

Universidade Estadual de Maringá



**CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

JEAN RODRIGO BOCCA

Processamento de ligas do tipo Gd(GeSi) aglomeradas com estanho

PEM
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica | UEM

Maringá

2014

JEAN RODRIGO BOCCA

Processamento de ligas do tipo Gd(GeSi) aglomeradas com estanho

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cleber Santiago Alves

Coorientador: Dr. Alexandre Magnus Gomes Carvalho

Maringá

2014

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

B664p Bocca, Jean Rodrigo
Processamento de ligas do tipo Gd(GeSi)
aglomeradas com estanho / Jean Rodrigo Bocca. --
Maringá, 2014.
102 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Santiago Alves.
Coorientador: Dr. Alexandre Magnus Gomes
Carvalho.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica, 2014.

1. Processamento por via úmida. 3. Refrigeração
magnética. 3. Magnetismo - Efeito magnetocalórico.
4. Metalurgia do pó. 5. Propriedades
magnetocalóricas. 6. Ligas magnetocalóricas
I. Alves, Cleber Santiago, orient. II. Carvalho,
Alexandre Magnus Gomes, coorient. III. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia.
Departamento de Engenharia Mecânica. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

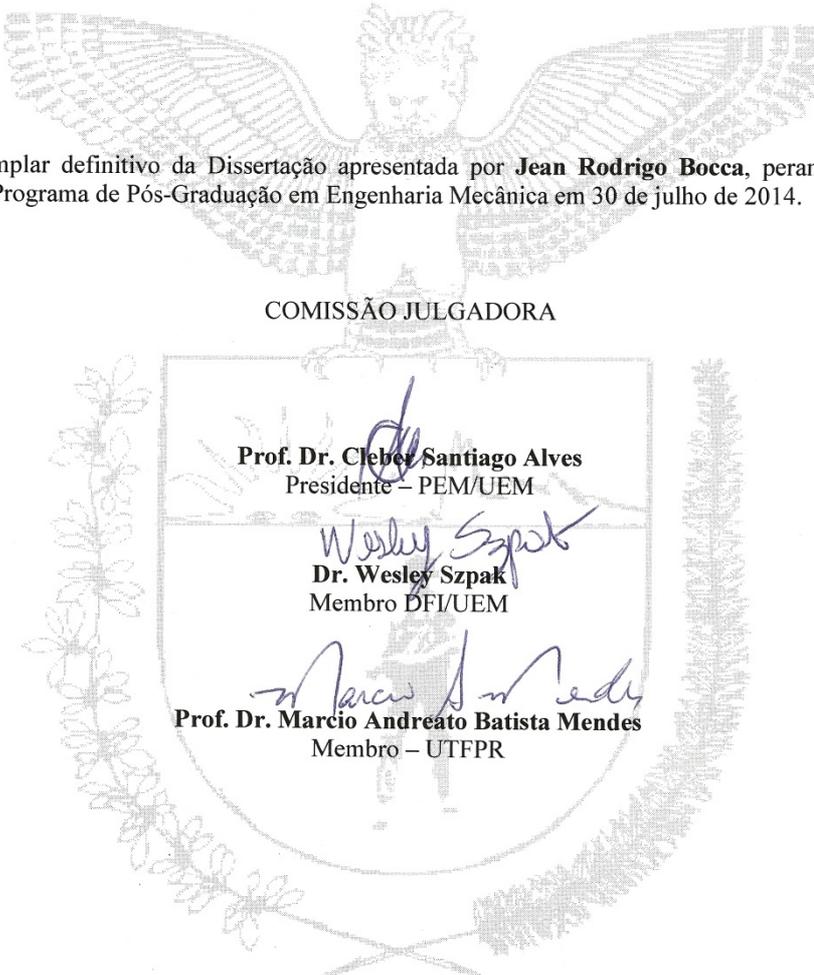
Cdd 21.ed. 621.34

ECSL-001584



Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Jean Rodrigo Bocca**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica em 30 de julho de 2014.

COMISSÃO JULGADORA



Cleber Santiago Alves
Prof. Dr. Cleber Santiago Alves
Presidente – PEM/UEM

Wesley Szapak
Dr. Wesley Szapak
Membro DFI/UEM

Marcio Andreato Batista Mendes
Prof. Dr. Marcio Andreato Batista Mendes
Membro – UTFPR

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus, por propiciar mais esta conquista na minha vida.
- A toda compreensão, paciência, apoio e dedicação de minha esposa e companheira, Edicrécia, durante esta etapa da minha carreira profissional, além de estar sempre ao meu lado por estes quase 11 anos.
- Aos meus pais, Valdemir e Lourdes, por terem me dado a chance de me tornar Engenheiro.
- Ao apoio de meus sogros, Mário e Jovelina.
- Aos meus orientadores e amigos, Dr. Cleber S. Alves e Dr. Alexandre M. G. Carvalho, pela paciência, incentivo e todo o conhecimento transferido durante a realização deste trabalho.
- Ao Dr. Adelino de Aguiar Coelho, pelas medidas de magnetização.
- Ao professor Dr. Jader Riso Barbosa, por propiciar o acesso necessário à realização das medições diretas de temperatura em seus laboratórios.
- Ao doutorando e amigo de longa data, Paulo V. Trevizzoli, pelo acompanhamento e discussões nas realizações das medidas diretas de temperatura.
- À doutoranda Andressa dos Santos e ao professor Dr. Emerson Marcelo Giroto, pela realização das medidas de microdureza.
- Ao professor Dr. Pedro A. Arroyo, por disponibilizar o Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel para a realização das impregnações com estanho.
- À professora Dra. Silvia Luciana Fávaro, pelo apoio e ajuda na caracterização das amostras.
- Ao mestrando William Imamura, pelas contribuições durante todo trabalho e as discussões a respeito dos materiais magnetocalóricos.
- Ao MSc. e amigo de longa data, Flávio Clareth Colman, pelas contribuições durante a realização do trabalho e a disponibilidade em ajudar sempre que necessário.
- À Chefia do Departamento de Engenharia Mecânica, formada pelos professores Dra. Luiza Helena Costa Dutra Sousa e Dr. Márcio Higa, e à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Mecânica, formado pelos

professores Dr. Júlio César Dainezi de Oliveira e Dr. Wagner André dos Santos Conceição, pelo incentivo e apoio durante a realização deste mestrado.

- À secretária do PEM, Jordina, pela ajuda na burocracia e torcida durante o mestrado.
- Ao CNPq, pelo apoio financeiro.
- E, finalmente (este agradecimento somente entenderão aqueles que possuem um animal de estimação), agradeço ao meu cachorrinho “Neguinho”, pelas longas horas que passou deitado embaixo de minha cadeira, se mostrando um companheiro enquanto escrevia esta dissertação.

RESUMO

O desenvolvimento de materiais magnetocalóricos sofreu um novo impulso, a partir de 1997, com a descoberta do efeito magnetocalórico gigante na liga GdGeSi ao redor da temperatura ambiente. Graças à esta nova família de materiais, houve um avanço importante nesta área de conhecimento, tanto no que diz respeito a aspectos científicos quanto tecnológicos. No entanto, além da fabricação destes materiais em laboratório, torna-se necessário desenvolver métodos e processos para a fabricação e aplicação efetiva destes materiais em máquinas termomagnéticas. Com base nesse cenário, o objetivo do presente trabalho foi realizar um estudo do processamento de uma peça com geometria pré-definida, feita da liga $Gd_{5,09}(Ge_{2,03}Si_{1,88})$ aglomerada com estanho, para determinar um ponto de equilíbrio entre as propriedades mecânicas e magnéticas. Esse processamento consistiu na utilização de um sal de estanho como material aglomerante para a fabricação de uma pastilha, realização de tratamentos térmicos e, posteriormente, sua caracterização. Assim, as amostras obtidas foram caracterizadas por meio de medidas de magnetometria, da medida direta do efeito magnetocalórico, microscopia das pastilhas e microdureza. A metodologia empregada consistiu de impregnações de 3, 5, 10 e 15% em massa de estanho na liga magnetocalórica pulverizada, seguida da prensagem do material impregnado a uma pressão de 250 MPa e, finalmente, da realização de tratamento térmico a 473 K por 10 horas. Os resultados obtidos foram uma redução do efeito magnetocalórico em ~30% observado nas medidas indiretas, para as amostras com 3 e 5% em massa de Sn, com e sem tratamento térmico, enquanto para as impregnações com 10 e 15% o efeito magnetocalórico diminuiu em ~60%. O tratamento térmico realizado reduziu sensivelmente a temperatura de transição de primeira ordem da amostra, assim como os valores de microdureza das pastilhas. Nas medições diretas da variação de temperatura, obteve-se uma variação de 2,5 K para a amostra como fundida (sem processamento) com campo de 17,5 kOe, e para as amostras processadas conseguiu-se 1,5 K para as amostras tratadas termicamente, impregnadas com 3 e 5% em massa de estanho. Para as amostras impregnadas com 10 e 15%, a variação de temperatura foi reduzida a valores desprezíveis.

Palavras-chave: Processamento por Via Úmida. Efeito Magnetocalórico. Refrigeração Magnética.

ABSTRACT

The development of magnetocaloric materials are linked with the science and engineering of cooling since 1997, with the discovery of the giant magnetocaloric effect in the GdGeSi alloys, around the room temperature. Because of this new family of materials, there was an important advance in this area of knowledge. However, it becomes necessary to develop methods of processing these materials for use them in thermomagnetic machines. Based on this scenario, the objective of this study is to conduct a study of the processing of $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$ alloy bonded with tin to determine a balance between mechanical and magnetic properties. This processing is based on the use of a salt of tin as a binder material in a matrix of $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$ for the manufacture of tablets, which were heat treated. Thus, the tablets obtained were characterized by magnetic measurements, temperature variation, and hardness, in order to determine the influence of the binder material in the properties of the samples. The alloys were mixed with 3, 5, 10 and 15 wt.% tin, that we use to produce green compacted tablets which were heat treated at 473 K per around 10 hours. The results were a reduction of the magnetocaloric effect of about 30% in both samples with 3 and 5 wt% Sn, with and without heat treatment, while for 10 and 15 wt.% Sn we observed a decrease in the magnetocaloric effect of about 60% in indirect measurements. The heat treatments performed substantially reduced the first order magnetostructural transition of all samples, as well as the microhardness of the tablets. In the direct measurements (ΔT_A), we reported a change of 2.5 K for the standard sample (as cast in bulk) with a field of 1.75 T and 1.5 K for the heat treated sample with 3 to 5 wt.% Sn. For samples with 10 and 15 wt.% Sn the ΔT_A was reduced to negligible values.

