado com uma serra de diamante, formando um fundo plano com pequeno raio de curvatura nas bordas internas.

O *conector* é uma peça que realiza o acoplamento entre o ducto sonoro e o porta amostra sem que haja vazamento de pressão. No meio desta peça há um canal de  $3\text{ mm}$  de diâmetro e  $10\text{ mm}$  de altura que se interpõem as extremidades do ducto sonoro e do porta amostra. Perpendicularmente a este canal existe uma cavidade cônica roscada ligando a câmara acústica interna da célula ao ambiente externo. Um parafuso cônico de material não magnético serve de extravasor de pressão, o qual garante a mesma pressão inicial na câmara acústica e, ao mesmo tempo, veda o sistema quando apertado. O conector foi usinado em acrílico e o parafuso extravasor de pressão em latão.

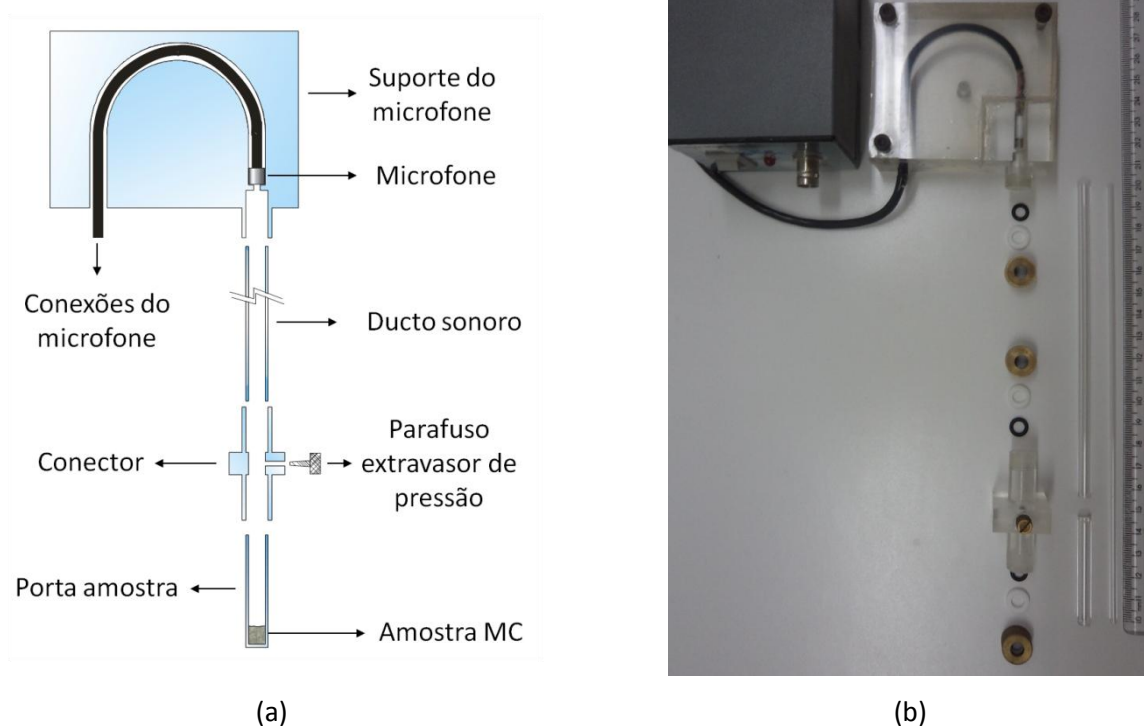


Figura 6.1. (a) Ilustração esquemática da célula magnetoacústica projetada e (b) foto da célula preliminar desmontada juntamente com a caixa de polarização e conexão elétrica do microfone (canto esquerdo superior).

Dessa forma, a câmara acústica interna da célula apresenta um volume total compreendido em um cilindro de 3 mm de diâmetro e aproximadamente 195 mm de comprimento. A figura 6.1b mostra uma foto da célula magnetoacústica preliminar desmontada, onde se destaca o sistema de vedação através de anéis de borracha (o-rings). Cada interconexão é vedada por um sistema composto de um o-ring, uma arruela feita de Teflon e uma porca de vedação usinada em latão. Cavidades cônicas internas as roscas de vedação alojam os o-rings que quando pressionados pelo conjunto porca/arruela se deformam vedando o sistema. Para auxiliar a vedação da câmara é usada graxa de silicone nos o-rings.

Segundo os recursos disponíveis, adaptou-se um pequeno eletroímã de núcleo de ferro para gerar o campo magnético dc. Um aspecto de fundamental importância é a caracterização do campo fornecido por este eletroímã. A calibração foi realizada através de uma fonte de alta potência e um gaussímetro que mediu a intensidade do campo magnético gerado segundo a corrente fornecida pela fonte. Com a ponteira Hall do gaussímetro localizada justamente a meia distância dos pólos do eletroímã, foi obtido a curva de calibração do eletroímã, conforme figura 6.2a. Um ajuste polinomial de quarto grau forneceu a curva de conversão do eletroímã (equação 6.1). Digno de nota é o fato de não haver um sistema de refrigeração no enrolamento do eletroímã o que impossibilita seu uso em longos tempos a altas correntes.

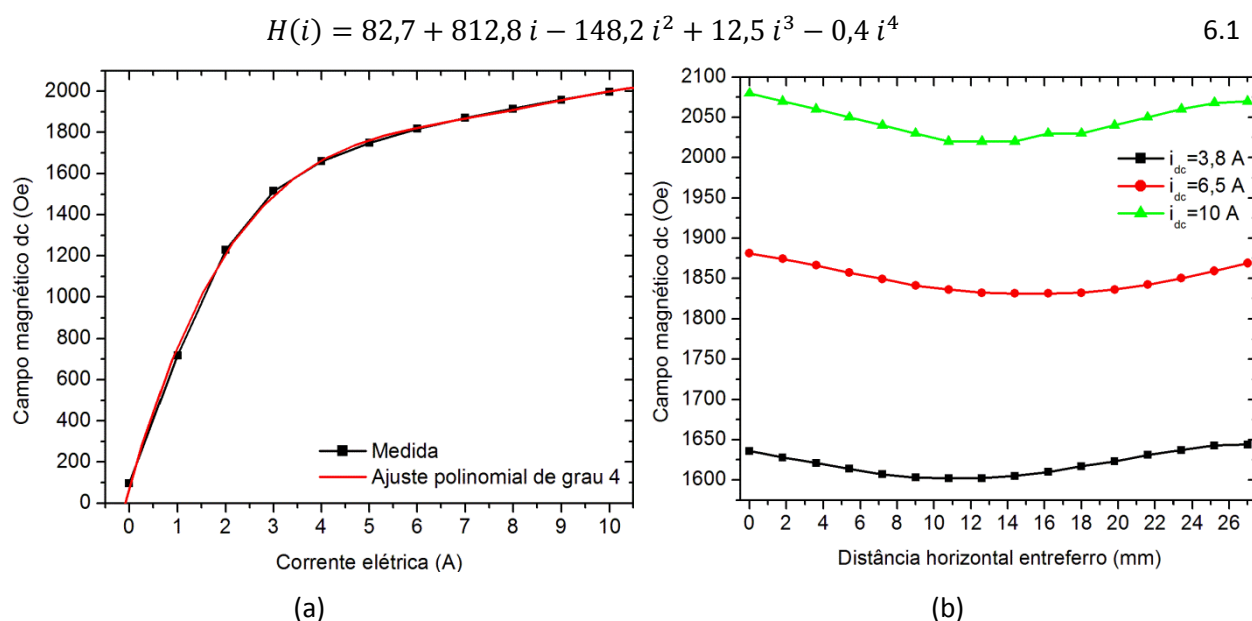


Figura 6.2. (a) Curva de calibração do eletroímã e (b) uniformidade do campo magnético do eletroímã em função da distância horizontal entre os pólos no eixo central.

Tendo o comportamento do eletroímã em função da corrente elétrica, realizou-se um estudo da uniformidade do campo magnético no entreferro. Utilizando transladores, colecionaram-se dados da intensidade do campo magnético no eixo central dos pólos em função da posição do gaussímetro em relação ao entreferro (figura 6.2b). Uma variação menor que 1 % foi observada em uma região de 10 *mm* ao redor da posição central. Analisou-se também a uniformidade em função da distância vertical no entreferro, e somando-se os erros na medida do gaussímetro estima-se uma variação de 5 a 10 % na intensidade do campo magnético na região central, onde ficará posicionada a amostra magnetocalórica.

Para a geração do campo magnético de prova duas bobinas foram enroladas com 1650 voltas de fio cada uma e ligadas em série. Ambas foram posicionadas sobre os pólos do eletroímã de tal forma que o campo ac esteve-se paralelo ao dc. Para gerar uma corrente modulada com intensidade suficiente foi necessária a construção de um dispositivo eletrônico (amplificador) que transformasse uma corrente contínua, fornecida por uma fonte, em corrente modulada. O dispositivo amplifica a saída TTL do lock-in através de um transistor MOSFET e, dessa forma, é possível o controle da frequência da corrente que passa pelas bobinas através do controle da frequência da oscilação interna do lock-in. Uma chave seletora permite a inversão do sentido da corrente nas bobinas, tornando possível, quando desejado, subtrair o campo ac do dc sem que seja necessário o desmonte do sistema.

Utilizando um gaussímetro e um osciloscópio comercial foi estudada a forma de onda do campo magnético ac para 3 configurações, as quais são: corrente no eletroímã de 0 *A* e 9 *V* na fonte das bobinas; corrente no eletroímã de 0 *A* e 19 *V* na fonte das bobinas; corrente no eletroímã de 9 *A* e 19 *V* na fonte das bobinas. Várias frequências foram analisadas e o comportamento típico da forma de onda pode ser visualizado no gráfico da figura 6.3a, para uma frequência de 30 *Hz*.

Apesar de uma onda quadrada (TTL) ser amplificada as bobinas não permitem que o campo magnético ac também tenha essa forma de onda, pois a autoindutância e a indutância mútua a deforma. Estas duas últimas também impedem que o campo magnético relaxe, impondo um campo dc (dependente da frequência) mesmo na ausência de corrente externa no eletroímã. Assim, a forma de onda do campo ac pode ser aproximada por uma onda triangular.

A amplitude de oscilação do campo magnético em função da frequência pode ser visualizada em escala log-log na figura 6.3b. A partir de 20 *Hz* constatou-se um decaimento linear da amplitude de oscilação do campo magnético modulado pela frequência, quando exposto em escala logarítmica. Logo, as curvas podem ser ajustadas linearmente e serem invertidas levando a decaimentos do tipo  $C_1 f^{-C_2}$ , em que  $C_1$  e  $C_2$  são constantes positivas. A imposição do campo magnético dc do eletroímã acarreta em

uma pequena variação da amplitude de oscilação, provavelmente devido à troca de escala do gaussímetro e/ou uma maior magnetização do núcleo de ferro do circuito magnético do sistema.

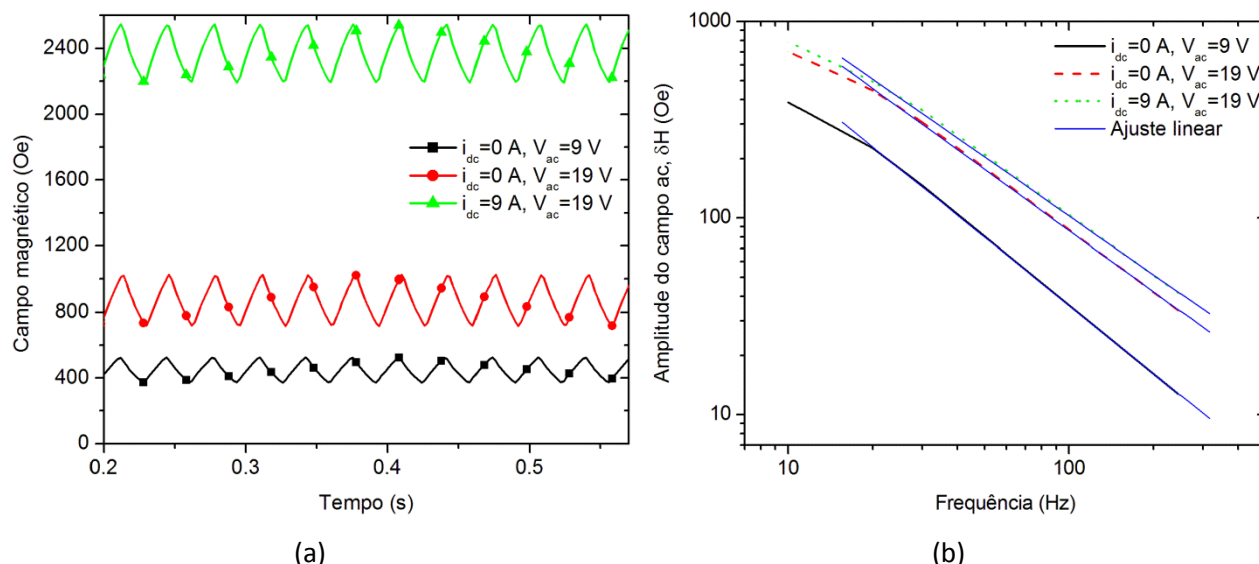


Figura 6.3. (a) Campo magnético total na região central dos pólos em frequência de 30  $Hz$  e (b) amplitude de oscilação do campo magnético em função da frequência em escala log-log.

A fim de se manter uma boa relação sinal ruído e ao mesmo tempo conservar uma condição aproximadamente adiabática foi escolhido uma frequência de modulação de 50  $Hz$ , frequência esta muito distante da ressonância da célula. A voltagem selecionada foi de 19  $V$  levando a um valor rms de corrente em torno de 240  $mA$  nas bobinas. Nesta condição a amplitude de oscilação do campo ac é de 180  $Oe$ , quando a corrente dc no eletroímã é nula, acompanhado de um campo dc de cerca de 800  $Oe$  devido às indutâncias. Uma variação inferior a 10 % na amplitude do campo ac é observada quando se sobrepõem o campo dc de uma corrente de 9  $A$  no eletroímã. Assim, a menos que haja uma menção contrária, este será o campo magnético de prova padrão empregado nas medidas magnetoacústicas.

O sistema de variação de temperatura do porta amostra é constituído de três partes, a saber, um trocador de calor de alumínio ( $Al$ ), um módulo Peltier (pastilha termoelétrica) e um dedo frio de cobre ( $Cu$ ) em contato ou não com nitrogênio líquido ( $LN_2$ ). Uma ilustração esquemática de toda a montagem preliminar pode ser visualizada na figura 6.4.

O trocador de calor foi usinado em alumínio porque este elemento é paramagnético na região de temperatura pretendida e, tendo uma permeabilidade relativa muito próxima de um, não deforma o campo magnético imposto a amostra. O porta amostra é encaixado de forma justa no trocador, sendo que não somente a base é termalizada, mas até 14  $mm$  acima. Pasta térmica é espalhada ao redor do

porta amostra para auxiliar o contato térmico. Um termopar tipo K, localizado em uma região muito próxima da base porta amostra, é utilizado para o controle de temperatura. Provendo um isolamento térmico, uma capa cilíndrica de Teflon recobre o trocador de calor e fixa o termopar em uma ranhura na parede externa do trocador. A base do trocador é apoiada em uma pastilha termoelétrica que realiza a variação de temperatura.

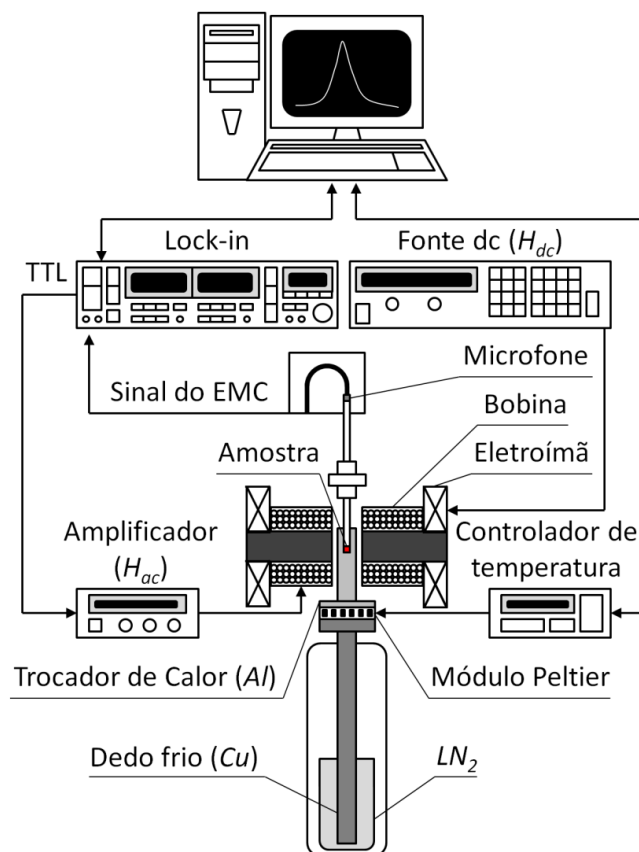


Figura 6.4. Ilustração esquemática da montagem preliminar do aparato magnetoacústico.

As pastilhas termoelétricas operam utilizando o efeito Peltier. Um típico módulo Peltier contém uma série de elementos semicondutores do tipo-p e tipo-n, agrupados em pares, que agem como condutores dissimilares. Essa série de elementos é soldada entre duas placas cerâmicas, eletricamente em série e termicamente em paralelo. Quando uma corrente contínua passa pelos pares de elementos de tipo-n a tipo-p, há uma redução na temperatura da junta (lado frio) resultando em uma absorção do calor do trocador de calor. Este calor é transferido pela pastilha por transporte de elétrons e emitido no outro lado (quente) via elétrons que se movem do alto para baixo. A capacidade de bombeamento de calor é proporcional à corrente e o número de pares de elementos tipo-n e tipo-p. Ao se inverter a

corrente, inverte-se também o sentido de transferência de calor e é possível aquecer, ao invés de resfriar, a parte superior da pastilha.

O módulo Peltier apresenta inúmeras vantagens ao sistema magnetoacústico. Ele permite uma variação total de temperatura de aproximadamente  $60\text{ K}$ , podendo ser positiva ou negativa em relação à temperatura da base. Além disso, as pastilhas termoelétricas fornecem alta resolução na temperatura, respondem rapidamente a qualquer variação, e proporcionam alta estabilidade.

No sistema de variação de temperatura construído a base do módulo Peltier está apoiada sobre um dedo frio de *Cu*. Ele foi confeccionado com um recorte quadrado ( $18\text{ mm}$ ) de chapa de *Cu* ( $10\text{ mm}$  de espessura), cuja base foi soldada em uma barra circular de  $13\text{ mm}$  de diâmetro e  $350\text{ mm}$  de comprimento. Essa haste é introduzida em uma garrafa térmica contendo nitrogênio líquido, permitindo assim, atingir temperaturas inferiores a  $170\text{ K}$  na base da pastilha termoelétrica. Visando um melhor isolamento térmico a parte superior da haste de *Cu* foi envolta por um tubo de espuma elastomérica, usada em instalações de ar condicionado. A figura 6.5a mostra uma foto de perfil do aparato magnetoacústico completo onde se pode ver o sistema mecânico de sustentação do conjunto.

Durante o aprimoramento do equipamento foram realizadas algumas alterações no sistema de variação de temperatura. A princípio foi utilizada uma pastilha termoelétrica quadrada de  $18\text{ mm}$  da MELCOR thermoelectrics, modelo CP 0.8-71-06L, inserida dentro dos pólos do circuito magnético. Neste caso, foi empregado outro trocador de calor, muito semelhante ao descrito acima, no qual a base do porta amostra ficava em contato direto com o módulo Peltier (figura 6.5b). Porém, a interação das pastilhas com o campo magnético gera pequenas vibrações mecânicas sincronizadas com o sinal, além de prejudicar o controle de temperatura. Assim, ela foi deslocada para fora do entreferro, em uma região de influência desprezível de campo magnético. Esta mudança também possibilitou o uso de pastilhas termoelétricas mais potentes.

Outra mudança necessária diz respeito ao controlador de temperatura utilizado. As primeiras medidas foram realizadas com um controlador de temperatura também da MELCOR thermoelectrics, modelo MTTC 1410. Contudo, este modelo não possui interface de comunicação de dados, sendo ajustado manualmente. Além disso, pode-se dizer por experiência que sua precisão no controle de temperatura é muito baixa. Portanto, adaptou-se um controlador LakeShore modelo 331, o qual atua sobre o módulo Peltier apenas no sentido de aquecimento, ficando o arrefecimento a cargo da variação de temperatura imposta pelo nível de nitrogênio líquido sobre o dedo frio.

Na configuração experimental utiliza-se um amplificador síncrono lock-in da STANFORD RESEARCH SYSTEMS modelo SR830 DSP. O dispositivo de amplificação da corrente ac das bobinas é

constituído basicamente de um transistor MOSFET IRFZ46N e uma fonte SORENSEN modelo LM 18-10. Uma fonte HEWLETT-PACKARD modelo HP 6653A (500 W DC Power Supplies) fornece a corrente dc para o eletroímã. Para o controle e aquisição dos dados, nesta primeira etapa utilizou-se um software em linguagem visual orientada a objetos (DELPHI), desenvolvido pelo próprio autor desta tese. Contudo, durante o desenvolvimento desta pesquisa, o algoritmo deste programa foi melhorado e transportado para linguagem LabVIEW pelo mestre em física Vinicius V. G. Mariucci.

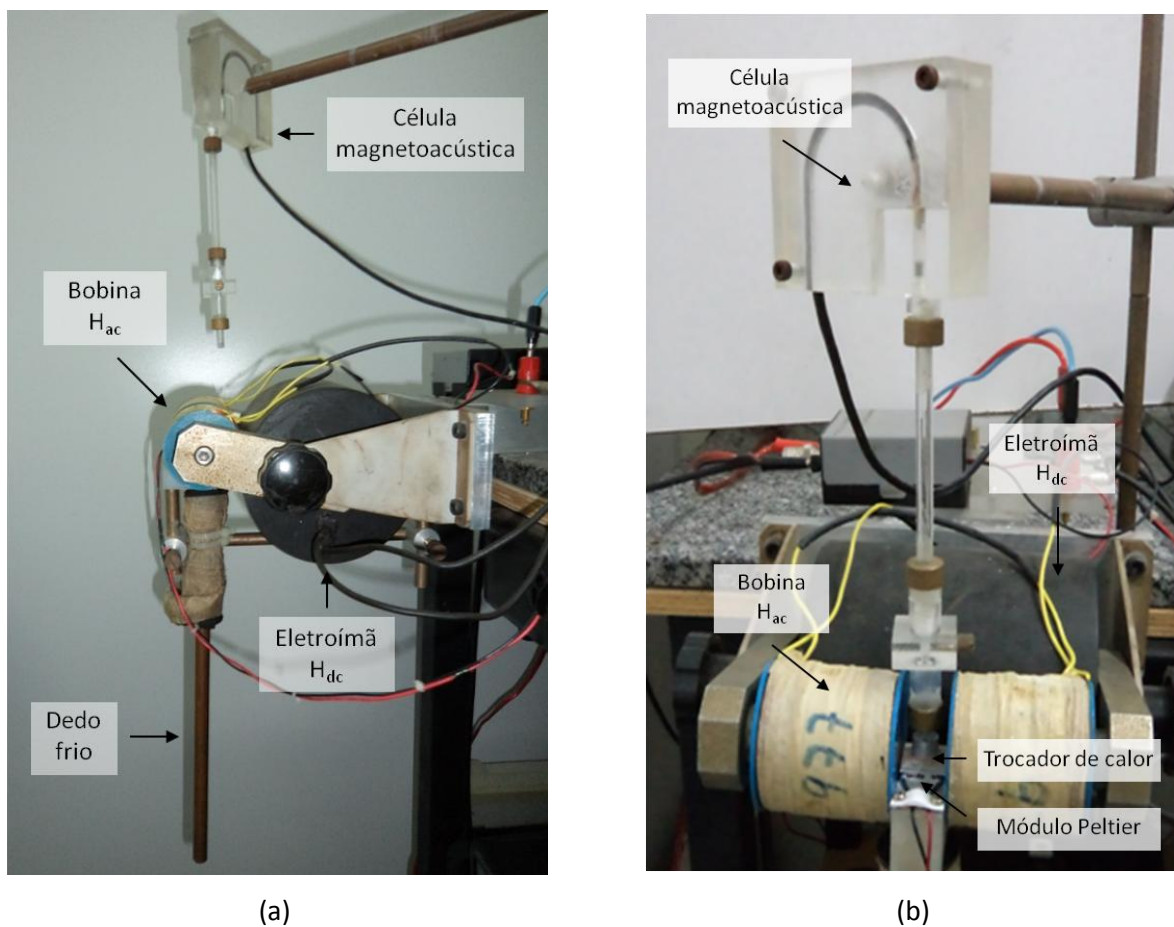


Figura 6.5. (a) Foto lateral do aparato magnetoacústico preliminar, em que a célula está propositalmente fora de sua posição para melhor visualização e (b) foto frontal do sistema acoplado.

## 6.2. Resultados magnetoacústicos preliminares

Em analogia com os dados de magnetização, dois protocolos de medidas foram adotados para a realização das curvas magnetoacústicas. O primeiro protocolo é o FC-FW (do inglês *Field Cooling - Field Warming*), o qual foi empregado na grande maioria das curvas. Assim, quando não houver nenhuma

menção contrária, este será o protocolo padrão adotado. Utilizou-se o protocolo FC-FW para realizar medidas tanto isocampo quanto para varreduras de campo magnético dc. Neste último caso, empregou-se a seguinte rotina:

- (1) Eleva-se a temperatura da amostra até cerca de  $373\text{ K}$ ;
- (2) Aplica-se o campo magnético ac gerado pelas bobinas, o qual permanecerá ligado até o fim das medidas;
- (3) Realiza-se uma série de 20 leituras do sinal e o software desenvolvido encarrega-se de arquivar a média aritmética da amplitude e da fase;
- (4) Energiza-se o eletroímã, alterando o valor de campo dc e, após 10 segundos, realiza-se novamente o arquivamento do valor médio medido;
- (5) Repete-se o passo anterior para cada campo magnético dc desejado, desenergizando o eletroímã ao final da varredura de campo.
- (6) Ajusta-se a temperatura do porta amostra e, após a estabilização da temperatura, aguarda-se de 30 a 60 segundos e então retoma-se a sequência do passo 3.

O segundo protocolo é conhecido como ZFC-FW-FC (do inglês *zero field cooling - field warming - field cooling*). Na rotina ZFC empregada aqui a amostra é aquecida acima de sua  $T_C$ , resfriada sob campo magnético nulo e só então os campos magnéticos são aplicados e inicia-se a medida. Quando este for o caso, haverá a indicação “rotina ZFC” no gráfico em questão.