Keywords: Tablets. Wet Processing. Magnetocaloric Effect. Magnetic Refrigeration

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 1 – Alinhamento dos spins com o campo magnético aplicado e aumento da temperatura.....	23
Figura 2 – Diagrama T-S.....	24
Figura 3 – Formas de obtenção dos parâmetros de EMC.	24
Figura 4 – Exemplo de medidas experimental MxH para várias temperaturas	26
Figura 5 – Exemplo de identificação para o cálculo do RCP.....	28
Figura 6 – Prisma de referência do modelo.....	30
Figura 7 – Número de publicações anuais sobre materiais magnetocalórico. Em azul o número de publicações tendo como tópico materiais magnetocalóricos e em vermelho que contenham no título o termo magnetocalórico.	32
Figura 8 – Coletânea dos principais materiais magnetocalórico.	33
Figura 9 – Variação da entropia magnética para composto a base de Fe ₂ P com variação do campo magnético de 20 kOe.	34
Figura 10 - Variação da entropia magnética para composto à base de Fe ₂ P com substituição de As por Si. Campo magnético aplicado de 10 kOe (símbolos abertos) e 20 kOe (símbolos preenchidos); suas composições da esquerda para direita são x = 1,34, 1,32, 1,30, 1,28, 1,24, 0,66, 0,66 e y = 0,46, 0,48, 0,50, 0,52, 0,54, 0,34, 0,37.....	35
Figura 11 – Variação da entropia em função da quantidade de Si a um campo de 0 – 50 kOe.	36
Figura 12 – Variação da entropia magnética com o aumento da concentração de H a um campo de 0 – 50 kOe.....	36
Figura 13 – Variação de entropia magnética de diferentes manganitas.....	37
Figura 14 – O diagrama de fase do sistema magnético pseudo-binária Gd ₅ Si ₄ -Gd ₅ Ge ₄ . As linhas sólidas finas indicam fronteiras de fase magnéticas e as linhas verticais pontilhadas restringem as regiões onde as ligas são materiais monofásicos (as composições dentro das áreas sombreadas são duas fases). Os círculos (abertos e sólidos) referem-se a temperaturas de transição magnética da fase monoclinica do Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ , os quadrados a cheio indicam as temperaturas de transição magnética da fase ortorrômbica Gd ₅ Si ₄ , e os triângulos a cheio e diamantes referem-se às temperaturas de transição magnética da fase ortorrômbica Gd ₅ Ge ₄ . 39	39
Figura 15 – RCP (S) em função da T _c com campo magnético variando de 0 a 50 kOe, em materiais MC candidatos a refrigeração magnética no intervalo tanto abaixo quanto na	

própria temperatura ambiente. A composição dos materiais são $MnAs_{1-x}Sb_x$ ($x=0; 0,1; 0,15; 0,25; 0,3$); $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11,2}Si_{1,8}$ ($x=0; 0,02; 0,07; 0,08$); $La_{0,7}Ca_{0,3-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,25$); $Gd_5(Si_x$	40
Figura 16 – Difração de raios-X a diferentes pressões. Sendo que α é a fase ortorrômbica e β a fase monoclinica. Realizado a temperatura ambiente.	42
Figura 17 – Variação de entropia para variação de um campo de 50 kOe de amostras submetidas a diferentes pressões hidrostáticas.	42
Figura 18 – Relação entre as temperaturas de transição com a pressão de compactação.	43
Figura 19 – Variação de entropia para a técnica de deposição química em (a) da amostra identificada como Deposição 9 com 4% de Sn em massa, compactada a 216 MPa; em (b) é a variação de entropia para o método de impregnação da amostra identificada Impregnação 01 com 5% de Sn em massa, compactada a 216 MPa.	45
Figura 20 – Variação de entropia isotérmica para amostras com diferentes tempos de moagem.	46
Figura 21 – Variação de entropia isotérmica (a), capacidade de refrigeração e RCP (b) para diferentes tamanhos de partículas.	46
Figura 22 – Diagrama T – S ciclo Brayton.	48
Figura 23 – Diagrama T – S do ciclo Ericsson.	48
Figura 24 – Ciclo AMR.	50
Figura 25 – Ciclo de um regenerador do tipo PMR.	52
Figura 26 – Fotografia do módulo de fusão da bancada de tratamentos térmicos e armazenamento de amostras.	54
Figura 27 – Fotografia do cadinho do forno de fusão.	54
Figura 28 – Amostra depois de fundida.	55
Figura 29 – Fotografia da matriz utilizada na fabricação das pastilhas.	58
Figura 30 – Fotografia do forno resistivo empregado para o tratamento térmico das amostras.	59
Figura 31 – Imagem ilustrativa do resultado da medida MxH para várias temperaturas.	61
Figura 32 – (a) Visão global do equipamento empregado para a realização das medidas de ΔT_{ad} . (b) Câmara interna do equipamento. (c) Detalhe da amostra montada na extremidade do cilindro pneumático.	62
Figura 33 – Fotografia dos componentes internos do equipamento empregado para a realização das medidas diretas de variação de temperatura adiabática.	63

Figura 34 – Fotografia da amostra montada no porta-amostra do equipamento utilizado para a medição da variação de temperatura a condição adiabática.....	64
Figura 35 – Sequência de montagem das pastilhas para medição do ΔT_{ad} , a massa de cada pastilha é de aproximadamente 0,125g.....	65
Figura 36– Magnetização em função do campo aplicado na temperatura de 4 K para as amostras AM01-VOL, AM02-VOL, AM03-VOL, AM03-PO, AM04-VOL e AM05-VOL. A sigla VOL indica que a amostra foi medida em de volume e PO que ela foi pulverizada.....	68
Figura 37- Magnetização em função do campo aplicado na temperatura de 4 K para as amostras impregnadas com estanho e identificadas de acordo com a quantidade em massa de estanho. A sigla STRT indica que a amostra não sofreu tratamento térmico e TRT que foi submetida ao tratamento térmico.....	69
Figura 38 – Relação entre magnetização por quantidade de estanho a um campo aplicado de 18 kOe.....	70
Figura 39 – Curva MxT para a amostra AM01, sendo a sigla A referente ao aquecimento da amostra e a sigla R ao resfriamento da mesma.....	71
Figura 40 – Curvas MxT relatadas por (a) Trevizoli, <i>et al.</i> (2008) e (b) Pires, <i>et al.</i> (2005), onde a sigla A significa aquecimento e R indica resfriamento.....	72
Figura 41 – Curvas MxT medidas no aquecimento com campo de 200 Oe, seguindo a seguinte identificação: amostras impregnadas com 3% de estanho tratada termicamente (TRT), sem tratamento térmico (STRT) e amostra padrão AM01 em volume (VOL);	73
Figura 42 – Curvas MxT medidas no aquecimento com campo de 200 Oe, seguindo a seguinte identificação: amostras impregnadas com 5% de estanho tratada termicamente (TRT), sem tratamento térmico (STRT) e amostra padrão em volume AM02 (VOL).	74
Figura 43 – Curvas MxT medidas no aquecimento com campo de 200 Oe, seguindo a seguinte identificação: amostras impregnadas com 10% de estanho tratada termicamente (TRT), sem tratamento térmico (STRT) e amostra padrão AM04 em volume (VOL).	74
Figura 44 – Curvas MxT medidas no aquecimento com campo de 200 Oe, seguindo a seguinte identificação: amostras impregnadas com 15% de estanho tratada termicamente (TRT), sem tratamento térmico (STRT) e amostra padrão em volume AM05 (VOL).	75
Figura 45 – Curvas MxT medidas no aquecimento com campo de 200 Oe, seguindo a seguinte identificação: amostra AM03 em volume (VOL) e amostra AM03 em pó (PO).....	75
Figura 46 – Variação de entropia isotérmica para um campo aplicado variando de 0 a 20 KOe referente a amostra AM01 e do gadolínio (Gd).....	77

Figura 47 Variação de entropia isotérmica para um campo aplicado variando de 0 a 20 KOe referente a amostra AM02 e do gadolínio ² (Gd).	78
Figura 48 Variação de entropia isotérmica para um campo aplicado variando de 0 a 20 KOe referente a amostra AM04 e do gadolínio ² (Gd).	78
Figura 49 Variação de entropia isotérmica para um campo aplicado variando de 0 a 20K Oe referente a amostra AM05 e do gadolínio ² (Gd).	79
Figura 50 Variação de entropia isotérmica para um campo aplicado variando de 0 a 20 KOe referente a amostra AM03 e do gadolínio ² (Gd).	79
Figura 51 – Valor da RCP para todas as amostras.....	80
Figura 52 – Valores do RCP normalizado para as diferentes amostras.	81
Figura 53 – Relação entre o RCP/RCP com a quantidade de estanho impregnado, para as amostras sem tratamento térmico (STRT).	81
Figura 54 – Relação entre o RCP/RCP com a quantidade de estanho impregnado, para as amostras com tratamento térmico (TRT).	82
Figura 55 – Microdureza em função da quantidade de estanho.	84
Figura 56 – Micrografia da pastilha fabricada com a partir da pulverização do lingote fundido, sem sofrer impregnação, com aumento de 200 vezes.	84
Figura 57 – Micrografia da pastilha fabricada a partir do pó sem sofrer impregnação, após tratamento térmico, com aumento de 200 vezes.	85
Figura 58 – Micrografia da pastilha fabricada com pó não impregnado, com aumento de 1000 vezes.	85
Figura 59 – Micrografia da pastilha fabricada a partir do pó não impregnado, tratado termicamente, com aumento de 1000 vezes.	86
Figura 60 – Micrografia da pastilha fabricada com pó impregnado com 3% de Sn, com aumento de 200 vezes, sem tratamento térmico.	86
Figura 61 – Micrografia da pastilha fabricada com pó impregnado com 5% de Sn, com aumento de 200 vezes, sem tratamento térmico.	87
Figura 62 – Micrografia da pastilha fabricada com pó impregnado com 10% de Sn, com aumento de 200 vezes, sem tratamento térmico.	87
Figura 63 – Micrografia da pastilha fabricada com pó impregnado com 15% de Sn, com aumento de 200 vezes, sem tratamento térmico.	88
Figura 64 – Micrografia da pastilha fabricada com pó impregnado com 15% de Sn, com aumento de 1000 vezes, sem tratamento térmico.	88

Figura 65 – Micrografia da pastilha fabricada com pó impregnado com 15% de Sn, com aumento de 1000 vezes, com tratamento térmico.....	89
Figura 66 - Resultados da medição da variação direta de temperatura das amostras submetidas a um campo de 17,5 kOe, com fator de desmagnetização de $N_d=0,5$. As identificadas com ** foram preparadas utilizando a segunda técnica apresentada no item 3.2.2.....	90
Figura 67 – Comparativo do ΔT medido com a literatura. Para o Gd $\Delta H=20$ kOe; Guimarães $\Delta H=20$ kOe e estequiometria 5,09:2,03:1,88; Zeng $\Delta H=15$ kOe e estequiometria 5:2:2.	93
Figura 68 – Medidas de ΔT para todas as amostras na magnetização com campo de 17,5 kOe e fator de desmagnetização $N_d=0,5$	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Identificação das amostras como fundidas e o cálculo da perda massa devido ao processo de fusão. O prefixo AM indica amostra e o numero subsequente indica a ordem cronológica de fabricação.....	55
Tabela 2 – Identificação das amostras de acordo com a concentração de Sn adicionado à liga.	56
Tabela 3 – Valor da histerese térmica referente ao aquecimento – resfriamento das amostras durante a medição de MxT.....	70
Tabela 4 – Valores da temperatura para a ΔS_M máxima de todas as amostras.	76
Tabela 5 – Resultados das medidas de microendentação.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMR – *Active Magnetic Regenerator*.

CFC's – Clorofluorcarbonos.

CLP – Controlador Lógico Programável.

DEQ – Departamento de Engenharia Química.

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica.

DQI – Departamento de Química.

EMC – Efeito Magnetocalórico.

EMCC – Efeito Magnetocalórico Colossal.

EMCG – Efeito Magnetocalórico Gigante.

GEMMA – Grupo de Estudo de Materiais Magnetocalóricos.

GPCM – Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais.

HCFCs – Hidroclorocarbonos.

Labmic – Laboratório de Microscopia.

Labmat – Laboratório de Materiais.

LCHBIO – Laboratório de Catalise Heterogênea e Biodiesel.

MC – Magnetocalórico.

MEV – Microscopia Eletrônica por Varredura.

MPMS – *Magnetic Property Measurement System – Quantum Design*.

PPMS – *Physical Properties Measurement System*.

RCP – *Relative Cooling Power*.

RM – Refrigeração Magnética.

SQuID – *Superconducting Quantum Interference Device*.

STRT – Sem Tratamento Térmico.

TGA – Termogravimétrica.