A primeira amostra a ser estudada pelo equipamento construído deveria apresentar um comportamento ordinário e ser bem conhecida na literatura, propiciando assim uma pronta comparação. Por isso, principiou-se com o  $Gd$ . A figura 6.6 mostra as curvas de aquecimento e resfriamento obtidas para a amostra de  $Gd$  em volume sob três campos magnéticos constantes. A  $T_C$  determinada pelo máximo foi de  $291\pm 1\text{ K}$ , estando dentro da faixa de valores esperada para uma amostra de pureza comercial (DAN’KOV et al., 1998). Entretanto, apesar de o formato destas curvas estarem em pleno acordo com a literatura, a diferença nas intensidades dos picos entre o aquecimento e o resfriamento não era esperada e tornou-se um fato incômodo. Por se tratar de uma transição de segunda ordem, teoricamente nenhuma histerese térmica é conferida ao  $Gd$ , muito embora na vasta literatura já publicada não foi encontrado curvas de ciclagem térmica em medidas magnetocalóricas. Incluem-se nesta literatura alistada os artigos referentes à técnica de detecção acústica onde, conforme já explanado no capítulo 3, também há uma lacuna no tocante à ciclagem térmica. Essa completa falta de menção e atenção aos efeitos de ciclagem fez com que, a princípio, a diferença observada na figura 6.6 fosse considerada como estando dentro da precisão de medida.



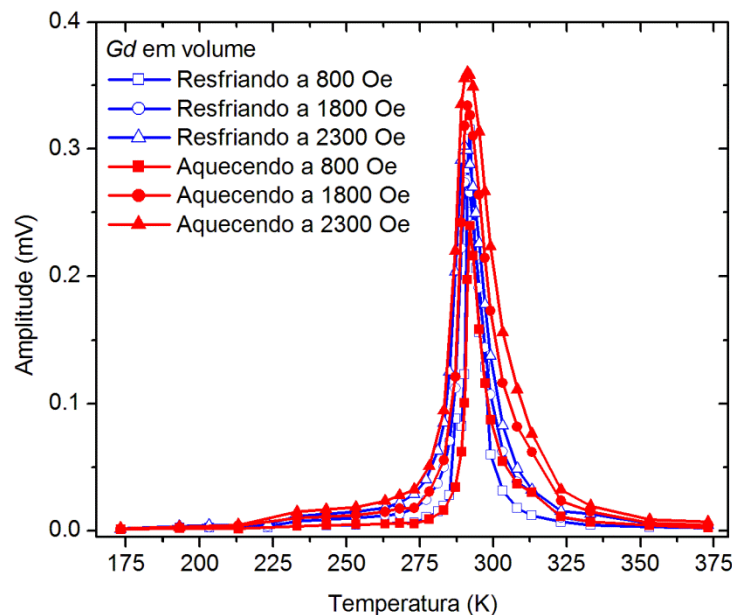


Figura 6.6. Sinal magnetoacústico da ciclagem térmica do *Gd* medido no protocolo FC-FW sob três campos diferentes.

Apesar de o equipamento construído ser considerado a princípio um tanto quanto impreciso, sua grande vantagem residia em seu baixo custo aliado a uma boa sensibilidade na detecção de transições magnéticas e na determinação de suas respectivas temperaturas críticas. Assim, a intenção seria utilizá-lo para estudos a baixos campos, bem como a determinação da presença (ou não) da fase desejada em outras ligas magnetocalóricas preparadas, sem a necessidade de recorrer a equipamentos caríssimos, como o PPMS e o SQUID, em universidades maiores. Visando este nobre objetivo, aliado ao já mencionado problema do processamento das ligas magnetocalóricas (veja o capítulo 5), é que foram fundidas amostras do composto  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ .

Logo após a fusão e preparação dos pós das amostras SPK1 e SPK2, ambas foram submetidas à análise no equipamento magnetoacústico. Neste primeiro contato lascas irregulares de amostra SPK1 e SPK2 foram inspecionadas em vários campos magnéticos e basicamente somente a transição de segunda ordem foi observada. Contudo, estes dados foram descartados em virtude de uma série de imprecisões acarretadas pelo formato geométrico irregular, entre elas figuram o fator de desmagnetização e uma pobre termalização. Por outro lado, as amostras em pó assentam no fundo do porta amostra evitando problemas desta ordem. Visando uma comparação entre as amostras com tamanho de partículas diferentes, procurou-se manter uma massa constante de cerca de 95 mg em

todas as medidas. Em uma primeira análise dos pós da amostra SPK2 já foi possível a identificação das duas fases relatadas para este material.

A figura 6.7a exibe a amplitude do sinal para o maior tamanho de partícula no qual se constata uma transição, já conhecida como sendo de segunda ordem, em  $302 \pm 1$  K. Temperatura esta independente do sentido de variação de temperatura e dos campos magnéticos aplicados. Observa-se ainda uma segunda transição em torno de 270 K. Sob um campo de 2300 Oe o máximo de sinal ocorre em  $264 \pm 1$  K no resfriamento enquanto que no aquecimento está em torno de  $273 \pm 1$  K. Esta histerese térmica é a confirmação de que se trata de uma transição de primeira ordem. Porém, a determinação exata das temperaturas de transição é prejudicada pelo fato de haver interferência do EMC da transição de segunda ordem. A fase variou cerca de 20 graus no intervalo de temperatura em que a relação sinal ruído era apreciável (figura 6.7b). Igualmente às curvas de magnetização discutidas no capítulo anterior, os dados de resfriamento são mais ruidosos. Mais ruidosa também é a fase sob menor campo magnético. Nota-se um vale em torno de 260 K e na região de 300 K existe uma diferença no grau de inclinação da ciclagem.

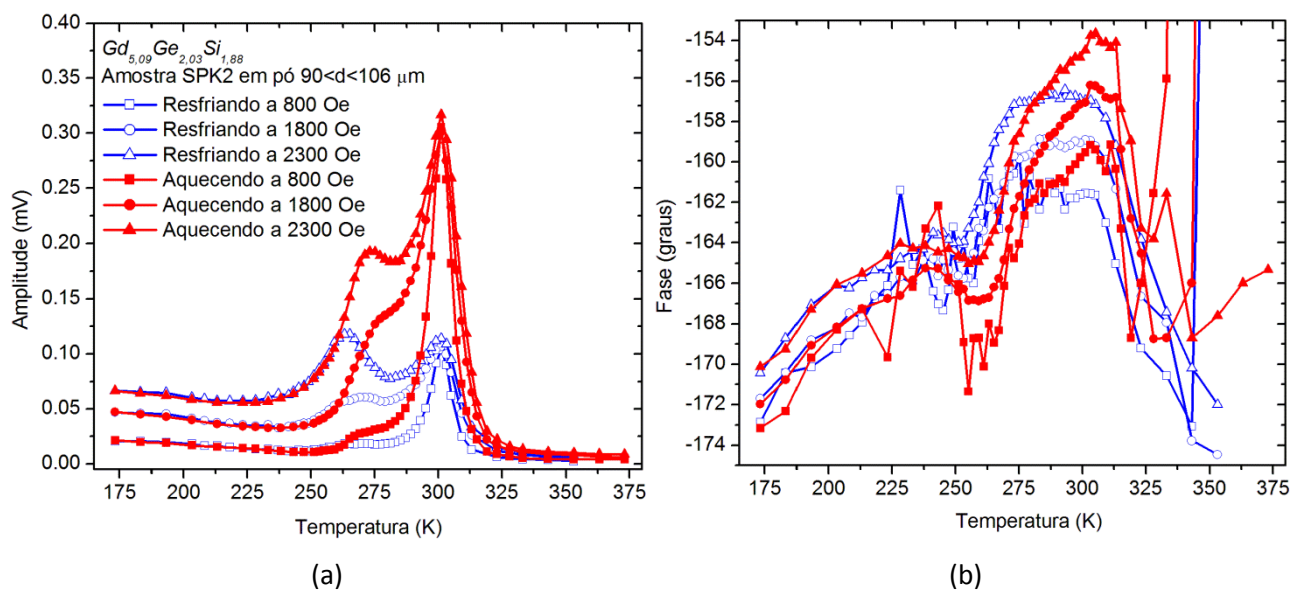


Figura 6.7. (a) Amplitude e (b) fase do sinal magnetoacústico para a ciclagem térmica da amostra SPK2 em pó com maior tamanho de partícula.

Concernente à intensidade destes picos da amplitude, verifica-se que a imposição de campos magnéticos mais intensos praticamente não altera a magnitude da transição de segunda ordem, mas o mesmo não pode ser dito da outra. A transição de primeira ordem se apresenta de forma menos intensa a baixos campos e se revela conforme o campo se torna mais intenso. Isto ocorre porque apesar de

haver uma alta variação de magnetização, mesmo em baixos campos, o EMC medido ainda é dependente da capacidade térmica do material. Assim, como se trata de uma transição magnetoestrutural, há uma contribuição do calor latente que impede o surgimento de uma grande variação de temperatura devido ao EMC. Em campos magnéticos mais intensos esta contribuição diminui e é sobrepujada por uma variação mais intensa da magnetização.

Contudo, o fato que mais chama a atenção é a grande diferença entre as curvas de aquecimento e resfriamento na região das transições. Assim como no caso do *Gd*, o sinal é mais intenso no aquecimento, sendo que na transição de segunda ordem o sinal magnetoacústico chega a triplicar de intensidade. De fato é esperada uma maior intensidade no aquecimento devido à proximidade das duas transições e a histerese térmica presente na transição magnetoestrutural. No aquecimento a transição de primeira ordem é deslocada para temperaturas superiores e, assim, há uma sobreposição de seu EMC com o de segunda ordem fazendo com que o sinal captado neste sentido seja mais intenso. Todavia, esta sobreposição em baixos campos é muito pequena e não explicaria o fato de o pico de segunda ordem ser triplicado no aquecimento, mesmo no menor campo medido, haja visto que o EMC da transição de primeira ordem é muito fraco a 800 *Oe*.

A diferença na ciclagem térmica se torna ainda mais intrigante quando considerado regiões afastadas das transições. Como nos dados do *Gd*, pode-se novamente atribuir um erro na medida inerente do equipamento. Ao mesmo tempo, se esse fosse o caso, ele estaria presente em toda a curva no sentido de temperatura em questão, mas isso não é observado. Na região PM o sinal tende a zero rapidamente e nenhuma conclusão pode ser extraída com relação à ciclagem. Por outro lado, diferentemente do *Gd*, na região FM da amostra SPK2 há uma inclinação na magnetização diferente de zero e dependente do campo magnético que gera um EMC ameno. Entre 173 *K* até aproximadamente 260 *K* a diferença observada é mínima, sendo que a curva de resfriamento é levemente mais intensa que a de aquecimento contrariando o observado na região das transições. Portanto, surgem algumas perguntas perturbadoras: O que causa essa grande diferença na ciclagem térmica? Ela é inerente à amostra, ao equipamento, ou ao método de medida? Se houver um erro, qual curva é a mais correta? Como interpretar o comportamento da fase? A resposta a estas perguntas serão clarificadas ao longo desta discussão.

As amostras com tamanhos de partículas até  $25 < d < 38 \mu m$  apresentaram curvas muito similares as da figura 6.7, já os pós com  $d < 25 \mu m$  exibiram o comportamento ímpar mostrado na figura 6.8. A fase do sinal acústico continuou ruidosa em baixos campos e no resfriamento, mas agora é mais lisa e não apresenta um vale bem localizado. Além de ser observada a mesma diferença na ciclagem térmica, a

amplitude do sinal na região FM permanece com intensidade comparável ao pico de primeira ordem. Além disso, surge um novo máximo local em torno de 200  $K$ , e com ele afloraram mais perguntas sem respostas... Inevitavelmente, teve-se de recorrer a outras técnicas para encontrar o correto entendimento de todos estes questionamentos, de aí que surgiram todas as análises apresentadas no capítulo 5 desta tese.

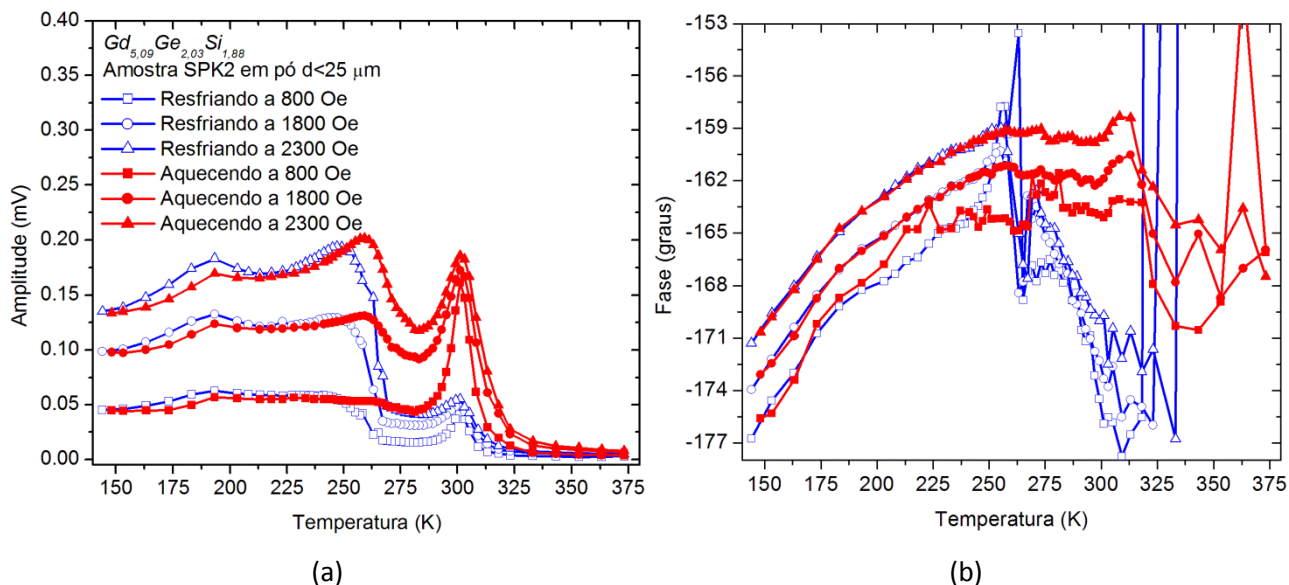


Figura 6.8. (a) Amplitude e (b) fase do sinal magnetoacústico para a ciclagem térmica da amostra SPK2 em pó com menor tamanho de partícula.

Dos dados de magnetização, e mais especificamente da figura 5.17, concluiu-se que o novo pico em torno de 200  $K$  não se trata de erros experimentais do equipamento magnetoacústico, mas sim de um efeito intrínseco à amostra moída. Por outro lado, que dizer da intensidade desta transição. Tendo em vista que na figura 5.17 sua contribuição é ínfima, porque aqui ela aparece de forma tão predominante? A resposta se encontra na intensidade de campo magnético aplicado. Conforme pode ser visto na figura 6.9, para um campo magnético da mesma ordem dos empregados na magnetoacústica o pico em torno de 200  $K$  se torna comparável (até superior) ao pico de segunda ordem, ou seja, esta transição é induzida por campo magnético. De acordo com as imagens MEV do capítulo anterior, ao que tudo indica este pico provavelmente tem origem na sobreposição do EMC referente a abundancia de partículas com tamanho muito inferior a nominal (25  $\mu m$ ).

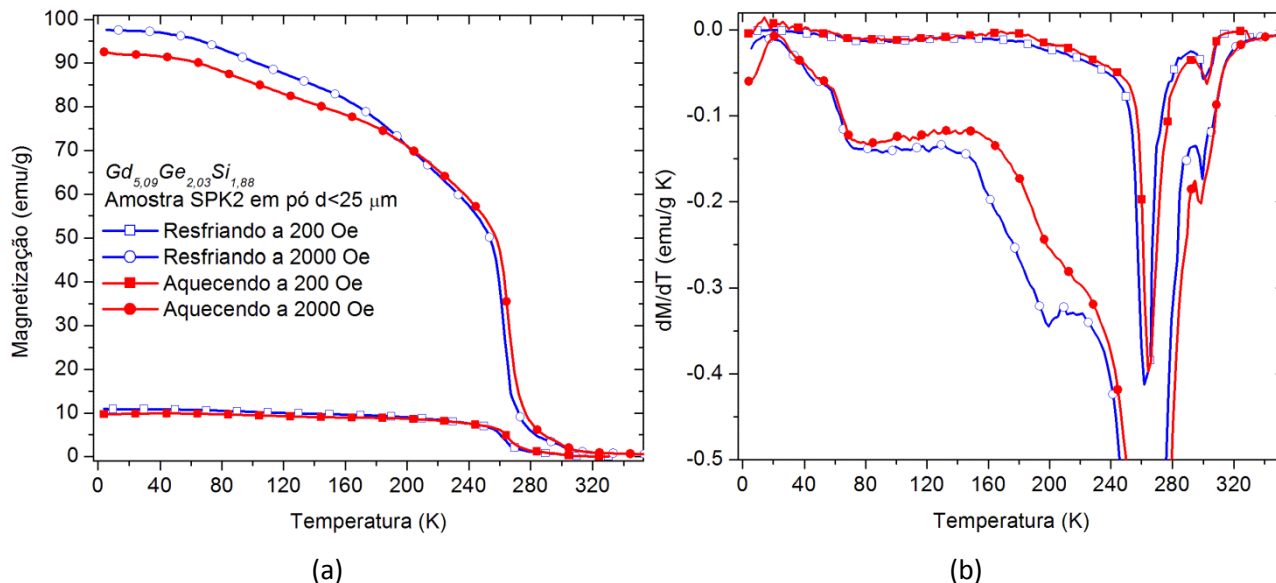


Figura 6.9. (a) Magnetização isocampo para o menor pó da amostra SPK2 ( $d < 25 \mu\text{m}$ ) medido em 200 e 2000  $Oe$ , e (b) uma ampliação das respectivas derivadas em função da temperatura.

Excetuando a intensidade das transições, uma comparação entre as figuras 6.8a e 6.9b indica que o comportamento geral observado com aparato magnetoacústico é o mesmo da derivada da magnetização (medida pelo PPMS). Isto é o que realmente deveria acontecer porque o EMC é diretamente proporcional a  $dM/dT$ . Assim, em ambas as técnicas são detectadas três máximos nesta amostra em pó e, apesar de as intensidades proporcionais serem diferentes, ainda permanecem as diferenças de ciclagem. De fato, há uma inversão nas intensidades dos picos conforme o sentido de variação de temperatura. Por exemplo, o pico em torno de 200  $K$  no aquecimento tem intensidade inferior ao do resfriamento, enquanto que na região de 300  $K$  o aquecimento é superior ao resfriamento. É evidente, portanto, que a montagem magnetoacústica de baixo custo é de grande valia no estudo de materiais magnetocalóricos. Mas, para uma maior confiabilidade, ainda é preciso responder as questões levantadas acima.

O efeito da moagem manual da amostra SPK2 pode ser apreciado comparando-se o sinal magnetoacústico medido a 2300  $Oe$  para as seis faixas de tamanho de partícula (figura 6.10). Tanto no aquecimento quanto no resfriamento nota-se uma diminuição gradativa na intensidade da transição de segunda ordem que permanece em 302  $K$ . Em ambos os sentidos da ciclagem térmica têm-se uma diminuição da temperatura do pico de primeira ordem conforme se diminui o tamanho de partícula. Exatamente o mesmo comportamento extraído dos dados de magnetização!

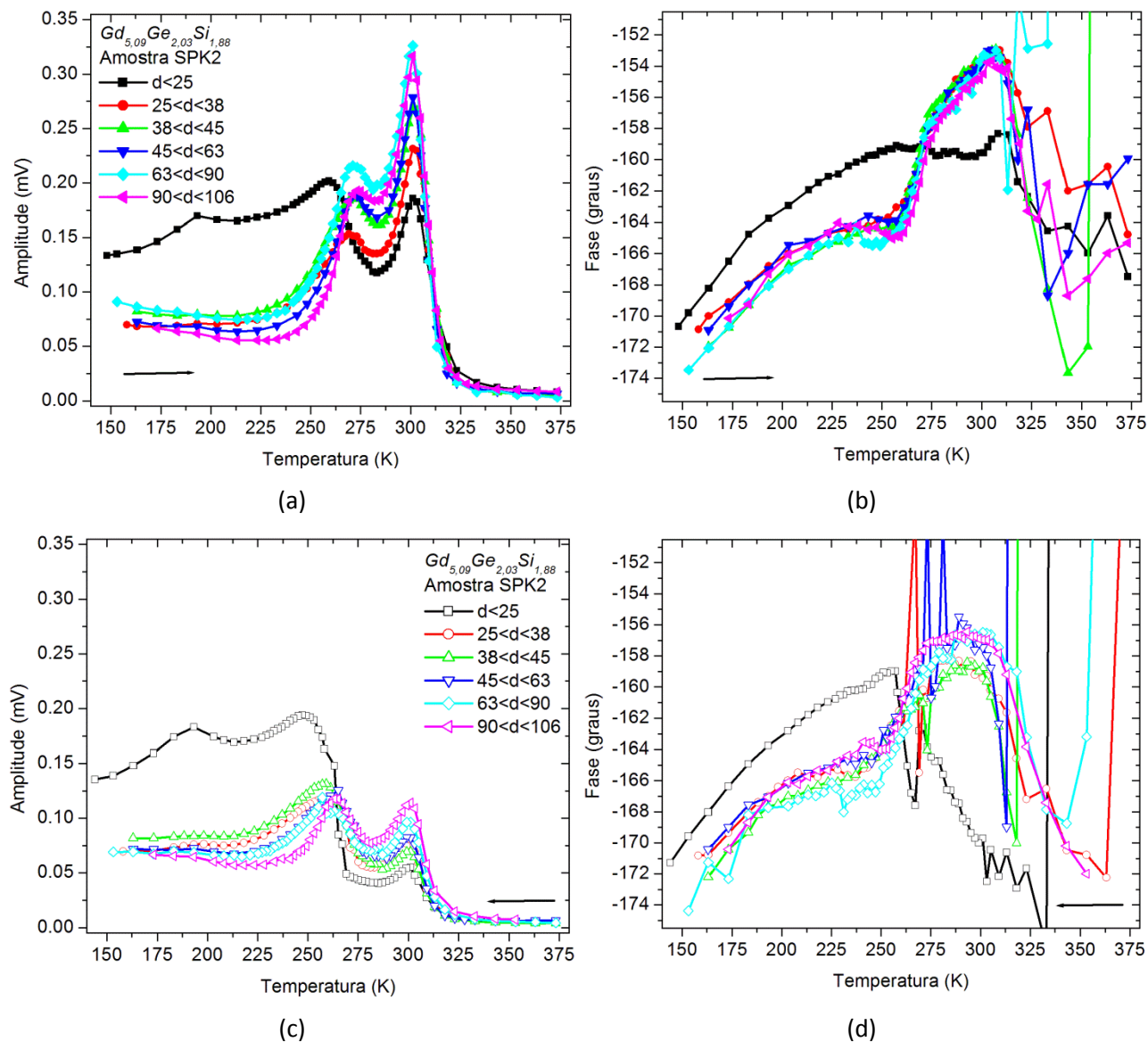


Figura 6.10. Comparação entre os sinais magnetoacústicos medidos a 2300  $Oe$  para os pós da amostra SPK2 sendo (a, b) aquecidos e (c, d) resfriados.

Nas figuras 6.10c e 6.10d nota-se que em torno de 270  $K$  ocorrem saltos descontínuos na amplitude do sinal acompanhados de grande ruído e mudança de nível na fase do pó mais fino (veja figura 6.8). Muito embora sejam mais visíveis nos menores pós, esses “saltos” também ocorreram nas outras faixas de tamanho de partícula. Essa mudança brusca de regime é indicio de movimentação do pó durante a medida.

No início da medida a amostra é PM e as partículas se acomodam aleatoriamente no fundo do porta amostra. Durante o resfriamento a magnetização das partículas aumenta e surge uma força

magnética atuando em cada partícula. Esta força tem origem no formato irregular das partículas que, longe de serem esféricas, apresentam um eixo mais alongado. Somando-se o fato de o campo magnético não ser completamente uniforme, conforme se tornam FM as partículas se alinham com as linhas de campo magnético, assim como a limalha de ferro desenha as linhas de campo de um ímã.

Dessa forma, quando a força magnética se torna intensa o suficiente para vencer a força gravitacional da partícula ela se realinha de tal forma que o fator de desmagnetização seja o menor possível e, assim, maior é o campo interno experimentado pela partícula. Com isso em mente é possível compreender porque os “saltos” são melhores visualizados nos póis com menores partículas. Uma vez que a magnetização aumenta bruscamente na transição magnetoestrutural, também se pode compreender por que eles ocorrem em torno de  $270\text{ K}$ .

Adicionalmente ao aumento campo magnético interno, se a amostra flutuar no porta amostra então haverá uma maior área superficial em contato com o gás da célula e, conseqüentemente, maior será o sinal captado. A flutuação também prejudica a termalização do pó que agora depende única e exclusivamente do gás interno da célula, dando origem a um gradiente de temperatura no pó. Tal gradiente explica o deslocamento das temperaturas das transições que se encontram abaixo de  $270\text{ K}$ .

Por outro lado, no aquecimento as partículas já estão alinhadas e o efeito da movimentação do pó na medida é mais sutil (figuras 6.10a e 6.10b). Em algum momento as partículas começam a se acomodar novamente no fundo do porta amostra, porém, mantendo um certo grau de alinhamento. Se logo após for realizado uma segunda ciclagem térmica então o efeito da movimentação será mais sutil. Este efeito nas ciclagens sucessivas pode ser visualizado na figura 6.11 para a amostra SPK1 em pó. No resfriamento a amplitude do sinal revela os “saltos” em torno de  $270\text{ K}$  no primeiro ciclo, já nos ciclos subseqüentes eles ocorrem mais suavemente. Embora a amplitude perca a sensibilidade aos “saltos” a fase permanece altamente sensível essa variação. No primeiro ciclo a amplitude do pico em torno de  $300\text{ K}$  no aquecimento é cinco vezes maior que no resfriamento. No segundo ciclo, devido ao pré-alinhamento das partículas, esta diferença diminui para 2,5 e chega a 2,2 vezes no terceiro.

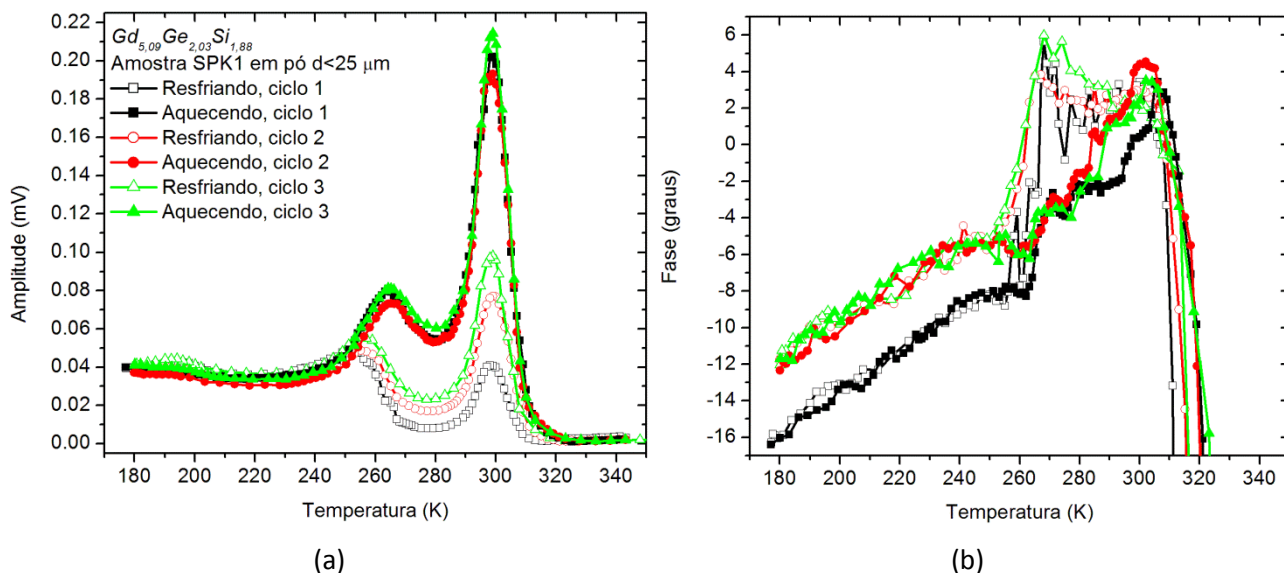


Figura 6.11. (a) Amplitude e (b) fase para ciclagens sucessivas na amostra SPK1 em pó ( $d < 25 \mu m$ ) medida a  $800 Oe$ .