TRT – Tratamento Térmico.

UEM – Universidade Estadual de Maringá.

UFSC – Universidade Estadual de Santa Catarina.

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas.

USA - *United States of America*.

LISTA DE SÍMBOLOS

- α – Porcentagem de estanho em massa requerido.
- β – Pureza do sal, em porcentagem.
- M_{sal} – Massa molar do sal.
- M_{Sn} – Massa molar do estanho.
- m_{BHJ} – Massa da liga utilizada.
- m_{sal} – Massa de sal.
- N_d – Fator de desmagnetização.
- ΔH – Variação do campo magnético.
- ΔS – Variação de entropia.
- T_c – Temperatura de Curie.
- ΔS_M – Variação de entropia magnética.
- T – Temperatura.
- S – Entropia.
- U – Energia interna.
- F – Energia livre de Helmotz.
- G – Energia livre de Gibbs.
- p – Pressão.
- V – Volume.
- M – Magnetização.
- H – Campo magnético aplicado.
- $C_{p,H}$ – Calor específico a pressão e campo magnético constante.
- ΔS_T – Variação de entropia a temperatura constante.
- ΔT_{ad} – Variação de temperatura a condição adiabática.
- δT – Intervalo de temperatura entre isotermas.
- δM – Diferença da magnetização entre duas isotermas a mesmo campo magnético.
- δH – Diferença entre dois campos magnéticos medidos consecutivamente.
- δT_{mh} – Diferença da temperatura a meia altura do pico.
- H_d – Campo magnético desmagnetizante.
- H_{ef} – Campo magnético efetivo.
- H_{ap} – Campo magnético aplicado.
- T_H – Temperatura da fonte quente.
- T_{col} – Temperatura da fonte fria.

Q_H – Calor rejeitado na fonte quente.

Q_{col} – Calor rejeitado na fonte fria.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	20
1.1	Objetivo.....	22
1.1.1	Objetivos Específicos.....	22
2	Fundamentação Teórica.....	23
2.1	Efeito Magnetocalórico.....	23
2.1.1	Variação de Entropia Isotérmica.....	25
2.1.2	Variação de Temperatura Adiabática (ΔT_{ad}).....	26
2.1.3	Quantificação do EMC.....	27
2.1.4	Transição de Fases.....	28
2.1.5	Fator de Desmagnetização.....	29
2.2	Materiais Magnetocalóricos.....	31
2.2.1	Ligas Fe ₂ P.....	33
2.2.2	Ligas à base de La-Fe-Si.....	35
2.2.3	Manganitas LaCaSrMnO.....	37
2.2.4	Familia GdGeSi.....	38
2.3	Processamento de Ligas de GdGeSi.....	41
2.4	Refrigeração Magnética.....	47
2.4.1	Ciclo Brayton.....	47
2.4.2	Ciclo Ericsson.....	48
2.4.3	Ciclo de Regenerador Magnético Ativo.....	49
2.4.4	Ciclo de Regenerador Magnético Passivo.....	51
3	Metodologia.....	53
3.1	Preparação das amostras.....	53
3.1.1	Fundição.....	53
3.1.2	Obtenção do Pó.....	56

3.1.3 Adição de Estanho por via Úmida	56
3.1.4 Compactação das Pastilhas	57
3.1.5 Tratamento Térmico	58
3.2 Caracterização do Material	59
3.2.1 Magnetometria	60
3.2.2 Medida Direta do EMC	61
3.2.3 Microdureza	66
3.2.4 Micrografia	66
4 Resultados e Discussão	68
4.1 Magnometria	68
4.1.1 Curvas MxH	68
4.1.2 Curvas MxT	70
4.1.3 Curvas de Variação de Entropia	76
4.2 Caracterização Mecânica	82
4.2.1 Ensaio de Dureza	82
4.2.2 Micrografia	84
4.3 Medidas Diretas	89
CONCLUSÃO	95
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	97
REFERÊNCIA	98

1 INTRODUÇÃO

O Efeito Magnetocalórico (EMC), descoberto por Warburg em 1881, é caracterizado por um material magnético que ao ser submetido à influência de um campo magnético, adiabaticamente, sofre variação de temperatura. Este fenômeno pode ser observado em materiais ferromagnéticos quando estão próximos de sua temperatura de Curie (T_c). Ao aplicar um campo, os spins dos elétrons que se encontravam desorientados, orientam-se na direção do campo magnético, causando a diminuição da entropia magnética e, por isso, gerando aumento da temperatura do material. Com a retirada do campo o efeito contrário é observado e o material resfria-se (PECHARSKY e GSCHNEIDNER, 1999).

O fato de ocorrer uma variação de temperatura no material abre possibilidades de sua aplicação em um campo amplo da engenharia que se serve de princípios de transferência de calor, dentre eles o desenvolvimento de equipamentos de refrigeração.

Na década de 1930, Debye (1926) e Giauque (1927) propuseram o uso de variação de temperatura reversível em sais paramagnéticos para obter baixas temperaturas por meio da desmagnetização e, posteriormente, os primeiros experimentos para concretizar esta idéia foram realizados em 1933 por Giauque e Macdougall (1933), Haas, Wiersma e Kramers (1933) e Kurti e Simon (1935).

Um grande empecilho para o desenvolvimento e viabilização da refrigeração magnética se deve ao fato de não se conhecer materiais com características magnetocalóricas próximas a temperatura ambiente e que não necessitam de campos magnéticos altos para que se tornem viáveis tecnológica e financeiramente.

Em 1953 e 1954, Collins e Zimmerman (1953) e Heer, Barnes e Daunt (1954) construíram e testaram um refrigerador que conseguia alcançar uma temperatura em torno de 1 K por meio da magnetização e desmagnetização de um composto de amônia, ferro e alumínio. Posteriormente, Brown (1976) reportou os primeiros refrigeradores magnéticos operando a temperaturas próximas à ambiente utilizando gadolínio e campo magnético variando de 0 a 70 kOe. A refrigeração magnética desenvolveu-se nos anos seguintes, chegando em 2001 com a construção de um protótipo de refrigerador magnético construído e projetado pela *Astronautics Corporation*, que trabalhava em torno da temperatura ambiente, utilizando ímãs permanentes com campo de 15 kOe como fonte magnética. Com isso, alcançou-se uma variação de temperatura de 25K e capacidade máxima de refrigeração de 50W a uma temperatura de 273K, utilizando-se esferas de gadolínio (ZIMM, 2003).

Em 1997, Pecharsky e Gschneidner (1997) revelaram a descoberta de materiais, mais especificamente as ligas da família $Gd_5(Ge_{4-x}Si_x)$, apresentando efeito magnetocalórico a uma ordem de grandeza superior a dos materiais até então utilizados (daí o termo Efeito Magnetocalórico Gigante), em temperaturas próximas a 273 K. Este fato agiu como um propulsor das pesquisas relacionadas a novas ligas que apresentassem efeito semelhante em temperaturas mais altas, sendo as principais as ligas LaFeSi (HU *et al.*, 2001), MnFePAs (TEGUS *et al.*, 2002) e a manganita LaCaSrMnO (DINESEN, LINDEROTH e MORUP, 2005).

Nos últimos anos, descobriu-se que compostos como o MnAs submetido a pressões relativamente baixas – de 200 a 300 MPa – apresentam o Efeito Magnetocalórico Colossal (EMCC), com picos de variação de entropia de até 267 J/kg.K para uma pressão de 223 MPa e $\Delta H = 50$ kOe a uma temperatura de 281K. Até então, para o MnAs e as ligas $MnAs_{1-x}Sb_x$, esses valores eram de $\Delta S \sim 30$ a 40 J/kg.K, para $\Delta H = 50$ kOe, em torno da temperatura ambiente (GAMA, *et al.*, 2004).

Um dos principais fatores que impulsiona o desenvolvimento da refrigeração magnética é o fato que essa utiliza um refrigerante sólido e um fluido para trocar calor que não agride o ambiente. Os equipamentos de refrigeração convencionais, baseados na compressão e expansão de um gás, utilizam um fluido refrigerante, como os CFCs e HCFCs que atacam a camada de ozônio e geralmente apresentam alto consumo de energia no ciclo de compressão (TSENG, 2009). Ao mesmo tempo, é recorrente que para o desenvolvimento efetivo da refrigeração magnética existe a necessidade de se dominar o processamento das ligas magnetocalóricas, pois muitas vezes a forma em que são usualmente obtidas em laboratório não são viáveis para sua produção em escala industrial, ou até mesmo para a fabricação de regeneradores eficientes.

O presente trabalho está estruturado em um capítulo de Fundamentação teórica, que apresenta os conceitos necessários para o desenvolvimento do trabalho; um capítulo de Metodologia, em que são descritos os procedimentos utilizados para fabricação das amostras produzidas e analisadas neste trabalho; um capítulo de Resultados e Discussão; um capítulo intitulado Conclusões, em que é realizada uma síntese das argumentações apresentadas e das idéias que as sustentam a luz dos resultados obtidos; e, por último, sugestões para trabalhos futuros.

1.1 OBJETIVO

Realizar um estudo do processamento da liga $Gd_{5,09}(Ge_{2,03}Si_{1,88})$ aglomerada com estanho, para determinar um ponto de equilíbrio entre suas propriedades mecânicas e magnetocalóricas.

1.1.1 Objetivos Específicos

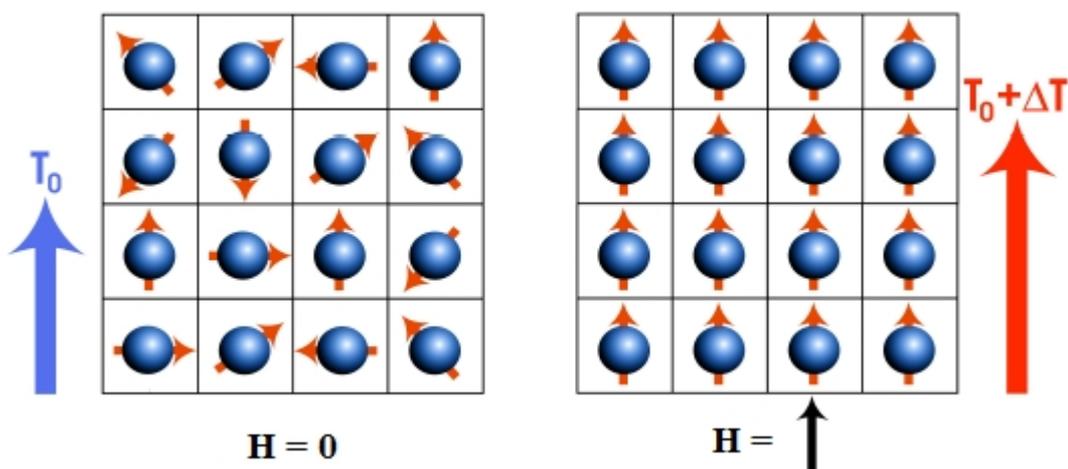
- Adicionar Sn sobre a superfície das partículas de $Gd_{5,09}(Ge_{2,03}Si_{1,88})$ utilizando impregnação com um sal de estanho;
- Avaliar a influência do Sn impregnado sobre as propriedades magnéticas e mecânicas da liga;
- Realizar tratamento térmico para verificar o impacto nas propriedades magnéticas e mecânicas das pastilhas produzidas a partir do pó impregnado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 EFEITO MAGNETOCALÓRICO

O Efeito Magnetocalórico (EMC) consiste em uma resposta térmica de um material magnético sujeito a uma variação de um campo magnético num processo adiabático. É resultado do alinhamento dos spins magnéticos com o campo aplicado, causando a variação da entropia magnética. Na Figura 1, está representada a ocorrência do alinhamento dos spins com o campo aplicado (TEIXEIRA, 2012).