Ainda assim, pode-se comparar o EMC modulado das amostras SPK1 e SPK2 no primeiro ciclo a  $800 Oe$  (figura 6.12). A amostra SPK1 apresenta a transição de segunda ordem em  $299 \pm 1 K$ , levemente inferior a SPK2 ( $302 \pm 1 K$ ), estando em pleno acordo com os dados de magnetização. A SPK1 apresentou a transição magnetoestrutural mais localizada e ainda se vê um pico em torno de  $200 K$ , mas não tão intenso quanto na SPK2. A fase de ambas revela um realinhamento em torno de  $265 K$  no resfriamento.

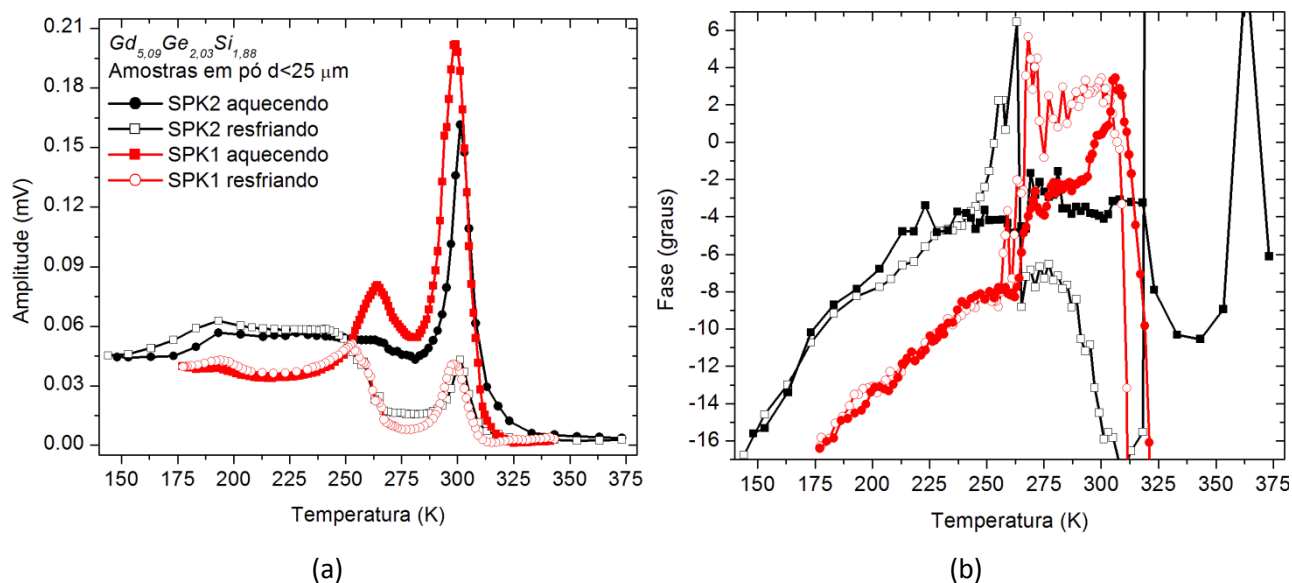


Figura 6.12. Comparação da (a) amplitude e (b) fase entre as amostras SPK1 e SPK2  $d < 25 \mu m$  a  $800 Oe$ .



Por fim, na figura 6.13 visualiza-se o sinal medido para a amostra  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$  em pó. Diferentemente dos dois materiais anteriores, a transição desta liga não ocorre em temperatura ambiente, mas levemente acima. A temperatura de máximo sinal registrado é de  $323 \pm 1$  K em ambos os sentidos da ciclagem e, sendo assim, trata-se de uma transição de segunda ordem. Novamente, a diferença entre o resfriamento e o aquecimento persiste impetuosamente, sendo o aquecimento superior nas intermediações da transição. Mas, eis que surge um fato ainda mais curioso: observa-se um pico extra em  $313 \pm 1$  K somente na curva de aquecimento.

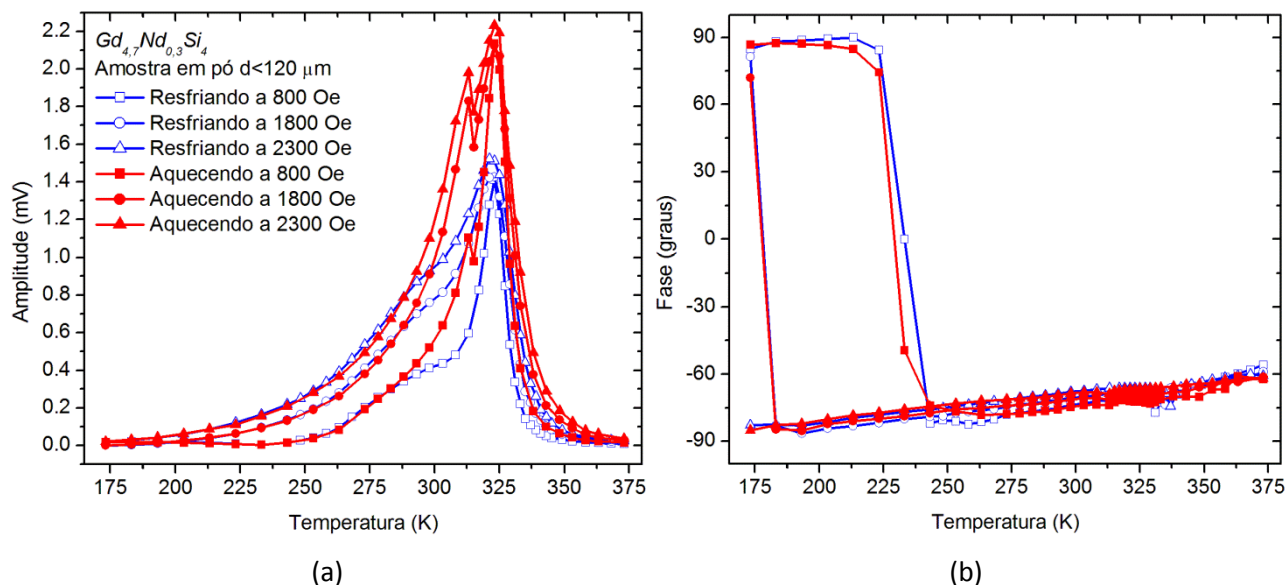


Figura 6.13. (a) Amplitude e (b) fase do sinal magnetoacústico para a ciclagem térmica da amostra  $GdNdSi$  em pó ( $d > 120 \mu m$ ) medida em três campos magnéticos diferentes.

Intrigante também se revela o comportamento da fase para este material. Para os menores campos magnéticos a fase sofre uma inversão atípica de 180 graus. Esta inversão ocorreu entre 223 e 243 K a 800 Oe, sendo deslocada para 183 a 173 K sob 1800 Oe. Quando ampliada a região da transição vê-se que durante o resfriamento a fase se torna ligeiramente ruidosa em torno de 335 K indicando um realinhamento das partículas. Neste caso em particular, como a amostra já é FM a temperatura ambiente, pode-se ver a olho nu a estratificação causada pelo realinhamento das partículas submetidas ao campo magnético externo.

Por não haver dados deste material disponíveis na literatura, decidiu-se reportar os resultados ao fornecedor da amostra, prof. Dr. Sergio Gama. O que se segue é um trecho da correspondência eletrônica trocada. Quando inquirido sobre estes aspectos estranhos observados por meio da magnetoacústica, o prof. Gama respondeu:

Wesley... o comportamento da magnetização em função da temperatura é o esperado para um material de segunda ordem. Mas, depois de suas medidas, temos que refazer essas medidas com mais cuidado. Suas curvas de aquecimento a diferentes campos mostram um "dip" ao redor de 313 K para todas as curvas, mas esse "dip" não ocorre nas curvas de resfriamento, que por sua vez mostram o que vou denominar de "patamar"... Acho que você precisa fazer medidas bem mais detalhadas em temperatura ao redor desse "dip", inclusive com campos menores. Quanto à fase, confesso que não entendi nada, você tem uma explicação para aquele tipo de comportamento?

Acatou-se a sugestão do prof. Gama, e notou-se que a campos menores a inversão da fase ocorre de forma mais localizada e em temperaturas mais elevadas. O pico extra continuou a existir, mas sua intensidade apresentava-se de forma randômica. Contudo, percebeu-se que tal pico não é detectado quando as medidas são realizadas somente em temperaturas acima da ambiente, mas mesmo assim ainda há uma diferença na ciclagem, conforme pode ser visto na figura 6.14. Por mais que se alterassem os parâmetros do sistema, como a frequência do campo de prova, intensidade dos campos ac e dc, intervalo de temperatura, e etc, as curvas de aquecimento foram sempre superiores. Além da movimentação das amostras em pó, pode-se perguntar: quais parâmetros influenciam na diferença da ciclagem térmica? Seria preciso caracterizar a problemática da ciclagem para responder a essa pergunta.

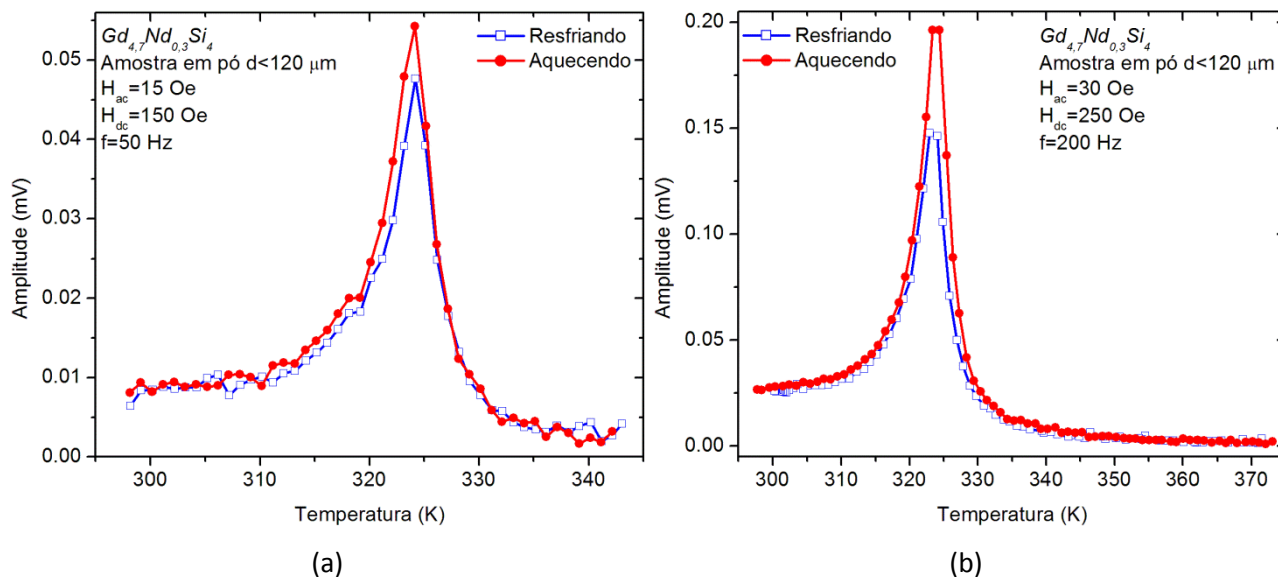
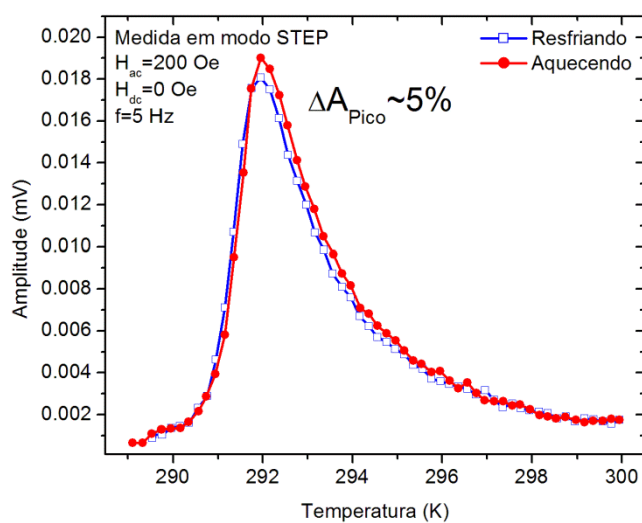


Figura 6.14. Amplitude do sinal magnetoacústico da amostra  $GdNdSi$  em pó medida em baixos campos magnéticos a (a) 50 Hz e (b) 200 Hz.

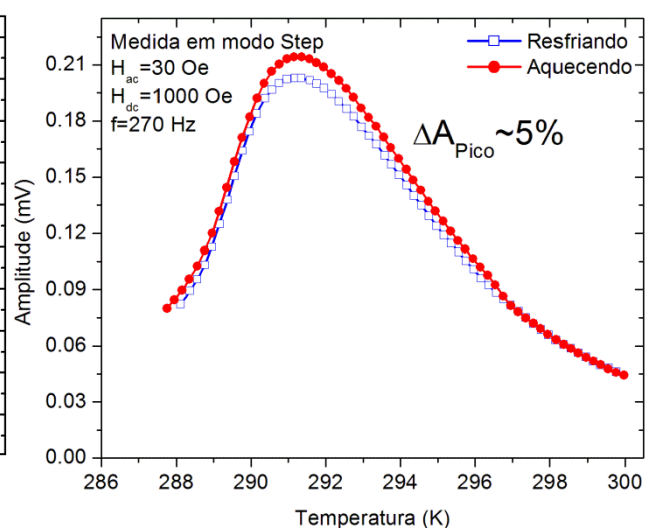
### 6.3. A problemática da ciclagem térmica

Tentou-se de todas as formas eliminar a diferença na ciclagem térmica destes materiais. Hora com a amostra de *Gd*, hora com a *GdGeSi* e em outra com a *GdNdSi*, intercalando amostras em volume e em pó, alterando o sistema e a metodologia de aquisição dos dados... Devido à abundância de variáveis, sejam elas construtivas ou de parâmetros físicos envolvidos, essa tarefa se mostrou extremamente árdua. Entre outras, algumas das suspeitas estudadas foram:

- Frequência de modulação e intensidade dos campos magnéticos;
- Quantidade de amostra analisada;
- Volume interno da célula acústica;
- Posicionamento do módulo Peltier e do termopar;
- Condensação e congelamento de água sobre o módulo Peltier e o trocador de calor;
- Vibrações mecânicas;
- Mudanças no campo magnético em virtude de variações da magnetização do circuito magnético e do núcleo frente ao aquecimento do eletroímã ou ao arrefecimento do dedo frio;
- Contração e expansão do dedo frio e uma possível variação da posição e, conseqüentemente, da intensidade do campo magnético aplicado sob a amostra;
- Método de variação de temperatura STEP e CONTINUOS, variando, respectivamente, o tempo de estabilização (de 30 s a 5 min) e a rampa (0,2 a 5 K/min)...



(a)



(b)

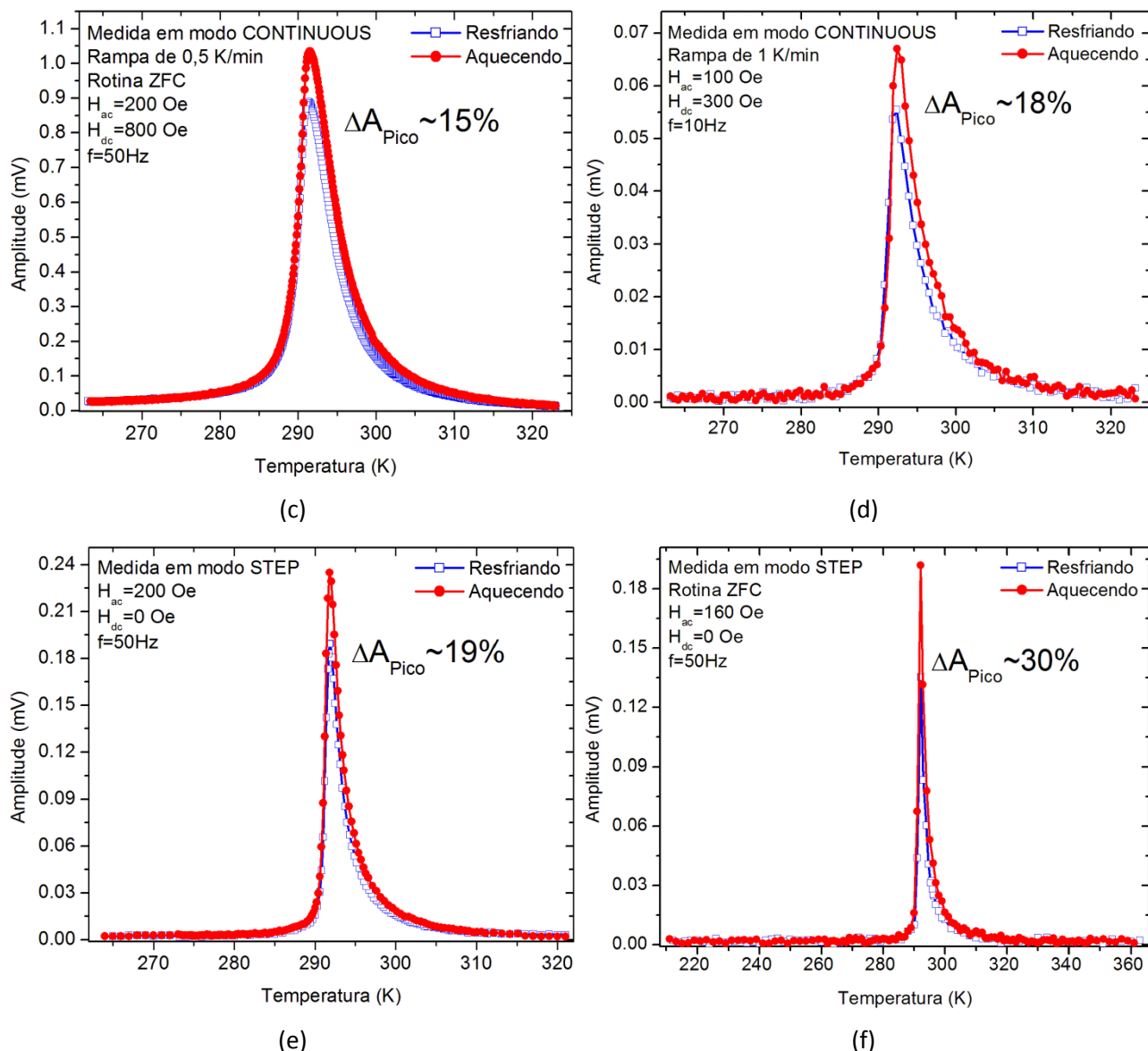


Figura 6.15. Amplitude do sinal magnetoacústico da amostra de *Gd* em volume medido em diferentes condições. Em cada caso,  $\Delta A_{Pico}$  determina o valor aproximado da diferença percentual em relação ao pico no aquecimento.

Com isso o aparato foi sofrendo alterações e sendo aperfeiçoado pouco a pouco, mas sem êxito na questão da ciclagem térmica. Em um determinado momento nesta busca, uma maior atenção foi destinada a amostra de *Gd* em volume. Além de o gadolínio ser bem catalogado, a amostra em volume estaria isenta do problema do realinhamento. A figura 6.15 mostra um resumo dos resultados magnetoacústicos da amostra de *Gd* em volume medido em diferentes condições. Apesar de terem sido realizadas em épocas diferentes, com rotinas, frequências e campos distintos, as curvas de aquecimento

permaneceram sobrepujando as de resfriamento. Porém, ao comparar-se a diferença percentual na máxima amplitude ( $\Delta A_{pico}$ ) em relação ao pico de aquecimento, nota-se que ela está intimamente relacionada com uma das variáveis em questão: o intervalo de temperatura. Apesar de todos os parâmetros serem sensivelmente diferentes quando maior o intervalo de temperatura abrangido na medida, maior se apresenta  $\Delta A_{pico}$ . Uma espécie de efeito memória parece atuar nas medidas.

Assim, o parâmetro de maior influencia na ciclagem térmica foi determinado. Poderia tal histerese na ciclagem ser fruto de uma propriedade intrínseca da amostra de *Gd* policristalino com pureza comercial? De fato, existem estudos que comprovam a existência de uma diferença na ciclagem térmica sob campos magnéticos modulados. Em medidas de susceptibilidade ac inicial do *Gd* policristalino relata-se a existência de uma histerese térmica em torno de  $T_C$ , a qual está intimamente ligada a nucleação dos domínios magnéticos e a movimentação das paredes de domínio em materiais não uniforme. Grestein e Olander realizaram medidas entre 20 e 200 *Hz* em duas amostras de *Gd* policristalino de baixa pureza, uma delas sendo tratada termicamente a 1023 *K* por 2 *h*. Os autores observaram claramente a presença da histerese térmica e afirmaram que a faixa de temperatura em que se observa tal histerese depende do histórico térmico da amostra. Sydney et al. determinaram que a nucleação dos domínios magnéticos têm início em  $\sim 294$  *K* e notaram que a histerese térmica é independente da frequência. Wantenaar et al. sugeriram que tal histerese térmica está predominantemente associada a estresses da rede e que um tratamento de recozimento (1123 *K*/ 24 *h*) reduz significativamente essa diferença (GERSTEIN; OLANDER, 1971; SYDNEY et al., 1976; WANTENAAR et al., 1979).

Apesar de o método de medida magnetoacústica ser muito semelhante à susceptibilidade ac, todos os trabalhos citados reportam que tal histerese ocorre somente a baixos campos magnéticos. Por exemplo, Grestein e Olander afirmam ter detectado tal histerese em campos abaixo de 25 *Oe*, enquanto que nos dados de Sydney et al. ela já não pode ser observada em campos de  $\sim 9$  *Oe*. Tendo em vista que os campos magnéticos aplicados nas medidas magnetoacústicas são muito maiores que estes, a razão da diferença de ciclagem térmica não deve estar relacionada com a nucleação e movimentação dos domínios magnéticos.

Conforme mencionado por Wantenaar et al. e Dan'kov et al. as propriedades magnéticas e magnetocalóricas do *Gd* são altamente influenciadas por seu grau de pureza (WANTENAAR et al., 1979; DAN'KOV et al., 1998). Logo, para excetuar qualquer dúvida referente à integridade da amostra de *Gd* em volume utilizada nesta tese, ela foi submetida às análises tradicionais de magnetização em torno de  $T_C$ . Para tanto, procurou-se ao máximo seguir as mesmas condições de medida empregadas na

magnetoacústica. Posicionou-se a amostra na sonda magnetométrica ACMS de forma que sua maior área superficial estivesse paralela ao campo magnético aplicado pelo PPMS. Um campo representativo de  $500 \text{ Oe}$  foi selecionado. Quatro ciclos térmicos sequenciais foram medidos aumentando-se o range de temperatura em cada ciclo subsequente: ciclo C1,  $280\text{-}310 \text{ K}$ ; ciclo C2,  $270\text{-}320 \text{ K}$ ; ciclo C3,  $260\text{-}330 \text{ K}$ ; e ciclo C4,  $240\text{-}350 \text{ K}$ . O resultado pode ser apreciado na figura 6.16, onde fica clara a ausência de qualquer classe de histerese. As mínimas diferenças na derivada da magnetização visualizada na figura 6.16b estão dentro da precisão de medida.

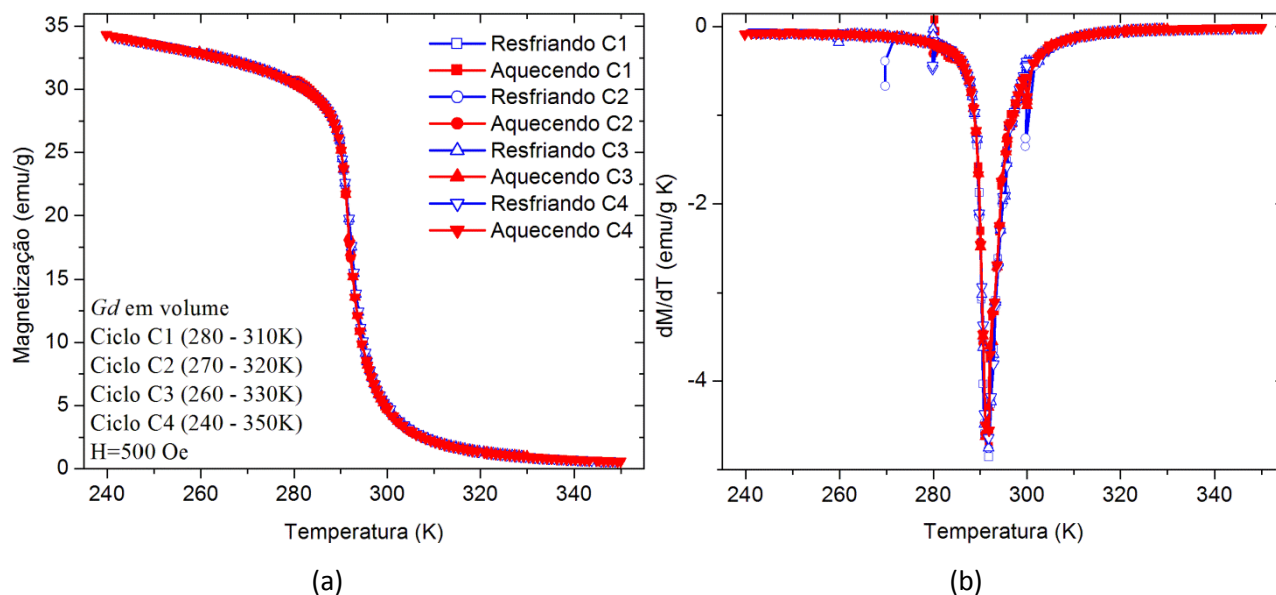


Figura 6.16. (a) Magnetização e (b) a respectiva derivada em função da temperatura da amostra de  $Gd$  em volume medida em 4 ciclos térmicos sequenciais a  $500 \text{ Oe}$ .

No tocante ao EMC da amostra, também foram feitas medidas de magnetização a vários campos magnéticos visando o cálculo da variação de entropia isotérmica (figura 6.17a). A fim de seguir a mesma forma de ciclagem da magnetoacústica os dados de cada ciclo foram extraídos a isocampo, de  $0,02$  até  $20 \text{ kOe}$ . A figura 6.17a apresenta a  $\Delta S_T$  calculada, onde nota-se um máximo de  $-5 \text{ J/Kg K}$  igual em ambos os sentidos da ciclagem, valor este em pleno acordo com o relatado na literatura para o  $Gd$  policristalino de pureza comercial (DAN'KOV et al., 1998; TISHIN; SPICHKIN, 2003). Conclui-se, portanto, que o efeito memória observado nas medidas magnetoacústicas não é intrínseco a amostra, mas sim ao sistema!