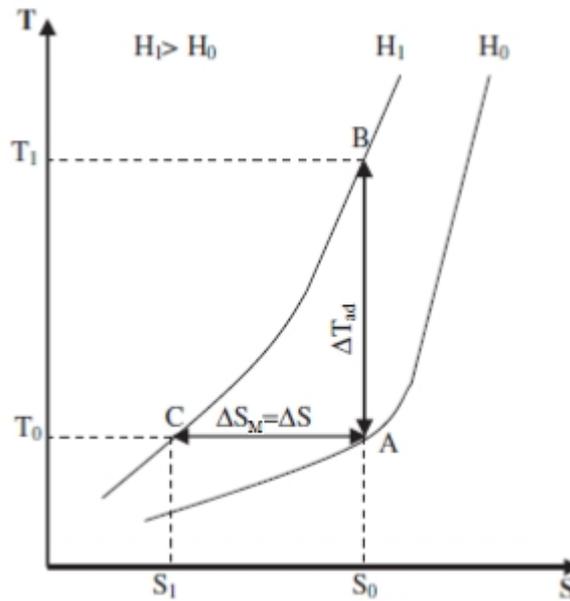
Figura 1 – Alinhamento dos spins com o campo magnético aplicado e aumento da temperatura.



Fonte: Teixeira (2012), adaptado pelo autor.

O EMC pode ser quantificado como uma variação reversível de temperatura (ΔT_{ad}) ao submeter o material a uma variação do campo magnético em um processo adiabático, ou por uma variação reversível da entropia magnética (ΔS_m) em um processo isotérmico. Na Figura 2, estão ilustradas em um diagrama esquemático tanto a variação adiabática da temperatura como a variação isotérmica da entropia (GOMEZ, *et al.*, 2013).

Figura 2 – Diagrama T-S

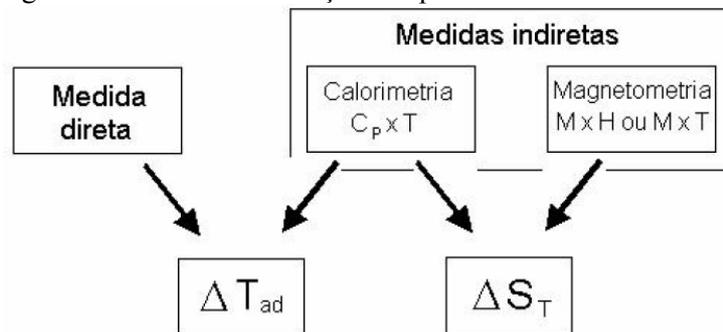


Fonte: Gomez, *et al.* (2013).

Pela Figura 2, evidencia-se que o processo adiabático ocorre no processo AB, e a condição isotérmico no processo AC. Quanto maior a variação do campo magnético, maior será a intensidade do EMC, até a ocorrência da saturação.

Para determinação dos parâmetros do efeito, a variação da entropia magnética só é possível através de medidas indiretas, nos quais pode-se utilizar medidas de magnetometria ou calorimetria. Já para a determinação da variação de temperatura adiabática é possível realizar medidas diretamente da amostra, utilizando a calorimetria. No desenho esquemático apresentado na Figura 3, são mostradas as formas tradicionais de medida e os parâmetros que delas são extraídos para determinar o EMC (CARVALHO, 2006).

Figura 3 – Formas de obtenção dos parâmetros de EMC.



Fonte: Carvalho (2006).

2.1.1 Variação de Entropia Isotérmica

Para descrever o efeito termodinamicamente, segundo Tishin e Spichkin (2003) pode-se utilizar as funções de energia interna (U), da energia livre de Helmholtz (F) e da energia livre de Gibbs (G). A energia interna pode ser escrita em função da entropia, volume e campo magnético. A entropia pode ser encontrada utilizando-se F em casos de volume constante e G para casos de pressões constantes.

A energia total interna pode ser escrita na forma diferencial conforme a equação (1).

$$dU = TdS - pdV - MdH \quad (1)$$

em que S é a entropia, T a temperatura absoluta, p a pressão do sistema, V o volume, M a magnetização e H o campo magnético aplicado.

Considerando-se que serão realizadas apenas medições de magnometria a pressão constante, tem-se a energia livre de Gibbs dada pela equação (2).

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

A energia de Gibbs na forma diferencial está apresentada na equação (3) para pressão constante.

$$dG = -SdT - MdH \quad (3)$$

As equações de estado podem ser encontradas derivando G em relação as duas variáveis, T e H, sendo encontradas as equações (4) e (5).

$$S(T, H, p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H, p} \quad (4)$$

$$M(T, H, p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T, p} \quad (5)$$

Pode-se utilizar das equações (4) e (5) para chegar na relação de Maxwell, apresentada aqui na forma da equação (6), para um processo isobárico e isotérmico.

$$\left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H \quad (6)$$

sendo que o índice M na equação (6) refere-se a entropia magnética.

Aplicando a integração na equação (6), obtém-se a equação (7).

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (7)$$

em que os índices i e f referem-se aos estados inicial e final, ΔS_M é a variação da entropia magnética.

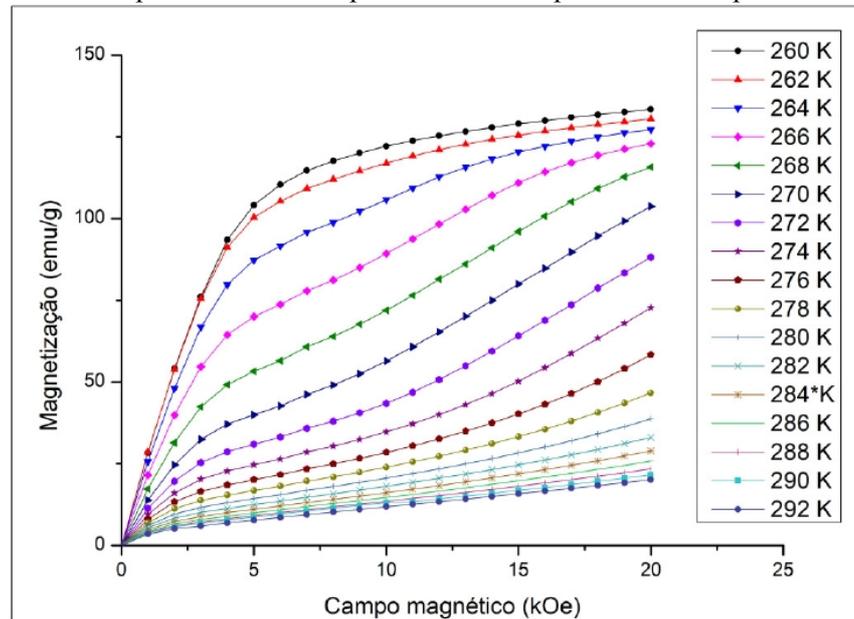
Utilizando da integração numérica na equação (7), de acordo com Pecharsky e Gschneidner (1999), obtém-se a equação (8).

$$\Delta S_M (T_{med})_{\Delta H} = \frac{1}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right) \quad (8)$$

Na equação (8), δT é o intervalo de temperatura entre isotermas, δM é a diferença de magnetização entre duas isotermas para o mesmo campo magnético aplicado, e δH é o intervalo de campo magnético entre dois pontos medidos.

Para a utilização da equação (8) é necessário realizar medidas da magnetização em uma mesma temperatura variando o campo aplicado, sendo realizado em várias temperaturas. Na Figura 4, é apresentado um exemplo desta medição.

Figura 4 – Exemplo de medidas experimental MxH para várias temperaturas .



Fonte: Autoria própria.

2.1.2 Variação de Temperatura Adiabática (ΔT_{ad})

A variação da temperatura (ΔT_{ad}) da amostra quando submetida a uma variação do campo magnético em condições adiabáticas pode ser medida diretamente utilizando-se meios adequados, ou pode ser obtido de forma indireta utilizando-se medidas de calorimetria.

Partindo da termodinâmica clássica, a diferencial da entropia é dada pela equação(9).

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (9)$$

Para um processo adiabático, $dS=0$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH \quad (10)$$

Introduzindo a definição do calor específico a pressão e campo magnético constante (equação (11)).

$$C_{p,H} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \quad (11)$$

Substituindo a equação (11) em (10):

$$\frac{C_{p,H}}{T} dT = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH \quad (12)$$

Utilizando a relação de Maxwell (equação (6)) e da equação (12), chega-se a equação (13).

$$dT = -\frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (13)$$

Integrando a equação (13), pode-se calcular a ΔT_{ad} pela equação (14).

$$\Delta T_{ad} = -\int_{H_i}^{H_f} \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (14)$$

2.1.3 Quantificação do EMC

Afim de quantificar o EMC de diferentes materiais convencionais, Gschneidner Jr e Pecharsky (2000) sugeriram uma metodologia que relaciona o pico da variação de entropia (ou variação da temperatura adiabática) com a largura da curva, sendo chamada de poder de refrigeração relativo (do inglês, *relative cooling power*, *RCP*). O RCP pode ser calculado utilizando-se as equações (15) e (16).

$$RCP(S) = -\Delta S_M(\max) \cdot \delta T_{mh} \quad (15)$$

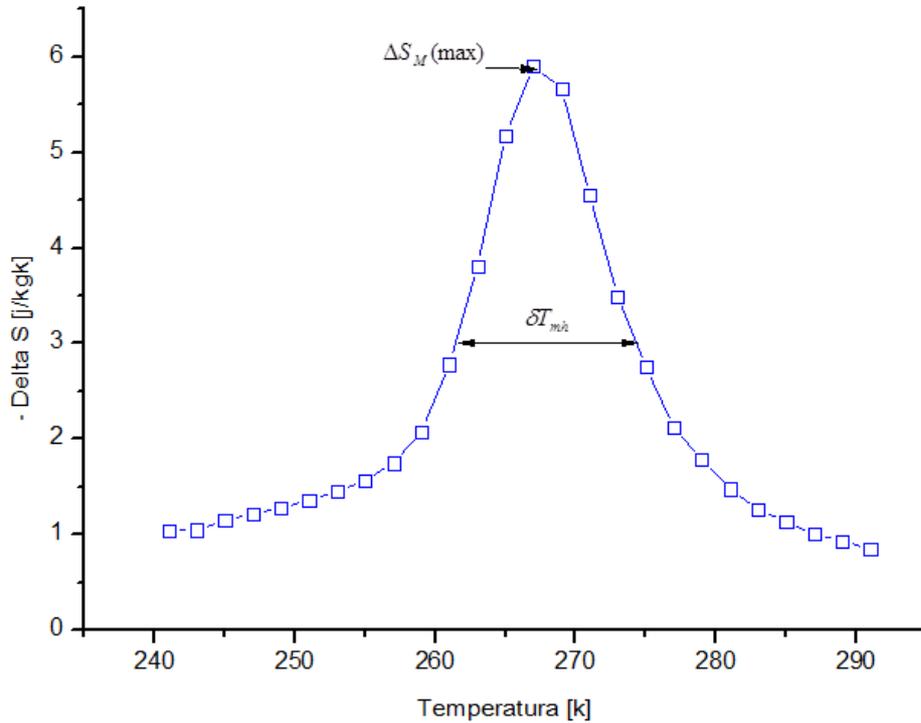
$$RCP(T) = \Delta T_{ad}(\max) \cdot \delta T_{mh} \quad (16)$$

em que δT_{mh} é a diferença de temperatura à meia altura do pico.

Quando é utilizado para o cálculo da variação de temperatura adiabática, a unidade resultante é K^2 , que fisicamente não tem consistência, mas se torna útil quando realiza-se a análise numérica de diferentes materiais, principalmente quando não se têm disponíveis os valores da variação de entropia.

Para materiais que tenham um grande EMC os valores do RCP serão maiores devido à presença do pico em maior intensidade, ou maiores larguras da curva. Assim, aqueles que apresentam maiores RCP são também os de maior desempenho. Na Figura 5, está apresentado um exemplo de como identificar este parâmetro.

Figura 5 – Exemplo de identificação para o cálculo do RCP.



Fonte: Autoria própria

2.1.4 Transição de Fases

A transição ou mudança de fase é a transformação de um sistema em uma fase para outra. A principal característica é uma mudança abrupta em uma ou mais propriedades físicas.

No que se refere à transição de fase em sistemas magnéticos, dois modos de transição são dados: de primeira ordem, em que ocorre transições de fase magneto-estruturais, e as de segunda ordem ou transição contínua.

Nas transições de primeira ordem, existem duas fases em equilíbrio, de modo que a transformação não é instantânea e que estão ligados à presença de calor latente. Eles mostram uma descontinuidade na derivada de primeira ordem, podendo ser a do volume, ou da magnetização e da entropia, de modo que dM/dT e dS/dT são infinito na temperatura de transição (GOMEZ, *et al.*, 2013).

A transição de segunda ordem foi assumida a fim de estudar a EMC e as mudanças de entropia causada por um campo magnético. É uma transição contínua de uma fase para outra,

sem a co-existência de duas em equilíbrio. As transformações são verificados sem descontinuidade nos valores específicos de volume, magnetização e entropia. Transição magnética é a mudança de um arranjo ordenado de momentos magnéticos para um arranjo desordenado. Em materiais com esta magnetização espontânea, a temperatura de transição é o chamado Curie (GOMEZ, *et al.*, 2013).

2.1.5 Fator de Desmagnetização

Quando uma amostra é magnetizada, desenvolve-se dentro dela um campo com sentido contrário, chamado de campo de desmagnetização. Sua ocorrência diminui o campo interno efetivo do material. O campo desmagnetizante criado (H_d) é diretamente proporcional à magnetização (M), sendo dado pela equação (17).

$$\vec{H}_d = -\overline{N}_d \vec{M} \quad (17)$$

em que N_d é o tensor de desmagnetização, que depende principalmente da geometria do material, mas também da permeabilidade do meio.

O fator de desmagnetização pode ser calculado para diferentes geometrias (cilindros, esferas e placas). Tem-se que para geometrias alongadas N_d é menor ao longo do eixo maior e maior ao longo do eixo mais curto. A anisotropia se torna mais forte quando a relação de aspecto aumenta, ou seja, $N_d \rightarrow 0$ quando a distância entre os "pólos" $\rightarrow \infty$.

Além disso, o campo efetivo agindo no interior do material, H_{ef} , é menor do que o campo aplicado, H_{ap} , de um montante igual ao campo de desmagnetização, conforme apresentado na equação (18) (SPALDIN, 2010; FURLANI, 2001).

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}_{ap} - \overline{N}_d \vec{M} \quad (18)$$

Para um elipsóide, se os eixos de coordenadas são escolhidos para coincidir com os eixos principais, o tensor de desmagnetização torna-se diagonal. Assim, o campo de desmagnetização é determinado por três quantidades N_{xx} , N_{yy} , e N_{zz} , cuja soma é a unidade.

Quando o campo aplicado e M são ao longo de um eixo principal, a equação (18) torna-se um equação escalar, conforme a equação (19).

$$H_{ef} = H_{ap} - N_d M \quad (19)$$

em que N_d é o fator de desmagnetização.

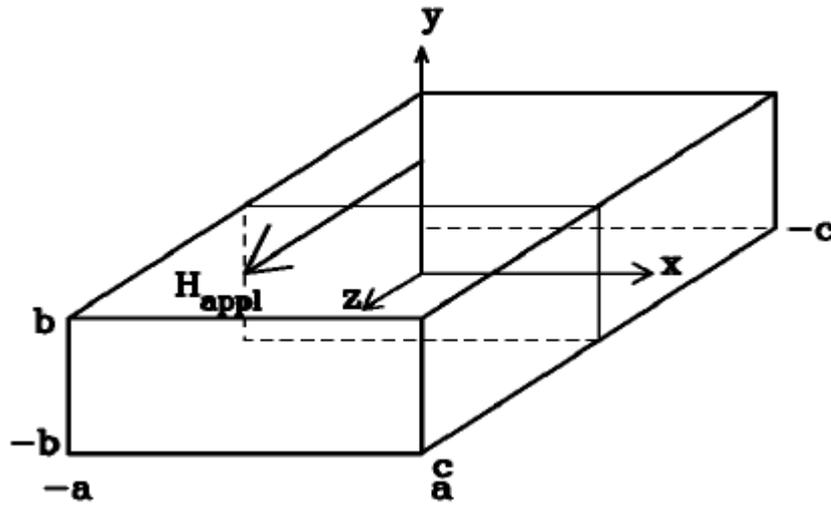
A equação (19) também pode ser aplicada em outras geometrias. Em tais casos, N_d deve ser interpretado como um fator médio de desmagnetização (SMITH, *et al.*, 2010).

Quando a temperatura da amostra mantém-se constante, a magnetização é homogênea sobre toda a amostra e, portanto, o campo desmagnetizante é uniforme.

Este é um modelo simplificado e, por meio de uma expressão algébrica, calculam-se os valores médios da diagonal principal do tensor fator de desmagnetização (N_{xx} , N_{yy} e N_{zz}).

Para o prisma generalizado, Aharoni (1998) propôs um modelo para calcular o fator médio de desmagnetização para qualquer a , b e c , conforme mostrado na Figura 6, quando o campo é aplicado paralelamente a z . Para calcular N_{xx} e N_{yy} , utiliza-se a mesma equação (20), trocando os índices adequadamente.

Figura 6 – Prisma de referência do modelo.



Fonte: Aharoni (1998).

$$\begin{aligned}
 \pi D_z = & \frac{b^2 - c^2}{2bc} \ln \left(\frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} - a}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + a} \right) + \frac{a^2 - c^2}{2ac} \ln \left(\frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} - b}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + b} \right) + \\
 & + \frac{b}{2c} \ln \left(\frac{\sqrt{a^2 + b^2} + a}{\sqrt{a^2 + b^2} - a} \right) + \frac{a}{2c} \ln \left(\frac{\sqrt{a^2 + b^2} + b}{\sqrt{a^2 + b^2} - b} \right) + \frac{c}{2a} \ln \left(\frac{\sqrt{b^2 + c^2} - b}{\sqrt{b^2 + c^2} + b} \right) + \\
 & + \frac{c}{2b} \ln \left(\frac{\sqrt{a^2 + c^2} - a}{\sqrt{a^2 + c^2} + a} \right) + 2 \arctan \left(\frac{ab}{c \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \right) + \frac{a^3 + b^3 - 2c^3}{3abc} + \\
 & \frac{a^2 + b^2 - 2c^2}{3abc} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + \frac{c}{ab} \left(\sqrt{a^2 + c^2} + \sqrt{b^2 + c^2} \right) + \\
 & - \frac{(a^2 + b^2)^{3/2} + (b^2 + c^2)^{3/2} + (c^2 + a^2)^{3/2}}{3abc}
 \end{aligned} \tag{20}$$

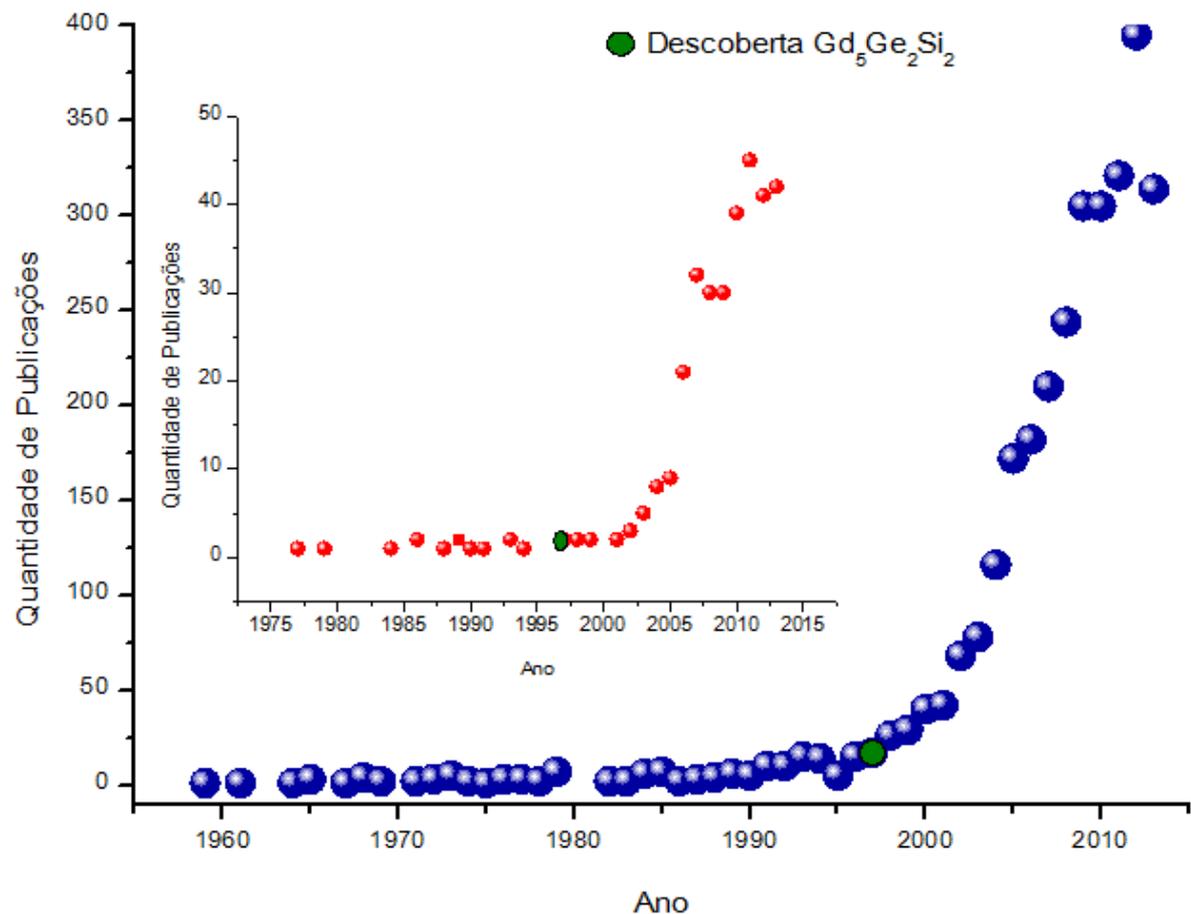
No modelo com perfil de temperatura ao longo do material, o campo desmagnetizante não ocorre de forma uniforme, uma vez que a magnetização do material em um dado ponto da geometria depende do campo efetivo local, indicando que a equação (20) não seria aplicável. No entanto, Trevizoli, *et al.* (2012) demonstram que mesmo para casos com perfil de temperatura, a utilização da equação (20) não leva a erros significativos, sendo que os maiores erros ocorrem nas extremidades da placa.

2.2 MATERIAIS MAGNETOCALÓRICOS

Desde o início da refrigeração magnética (RM), na década de 1930, o maior desafio era o desenvolvimento de materiais com propriedades magnetocalóricas que possibilitassem a sua utilização. Os materiais empregados na RM são os ditos Magnetocalóricos, pois estes apresentam o EMC, já discutido no item 2.1. O principal problema com estes materiais estava no fato de manifestarem o efeito magnetocalórico em temperaturas extremamente baixas, próximas ao zero absoluto.