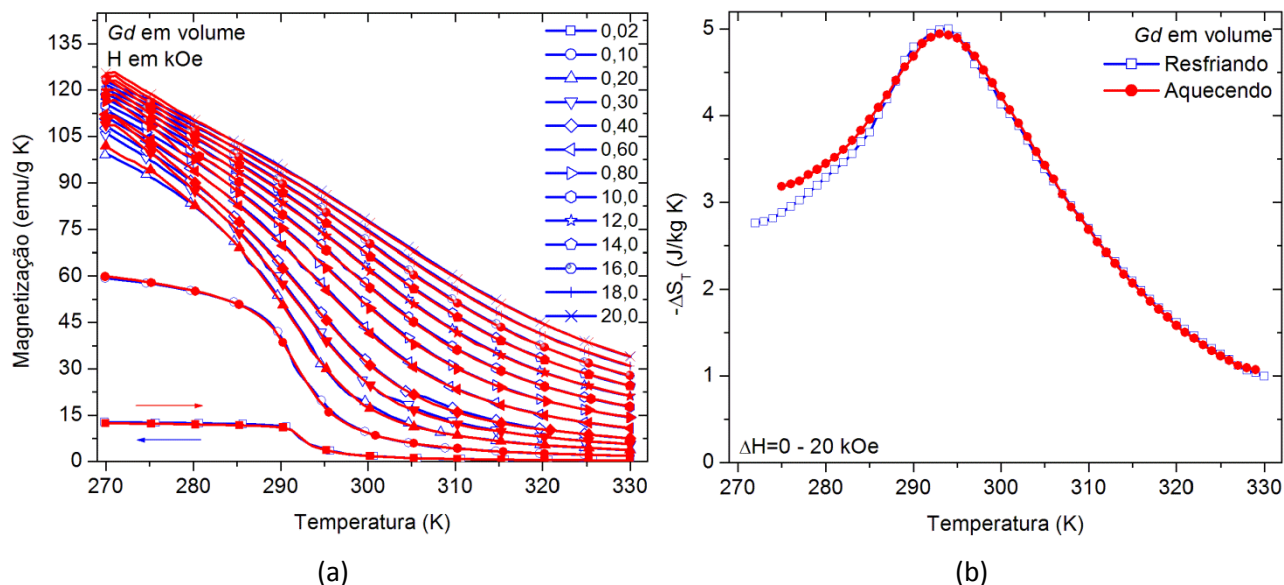


Figura 6.17. (a) Ciclagem térmica da magnetização isocampo e (b) a respectiva variação de entropia isotérmica calculada.

#### 6.4. A origem da histerese na ciclagem térmica

Com o objetivo de desvendar a histerese na ciclagem térmica, a montagem foi adaptada para captar um sinal resistivo conforme ilustrado na figura 6.18. Após experimentar alguns resistores, optou-se por um filme fino resistivo de platina comumente conhecido como PT100, cuja resistência é de  $100 \Omega$  a  $273,15 K$ . É importante frisar que, muito embora este elemento seja habitualmente utilizado como sensor de temperatura, aqui ele foi submetido a uma corrente modulada gerando uma variação periódica de temperatura por efeito Joule. Utilizou-se um PT100 da Hayashi Denko Co., modelo CRZ-2005-100 (classe A).

Garantemente, este elemento está isento de qualquer tipo de histerese, apresentando uma curva de resistência praticamente linear com a temperatura, cujo coeficiente de variação de resistência é de  $0,003851$ . Este PT100 foi adaptado internamente à célula através da cavidade do parafuso extravasor de pressão, sendo energizado por uma fonte de voltagem contínua conectada ao mesmo amplificador (modulado pela TTL do lock-in) utilizado nas bobinas de prova. A frequência de modulação empregada também foi de  $50 Hz$  e a voltagem foi escolhida de forma que a energia dissipada gerasse um sinal na mesma ordem dos captados pela magnetoacústica.

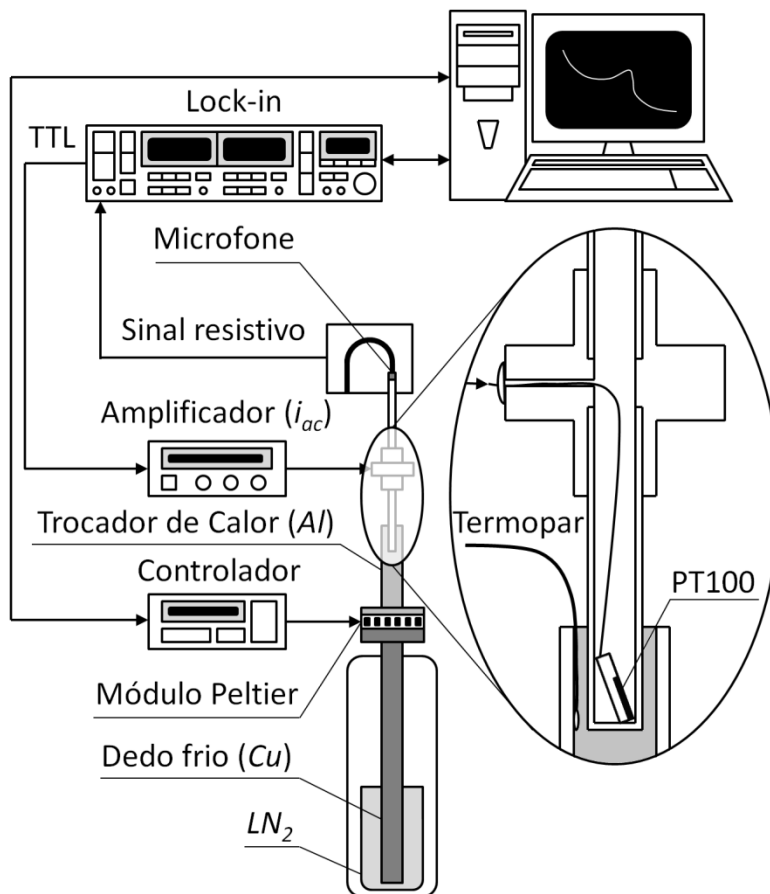


Figura 6.18. Ilustração esquemática da adaptação experimental para a sondagem da histerese na ciclagem térmica.

Visando a sondagem do sistema, o filme resistivo foi posicionado em duas configurações distintas: no porta amostra, sofrendo a variação de temperatura exatamente na mesma posição das amostras MC (figura 6.18); e no ducto sonoro, numa região próxima ao microfone. Logo nas primeiras tentativas já foi possível observar a histerese na ciclagem térmica presente nas medidas realizadas com o PT100 posicionado no porta amostra. Na figura 6.19a vê-se um sinal constante quando o PT100 está posicionado no ducto sonoro, refletindo-se igualmente na fase (figura 6.19b). Este comportamento é esperado, pois nesta posição o PT100 está muito afastado do porta amostra, não sofrendo qualquer variação de temperatura e, conseqüentemente, de resistência.



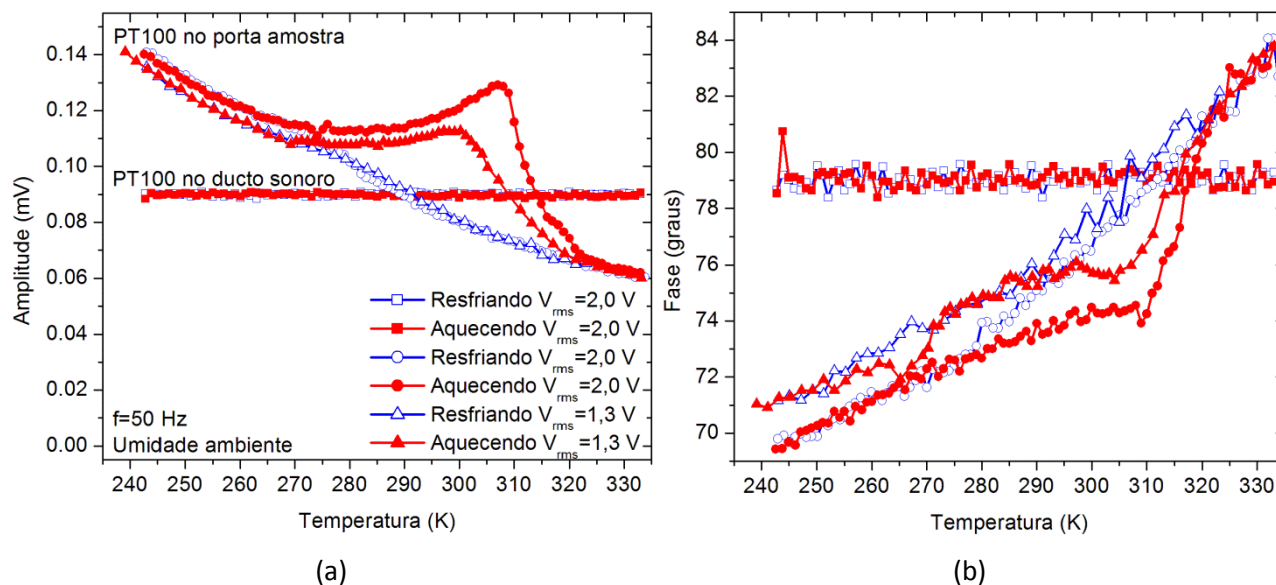


Figura 6.19. (a) Amplitude e (b) fase do sinal gerado por efeito Joule de um filme fino resistivo de platina, revelando a histerese na ciclagem térmica quando o PT100 se localiza no porta amostra.

Por outro lado, quando no porta amostra, a potência dissipada pelo resistor varia com o inverso da temperatura sendo independente do sentido de variação da ciclagem térmica. Assim, a curva observada na figura 6.19 constitui a junção do sinal resistivo do PT100 com a resposta da célula acústica. A diferença na ciclagem térmica é gritante, sendo que a curva de resfriamento aparentemente é menos afetada. Na faixa de temperatura experimentada a histerese na ciclagem térmica se estende de aproximadamente  $270 \text{ K}$  a  $325 \text{ K}$ , apresentando um máximo em torno da temperatura ambiente. Ou seja, justamente na região das transições magnéticas das amostras MC estudadas, existe uma contribuição significativa do sistema fazendo com que a curva de aquecimento não só seja superior, mas sobreponha um máximo ao sinal magnetoacústico. Ademais de outros fatores, a posição e intensidade deste máximo dependem da potência dissipada. Para uma voltagem de  $1,3 \text{ V rms}$  o pico da resposta da célula ocorre em  $300 \text{ K}$  com um  $\Delta A_{pico} \sim 29 \%$ , aumentando-se este valor para  $2 \text{ V rms}$  o pico deslocase para  $307 \text{ K}$  e a variação percentual aumenta para  $\Delta A_{pico} \sim 43 \%$ .

Fatalmente, este máximo se apresenta exatamente na região da transição de segunda ordem do composto  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  e muito próximas do ponto de Curie do  $Gd$ , mas pode ser facilmente identificado na figura 6.13a para a liga  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$ . Assim como observado anteriormente, o intervalo de temperatura abrangido na ciclagem também foi um dos parâmetros que mais influenciaram na intensidade da histerese, conforme se pode ver na figura 6.20.

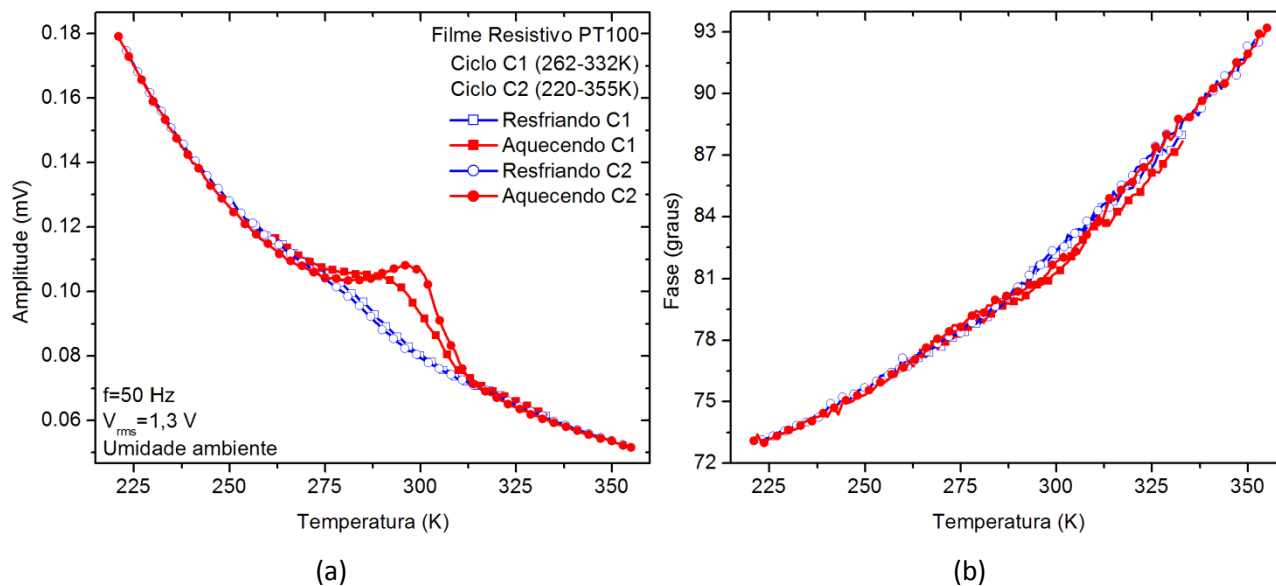


Figura 6.20. (a) Amplitude e (b) fase do sinal gerado por efeito Joule de um filme fino resistivo de platina em dois intervalos de ciclagem diferente.

O fato de não haver histerese em ciclos efetuados somente a temperaturas acima da ambiente também foi verificado neste caso, revelando que o problema tem origem quando temperaturas logo abaixo da ambiente são atingidas. Inevitavelmente, suspeitou-se da influência da umidade presente no ar. Mas, tendo em vista que o volume interno da célula é relativamente pequeno, a suspeita converteu-se em variações de pressão interna da célula devido à variação de temperatura no porta amostra unida a possíveis vazamentos. Para testar esta hipótese uma válvula do tipo agulha foi usinada na parte superior da célula permitindo a realização de testes de vazamento. De fato, testes de pressão com variação positiva e negativa revelaram microvazamentos tanto nas interconexões como na parte superior do microfone. Contudo, mesmo após a eliminação de tais vazamentos, a histerese na ciclagem térmica não foi eliminada, sendo apenas amenizada.

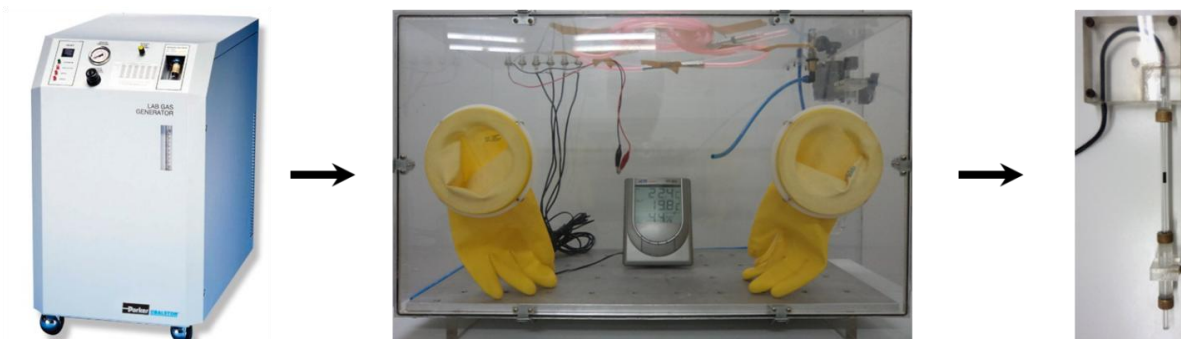


Figura 6.21. Ilustração do processo seguido para o preenchimento da célula acústica com ar seco.

Assim, decidiu-se por a prova a hipótese de que a umidade presente no transdutor acústico seria capaz de gerar tal diferença na ciclagem. Para tanto, foi necessário outra montagem responsável por secar o ar e preencher a célula acústica com este transdutor seco. Nesta nova montagem, ilustrada na figura 6.21, emprega-se uma câmara gasosa construída em acrílico que permite a manipulação de objetos internos através de luvas de borracha. A célula, com o porta amostra desmontado, é então alocada no interior da câmara gasosa, que por sua vez é purgada com o auxílio de um gerador de gás de purga *Parker Balston FT-IR Purge Gas Generator (28lpm - 74-5041)*. Tal gerador de gás é capaz de fornecer ar com um ponto de orvalho de até  $200\text{ K}$  e com concentrações inferiores a  $1\text{ ppm}$  de  $\text{CO}_2$ . Um psicômetro PY-5000 da ICEL Manaus, localizado no interior da câmara gasosa, indica a umidade relativa (u.r.) bem como o ponto de orvalho. Quando se atinge o nível desejado de u.r. a célula é fechada e então conduzida às medidas acústicas.

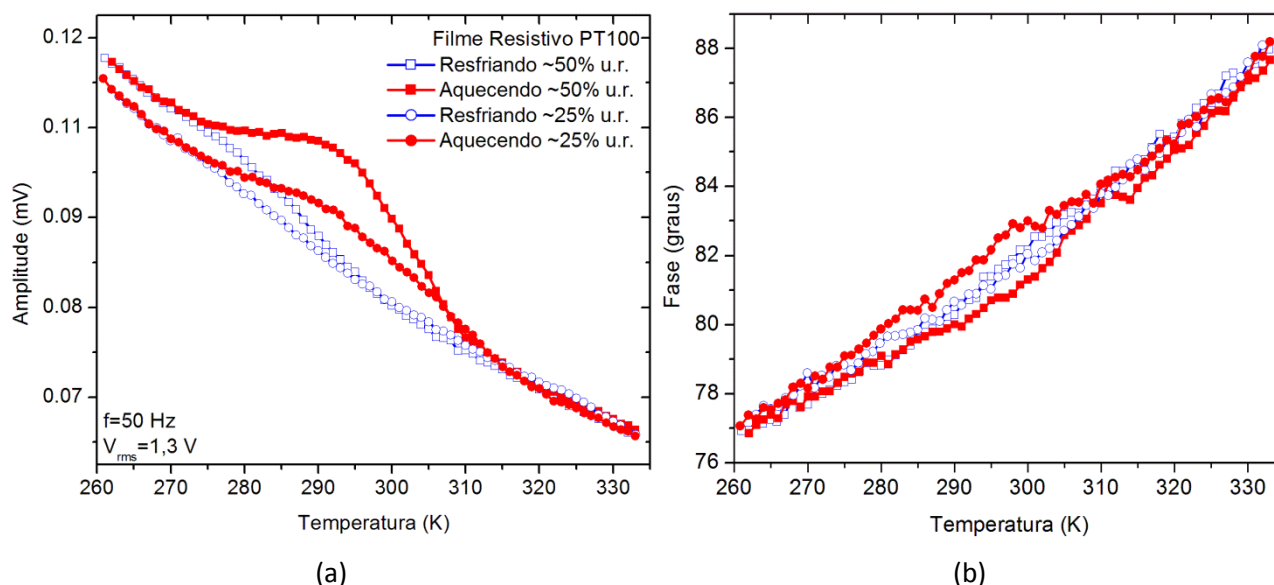


Figura 6.22. (a) Amplitude e (b) fase da ciclagem térmica do PT100 medido em umidades relativas diferentes.

A figura 6.22 mostra que ao diminuir-se a umidade relativa de 50 % para 25 % houve uma diminuição significativa da área compreendida na histerese, de aproximadamente  $54$  para  $23\text{ mV/K}$ . Finalmente, desvendou-se o enigma da ciclagem térmica: mudança de estado de um dos componentes do gás utilizado como transdutor. Quando o porta amostra é arrefecido abaixo do ponto de orvalho do ar contido na célula, inicia-se um processo de condensação sobre o elemento gerador de aquecimento periódico, seja ele o PT100 ou uma amostra MC. Quanto menor a temperatura atingida maior será a quantidade de água condensada sobre o elemento gerador. A partir daí, a cada pulso de  $\delta T$  além de

transferir calor a onda acústica também transfere uma pequena quantidade de massa de água que volta a evaporar, o que explica o leve desvio das curvas de resfriamento abaixo de 300 K. Essa transferência de massa continua ocorrendo até se atingir o ponto de congelamento da fina película de água depositada sobre o elemento gerador. Ao se atingir temperaturas mais baixas, camadas de ar superiores ao porta amostra respondem a variação de temperatura e também condensam e congelam. Dessa forma, além de se interpor uma interface de gelo entre o elemento gerador e o ar, alteram-se propriedades físicas do transdutor, tais como a condutividade térmica, a densidade e a difusividade térmica.

No sentido de aquecimento, ocorre o processo contrário: descongelamento e evaporação. Sabe-se que a rapidez da evaporação depende da temperatura, da umidade relativa do ar, bem como da área superficial exposta. Dessa forma, o processo de transferência de massa a cada pulso de calor ocorre de forma muito mais intensa no aquecimento, pois além de haver uma maior quantidade de umidade depositada sobre o elemento gerador também há uma menor concentração de moléculas de água no ar circundante no porta amostra. Após um máximo, essa transferência continua até a completa evaporação das moléculas de água depositadas no elemento gerador. A partir desse momento retorna-se a condição inicial e o sinal medido no aquecimento iguala-se ao de resfriamento.

Esse processo de transferência gasosa unido ao sinal acústico é similar ao processo fotoquímico de geração gasosa em plantas quando estudadas pela espectroscopia fotoacústica, onde um sinal mais intenso é captado graças à fotossíntese (ALMOND; PATEL, 1996). O balanço geral da influência da umidade no sinal acústico em uma ciclagem térmica conduz ao seguinte quadro:

- Quanto maior a u.r. do ar contido na célula, maior será a histerese observada;
- Quanto maior o volume interno da célula, maior será a quantidade de moléculas de água presentes e, conseqüentemente, maior será a histerese;
- Quanto menor a temperatura experimentada abaixo do ponto de orvalho, maior será a histerese;
- Quanto maior a potência de aquecimento periódico transferida pelo elemento gerador, maior será a histerese;
- Quanto maior a área superficial da amostra, maior será a histerese.
- Quanto maior o tempo de estabilização entre medidas, menor será o intervalo de temperatura da histerese;

Vale ressaltar novamente que todos os trabalhos já publicados sobre o método de detecção acústico empregaram indiscriminadamente o ar como transdutor sem maiores considerações. Sendo

assim, erros devido ao processo de evaporação podem estar presentes em maior ou menor grau. Apesar de não haver nenhuma ciclagem térmica publicada para o *Gd*, pode-se perceber sutis variações em torno de 300 K nos dados de Gopal et al. e de Soffner et al. que possivelmente indicam a influência da evaporação nestes dados (compare as figuras 3.11 e 3.24 com a 6.19 ou 6.20).

Sob a luz da influência da umidade pode-se revisitar os resultados magnetoacústicos preliminares e interpreta-los corretamente. A umidade do ar que preenchia a célula ficava a mercê do tempo meteorológico do dia da medida. Além de se atingir temperaturas muito inferiores a ambiente, a célula acústica inicialmente apresentava microvazamentos, aumentando a quantidade de moléculas de água a serem condensadas. Somando-se a isso, uma maior área superficial nas amostras em pó acelerava o processo de evaporação nas curvas de aquecimento, amplificando ainda mais o sinal. Se por um lado as curvas de resfriamento são menos influenciadas pela umidade, por outro elas sofrem mais com o realinhamento das partículas. Dessa forma, avolumaram-se os problemas embutidos nas medidas preliminares, estando muito além de correções matemáticas. Somando-se todos os fatores expostos acima, os erros envolvidos nas ciclagens preliminares podem chegar a valores superiores a 60 %.

Qualquer tentativa de correção matemática da resposta da célula e da movimentação das partículas esbarraria no grande número de variáveis e no caráter randômico de alguma delas. E mesmo que tal correção fosse levada a cabo, ainda se exigiria um grande controle dos parâmetros experimentais envolvidos. Por isso, optou-se por solucionar os problemas experimentalmente.

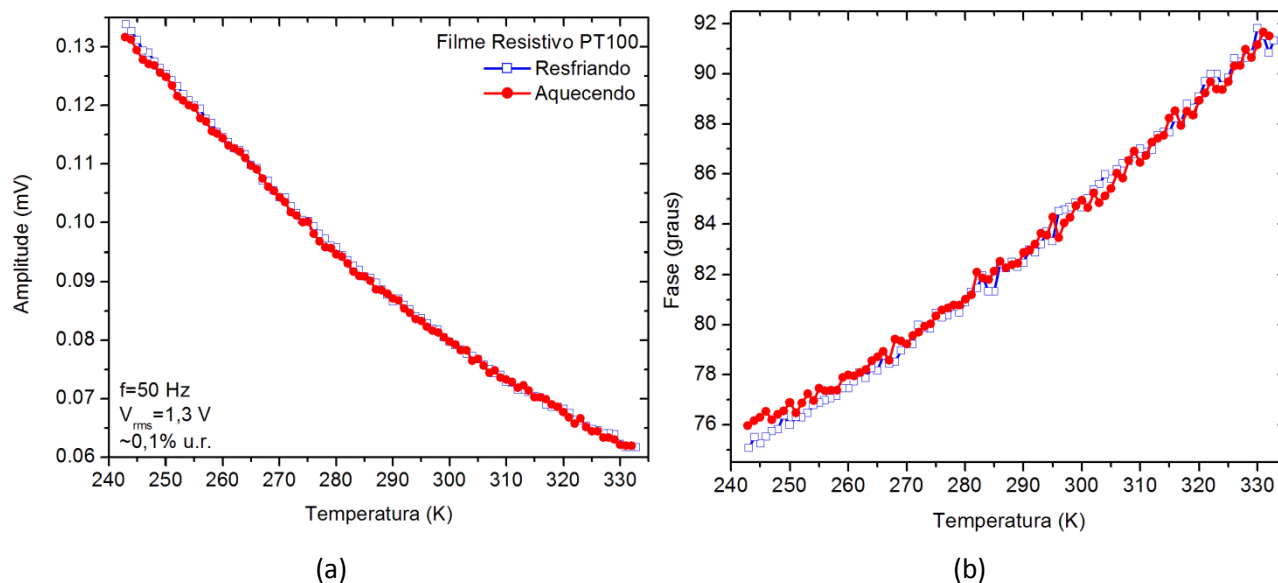


Figura 6.23. (a) Amplitude e (b) fase da ciclagem térmica do PT100 com ar completamente seco no interior da célula.

Após um longo período de purga na câmara gasosa, finalmente o sinal captado ficou livre da influência da umidade, conforme pode ser visto na figura 6.23. Entretanto, ao final do primeiro ciclo térmico já foi possível observar o início de formação de histerese, sendo que no ciclo subsequente (não mostrado) novamente estava presente tal influência indesejada. Várias tentativas indicaram que uma condição seca só era possível por um curto período de tempo.