O campo de pesquisa destes materiais sofreu um intenso desenvolvimento a partir de 1997 Pecharsky e Gschneidner (1997) com a descoberta do efeito magnetocalórico gigante na liga GdGeSi a uma temperatura em torno de 273 K. Na Figura 7, está apresentado um levantamento realizado na base *Web of Science* que trás o número de publicações no tópico materiais magnetocalóricos (em azul) e o número de publicações contendo no título o termo magnetocalórico (em vermelho) nos últimos 68 anos.

Figura 7 – Número de publicações anuais sobre materiais magnetocalórico. Em azul o número de publicações tendo como tópico materiais magnetocalóricos e em vermelho que contenham no título o termo magnetocalórico.



Fonte: Autoria própria.

Para que o material seja viável no emprego em RM (Refrigeração Magnética), além do EMC intenso, o material magnético deve possuir uma série de propriedades e características, a fim de ser utilizado como material de refrigeração, conforme os itens a seguir reportado por Gomez, *et al.*(2013):

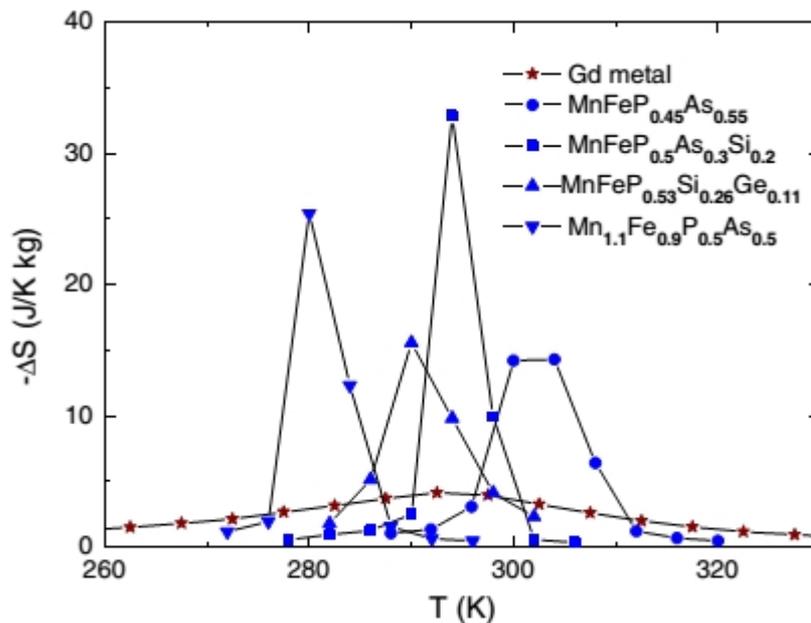
- Baixos valores da temperatura de Debye;
- temperatura de Curie perto da temperatura de trabalho;
- grande diferença de temperatura (ΔT_{ad}) na vizinhança da transição de fase;
- baixo calor específico e condutividade térmica elevada, permitindo assim grandes variações de temperatura, além de facilitar os processos de transferência de calor e aumentar a eficiência;
- alta resistência elétrica, a fim de evitar as correntes de Foucault nos processos de mudança rápida no campo magnético;

Esta transição de fase é extremamente sensível a alterações na pressão ou de campo magnético. A aplicação de pressão primeiro reduz a temperatura de Curie, e sob pressões superiores a 500 MPa é observada a transição para o estado antiferromagnético e, posteriormente, para o estado ferromagnético (BRUCK, 2005).

A estrutura Fe_2P está presente na liga $MnFe(As,P)$, o que resulta no efeito magnetocalórico gigante a temperaturas próximas ao ambiente, sendo reportado primeiramente por Tegus, *et al.* (2002) na estequiometria $MnFeP_{0,45}As_{0,55}$.

Os compostos $MnFeP_{1-x}As_x$ cristalizam-se na estrutura Fe_2P para $0,15 < x < 0,66$, em que a variação na proporção relativa entre fósforo (P) e arsênio (As) pode resultar em aumento na temperatura de Curie dentro da faixa de 200 K a 350 K (TEGUS, *et al.*, 2002). Na Figura 9, estão apresentados alguns resultados da variação de entropia para este composto.

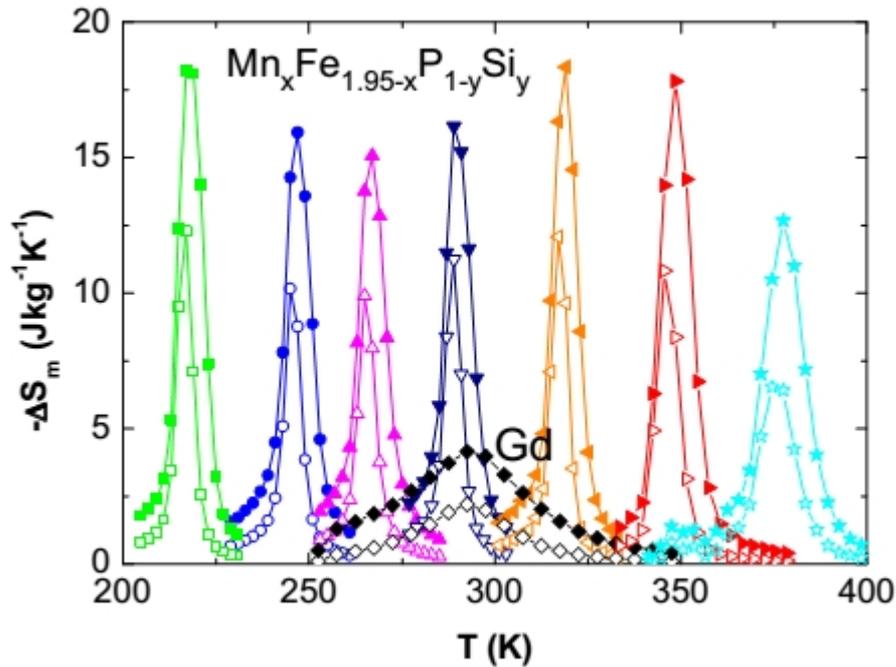
Figura 9 – Variação da entropia magnética para composto a base de Fe_2P com variação do campo magnético de 20 kOe.



Fonte: Bruck (2005).

Por outro lado, este composto apresenta o problema de conter elementos tóxicos em sua composição (P e As), tornando-se um empecilho para a sua aplicação em refrigeradores domésticos. Para resolver este problema, grandes esforços são realizados para a substituição destes elementos por outros menos nocivos (DUNG, *et al.*, 2011). Na Figura 10, estão apresentados alguns resultados obtidos com a substituição do As por Si.

Figura 10 - Variação da entropia magnética para composto à base de Fe_2P com substituição de As por Si. Campo magnético aplicado de 10 kOe (símbolos abertos) e 20 kOe (símbolos preenchidos); suas composições da esquerda para direita são $x = 1,34, 1,32, 1,30, 1,28, 1,24, 0,66, 0,66$ e $y = 0,46, 0,48, 0,50, 0,52, 0,54, 0,34, 0,37$.



Fonte: Dung, *et al.* (2011).

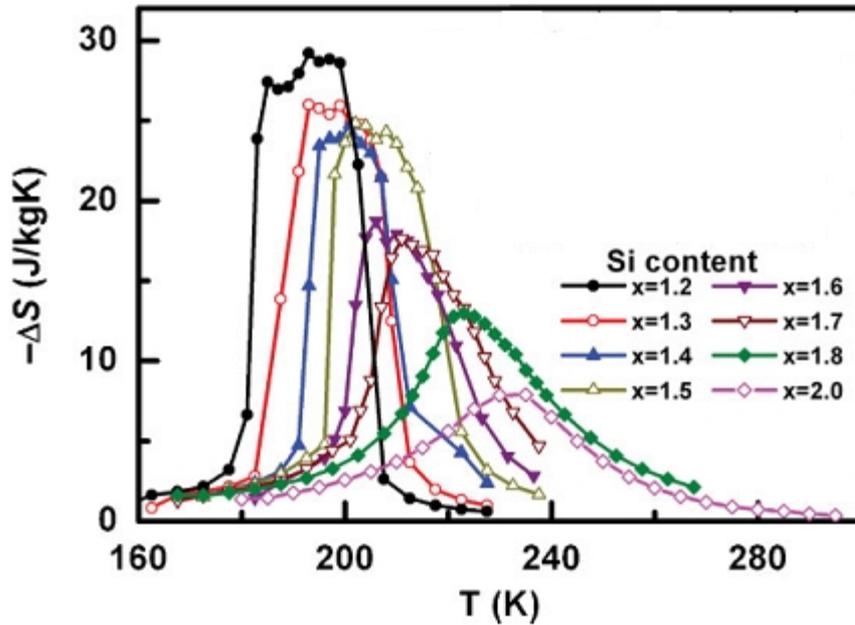
2.2.2 Ligas à base de La-Fe-Si

A liga $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ apresenta um estado paramagnético por volta da temperatura ambiente. Quando resfriada, passa para o estado ferromagnético a uma temperatura que varia entre 200 e 250 K, dependendo da concentração de silício na composição. A temperatura de Curie aumenta linearmente de 175 K com $x=1,17$ para 254 K com $x=2,5$ (SHEN, *et al.*, 2009).

Nesta liga ocorre uma transição magnética itinerante de primeira-ordem ao redor de 195 K, acarretando que na região da T_c essa transição pode ser induzida pela aplicação de campos magnéticos externos de baixa intensidade (FUJITA, AKAMATSU e FUKAMICHI, 1999).

O efeito magnetocalórico pode ser visto na Figura 11 para diferentes valores de x , no qual desloca a T_c para valores maiores com o aumento de x , além de ocasionar uma mudança na natureza da transição de fase magnética de primeira para segunda ordem reduzindo o EMC (SHEN, *et al.*, 2009).

Figura 11 –Variação da entropia em função da quantidade de Si a um campo de 0 – 50 kOe.

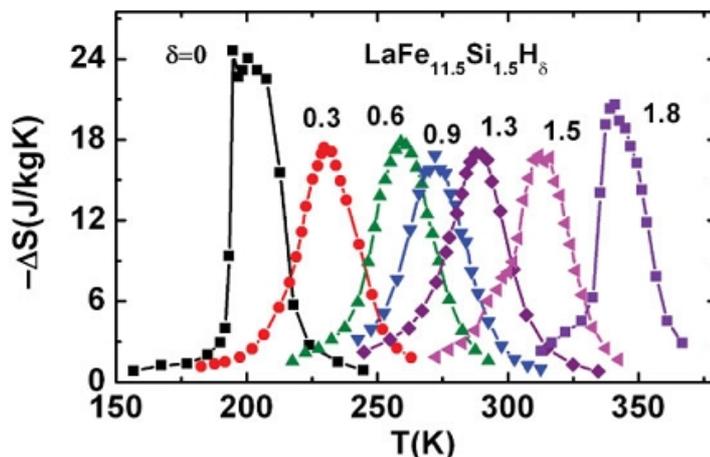


Fonte: Shen, *et al.* (2009).

Quando o hidrogênio é aprisionado de forma intersticial nesta liga, ocorre um fato interessante: observa-se uma relação linear do aumento da concentração de hidrogênio com o aumento da T_c do material, mantendo-se a transição de primeira ordem, o que propicia grandes valores da variação de entropia a temperaturas altas.

Desta forma, o EMC gigante que normalmente aparece a baixas temperaturas pode ser deslocado para temperaturas mais elevadas, conforme apresentado na Figura 12 (SHEN, *et al.*, 2009).

Figura 12 – Variação da entropia magnética com o aumento da concentração de H a um campo de 0 – 50 kOe.



Fonte: Shen,*et al.*, (2009).

2.2.3 Manganitas LaCaSrMnO

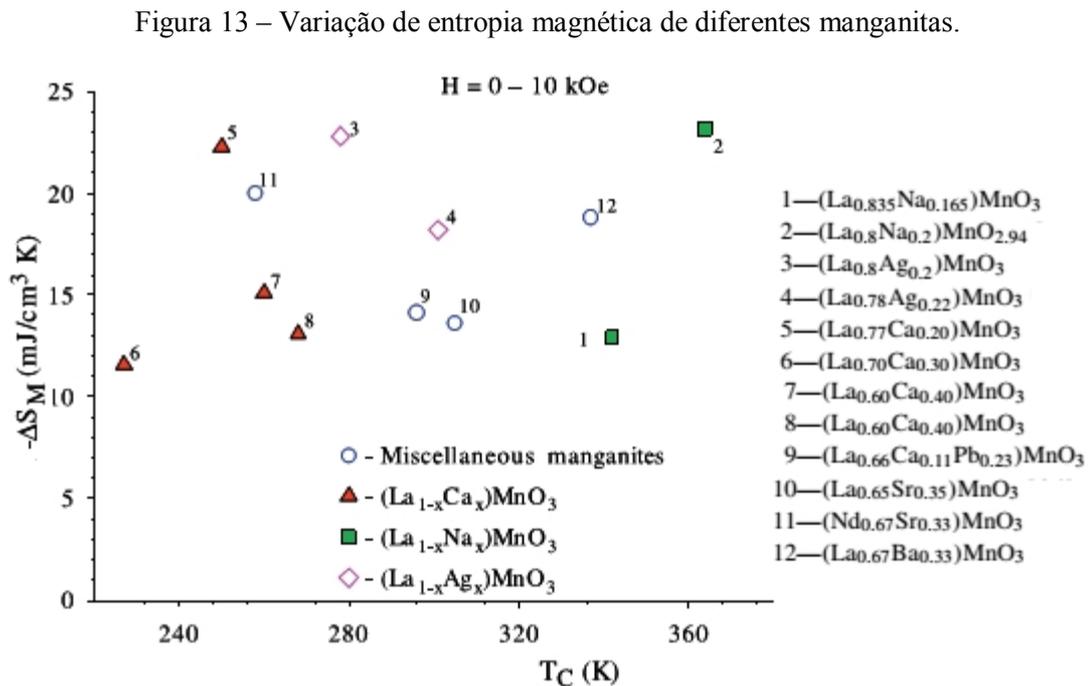
As manganitas são conhecidas desde os anos 50, mas só se tornaram interessantes em relação ao EMC a partir de 1996 com o trabalho de Morelli, *et al.* (1996). Desde então, elas são extremamente estudadas, mas os seus valores de EMC são relativamente baixos, sendo que algumas apresentam valores similares ao Gd.

Outro grande problema é que os valores do EMC relatados por diferentes grupos, em geral, variam bastante. Parte dessa dificuldade é devida ao fato que os diagramas de fase são muito complexos, e pequenas mudanças nas composições químicas, incluindo deficiências de oxigênio, poderiam facilmente explicar as diferenças no comportamento e nos valores apresentados (GSCHEIDNER, PECHARSKY e TSOKOL, 2005).

Também a taxa de aquecimento e as variáveis de processamento podem contribuir para esse problema. A preparação das manganitas geralmente envolve a mistura dos componentes sólidos, um processo sol-gel ou um processo aquoso. Após a mistura inicial dos ingredientes, dando início a um dos três processos, a mistura é aquecida entre 1073 e 1473 K por 10-24 h, resfriada, moída, reaquecida, resfriada mais uma vez e, em seguida, sinterizadas. (GSCHEIDNER, PECHARSKY e TSOKOL, 2005).

Na

Figura 13 estão apresentados alguns resultados de EMC para diferentes manganitas.



Fonte: Gscheidner, Pecharsky e Tsokol (2005), adaptada pelo autor.

2.2.4 Família GdGeSi

Esta família de componentes intermetálicos foram descobertos a mais de 30 anos atrás, mas somente em 1997 com Pecharsky e Gschneidner (1997) foi reconhecido como precursor do efeito magnetocalórico gigante a temperaturas próximas a ambiente.

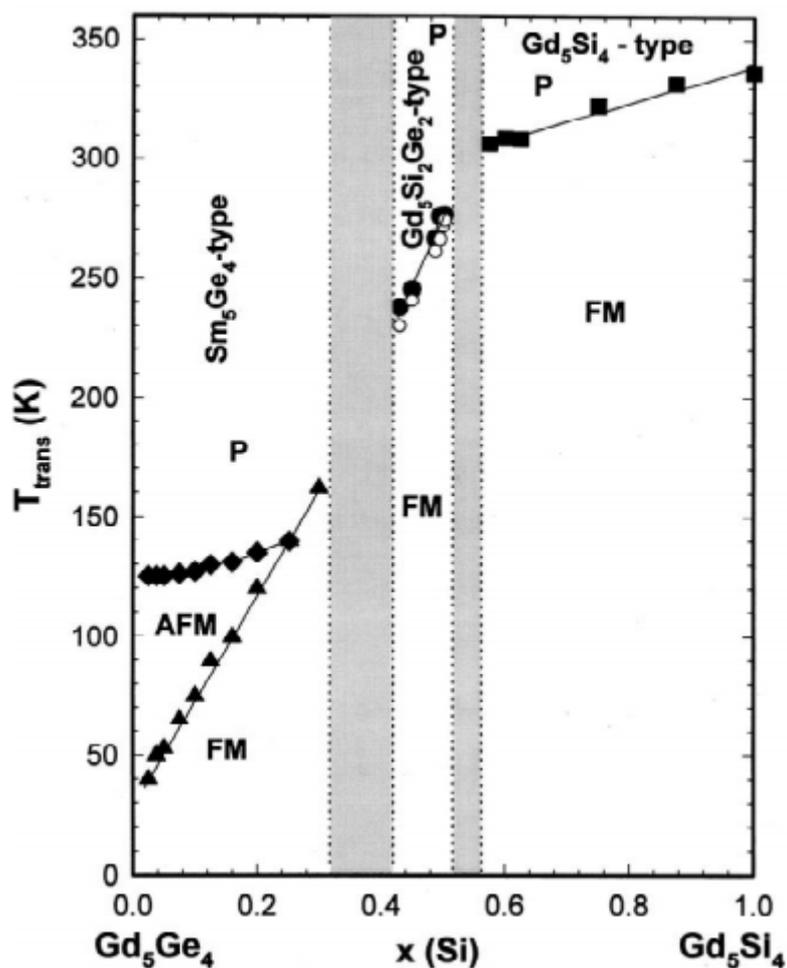
As estruturas cristalinas do $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ consistem de 36 átomos por célula unitária, distribuídos entre seis a nove sítios cristalográficas independentes. Esta família apresenta um número de diversas e únicas propriedades associadas com as camadas da estrutura cristalina, combinadas com as transformações magnética-cristalografica dirigidas pela quebra e retomada das ligações covalentes entre Si(Ge)-Si(Ge). As transições são acompanhadas por um efeito magnetocalórico gigante, uma magnetoestricção colossal e uma magnetorresistência gigante (PECHARSKY e GSCHNEIDER JR, 2001).

A profunda relação entre a estrutura, as características eletrônicas e a variação magnética observadas no composto $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ levam a mudanças extremas do comportamento do material, resultando em uma rica variedade de propriedades, tais como o efeito magnetocalórico gigante (ou seja, 25 a 200% maior do que a observada nos refrigerantes magnéticos convencionais), magnetoestricção colossal (ou seja, dez vezes maior do que em Terfenol-D¹) e magnetorresistência gigante (ou seja, a mesma encontrada em finas películas multi-camadas artificiais).

Na Figura 14 está apresentado um diagrama de fase pseudo-binário, para $Gd_5Si_4 - Gd_5Ge_4$.

¹ Terfenol-D é o material com magnetoestricção gigante comercialmente mais usado e o primeiro material magnetostrictivo utilizado como um transdutor. Ele tem uma elevada não-linearidade e consegue deformações da ordem de 1600×10^{-6} para campos magnéticos no valor de 160 kA/m.

Figura 14 – O diagrama de fase do sistema magnético pseudo-binária $Gd_5Si_4-Gd_5Ge_4$. As linhas sólidas finas indicam fronteiras de fase magnéticas e as linhas verticais pontilhadas restringem as regiões onde as ligas são materiais monofásicos (as composições dentro das áreas sombreadas são duas fases). Os círculos (abertos e sólidos) referem-se a temperaturas de transição magnética da fase monoclinica do $Gd_5Si_2Ge_2$, os quadrados a cheio indicam temperaturas de transição magnética da fase ortorrômbica Gd_5Si_4 , e os triângulos a cheio e diamantes referem-se às temperaturas de transição magnética da fase ortorrômbica Gd_5Ge_4 .



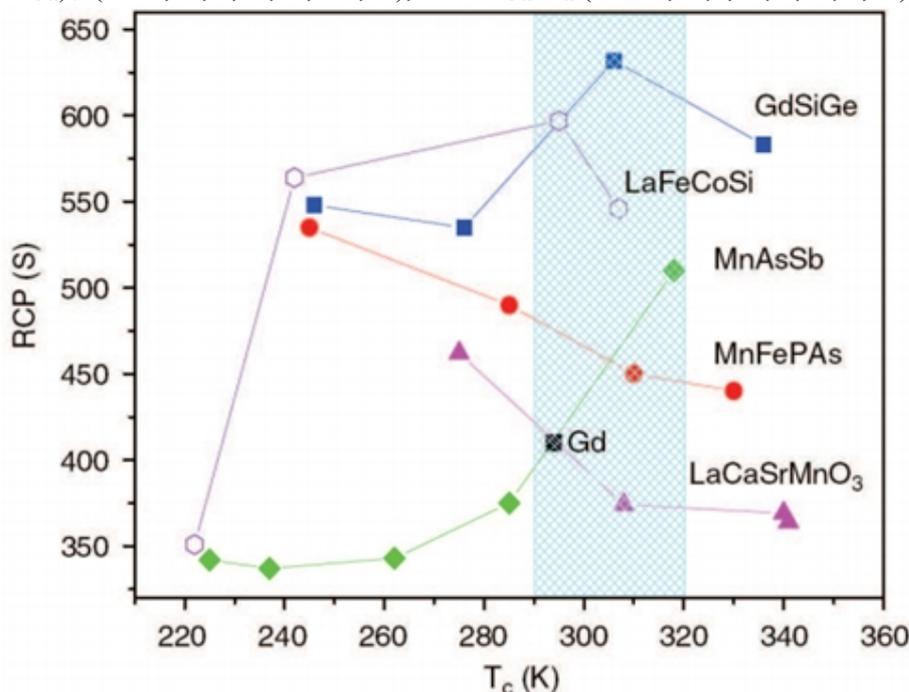
Fonte: Pecharsky, *et al.* (2002), adaptado pelo autor.

Na Figura 14, a região rica em Si, compreendida no intervalo $0,575 \leq x \leq 1$, o composto cristaliza na estrutura do tipo Gd_5Si_4 e passam por uma transformação de segunda ordem de ferromagnética para paramagnética durante o aquecimento, sem sofrer alterações estruturais apresentando um EMC moderado. A região no intervalo $0,4 < x \leq 0,503$ apresenta a solução sólida $Gd_5Si_2Ge_2$ na estrutura monoclinica, este composto sofre uma transformação de primeira ordem, no qual passa do estado ferromagnético para paramagnético e sua estrutura cristalina passa para ortorrômbica no aquecimento, apresentando o EMC. Na terceira região, $0 < x < 0,3$, é monofásica sendo a solução sólida do tipo Sm_5Ge_4 que apresenta duas transformação de fase: a baixa temperatura ocorre a transição de primeira ordem, sendo de

estrutura cristalográfica e magnética apresentando o EMCG; a temperatura elevada apresenta a transição de segunda ordem, passando de antiferromagnética para paramagnética no aquecimento (PECHARSKY, *et al.*, 2002).