Problemas causados por vapor d'água já são velhos conhecidos na tecnologia do vácuo. Quando um objeto completamente livre de moléculas de água é exposto ao ar ambiente, o vapor de água contido na atmosfera contamina sua superfície. A razão de adsorção de água pode chegar a  $10^{15}$  moléculas/cm<sup>2</sup>, mas o grau de contaminação dependerá, entre outras, das características e tratamentos superficiais das paredes, da umidade relativa e da turbulência do ar, do tempo de exposição ao ambiente. Moléculas de água se ligarão a superfície das paredes por intensas forças químicas de adsorção (com mudança no elétron de valência). As moléculas que virão imediatamente após esta primeira camada de moléculas adsorvidas se ligarão com ela por forças de adsorção físicas (forças de intermoleculares de van der Waals). A força de ligação diminui conforme a espessura das camadas depositadas aumenta e as camadas se tornam mais desordenadas. Todos os materiais adsorvem, em maior ou menor grau, gases da atmosfera que os rodeia, especialmente vapor de água. Superfícies metálicas podem conter centenas de camadas de água depositadas (MOUTINHO et al. 1980; BERMAN, 1996; O'HANLON, 2003).

Na tecnologia do vácuo denomina-se outgassing a libertação espontânea dos gases e vapores resultantes de absorção, adsorção e contaminações. Quando esta liberação é acelerada por processos físicos, como o aquecimento, ela é chamada de degaseificação (O'HANLON, 2003). Muito embora não seja realizado vácuo na célula acústica, há uma diferença de concentração de moléculas de água no gás interno a célula. Acredita-se que uma certa taxa de outgassing das paredes internas da célula esteja atuando no sistema. Aliado ao outgassing também pode existir uma degaseificação das paredes internas do porta amostra quando aquecido, liberando umidade ao sistema. Outra possível fonte de penetração de umidade pode estar ligada a microvazamentos por causa de contração do porta amostra e/ou o'ring em baixas temperaturas.

Outro fator que influencia na infiltração de moléculas de água é a permeação. De um modo geral todos os materiais são em maior ou menor grau susceptíveis de ser atravessados pelos gases e vapores. Em especial, nos materiais poliméricos ocorre frequentemente a difusão de pequenas moléculas externas, como o  $H_2O$ , entre as cadeias moleculares. As características de permeabilidade e de absorção de um polímero estão relacionadas ao grau no qual as substâncias externas se difundem no material. A

penetração destas substâncias externas pode levar ao inchamento e/ou a reações químicas com as moléculas do polímero. As taxas de difusão são maiores através das regiões amorfas que por regiões cristalinas, pois a estrutura do material amorfo é mais “aberta”. Assim, nos polímeros, os movimentos de difusão ocorrem através de pequenos vazios entre as cadeias poliméricas, de uma região amorfa aberta para uma região aberta adjacente (CALLISTER, 2007). É fato que o metilmetacrilato (acrílico) possui um altíssimo coeficiente de permeabilidade ao vapor d’água, sendo higroscópico.

Tendo em mente a desgaseificação, um fio resistivo foi enrolado em volta do porta amostra, o qual foi mantido acima de 333 K durante o processo de secagem na câmara gasosa, propiciando a desadsorção térmica. Por outro lado, as partes acrílicas da célula acústica passaram por um pré-tratamento de secagem. Em processos de termoformagem do metilmetacrilato as chapas de acrílico são previamente secas em estufa em torno de 350 K por um período dependente da espessura da chapa, comumente 24 h (INDAC, 2007; FORMECH). Dessa forma, antes de ser posicionada na câmara gasosa, a célula foi mantida 8 h em uma estufa aquecida a 333 K, temperatura esta que não danifica o microfone. Melhores resultados foram obtidos com esta rotina de secagem aprimorada, mas a solução se mostrou paliativa uma vez que a condição seca foi mantida apenas por algumas horas.

#### 6.4. Conclusão

Precisão de medida exige confiabilidade aliada à reprodutibilidade, não obstante essa não foi a ordem do dia nas medidas magnetoacústicas preliminares. Quando comparado a curvas de magnetização, os dados extraídos do aparato magnetoacústico construído mostrou seu valor na identificação das fases presentes e de sua localização. Porém, não houve concordância em relação à proporção de tais transições durante um ciclo de aquecimento/resfriamento. Uma histerese misteriosa parecia atuar na ciclagem térmica de forma que as curvas de aquecimento sempre sobrepujassem as de resfriamento na região das transições, mesmo em materiais ordinários de segunda ordem. Foram dispensados grandes esforços a fim de identificar os responsáveis por esta divergência e, por fim, condenou-se a umidade presente no transdutor acústico (ar) juntamente com a reorientação das partículas de um determinado pó. Toda uma metodologia foi desenvolvida para solucionar o problema da umidade, mas sua persistência levou a um último ajuste: a construção de uma nova célula acústica! Ela será o assunto do próximo capítulo, bem como as ciclagens térmicas isentas dos problemas aqui identificados.

## Capítulo 7

# Resultados magnetoacústicos com ciclagem térmica corrigida

Devido à persistência da influência da umidade no sinal captado com a célula acústica preliminar, optou-se pelo aperfeiçoamento do aparato experimental para a manutenção da condição seca. Na primeira parte deste capítulo apresentar-se-á o projeto da nova célula magnetoacústica construída. Na continuação, explorar-se-á a influência da condição do transdutor acústico (ar seco e úmido) nos resultados magnetoacústicos para as amostras tanto em volume quanto em pó. Entretanto, nesta última será empregada uma artimanha para prender as partículas e atingir a curva exata do EMC modulado no material em pó seco. Concomitantemente, discutir-se-á um reajuste na rotina de secagem a fim de não alterar as propriedades do material. Por fim, as conclusões pertinentes ao capítulo.

### 7.1. Célula magnetoacústica final

Com o problema da infiltração de umidade persistindo, decidiu-se projetar e construir uma nova célula magnetoacústica que levasse em consideração todos os fatores até então descobertos. A figura 7.1a mostra o projeto da nova célula magnetoacústica em visão explodida, com todos os elementos, e a figura 7.1b a célula montada. Neste novo projeto, o corpo da célula já inclui o suporte do microfone, a válvula agulha e as conexões para troca gasosa, o ducto sonoro, a sustentação mecânica da célula e a conexão com o porta amostra. O corpo da célula foi usinado em alumínio dural 90/110 (liga 6061-T6 SS), pois este material é paramagnético, apresenta uma baixa taxa de outgassing e tem boa usinabilidade (BERMAN, 1996). Toda a câmara acústica interna é vedada por o-rings de borracha nitrílica, inclusive o microfone.

Um parafuso de vedação, usinado em latão, é responsável por pressionar a cabeça do microfone contra um o-ring vedando a parte superior da célula. Um espaçador, usinado em teflon, se interpõem entre o microfone e o parafuso de vedação, provendo os condutos de ligação elétrica do microfone, que por sua vez são soldados ao conector elétrico adjacente por meio de fios. Logo abaixo do microfone há um canal de 1 *mm* de diâmetro e 5 *mm* de comprimento onde o parafuso da válvula agulha, usinado em



latão, tem acesso à parte interna da célula. Tanto na ponta quanto no corpo do parafuso da válvula existem o-rings de vedação. Perpendicularmente ao parafuso da válvula há uma cavidade em que um engate rápido pneumático (não mostrado) pode ser conectado, permitindo a realização de lavagem gasosa mediante uma mangueira de troca gasosa. Em seguida, vem o ducto sonoro com diâmetro de 3 mm e comprimento de 53 mm, o qual se encerra imediatamente no início do porta amostra. O porta amostra é o mesmo da célula anterior, sendo vedado igualmente por um sistema de o-ring, arruela e porca de pressão. Para evitar qualquer movimentação, a amostra em estudo é presa por uma haste de fixação vazada (haste de cotonete) que é inserida internamente no porta amostra.

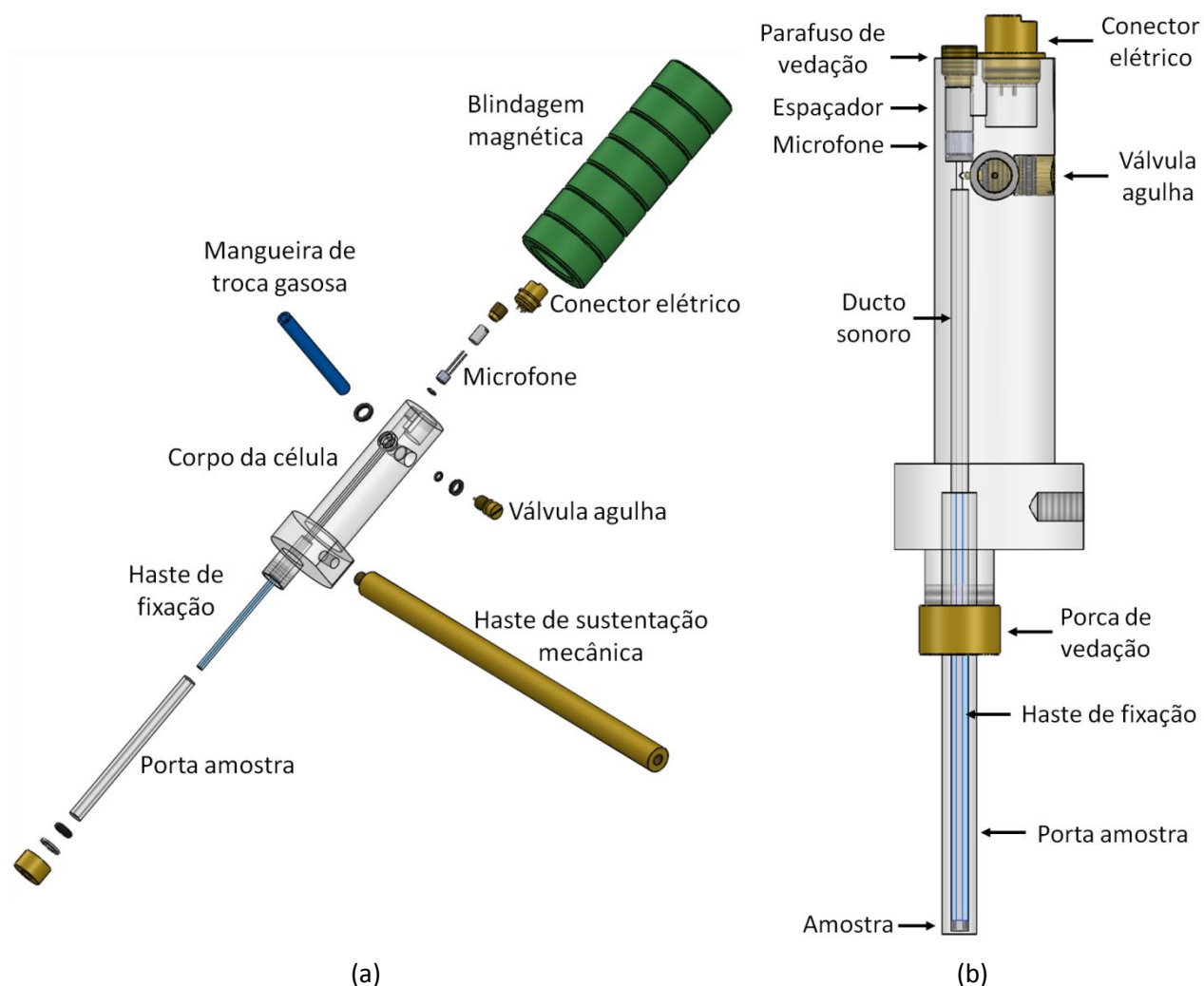


Figura 7.1. Célula magnetoacústica final em visão (a) explodida e (b) montada.

Esta nova célula foi projetada visando à minimização do volume interno da câmara acústica. Contudo, seu grande diferencial é a blindagem magnética que permite o microfone estar posicionado

em regiões afetadas por campos magnéticos sem maiores interferências, podendo inclusive estar imerso nos campos. A blindagem é realizada por um conjunto de 7 anéis de ferrite TH50 fabricado pela THORNTON, cuja permeabilidade inicial é de 5000. Os sete anéis foram colados com superbonder e recobertos com uma fita amorfa de alta permeabilidade (290000) Metglass 2705M. A célula foi projetada de forma que, quando a blindagem é encaixada sobre o corpo da célula, o microfone se localize justamente na região central dos 7 anéis.

Obteve-se um grande êxito nas medidas magnetoacústicas com esta nova célula acústica e a rotina de secagem, conforme pode ser apreciado a seguir. Nos gráficos apresentados na sequência serão indicados a rotina de secagem, com horas de purga e temperatura do porta amostra durante a secagem. Antes de qualquer processo de secagem na câmara gasosa, toda a célula, com o porta amostra desconectado, foi submetida a uma pré-secagem em estufa a 333 K por 12 h. A pré-secagem provê uma degaseificação das paredes internas da célula, diminuindo ainda mais a taxa de outgassing das moléculas de  $H_2O$  durante as medidas magnetoacústicas.

## 7.2. Resultados magnetoacústicos do *Gd*

Aprimorado o aparato magnetoacústico e a metodologia experimental, agora é possível extrair dados confiáveis e reprodutíveis para as amostras MC preparadas. O protocolo de medida seguido em praticamente todos os resultados apresentados neste capítulo foi o FC-FW, salvo exceções indicadas no gráfico. Mas, em absolutamente todas elas a ciclagem térmica foi realizada a isocampo.

A figura 7.2 mostra os resultados magnetoacústicos, obtidos com a nova célula acústica, para a amostra de *Gd* em volume sob campo magnético de 800 Oe. Quatro ciclos térmicos sequenciais foram medidos aumentando-se o range de temperatura em cada ciclo subsequente, igualmente aos dados de magnetização da figura 6.16. Para clarificar ainda mais as diferenças, apresenta-se os gráficos sob condição de umidade ambiente (figura 7.2 a e b) contrastada com a medida após a rotina de secagem indicada (figura 7.2 c e d).

Nos dois primeiros gráficos a célula acústica foi selada em um dia de 75 %u.r., sendo que as diferenças percentuais ( $\Delta A_{PICO}$ ) obtidas não diferenciaram significativamente das encontradas com a célula preliminar: ~3,5 % no ciclo C2 e atingindo ~16,5 % no C4. As diferenças percentuais nos ciclos C3 e C4 basicamente foram as mesmas. Esse fato indica que toda a umidade presente já havia entrado em cena no C3 e, não havendo microvazamentos como no caso anterior, nenhum acréscimo de histerese na ciclagem térmica é esperado em qualquer outro ciclo que atinja temperaturas inferiores.

Posteriormente, seguindo uma rotina de secagem de 12 h, com a amostra e o porta amostra mantidos a 333 K, enfim obtiveram-se diferenças inferiores a 1 % não havendo predominância da curva de aquecimento. Uma  $T_C$  de  $291,5 \pm 0,5$  K foi determinada independentemente do sentido da ciclagem térmica.

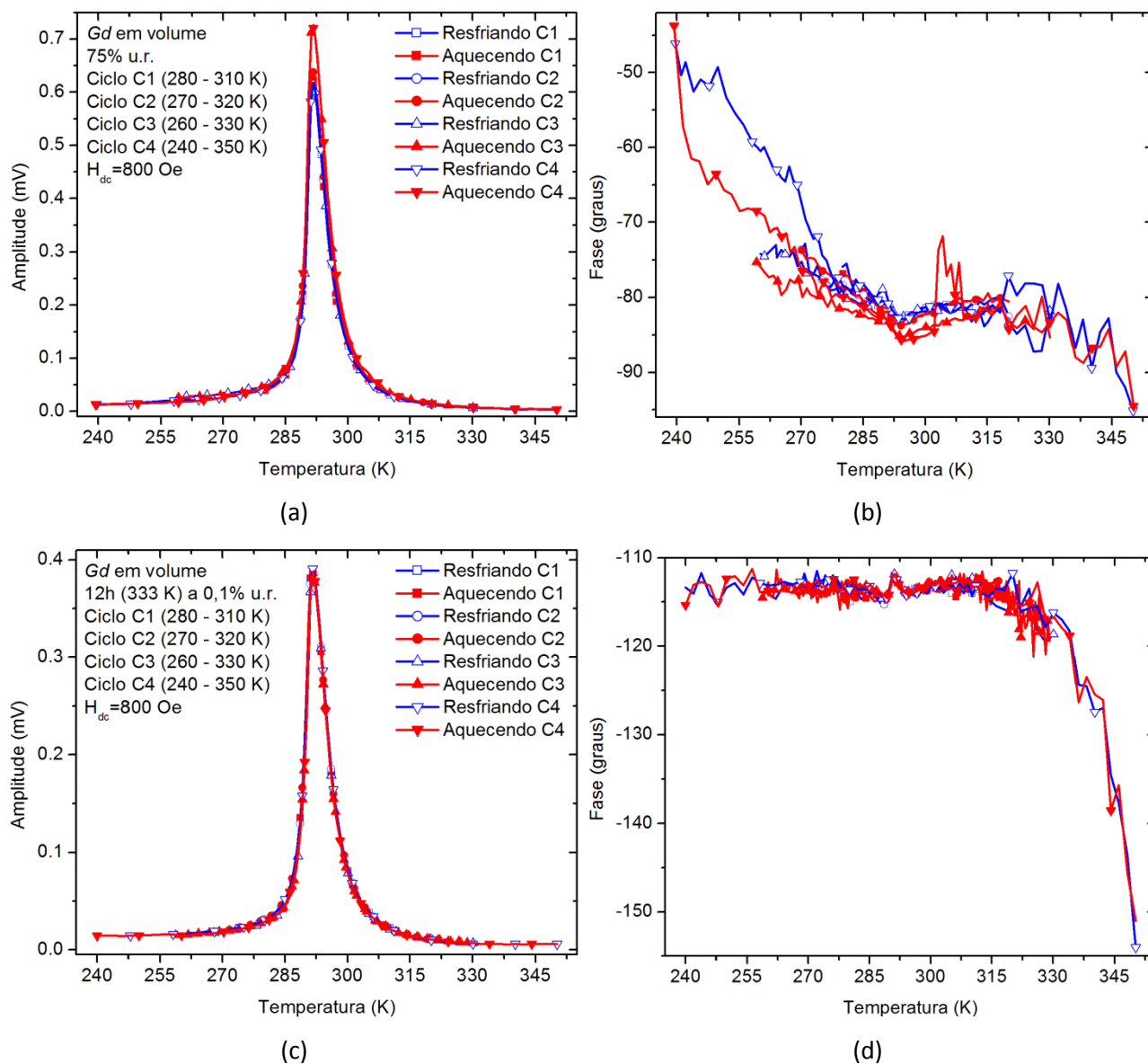


Figura 7.2. Amplitude e fase do sinal magnetoacústico em quatro ciclagens térmicas sequenciais com (a e b) e sem (c e d) umidade para o  $Gd$  em volume.

Que dizer da amostra de  $Gd$  limado? O pó resultante do processo de limagem do  $Gd$  está longe de poder ser considerado regular. As imagens da figura 7.3 deixam claro que há uma grande diversidade no tamanho das partículas, além de se apresentarem em formatos extremamente irregulares e

inconstantes, hora alongada e fina como uma agulha, hora poligonal. Ambas as imagens foram extraídas em um microscópio óptico da OLEMAN modelo NJF-120A acoplado a uma câmera digital CCD localizado no laboratório de metais metálicos do DFI-UEM. Nenhum processo de seleção de granulometria foi empregado e, dessa forma, partículas tão pequenas quanto  $1 \mu\text{m}$  contribuirão para o sinal magnetoacústico.

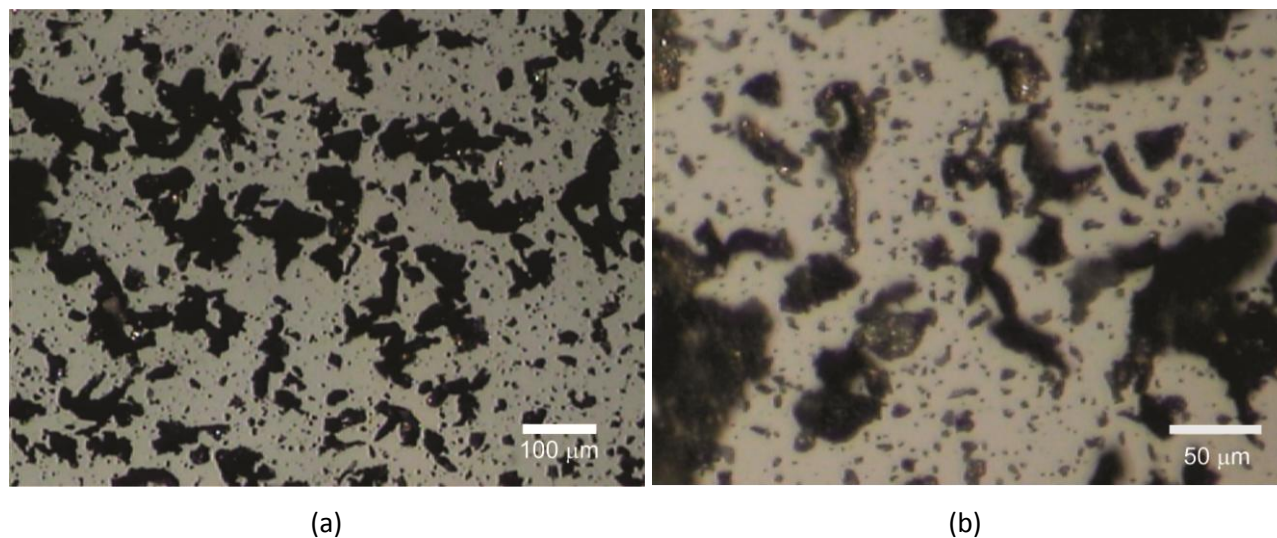


Figura 7.3. Microscopia óptica da amostra de *Gd* limado ampliado (a) 260x e (b) 650x.

Mantendo-se uma quantidade de massa aproximadamente igual à experimentada no caso da amostra em volume, analisou-se  $23,4 \text{ mg}$  de pó. Inicialmente, as partículas estão distribuídos ao acaso no fundo do porta amostra. Na primeira curva de resfriamento ocorre o já mencionado problema de reorientação das partículas e o sinal captado sofre saltos descontínuos tão logo o pó se torna FM. Uma vez atingido a configuração ordenada, as variações em ciclagens posteriores são menores. Essas afirmações podem ser comprovadas na figura 7.4, onde o sinal sofre uma variação abrupta na primeira curva de resfriamento justamente na região de  $T_C$ . Após este realinhamento inicial, as curvas obtidas em uma segunda ciclagem não se diferenciam muito da primeira, muito embora a fase continue evidenciando uma movimentação significativa em tono de  $T_C$ .

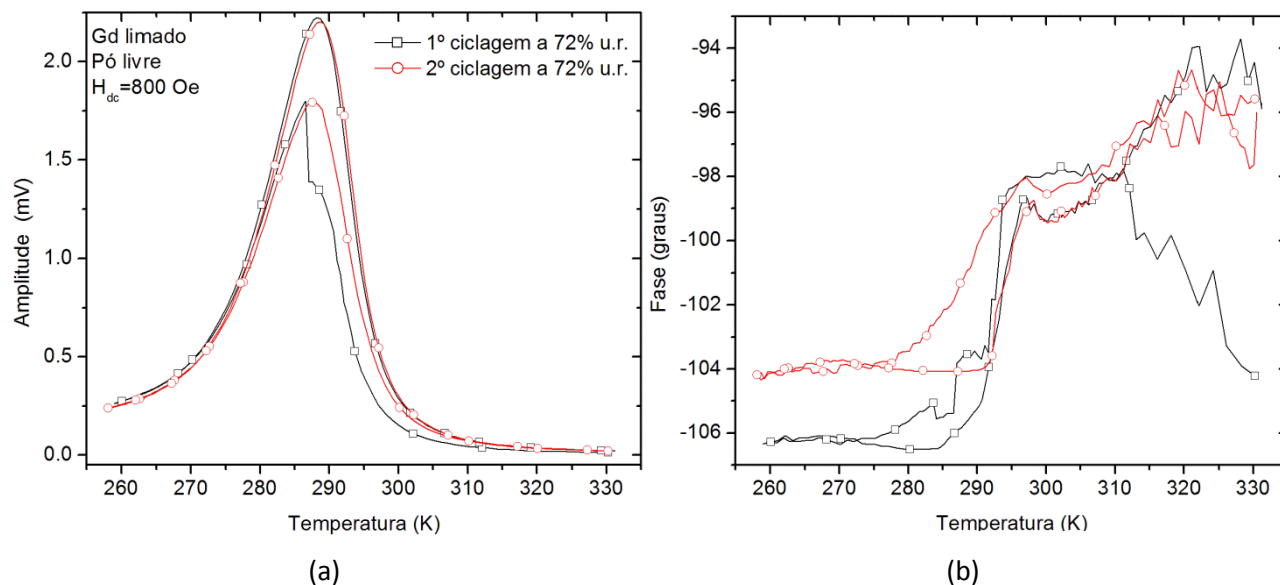


Figura 7.4. (a) Amplitude e (b) fase do sinal magnetoacústico de duas ciclagens térmicas sucessivas para o pó de *Gd* limado livre medido a umidade ambiente.

Medido em condições de umidade ambiente (72 %u.r.) o máximo sinal do *Gd* limado ocorreu em  $288,0 \pm 0,5$  K. Deve-se ter cautela ao relacionar o máximo sinal obtido com a  $T_C$ , pois a movimentação do pó pode levar a um leve desvio desta. Mesmo assim, nota-se uma diferença de 3,5 K em reação ao máximo sinal da amostra em volume. Guimarães et al. obtiveram exatamente este valor para  $T_C$  e sugeriram que o deslocamento em relação ao material em volume estava intimamente ligado ao estresse introduzido pelo processo de limagem (GUIMARÃES et al., 2009).

A figura 7.5 exibe as curvas da segunda ciclagem térmica para sucessivas secagens. Seguindo a primeira rotina de secagem notou-se um leve aumento da temperatura do máximo sinal, cujo  $\Delta A_{Pico}$  diminuiu de 19 % para 10 %, aproximadamente. A princípio se imaginou que este comportamento se dava única e exclusivamente pela influência da umidade presente. Tendo em vista que a área superficial neste caso é muito maior, mais moléculas de  $H_2O$  poderiam estar se desprendendo do próprio pó e, por isso, decidiu-se realizar novamente a rotina de secagem a fim de garantir uma completa secagem. A diferença percentual entre os máximos continuou na mesma ordem da secagem anterior, mas um novo acréscimo na temperatura de máximo foi observado. Acima da temperatura de ebulição da água e em atmosfera isenta de umidade acelera-se consideravelmente o processo de evaporação das moléculas de água adsorvidas nos pó. Deste modo, unindo ainda mais forças ao processo de evaporação, empregou-se um longo tempo de purga numa última rotina de secagem: 48 h a 390 K.

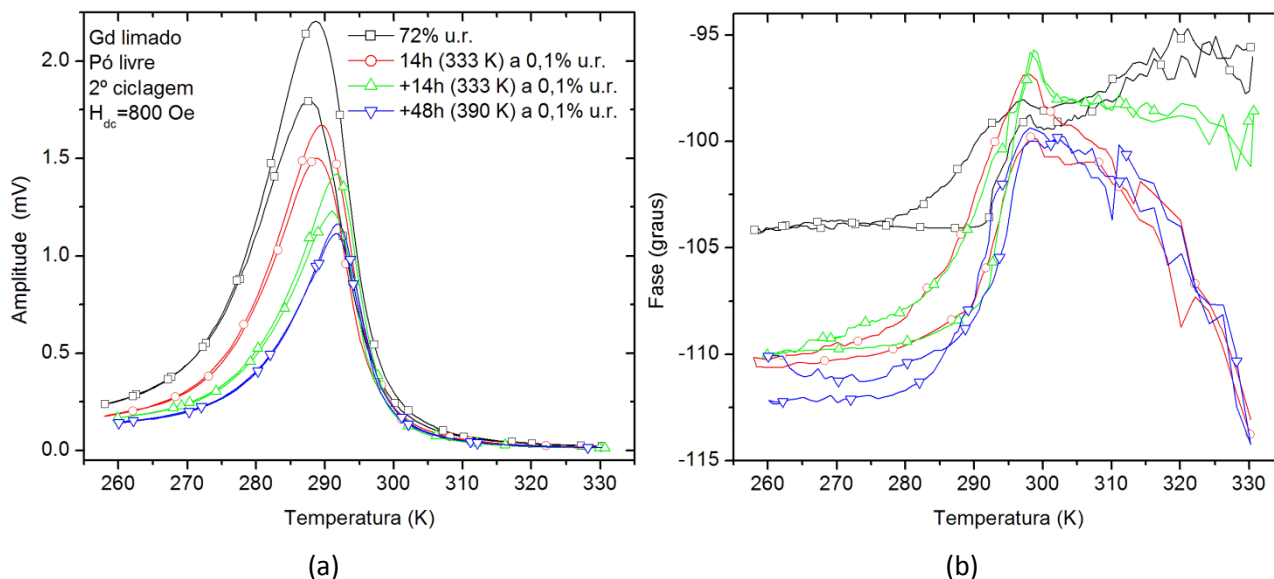


Figura 7.5. (a) Amplitude e (b) fase do sinal magnetoacústico para o pó de *Gd* limado livre, medido em secagens sucessivas.

Surpreendentemente, recuperou-se a temperatura de máximo do material em volume e a diferença percentual  $\Delta A_{Pico}$  caiu para 4 %. A evolução das temperaturas dos máximos no resfriamento das secagens sucessivas, respectivamente, é:  $288,0 \pm 0,5 K$ ;  $289,5 \pm 0,5 K$ ;  $291,0 \pm 0,5 K$ ; e  $291,5 \pm 0,5 K$ . No entanto, a presença de uma grande quantidade de umidade e movimentação das partículas nos dados preliminares das amostras SPK1 e SPK2 em pó ( $d < 25 \mu m$ ), não alterou a temperatura da transição de segunda ordem (obtida pela máxima amplitude) quando comparada com dados de magnetização. Conclui-se, portanto, que o deslocamento dos picos magnetoacústicos do *Gd* limado não é devido à umidade, mas sim a um tratamento térmico imposto pela rotina de secagem, o qual propiciou um relaxamento das tensões internas. Espera-se que sob uma condição mais seca a amplitude do sinal diminua, mas a contínua diminuição observada após cada secagem possivelmente esta ligada a um processo de oxidação inevitável das partículas. Para evitar tal oxidação o pó de *Gd* deveria ser seco com um gás de purga inerte, como, por exemplo, o *Ar*.

Umidade não é o único fator que influencia a medida em materiais em pó. A reorientação das partículas introduz um fator aleatório no sinal magnetoacústico e precisa ser contida. Uma solução sofisticada exigiria um melhor controle do formato e tamanho das partículas aliado a uma condição mais uniforme de campo magnético, o que está fora de cogitação aqui. Uma solução mais simples a esse problema seria prender as partícula com um artefato que ainda permitisse a propagação das ondas acústicas.



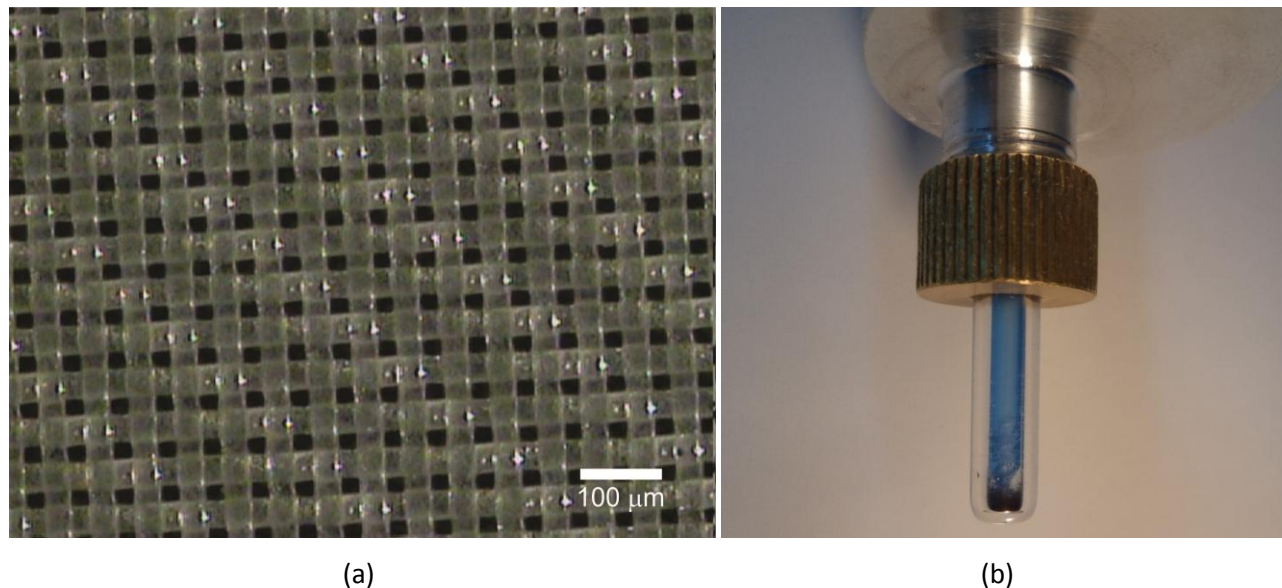


Figura 7.6. (a) Microscopia óptica da tela de nylon sob ampliação de 260x e (b) foto do conjunto haste/tela/pó no porta amostra.

Tal artifício foi levado a cabo pressionando manualmente, contra a amostra, a haste de fixação (haste de cotonete) tendo em sua extremidade inferior um recorte de tela com trama menor ou da mesma ordem da maioria das partículas. Este conjunto haste/tela não impede totalmente a movimentação do pó, mas restringe alguns graus de liberdade, por exemplo, impede que a amostra flutue. Nesta configuração diminui-se a área de contato entre a amostra e o transdutor acústico e, assim, é esperado uma diminuição da intensidade do sinal captado. Também é digno de nota que ao prender a amostra com tal artimanha, afasta-se da condição adiabática, o que ocorre de forma mais severa nas partículas imediatamente em contato com o tecido. A tela de nylon selecionado para prender os pós tem um espaçamento médio de  $20 \mu m$  em sua trama, apresentando-se de forma bem regular conforme pode ser visualizado na imagem da figura 7.6a. O conjunto haste/tela/pó pode ser apreciado na foto da figura 7.6b, onde o porta amostra já está conectado ao corpo da célula magnetoacústica.

Antes da aplicação da primeira rotina de secagem também se mediu o pó de *Gd* preso com o conjunto de fixação, a condição ambiente no momento em que a célula foi selada era de 40 %u.r. A figura 7.7 exibe o resultado do pó preso medido com ar úmido, bem como após a última rotina de secagem. Embora a umidade relativa seja sensivelmente diferente da medida com o pó livre, nota-se uma clara diminuição da diferença na ciclagem térmica representada por um  $\Delta A_{pico}$  de 5 %. É provável que tal diferença resida na umidade ainda presente, mas que agora condensa também sobre a tela, diminuindo o efeito de histerese na ciclagem térmica do sistema.

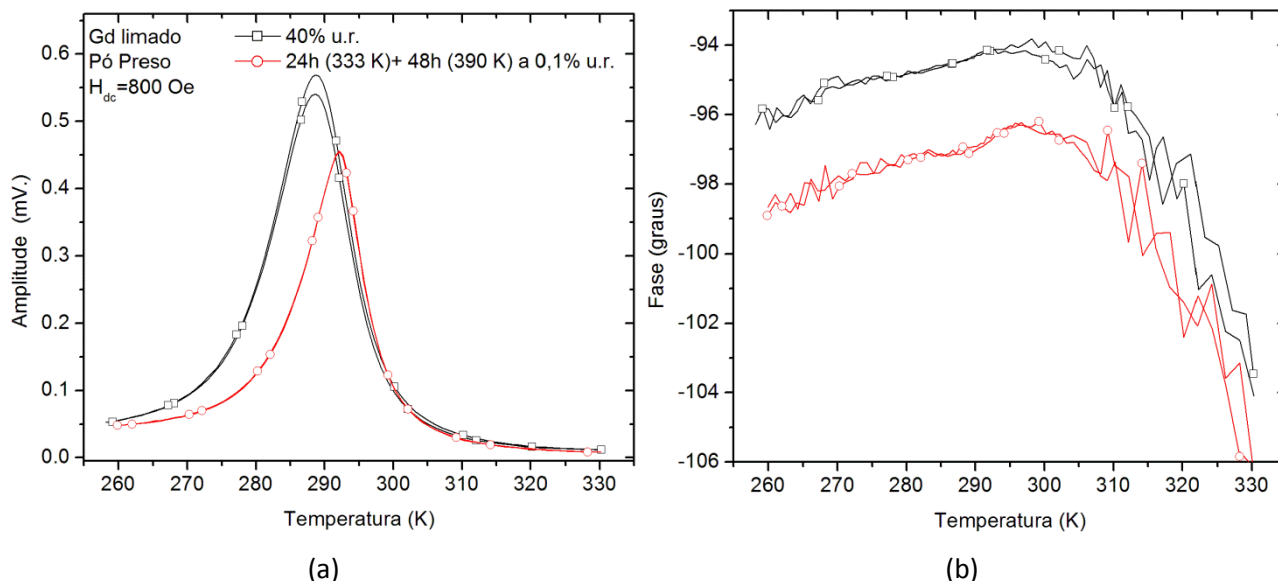


Figura 7.7. (a) Amplitude e (b) fase magnetoacústica para o pó de *Gd* limado preso, medido sob umidade ambiente e em 0,1 %u.r. após o tratamento térmico imposto pela última rotina de secagem.

Sob ar seco a diferença na ciclagem térmica é nula, confirmando a suposição anterior que a umidade juntamente com a movimentação do pó são os responsáveis pela grande diferença na ciclagem térmica das curvas magnetoacústicas. As temperaturas de transição obtidas agora são 0,5 *K* mais altas que as determinadas anteriormente, possivelmente devido a uma melhor termalização da amostra. A fase isenta de grandes variações revela o êxito do conjunto de haste/tela.

Uma melhor comparação do efeito da movimentação e da umidade pode ser concretizada com as amplitudes normalizadas da figura 7.8. Em ambas as umidades o pó preso tem amplitude mais intensa na região PM, onde o pó livre volta a se distribuir de forma aleatória no fundo do porta amostra. Na região FM o inverso é observado, pois o pó livre se reorientou em um regime que gera mais sinal. Se por um lado prender o pó sob condição úmida diminuiu a histerese na ciclagem térmica para ~5 %, por outro lado secar (e tratar termicamente) a amostra diminuiu a histerese do pó livre para 4 %. Isso implica em uma estreita colaboração entre os dois fatores que mais influenciam na ciclagem térmica.

Seria instrutivo confrontar os resultados das amostras em pó e em volume. De maneira geral as curvas da amostra em pó apresentam-se mais alargadas do que as amostras em volume, especialmente na região FM. Se o mesmo campo magnético é aplicado, qual a explicação dessa diferença? Em primeira análise pode-se relacionar o alargamento ao estresse causado durante a limagem, mas tal alargamento ainda está presente na amostra “tratada termicamente” pela rotina de secagem. É verdade que não se



pode garantir que houve um completo relaxamento das tensões, mas com certeza o formato geométrico também desempenha um papel fundamental quando há interação com campos magnéticos.

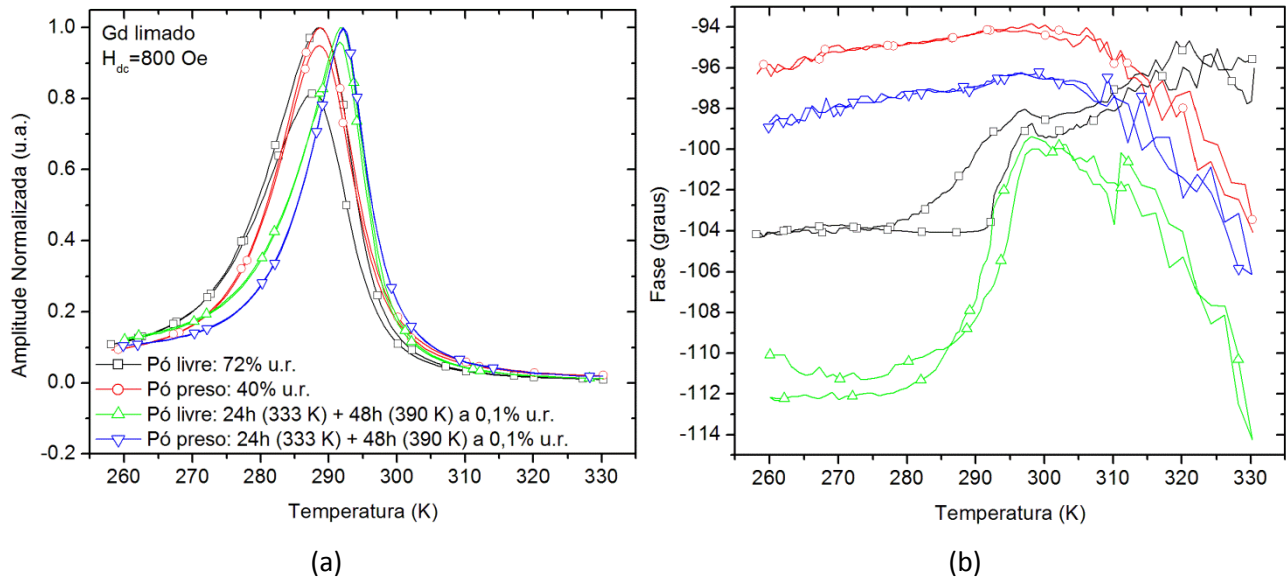


Figura 7.8. Comparação entre as (a) amplitudes normalizadas e (b) fases magnetoacústicas do *Gd* limado com pó livre/preso/úmido/seco.

Quando aplicado a um campo magnético externo ( $\mathbf{H}_{ext}$ ) o material responde gerando um campo magnético contrário ao aplicado, e por isso é chamado de campo desmagnetizante ( $\mathbf{H}_{des}$ ). Esta resposta do material advém de sua magnetização ( $\mathbf{M}$ ), sendo que a intensidade do campo desmagnetizante é diretamente proporcional à magnetização. Em geral, o campo interno realmente experimentado pelo material ( $\mathbf{H}_{int}$ ) pode ser expresso como a soma vetorial

$$\mathbf{H}_{int} = \mathbf{H}_{ext} - \mathbf{H}_{des} = \mathbf{H}_{ext} - N \cdot \mathbf{M} \quad 7.1$$

em que  $N$  é o tensor desmagnetizante. Frequentemente, esta equação é expressa como uma equação escalar, onde o tensor desmagnetizante é substituído pelo fator de desmagnetização médio ( $N_D$ ), sendo que  $0 < N_D < 1$  (COEY, 2010; BJØRKA; BAHL, 2013). O fator de desmagnetização depende primariamente do formato geométrico do corpo, mas também depende da permeabilidade ou susceptibilidade do material (CULLITY; GRAHAM, 2009). Assim, o campo desmagnetizante é dependente da temperatura, do campo magnético e da geometria da amostra. Para materiais paramagnéticos o campo desmagnetizante pode ser desprezado e  $H_{int} \cong H_{ext}$ , mas para ferromagnéticos ele se torna relevante e  $H_{int} < H_{ext}$ .

Com respeito ao posicionamento do corpo em um campo magnético uniforme, quanto menor a dimensão paralela às linhas de campo maior será o fator de desmagnetização e, conseqüentemente,

menor será o campo interno experimentado pela amostra. Poucas são as geometrias cujo fator de desmagnetização médio pode ser calculado analiticamente. Por exemplos, para uma esfera  $N_D = 1/3$ , para uma longa agulha cujo eixo é posicionado paralelamente a direção da magnetização  $N_D = 0$  e posicionada perpendicularmente  $N_D = 1/2$ , quando seu eixo está em qualquer direção  $N_D \cong 1/3$ . Existem três geometrias básicas para a aferição da magnetização sem maiores influências do fator de desmagnetização ( $N_D \cong 0$ ): uma amostra toroidal inserida em um solenoide toroidal, uma barra fina muito longa (cilíndrica) ou um filme fino com campo magnético aplicado paralelo a maior área superficial (COEY, 2010).

Em uma amostra cúbica a magnetização ao longo da amostra não é uniforme, mas já existe uma expressão analítica aproximada para o fator de desmagnetização médio (AHARONI, 1998). Para amostras cilíndricas, orientadas ao longo de seu eixo, Chen et al. determinaram numericamente o fator de desmagnetização médio em função da susceptibilidade e da razão entre o seu comprimento e o diâmetro (CHEN et al., 2006). Também existem expressões aproximadas para um elipsoide de revolução (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Uma forma comum de amostra é um pó composto de partículas com formato irregular, mas que podem ser aproximadas por esferas. Neste caso, o campo desmagnetizante flutua rapidamente na escala do tamanho de partícula. Quando as partículas são empacotadas isotropicamente (randomicamente), com uma fração de empacotamento  $f$  (ou densidade relativa), dentro de um recipiente tendo um formato com fator de desmagnetização  $N_{rec}$ , o fator de desmagnetização para a amostra em pó é

$$N_{pó} \cong \frac{1}{3} + f \left( N_{rec} - \frac{1}{3} \right). \quad 7.2$$

Assume-se que as esferas são uniformemente magnetizadas (COEY, 2010). No limite de um empacotamento altamente denso, o fator de desmagnetização do pó se reduz ao fator de desmagnetização do recipiente. No outro extremo, quando o empacotamento é pouco denso, o fator de desmagnetização se reduz ao de uma esfera isolada (1/3).

Infelizmente, não há confirmação da validade desta equação para pós com partículas de formatos e tamanhos diferentes. A situação é muito complexa, pois surgem flutuações espaciais no campo desmagnetizante próximo a protruções e irregularidades superficiais (COEY, 2010). Mas, recentemente, Bjørka e Bahl realizaram um estudo numérico para confrontar a validade da equação 7.2 para pós com partículas esféricas, mas com tamanhos diferentes sendo randomicamente empacotadas (BJØRKA; BAHL, 2013). Os autores analisaram três diferentes distribuições de tamanho de partícula e concluíram

que o fator de desmagnetização parece não ser função deste parâmetro. Para uma permeabilidade de 2, comparável ao  $Gd$  na temperatura ambiente sob um campo aplicado de  $10\text{ kOe}$ , o fator de desmagnetização numericamente calculado pelos autores foi muito próximo do valor previsto teoricamente pela equação 7.2.

Neste contexto, visando uma comparação da influência do fator de desmagnetização no sinal magnetoacústico captado, a amostra de  $Gd$  em volume foi novamente seca e submetida à experimentação de forma que sua maior área superficial estivesse posicionada perpendicularmente as linhas de campo magnético. Para tanto, cortou-se uma cunha na haste de fixação onde o disco de  $Gd$  foi encaixado e fixado quando introduzido no porta amostra. Na configuração perpendicular as linhas de campo, o fator de desmagnetização é maior e o campo interno experimentado pela amostra é tanto menor quanto maior for sua magnetização. Isso implica dizer que na região PM o campo interno é aproximadamente igual ao aplicado e o EMC modulado medido seria muito semelhante em ambas as configurações. Conforme se aproxima da transição, maior é a magnetização e maior é o campo de desmagnetização acarretando em um menor EMC na configuração perpendicular. Exatamente na  $T_C$  um máximo EMC é obtido, mas nesta temperatura a magnetização já tem um valor significativo e o máximo da configuração perpendicular deve apresentar-se aquém da paralela. Quando na região FM o EMC modulado da posição perpendicular deve diminuir mais rapidamente.

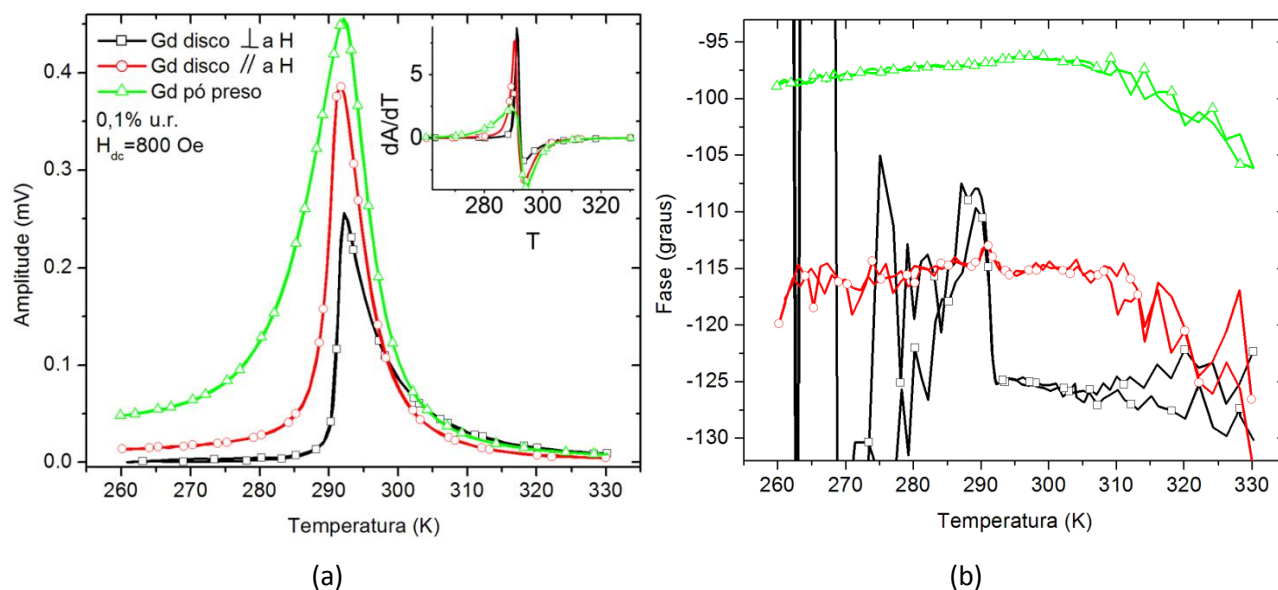


Figura 7.9. (a) Amplitude e (b) fase magnetoacústica para as amostras de  $Gd$ : disco paralelo e perpendicular às linhas de campo magnético e o pó preso (seco/tratado termicamente). No detalhe interno está a derivada da amplitude em relação à temperatura.

Esse comportamento pode ser claramente observado na figura 7.9, em que também está presente a curva seca/tratada do pó preso. As três curvas não diferem muito até  $\sim 305$  K, mas o comportamento abaixo da transição parece sugerir que o fator de desmagnetização do pó preso é o menor. A afirmação anterior precisa ser mais bem estudada, mas ela pode fazer parte da resposta ao alargamento das curvas do pó.

### 7.3. Resultados magnetoacústicos do composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundido

Na sequência serão expostos os resultados da amostra SPK1 em volume e em pó. Os gráficos da figura 7.10 referem-se à amostra em volume medida sob dois valores de umidade relativa. A rotina de secagem adotada permaneceu a mesma do  $Gd$  em volume. Um cenário mais interessante é exibido por este composto, pois contém duas transições de ordens diferentes muito próximas uma da outra e ambas ocorrem justamente no intervalo de temperatura de influência da umidade.

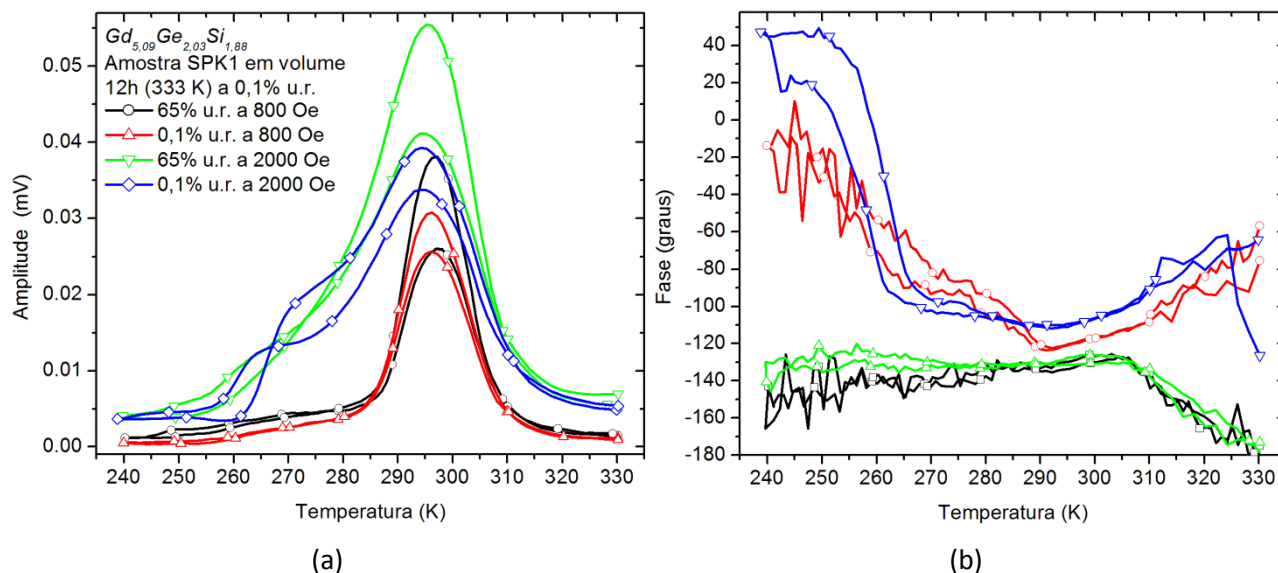


Figura 7.10. (a) Amplitude e (b) fase magnetoacústica para a amostra SPK1 em volume medida sob 65 %u.r. e 0,1 %u.r.

Sob 800 Oe a diferença percentual da ciclagem no pico de 300 K caiu de  $\sim 32$  % para  $\sim 17$  % quando seco, sendo que a diferença esperada pela curva de  $dM/dT$  a 200 Oe estaria em torno de 17 %. A tendência esboçada pela comparação das duas condições indica que a presença da umidade reforça a transição de segunda ordem e mascara a magnetoestrutural. Contudo, a magnitude do sinal para esta amostra em especial é a menor de entre todas as analisadas, indicando que a baixos campos o EMC

modulado deste material não é gigante, muito pelo contrário. Guimarães et al. já relataram que a transição de primeira ordem deste composto se mostra muito débil a baixos campos e sugeriram que a razão disto está ligada ao calor latente envolvido na mudança de estrutura monoclinica-ortorrômbica (GUIMARÃES et al., 2009). É digno de nota que as quatro curvas foram repetidas 3 vezes e o mesmo comportamento foi obtido, garantindo que a rotina de secagem não constituiu um tratamento térmico.

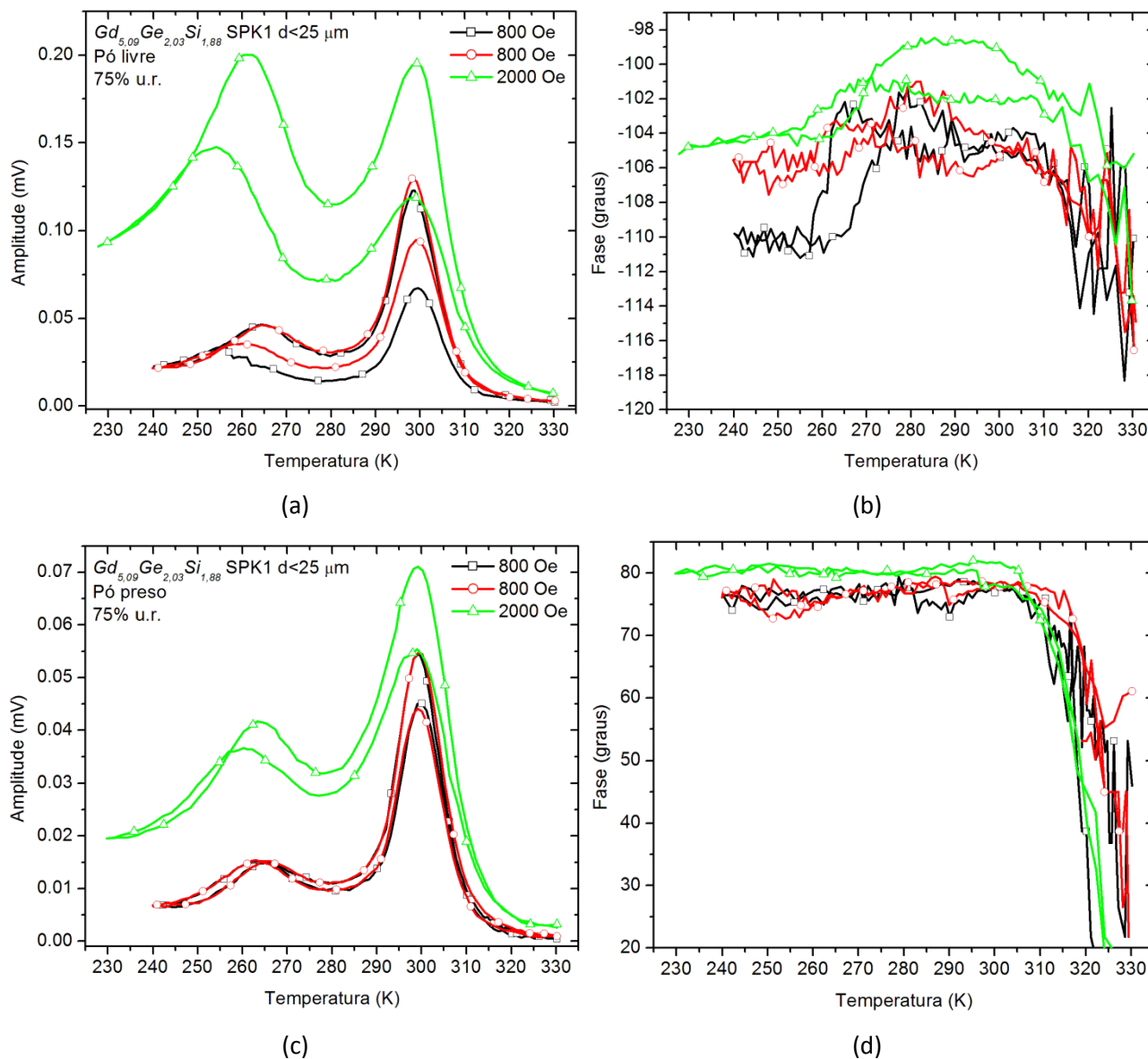


Figura 7.11. Amplitude e fase do sinal magnetoacústico da amostra SPK1 em pó ( $d < 25 \mu m$ ) medida com ar úmido para as partículas (a e b) livres para se reorientar e (c e d) presas com a tela/haste.

Na figura 7.11a o pó da amostra SPK1 com  $d < 25 \mu m$  foi medido sem menores precauções. Conforme já discutido anteriormente, a umidade em torno de 75 %u.r. no dia da medida conduz a um

erro que reforça a transição de segunda ordem. Como nos resultados preliminares havia muito mais umidade presente, o pico em  $\sim 300\text{ K}$  na curva de aquecimento se apresentava de forma muito mais intensa que no resfriamento. Graças a um melhor projeto da célula, agora a proporção entre os picos diminuiu consideravelmente, mas ainda não é o bastante. Foram realizadas duas ciclagens sucessivas a  $800\text{ Oe}$  e novamente se vê os saltos de reorientação das partículas em torno de  $260\text{ K}$ .

O papel do realinhamento das partículas figura de forma decisiva nos pó da SPK1. Na transição ao redor de  $300\text{ K}$  a magnetização das partículas ainda não é relevante de forma que a movimentação ocorre principalmente ao redor da transição de primeira ordem. A  $2000\text{ Oe}$  a magnitude do sinal na transição magnetoestrutural ganha o status de máximo global. Entretanto, aplicando a artimanha de prender o pó com o conjunto tela/haste ocorre uma reinversão das intensidades dos picos a  $2000\text{ Oe}$  (figura 7.11c). Isto conduz a conclusão de que um erro gigantesco pode ser introduzido pela mudança de regime das partículas em transições com variação abrupta de magnetização. Na condição de pó livre em  $2000\text{ Oe}$  obtêm-se as temperaturas de máximo de  $254\pm 1\text{ K}$  no resfriamento e  $261\pm 1\text{ K}$  no aquecimento. Com o pó preso essas temperaturas sobem para  $260\pm 1\text{ K}$  e  $263\pm 1\text{ K}$ , o que indica que o pó livre flutua no porta amostra, diminuindo o contato térmico com o porta amostra. Mas, ainda há a influência da umidade que precisa ser descontada.

O exemplo a seguir ilustra o cuidado que se deve ter na rotina de secagem. Como visto no tópico anterior, ao se aquecer o porta amostra juntamente com o pó MC a temperaturas próximas do ponto de ebulição da água, visando a degaseificação das moléculas de  $H_2O$ , pode-se incorrer num tratamento térmico. Relata-se que a fase monoclinica do composto 5:2:2 é altamente sensível a tratamentos térmicos. Em geral, tratamentos térmicos são realizados em temperaturas muito acima da ambiente com o objetivo de eliminar fases sólidas diferentes da fase de interesse e para aliviar as tensões na rede cristalina. Administram-se tratamentos térmicos em temperaturas e intervalos de tempo suficientes para promover a difusão atômica e homogeneizar os materiais.

Um estudo sistemático no composto 5:2:2 para diferentes condições de tratamentos foi realizado por Pecharsky et al., revelando que a melhor condição ocorre em  $1570\text{ K}$  e  $1\text{ h}$  (PECHARSKY, 2003). Com este tratamento os autores reportaram uma maximização do EMC na estequiometria 5:2:2 atingindo uma variação de entropia isotérmica de  $-36,4\text{ J/kg K}$  em torno de  $272\text{ K}$ . Tal estudo também revelou que em baixas temperaturas o tratamento térmico favorece a fase ortorrômbica do tipo  $Gd_5Si_4$ , cuja transição magnética se apresenta em torno de  $300\text{ K}$  com um pequeno EMC. Muito embora as temperaturas mais baixas estudadas fossem de  $670$  e  $870\text{ K}$ , geridas por uma semana ou mais, pode-se

perguntar: ocorreria algum efeito similar no composto  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  em pó ao ser submetido a temperaturas tão baixas quanto às empregadas na rotina de secagem?

A princípio, a intenção de se utilizar temperaturas acima do ponto de ebulição da água era acelerar o processo de secagem do sistema, garantindo a completa ausência da influência da umidade no sinal magnetoacústico. Tendo em vista que os tratamentos térmicos relatados na literatura são efetuados a temperaturas muito acima de  $373\text{ K}$ , imaginava-se que não ocorreria nenhuma alteração nas propriedades magnetocalóricas do material. Assim, após a realização das medidas da figura 7.11 o sistema permaneceu na câmara gasosa durante uma noite, com o porta amostra e o pó sendo aquecidos a  $390\text{ K}$ . Os resultados da figura 7.12 são reveladores.

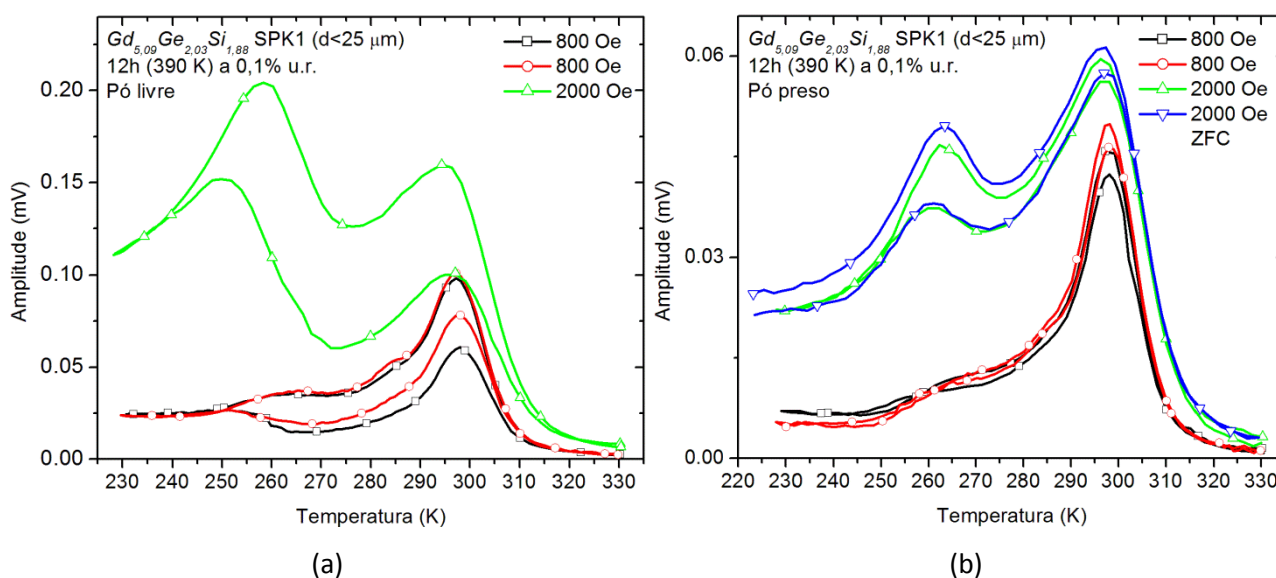


Figura 7.12. Amplitude do sinal magnetoacústico da amostra SPK1 ( $d < 25\ \mu\text{m}$ ) com (a) o pó livre e (b) pó preso após a rotina de secagem em temperatura acima do ponto de ebulição da água.

Diferentemente de outras técnicas diretas de medida do EMC, a detecção acústica é altamente sensível a baixos campos magnéticos. Nos gráficos da figura 7.12 a  $800\text{ Oe}$  percebe-se uma nítida diferença em relação aos anteriores. O vale em torno de  $280\text{ K}$  já não existe mais e uma elevação em  $285\text{ K}$  parece se sobrepôr entre as duas transições conhecidas. Considerou-se a possibilidade de este efeito ser gerado por quantidades remanescentes de água, mas após novas tentativas de secagem a temperatura ambiente o mesmo padrão foi obtido. O teste derradeiro se deu quando, após alguns dias exposto a umidade ambiente, não se recuperou o comportamento dos gráficos da figura 7.11 e o vale de  $\sim 280\text{ K}$  esvaneceu. Logo, conclui-se que a rotina de secagem novamente influenciou as propriedades

físicas do pó e provavelmente provocou um tratamento térmico prejudicial ao EMC. Assim, houve a necessidade de ajustes na rotina de secagem.

A fim de se obter a resposta magnetoacústica real do composto  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundido, sem maiores influências, uma nova porção de pó da SPK1 foi analisada. Sob umidade ambiente os mesmos padrões da figura 7.11 foram observados, garantindo a reprodutibilidade das medidas. Então, a rotina de secagem foi ajustada para 24 h de purga com ar seco (0,1 %u.r.) a temperatura ambiente e em seguida mais 5 h a 333 K. Para a segunda etapa, pó preso, o sistema ficou mais 12 h a 300 K e 1 h a 333 K. Os resultados para o pó seco livre e preso podem ser apreciados na figura 7.13. No primeiro resfriamento do pó livre novamente ocorre a mudança de regime com a movimentação das partículas, de tal forma que na segunda ciclagem a 800 Oe se observa uma divergência entre as curvas de resfriamento. Comparado aos resultados preliminares (figura 6.11), também medidos com o pó livre, nota-se que a diferença percentual entre o aquecimento e o resfriamento, no pico de 300 K, caiu de 60 % para 23 %.

Descontada a influência da umidade, observa-se nas curvas da figura 7.13a e b apenas a influência da movimentação das partículas do pó. Três ciclagens térmicas foram realizadas a 2000 Oe: primeira com a rotina FC-FW; segunda com ZFC-FW-FC; e por fim uma terceira com FC-FW. Espera-se que, em virtude da maior desordem imposta pela nucleação aleatória dos domínios, o EMC seja mais intenso quando aferido pelo protocolo ZFC-FW-FC. Na rotina seguida para este protocolo, inicialmente a amostra é aquecida acima de sua  $T_C$  para uma completa desmagnetização, evitando qualquer pré-ordenamento dos domínios magnéticos. Contudo, este procedimento também gera uma distribuição mais aleatória das partículas do pó que “precipitam” no fundo do porta amostra e, por isso, não é visto um maior sinal no aquecimento a ZFC para o pó livre. A fase também revela este comportamento de maior ou menor ordenamento do pó e as temperaturas em que o pó se move e entra em outro regime de propagação. Pela fase do sinal se nota que a movimentação do pó ocorre basicamente em torno da transição de primeira ordem, justamente onde a magnetização sofre uma grande variação. Em um terceiro ciclo térmico, medido logo após o ZFC, as partículas estão muito mais ordenadas e obtém-se uma curva de aquecimento mais intensa. A última curva de resfriamento percorre o mesmo caminho da anterior, indicando que o máximo realinhamento propiciado por este campo magnético foi atingido. E, de fato, nesta última ciclagem a fase revela muito pouca movimentação ao redor da transição magnetoestrutural.



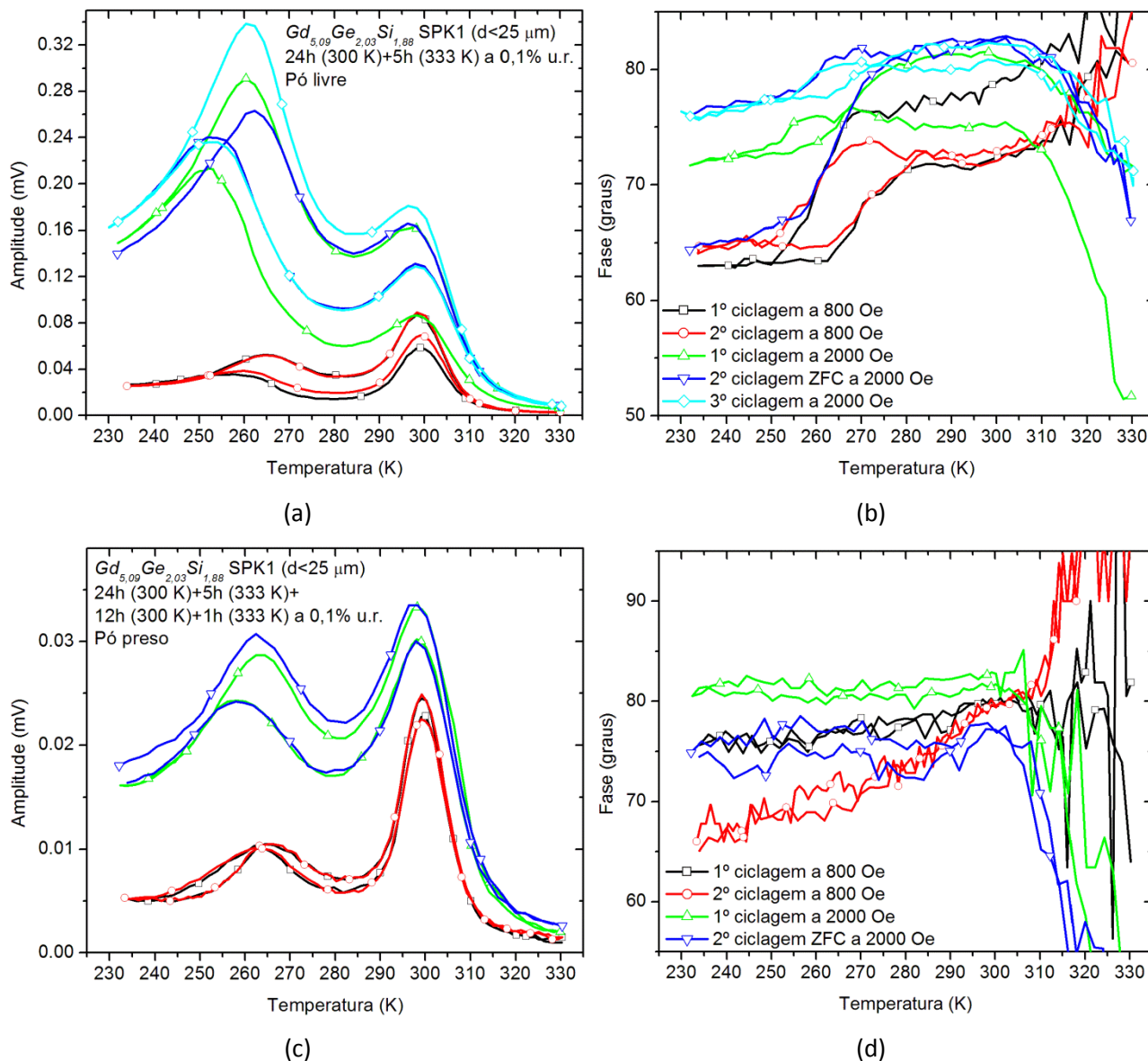


Figura 7.13. Amplitude e fase do sinal magnetoacústico da amostra SPK1 ( $d < 25 \mu m$ ) com (a e b) o pó livre e (c e d) pó preso após a rotina de secagem reajustada.

Finalmente, abatendo também a influência da movimentação das partículas obtém-se o EMC modulado real da amostra SPK1 em pó (figura 7.13c e d). Agora o protocolo ZFC apresenta o comportamento esperado, sendo medido um EMC modulado levemente mais intenso na transição de primeira ordem. Comparando os padrões obtidos aqui com os da figura 7.11 conclui-se que, deveras, a presença da umidade favorece a transição de segunda ordem em detrimento da magnetoestrutural, enquanto que o realinhamento atua de forma contrária.

A diferença percentual no pico de segunda ordem atingiu o marco de 9 % em ambos os campos de aferidos. Acompanhando a evolução da magnitude dos picos, percebe-se o quanto a umidade e a reorientação das partículas podem contribuir no erro do EMC modulado medido pela magnetoacústica. Considerando a segunda ciclagem térmica a 800 *Oe*, têm-se os seguintes  $\Delta A_{pico}$  (em relação à curva de aquecimento):

- Célula preliminar com umidade e movimentação: 35 % (1ª ordem), 60 % (2ª ordem);
- Célula final com umidade e movimentação: 23 % (1ª ordem), 30 % (2ª ordem);
- Célula final com umidade e sem movimentação: -2 % (1ª ordem), 20 % (2ª ordem);
- Célula final sem umidade e com movimentação: 26 % (1ª ordem), 23 % (2ª ordem);
- Célula final sem umidade e sem movimentação: 5 % (1ª ordem), 9 % (2ª ordem).

#### 7.4. Resultados magnetoacústicos do composto $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$ tratado termicamente

Até o momento, já se obteve resposta a quase todos os questionamentos levantados durante a discussão do capítulo 6 desta tese. Mas, a pergunta derradeira que ainda permanece sem resposta é a levantada pelo prof. Dr. Sergio Gama, fabricante da amostra *GdNdSi*. Por conveniência ela será repetida aqui: “Quanto à fase, confesso que não entendi nada, você tem uma explicação para aquele tipo de comportamento?”. Sim prof. Gama, na sequência será exposto uma explicação ao comportamento atípico da fase deste material.

A fase é sensível ao tempo de geração do efeito térmico via difusão, e pode ser avaliada pelo atraso ou antecipações da magnitude do sinal captado em relação à referência, geralmente sintonizada com um modulador. Mudanças na fase do sinal podem indicar variações na propagação da onda térmica e alterações pertinentes ao mecanismo de geração na amostra. Mas também podem acusar efeitos do transdutor se o gás da célula não provocar transferência instantânea desse sinal ao microfone, pode-se dizer que este é um efeito transdutor do ambiente dentro da célula. Conforme visto no capítulo anterior, para um sinal aproximadamente constante, como no caso do PT100, a fase refletia a resposta da célula revelando o problema da condensação e evaporação. A onda de calor gerada tinha que percorrer também a fina camada de água depositada sobre o filme resistivo gerando um atraso na fase.

Na detecção acústica do EMC o sinal é pronunciado ao redor da transição e tende a zero nos extremos, implicando numa intensificação do problema da evaporação na região da transição. Logo, se a transição magnética coincide com a região de evaporação se torna difícil extrair informações da fase do sinal quando uma ciclagem térmica é realizada. Por outro lado, movimentações do material MC durante

a medida acarretam em mudanças na interação com o campo magnético, causando mudanças no EMC observado e uma clara modificação no regime de propagação. Mais que a amplitude, a fase do sinal se mostrou altamente sensível a essas mudanças, revelando claramente a reorientação das partículas em materiais em pó.

Mas, para materiais MC há ainda outra possibilidade: uma inversão de inclinação da magnetização. O chamado EMC inverso ocorre quando a derivada da magnetização se torna positiva e, assim, ao invés de o material aumentar sua temperatura com o campo magnético aplicado, a variação de temperatura se torna negativa (VON RANKE, 2009). Tanto no EMC convencional quanto no inverso a amplitude do sinal captado pela técnica magnetoacústica apenas detecta a variação de temperatura. Se houvesse ambos os efeitos em um mesmo material então a amplitude apenas indicaria a intensidade do EMC, mas a fase do sinal sentiria uma defasagem de 180 graus, indicando que houve uma inversão na geração da onda térmica. Isso é justamente o que ocorre com o composto  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_4$ .

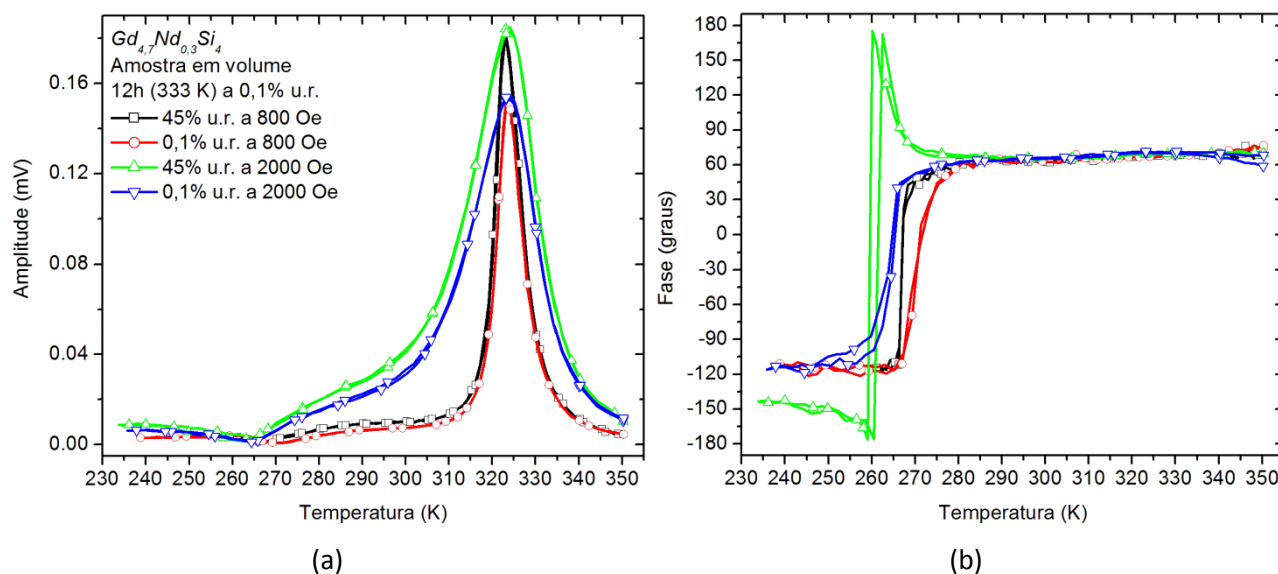


Figura 7.14. (a) Amplitude e (b) fase magnetoacústica para as amostras de  $GdNdSi$  em volume sob duas umidades diferentes e em dois campos magnéticos dc.

A figura 7.14 mostra o EMC modulado da amostra  $GdNdSi$  em volume sob dois campos magnéticos aplicados. Especialmente nestas curvas, a influência da umidade não foi relevante, possivelmente porque a umidade era baixa no momento em que a célula foi selada, ou porque a evaporação já havia terminado quando o sinal se tornou relevante. Outro fator a ser levado em consideração é que o sistema já havia passado por muitas rotinas de secagem e talvez não foi exposto tempo suficiente ao ar úmido. Seja como for, a influência da umidade é indesejada e sua ausência

constitui-se uma vantagem. A máxima amplitude ocorre em  $323,5 \pm 0,5$  K independentemente do sentido da ciclagem, mas nota-se um leve deslocamento de  $0,5$  K em  $2000$  Oe. Abaixo de  $270$  K nota-se que a amplitude se anula e resurge suavemente, juntamente com uma inversão de  $180$  graus na fase, ou seja, esta amostra possivelmente apresenta um fraco EMC inverso abaixo desta região. A inversão da inclinação da curva de magnetização aparenta ser dependente do campo magnético aplicado. Na figura 7.14 a inversão foi detectada em torno de  $268 \pm 1$  K sob campo dc externo de  $800$  Oe, deslocando-se para  $\sim 264$  K em  $2000$  Oe. Mais estudos são necessários para confirmar as afirmações anteriores, mas novamente a magnetoacústica revela seu valor e sensibilidade no estudo de materiais magnetocalóricos.

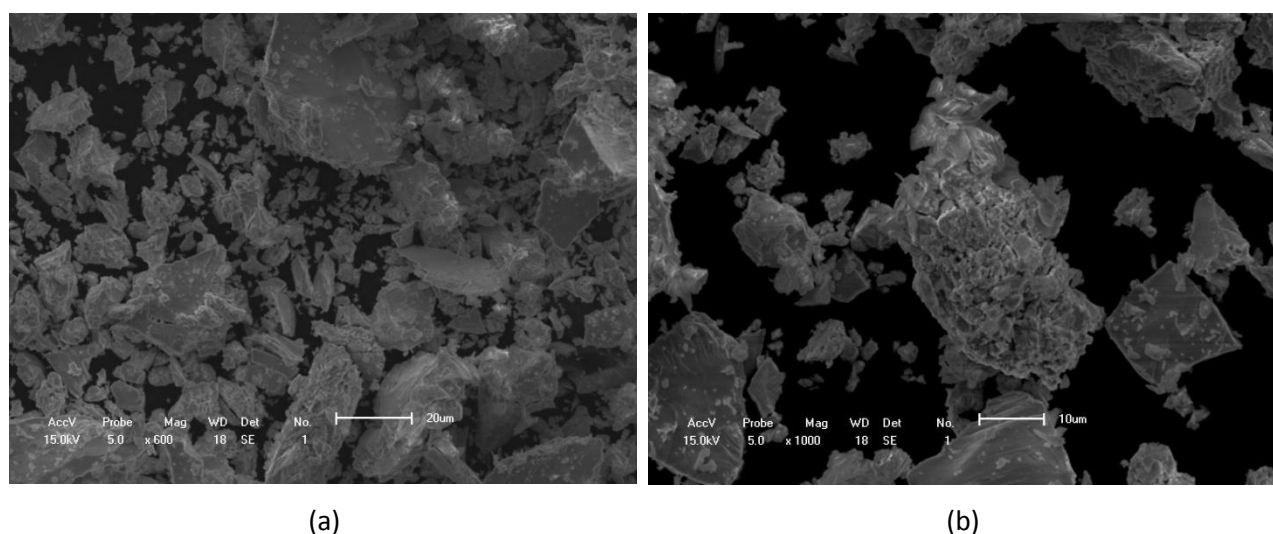


Figura 7.15. MEV das partículas da amostra *GdNdSi* em pó ( $d < 120 \mu\text{m}$ ) revelando (a) a diversidade de tamanho de partículas e (b) a presença de duas morfologias distintas.

Imagens MEV do pó da amostra de *GdNdSi* podem ser visualizadas na figura 7.15a. Uma grande diversidade de tamanho de partículas está presente, e a morfologia predominante é de natureza poligonal e angulada das partículas. Contudo, assim como para a amostra SPK2, foram observadas duas morfologias distintas (figura 7.15b). Acredita-se que esta segunda morfologia está relacionada com a maior quantidade de grãos nucleados em porções do lingote fundido que estejam mais próximas do cadinho de fundição.

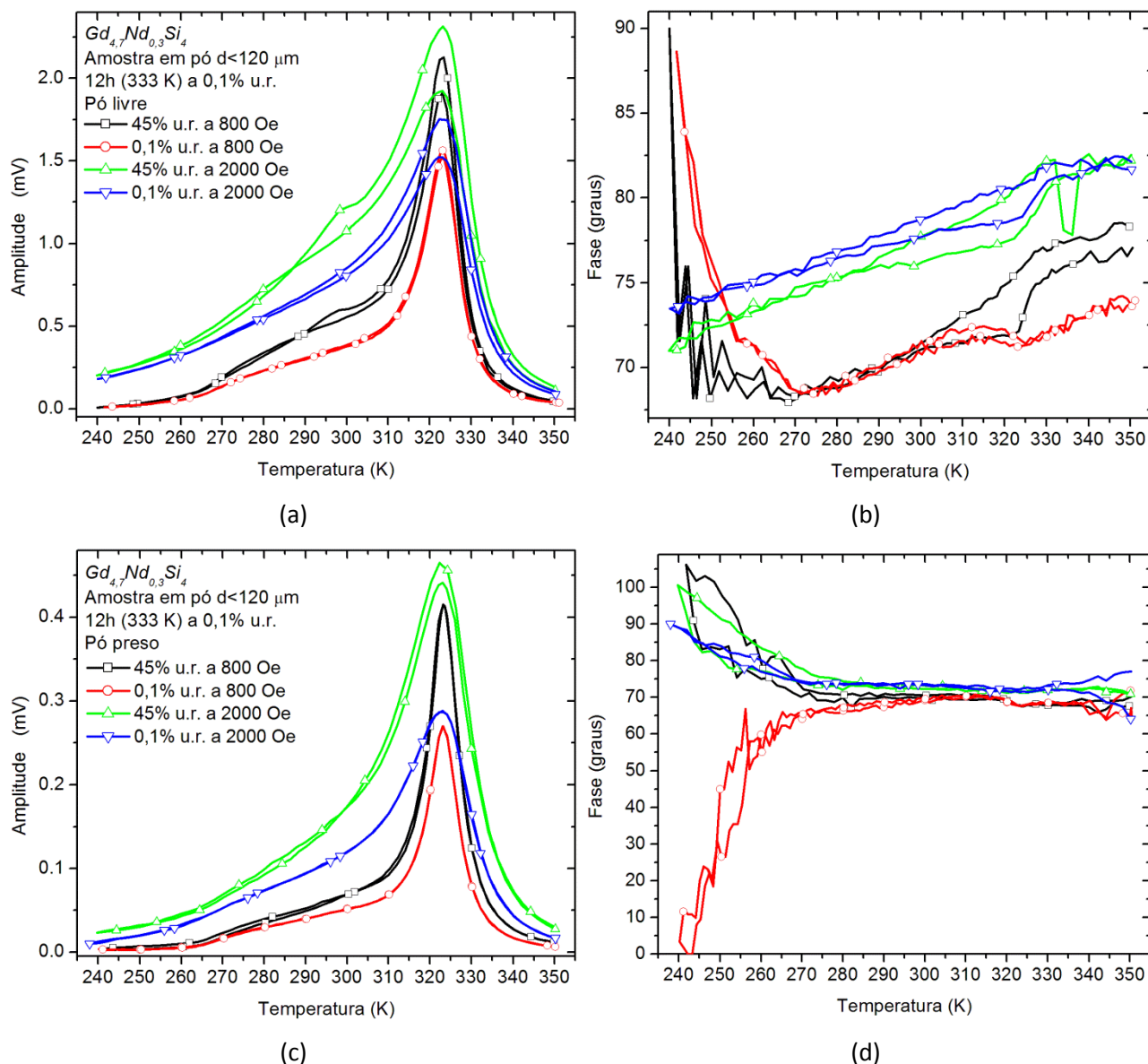


Figura 7.16. Amplitude e fase do sinal magnetoacústico da amostra  $GdNdSi$  em pó ( $d < 120 \mu m$ ) medida com ar seco e úmido para as partículas (a e b) livres para se reorientar e (c e d) presas com a tela/haste.

Por fim, considerou-se a influencia da umidade e da movimentação das partículas no pó da amostra  $GdNdSi$ . Novamente, procurou-se manter a mesma quantidade de massa experimentada no caso da amostra em volume, assim, foi utilizado  $29,8 mg$  de pó. Os resultados podem ser contemplados na figura 7.16. Livre para se reorientar, o pó sob ar úmido apresentou as mesmas características das medidas preliminares. Embora menos intenso, ainda existe o pico extra no aquecimento proveniente da evaporação da umidade condensada durante o resfriamento. Graças a uma menor quantidade de

moléculas de água presente em uma célula com volume reduzido e sem vazamentos, o máximo da evaporação ocorreu em temperaturas um pouco inferiores as anteriores, em torno de 300 K. A temperatura de máximo sinal ocorreu em  $323,0 \pm 0,5$  K, sendo que a essa temperatura a diferença na ciclagem térmica é em grande parte devido à nova configuração das partículas. Quando medido a 0,1 %u.r. já não existe mais a influencia da evaporação em 300 K no pó livre (figura 7.16a).

Por outro lado, prendendo o pó a influência da umidade é mais sutil, muito embora ainda seja perceptível nas curvas a 45 %u.r. da figura 7.16c. Qualquer diferença nas curvas de resfriamento e aquecimento desaparece por completo quando o sistema é seco a 0,1 %u.r. e o pó é preso. Portanto, o EMC modulado da amostra *GdNdSi* em pó é mais bem representado por esta última curva.

Igualmente as análises preliminares, observa-se o início da inversão da fase abaixo de 240 K. A grande distribuição do tamanho de partícula do pó explicaria o fato desta inversão não ocorrer de forma tão localizada como na amostra em volume. Além disso, se comparado à fase da figura 7.14b, agora esta inversão ocorre em temperaturas muito inferiores. Entretanto, vale ressaltar que o formato geométrico da amostra em volume é aproximadamente de um cilindro e, portanto, seu fator de desmagnetização é grande. Sendo a temperatura de inversão da fase dependente do campo magnético experimentado internamente pelo material, então se explica o fato de a inversão se deslocar para menores temperaturas nos pós, mediante um menor fator de desmagnetização.

## 7.5. Conclusão

Nunca despreze fatores que aparentemente não poderiam ser causadores de erros. Por não acreditar que a ínfima quantidade de umidade presente no pequeno volume de ar interno da célula acústica influenciasse de forma tão significativa o sinal captado, alguns anos se passaram e muito esforço foi desperdiçado. A sensibilidade da detecção acústica é algo fora do comum, sendo que pequenas influências acarretam em grandes erros. Só há uma forma de se garantir que as medidas estão livres dos dois maiores causadores de erros na técnica de detecção acústica do EMC: realizar a ciclagem térmica. Se nenhuma cautela for tomada, os erros podem ser superiores a 50 %. Neste capítulo foi apresentada a rotina de secagem para eliminar a influência da umidade e frisado o cuidado necessário para que ela não modifique as propriedades da amostra por meio de um tratamento térmico indesejado. Ainda, foi proposta uma artimanha para eliminar a movimentação das partículas das amostras em pó que resolveu de forma satisfatória tal problema. Por fim, determinou-se como distinguir o EMC convencional do inverso mediante a inversão de 180 graus da fase do sinal.

## Capítulo 8

# Conclusões e perspectivas

Longe de poder ser empregada como uma técnica padrão de caracterização de materiais MC, a magnetoacústica ainda apresenta seus desafios e surpresas. Pouquíssimos trabalhos publicados sobre a detecção acústica do EMC acarretam em um conhecimento insipiente dos por menores envolvidos. Por outro lado, mesmo sendo pouco o saber nesta arte, já é obvio que a sua grande versatilidade lhe confere um potencial incomensurável no estudo de tais materiais. Por ser pouco explorada na literatura, pode-se dizer que ainda existe muita física experimental e teórica a ser desenvolvida na magnetoacústica. Exemplo disso é a pesquisa apresentada nesta tese.

Em todos os artigos publicados até o presente momento, o ar atmosférico foi empregado como transdutor acústico sem a menor discriminação. Por razões não mencionadas, em nenhum deles foram apresentados curvas de ciclagem térmica. Porém, após a construção de um aparato experimental magnetoacústico o autor da presente tese verificou a existência de uma histerese na ciclagem térmica misteriosa, não relatada até então. Tal diferença na ciclagem térmica apresentava-se mesmo em transições de segunda ordem, onde não há histerese. Muitas foram as suspeitas estudadas a fim de clarificar a origem deste efeito indesejado e, por fim, descobriu-se que a culpada tem nome e endereço: a umidade presente no transdutor acústico quando ar atmosférico é utilizado. Mas ela não agia sozinha, seu cúmplice atuava sempre que materiais em pó eram medidos: uma reorientação das partículas ao ser varrida a temperatura. Assim, conclui-se que só há uma forma de se garantir que as medidas estão livres destes dois grandes causadores de erros na técnica de detecção acústica do EMC: realizar a ciclagem térmica. Se nenhuma cautela for tomada, no pior dos casos os erros podem ser superiores a 50 %. Isto sugere que a umidade pode ser causadora de graves erros em medida de amostras menos massivas, como seria o caso de estudos conduzidos em filmes finos MC.

Não apenas foram identificados os problemas, mas também como solucioná-los. Nesta tese foi apresentada uma metodologia de secagem do sistema magnetoacústico para a completa eliminação da influência da umidade no sinal captado. Projetou-se uma célula magnetoacústica com características ímpares capaz de sustentar tal atmosfera seca. Dessa forma, a diferença percentual entre as curvas de aquecimento e resfriamento no máximo sinal de uma amostra de *Gd* em volume caiu de ~17 % (75 %u.r.) para menos de 1 % (0,1 %u.r.). Por outro lado, nas amostras do composto  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$

como fundido, notou-se que a presença de umidade no ar amplifica a transição de segunda ordem em detrimento da de primeira ordem, mascarando assim o EMC dessa última.

Adicionalmente, frisou-se o cuidado necessário para que a rotina de secagem não modificasse as propriedades da amostra por meio de um tratamento térmico indesejado. Empregando uma temperatura de desgaseificação das moléculas de  $H_2O$  em torno do ponto de ebulição da água por longos períodos foram observadas alterações significativas no comportamento magnetoacústico da amostra de  $Gd$  limado e do composto  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundido em pó ( $d < 25 \mu m$ ) a  $800 Oe$ . Esse fato levou a um reajuste da metodologia de secagem a fim de não prejudicar o EMC das amostras em pó: maior tempo de purga com ar seco e somente algumas horas promovendo a desgaseificação do porta amostra e da própria amostra em temperaturas em torno de  $333 K$ .

Ainda, foi proposta uma artimanha para eliminar a reorientação das partículas das amostras em pó que resolveu de forma satisfatória o problema da movimentação. Tal artifício consiste em pressionar manualmente, contra a amostra, uma haste de fixação vazada tendo em sua extremidade inferior um recorte de tela com trama menor ou da mesma ordem da maioria das partículas. Somando-se o transdutor seco e a artimanha de fixação, foi possível obter a verdadeira curva do EMC modulado das amostras em pó. Para as que apresentam transição de segunda ordem a diferença percentual entre as curvas de aquecimento e resfriamento foi nula. Além disso, determinou-se como distinguir o EMC convencional do inverso mediante uma inversão de  $180$  graus da fase do sinal observada no material inédito,  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$ .

Um estudo paralelo foi desenvolvido visando uma rota de fabricação similar à metalurgia do pó para o processamento do composto  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundido em peças com formato desejado. O objetivo foi determinar uma faixa limite de tamanho de partícula em que o EMC não padeça. Assim, uma amostra foi macerada manualmente e separada em seis faixas de tamanho de partícula. Imagens MEV dos pós produzidos com estas amostras revelaram o formato poligonal e angulado da grande maioria das partículas, mas também foi observada outra morfologia de formato granulado e mais frágil. Ambas as morfologias contém os mesmos elementos e, provavelmente, se formam durante a solidificação em que o botão fundido sofre taxas de resfriamento diferentes ao longo de sua espessura. Diferentemente do que ocorre no processamento por moinho de bolas de alta energia, a maceração manual empregada não destruiu por completo a fase monoclinica. Através de duas técnicas completamente distintas, a magnetometria e a calorimetria DSC, foi possível estabelecer um limite mínimo de tamanho de partícula de  $40 \mu m$  em que as propriedades magnetocalóricas do material não sejam drasticamente afetadas. Ainda mais, contrastando a capacidade de refrigeração e a entalpia de



transição dos pós conclui-se que uma maximização do EMC ocorre em partículas com tamanho entre 45 e 63  $\mu m$ .

No tocante as perspectivas de trabalhos futuros destacam-se:

- Realizar a calibração do sistema para a conversão da magnitude do sinal em unidade de temperatura;
- Incorporar na equação de calibração um fator dependente da área superficial da amostra e estimar a influência deste parâmetro em pós com partículas de tamanhos diferentes;
- Estimar o quanto o conjunto tela/haste influencia no quesito de medida adiabática;
- Estudar a influencia da frequência de modulação e determinar experimentalmente um limite mínimo onde se mantém ao máximo a condição adiabática;
- Realizar a purga com gases inertes diretamente no volume interno da célula magnetoacústica através da válvula agulha.
- Acompanhar o EMC modulado de amostras impregnadas com oxalato de estanho, antes e após a impregnação, bem como no disco compactado tratado termicamente ou não;
- Conduzir um estudo pormenorizado visando à obtenção e/ou exploração do fator de desmagnetização;
- Explorar melhor o EMC inverso em amostras que apresentem esse comportamento de forma mais intensa, como por exemplo, em ligas a base de *NiMnSn*, *LaCaMnO*, *NiMnCoGa*, *NiMnInCo*, *FeRh*, e etc;
- Desenvolver uma teoria capaz de discriminar efeitos de magnetostricção no sinal captado, bem como determinar parâmetros magneto-térmicos da amostra.

Como melhorias do sistema magnetoacústico pode-se citar:

- Substituir o pequeno eletroímã por um comercial de grande porte, gerando um campo magnético mais intenso e confiável, isto é, uniforme;
- Com isso, aperfeiçoar e adaptar o sistema de variação de temperatura no novo eletroímã;
- Aprimorar o software de aquisição de dados incorporando o controle do campo magnético e eliminando os persistentes *bugs*.
- Melhorar o controle da pressão interna da célula magnetoacústica;

## Referências Bibliográficas

AHARONI, A. Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms. *Journal of Applied Physics*, v. 83, p. 3432-3434, 1998.

ALMOND, D.P.; PATEL, P.M. *Photothermal Science and Techniques*. Chapman & Hall, London, 1996.

BELL, A. G. Production of Sound by Light. *Am. J. Sci.*, v. 20, p. 305-324, 1880.

BERMAN, A. water vapor in vacuum systems. *Vacuum*, v. 47 (4), p. 327-332, 1996.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. *Química Nova*, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.

BJØRK, R.; BAHL, C. R. H. Demagnetization factor for a powder of randomly packed spherical particles. *Applied Physics Letters*, v. 103, p. 102403-1-4, 2013.

BRÜCK, E. Developments in magnetocaloric refrigeration. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 38, p. 381-391, 2005.

CALLISTER, W. D. *Materials science and engineering: an introduction*. 7ª ED. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007.

CHEN, D.-X.; PARDO, E.; SANCHEZ, A. Fluxmetric and magnetometric demagnetizing factors for cylinders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 306, p. 135–146, 2006.

CHIAVERINI, V. *Metalurgia do Pó*. 4ª ED. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001.

COEY, J. M. D. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, New York, 2010.

COUTO, G. G.; SVITLYK, V.; JAFELICCI JR., M.; MOZHARIVSKYJ, Y. Bulk and high-energy ball-milled  $Gd_5Ge_2Si_2$ : Comparative study of magnetic and magnetocaloric properties. *Solid State Sciences*, v. 13, p. 209-215, 2011.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to magnetic materials. 2º ED. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2009.

DAN'KOV, S. Y.; TISHIN, A. M.; PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium. *Physical Review B*, v. 57 (6), p. 3478-3490, 1998.

DEBYE, P. *Ann. Phys.*, v.81, p. 1154-60, 1926.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

FORMECH – Formech International Ltd. A Vacuum Forming Guide. (disponível em <http://inventionstudio.gatech.edu/wp/wp-content/uploads/2010/11/FormechVacuumGuide.pdf>)

GALLAGHER, P. K. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, volume 4 - from macromolecules to man. Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1999.

GAMA, S.; ALVES, C. S.; COELHO, A. A.; RIBEIRO, C. A.; PERSIANO, A. I. C.; SILVA, D. On the determination of the phase composition of the  $Gd_5Ge_2Si_2$  alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272-276, p. 848-849, 2004.

GERSTEIN, B. C.; OLANDER, F. Initial susceptibility study of thermal hysteresis in  $Gd$  in the neighborhood of the curie region; frequency dependence of the magnetization. *Journal of Applied Physics*, v. 42 (9), p. 3438-3445, 1971;

GIAUQUE, W. F. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 49, p. 1864-70, 1927.

GIAUQUE, W. F.; MACDOUGALL, D. P. *Phys. Rev.*, v. 43, p. 768, 1933.

GIGUÈRE, A.; FÖLDEÀKI, M.; GOPAL, B. R.; CHAHINE, R.; BOSE, T. K.; FRYDMAN, A.; BARCLAY, J. A. Direct measurement of the giant adiabatic temperature change in  $Gd_5Ge_2Si_2$ . *Physical Review Letters*, v. 83, p. 2262-2265, 1999.

GLORIEUX, C.; CAERELS, J.; THOEN, J. Magnetic phase transition of gadolinium studied by acoustically detected magnetocaloric effect. *J. Journal of Applied Physics*, v. 80 (6), p. 3412-3421, 1996.

GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; BEAMLAND, R. *Electron Microscopy and Analysis*. 3ª ED. Taylor & Francis, London, 2001.

GOPAL, B. R.; CHAHINE, R.; FÖLDEÁKI, M.; BOSE, T. K. Noncontact thermoacoustic method to measure the magnetocaloric effect. *Review of Scientific Instruments*, v. 66(1), p. 232-238, 1995.

GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY V. K. Magnetocaloric Materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v. 30, p. 387-429, 2000.

GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY, V. K. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. *International Journal of Refrigeration*, v. 31, p. 945-961, 2008.

GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY, V. K.; TSOKOL, A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. *Rep. Prog. Phys.*, v. 68, p. 1479-1539, 2005.

GUIMARÃES A. O.; SOFFNER, M. E.; MANSANARES, A. M.; COELHO, A. A.; MAGNUS, A. G. C.; PIRES, M. J. M.; GAMA, S.; DA SILVA, E. C. Acoustic detection of the magnetocaloric effect: Application to  $Gd$  and  $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$ . *Physical Review B*, v. 80, p. 134406-1-7, 2009.

GUIMARÃES A. O.; SOFFNER, M. E.; MANSANARES, A. M.; COELHO, A. A.; MAGNUS, A. G. C.; PIRES, M. J. M.; GAMA, S.; DA SILVA, E. C. Magnetocaloric effect in  $GdGeSi$  compounds measured by the acoustic detection technique: Influence of composition and sample treatment. *Journal of Applied Physics*, v.107, p. 073524-1-6, 2010.

INDAC – Instituto Nacional para o Desenvolvimento do Acrílico. *Termoformagem de chapas acrílicas*. 2007. (disponível em <http://www.indac.org.br/arquivos/termoformagem.pdf>)

IONASHIRO, M. *Giolito: Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria diferencial*. Giz Editorial, São Paulo, 2004.

MACKENZIE, R. C. Nomenclature in thermal analysis, part IV. *Termochimica Acta*, v. 28, p. 1-6, 1979.

MENDELSSOHN, K. *The quest for absolut zero (the meaning of low temperature physics)*. McGraw-Hill, Nova York, 1966.

METTLER TOLEDO. UserCom – Interpreting DSC curves part 1: Dynamic measurements. Information for users of METTLER TOLEDO thermal analysis systems, 2000.

MOUTINHO, A. M. C.; SILVA, M. E. S. F.; CUNHA M. Á. C. M. I.; Tecnologia de vácuo. 1ªED. Serviços gráficos da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 1980.

O'HANLON, J. F. A User's Guide to Vacuum Technology. 3ªED. John Wiley & Sons, New Jersey, United States of America, 2003.

OTOWSKI, W.; GLORIEUX, C.; HOFMAN, R.; THOEN, J. New acoustic detection technique for magnetocaloric effect. *Thermochimica Acta*, v. 218, p. 123-133, 1993.

PADILHA, A. F. Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades. Hemus livraria, distribuidora e editora S.A., Curitiba, Brasil, 2000.

PARKER, J. G. Optical absorption in glass: investigation using an acoustic technique. *Appl. Opt.*, v. 12, p. 2974-2977, 1973.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A.  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ : An Extremum Material. *Advanced Materials*, v. 13 (9), p. 683-686, 2001.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A. Giant magnetocaloric effect in  $Gd_5Ge_2Si_2$ . *Physical Review Letters*, v. 78 (23), p. 4494-4497, 1997.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: magnetization and heat capacity. *Journal of Applied Physics*, v. 86 (1), p. 565-575, 1999.

PECHARSKY, A. O.; GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY, V. K.; SCHINDLER, E. C. E. J. The room temperature metastable/stable phase relationships in the pseudo-binary  $Gd_5Si_4 - Gd_5Ge_4$  system. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 338, p. 126-135, 2002.

PECHARSKY, A. O.; GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY, V. K.; SCHINDLER, E. C. E. J. The room temperature metastable/stable phase relationships in the pseudo-binary  $Gd_5Si_4 - Gd_5Ge_4$  system. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 338, p. 126-135, 2002.

PECHARSKY, A. O.; GSCHNEIDNER JR., K. A.; PECHARSKY, E. V. K. The giant magnetocaloric effect of optimally prepared  $Gd_5Ge_2Si_2$ . *Journal of Applied Physics*, v. 93 (8), p. 4722-4728, 2003.

PHAN, M. H.; YU, S. C. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 308, p. 325-340, 2007.

QUANTUM DESIGN. PPMS - PHYSICAL PROPERTY MEASUREMENT SYSTEM. Brochure 1070-002 Rev. A0. (disponível em <http://www.gdusa.com/sitedocs/productBrochures/1070-002.pdf>)

RAJKUMAR, D.M.; RAJA, M. M.; GOPALAN, R.; CHANDRASEKARAN, V. Magnetocaloric effect in high-energy ball-milled  $Gd_5Ge_2Si_2$  and  $Gd_5Ge_2Si_2/Fe$  nanopowders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, p. 1479-1484, 2008.

REIS, M. A reinvenção da geladeira. *Scientific American Brasil*, março, p. 44-49, 2005.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Photoacoustic Effect with Solids: A Theoretical Treatment. *Science*, v. 190, p. 556-557, 1975.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the Photoacoustic Effect With Solids. *Journal of Applied Physics*, v. 47 (1), p. 64-69, 1976.

SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F.; CERNICCHIARO, G. R. C.; TAKEUCHI, A.Y. Técnicas de Magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 406-410, 2000.

SOFFNER, M. E.; MANSANARES, A. M.; GANDRA, F. C. G.; COELHO, A. A.; MAGNUS, A. G. C.; PIRES, M. J. M.; GUIMARÃES A. O.; DA SILVA, E. C. Determination of the entropy change using the acoustic detection technique in the investigation of the magnetocaloric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 43, p. 445002-1-5, 2010.

SYDNEY, K. R.; CHAPLIN, D. H.; WILSON, G. V. H. AC susceptibility and temperature modulation studies of gadolinium near the curie point. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 2, p. 345-356, 1976.

TAKEUCHI, A.Y. Técnicas de medidas magnéticas. Coleção CBPF Tópicos de Física, v. 07, editora livraria da física, São Paulo, 2010.

TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. *The magnetocaloric effect and its applications*. [S.l.]:IoP Institute of Physics Publishing, 2003.

TREVIZOLI, P. V.; ALVES, C. S.; MENDES, M. A. B.; MAGNUS G CARVALHO, A.; GAMA, S. Powder metallurgy influences on the magnetic properties of  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320 (8), p. 1582-1585, 2008.

VON RANKE, P. J. Desmagnetização Adiabática. *Ciência Hoje*, v. 26 (155), p. 34-40, 1999.

VON RANKE, P. J.; OLIVEIRA, N. A.; ALHO, B. P.; PLAZA, E. J. R.; SOUSA, V. S. R.; CARON, L.; REIS, M. S. Understanding the inverse magnetocaloric effect in antiferro- and ferromagnetic arrangements. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 21, p. 1-8, 2009.

WANTENAAR, G. H. J.; CAMPBELL, S. J.; CHAPLIN, D. H.; MCKENNA, T. J.; WILSON, G. V. H. AC susceptibility and temperature modulation studies of gadolinium. *Journal of Physics F: Metal Physics*, v. 9. (5), p. 935-948, 1979.

WARBURG E. *Ann. Phys, Leipzig*, v. 13, p. 141-64, 1881.

XIONG, C. M.; SUN, J. R.; CHEN, Y. F.; SHEN, B. G.; DU, J.; LI, Y.X. *IEEE Trans. Magn.* v. 41, p. 122, 2005.

YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, New York, 1995.

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, p. 622-636, 2003.

YU, B.; LIU, M.; EGOLF, P. W.; KITANOVSKI, A. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010. *International journal of refrigeration*, v. 33, p. 1029-1060, 2010.

ZENG, H.; ZHANG, J.; KUANG, C.; YUE, M. Direct measurements of magnetocaloric effect of  $Gd_5Ge_2Si_2$  alloys in low magnetic field. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 25, p. 487-490, 2012.