Na Figura 15 é apresentado um comparativo entre diferentes ligas magnetocalóricas, dentre as quais se destaca a família GdGeSi.

Figura 15 – RCP (S) em função da T_c com campo magnético variando de 0 a 50 kOe, em materiais MC candidatos a refrigeração magnética no intervalo tanto abaixo quanto na própria temperatura ambiente. A composição dos materiais são $MnAs_{1-x}Sb_x$ ($x=0; 0,1; 0,15; 0,25; 0,3$); $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11,2}Si_{1,8}$ ($x=0; 0,02; 0,07; 0,08$); $La_{0,7}Ca_{0,3-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,25$); $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ ($x = 0,43; 0,50; 0,515; 1$); $MnFeP_{1-x}As_x$ ($x = 0,45; 0,50; 0,55; 0,65$).



Fonte: Phan e Yu (2007).

2.2.4.1 Liga $Gd_{5,09}(Ge_{2,03}Si_{1,88})$.

Em 2004, um estudo realizado por Gama, *et al.* (2004), utilizando análises por microsonda eletrônica no composto $Gd_5Ge_2Si_2$, revelaram que sua fase majoritária é realmente a fase 5:2:2. Porém, foi observado um desequilíbrio na estequiometria em relação aos Ge e Si, além de o número de átomos de gadolínio (Gd) por fórmula unitária não resultar exatamente 5.

Carvalho (2006) preparou o material $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$, sendo a estequiometria exata da fase majoritária da liga verificada por Gama, *et al.* (2004), que também foi analisada por microsonda eletrônica. As análises mostraram que esse novo composto, como fundido, apresentava somente duas fases em sua microestrutura. A matriz (fase majoritária)

apresentava os percentuais atômicos de aproximadamente 57,4; 22,0 e 20,6% para Gd, Ge e Si respectivamente, bem próximos aos percentuais reportados por Gama, *et al.* (2004). Apesar da semelhança de morfologia da segunda fase do composto $Gd_5Ge_2Si_2$ e da segunda fase desse novo composto, suas estequiometrias são diferentes. No composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$, a segunda fase é a $Gd_5(Ge,Si)_3$ (5:3:3) com os percentuais atômicos de 64,4; 18,8 e 16,6 % para Gd, Ge e Si, respectivamente, enquanto que no composto $Gd_5Ge_2Si_2$ a segunda fase é 2:1:1, com percentuais atômicos de 51,3; 22,8 e 25,9 % para Gd, Ge e Si .

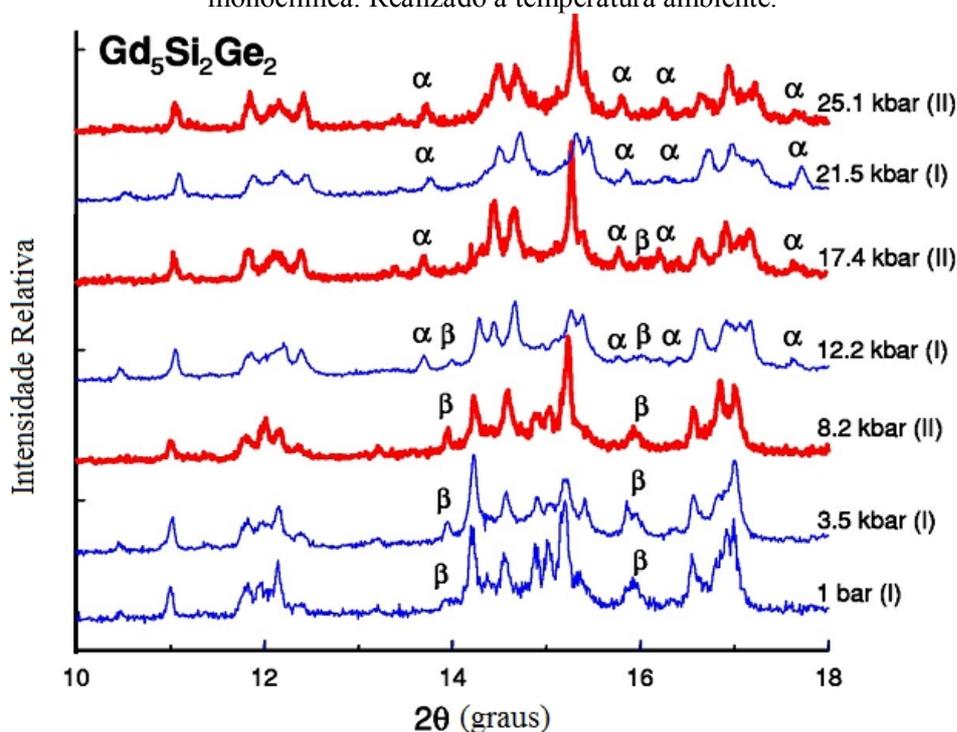
Carvalho (2006) preparou ainda um outro composto, ainda mais rico em Gd e mantendo a quantidade de Ge e Si, cuja estequiometria era $Gd_{5,2}Ge_{1,9}Si_{1,9}$. Análises de microsonda eletrônica para o composto mostraram que também havia somente duas fases presentes: a fase 5:2:2 e a fase 5:3:3, aproximadamente em quantidades iguais. Esse resultado mostra que o excesso de gadolínio (acima de 5 átomos por fórmula unitária) nos compostos estudados $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ e $Gd_{5,2}Ge_{1,9}Si_{1,9}$ favorece a formação da fase $Gd_5(Ge,Si)_3$ (5:3:3), o que não ocorre com o composto $Gd_5Ge_2Si_2$. Nas medidas de magnetização realizadas nestes materiais como fundidos, aparecem claramente a transição de primeira ordem em torno de 270 K, ao contrário que ocorre com as ligas de estequiometria $Gd_5Ge_2Si_2$, que exigiam um tratamento térmico posterior a fusão para apresentar esta transição.

2.3 PROCESSAMENTO DE LIGAS DE GdGeSi

Embora exista uma vasta literatura sobre as propriedades e comportamentos da família de materiais GdGeSi, em relação a parâmetros de processamento, são escassos os trabalhos publicados especificamente sobre esse material processado, ou sobre as rotas de fabricação que sejam viáveis para sua produção em escala industrial.

Mudryk, *et al.* (2005) relataram o comportamento destes compostos submetido a pressões que variaram de 0 a 2.510 MPa (25,1 kbar), sendo possível identificar as faixas de pressões nas quais ocorreu a transição da estrutura monoclinica e ortorrômbica para o composto $Gd_5Ge_2Si_2$. Na Figura 16 está apresentado um padrão de difração de raios X para este composto submetido a diferentes pressões.

Figura 16 – Difração de raios X a diferentes pressões. Sendo que α é a fase ortorrômbica e β a fase monoclínica. Realizado a temperatura ambiente.

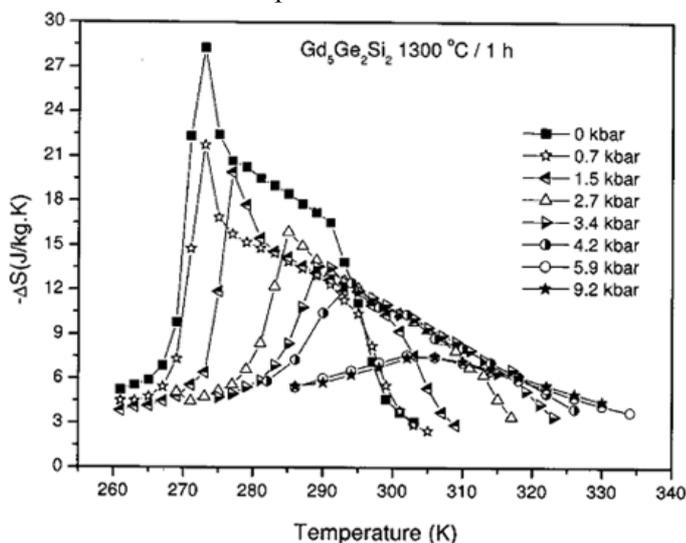


Fonte: Mudryk, *et al.* (2005), adaptado pelo autor.

Os autores concluíram que a partir de aproximadamente 1GPa (10 kbar) inicia-se a transformação da fase monoclínica em ortorrômbica, que se conclui em aproximadamente a 20 kbar (2GPa), permanecendo apenas a fase ortorrômbica.

No mesmo ano, Carvalho, *et al.* (2005) publicaram resultados de $Gd_5Ge_2Si_2$ submetidos a pressões hidrostáticas, conforme reproduzido na Figura 17.

Figura 17 – Variação de entropia para variação de um campo de 50 kOe de amostras submetidas a diferentes pressões hidrostáticas.

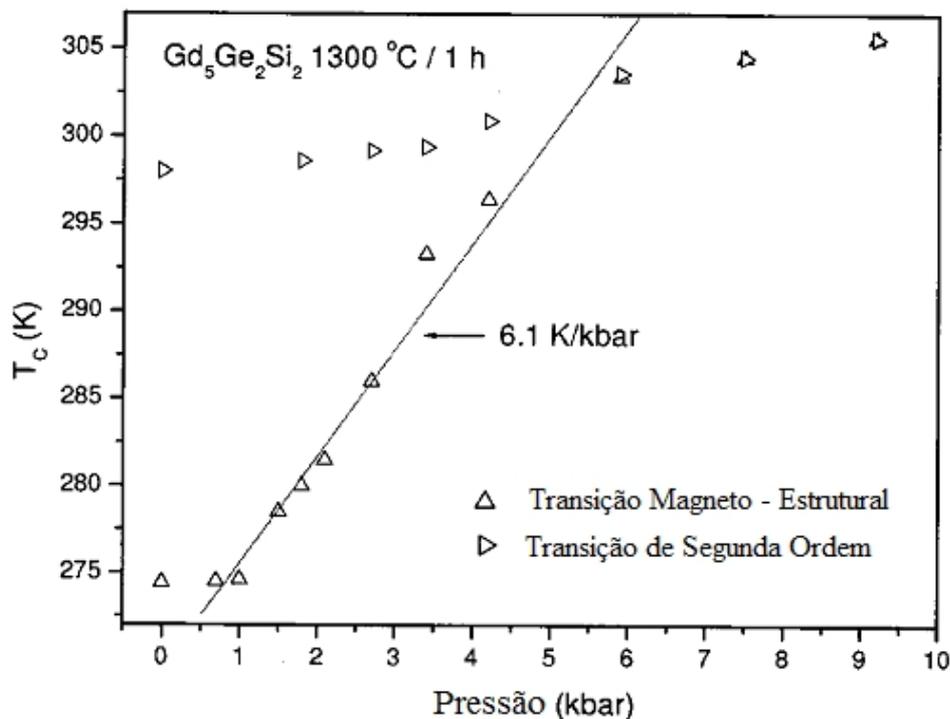


Fonte: Carvalho, *et al.* (2005).

Carvalho, *et al.* (2005) concluíram que a magnetização mantém-se constante em todo intervalo de pressões aplicado. O EMC diminuiu com o aumento da pressão, assim como o pico do EMC, até desaparecer em cerca de 6 kbar (600 MPa). Dessa pressão até 9,2 kbar (920 MPa) o efeito permanece essencialmente constante, mas com as características de um efeito associado a uma transição de segunda ordem, podendo ser observado na Figura 17.

A T_c da fase magnética monoclinica de $Gd_5Ge_2Si_2$ permanece quase constante até a pressão de 1,0 kbar (100MPa), mas desloca-se para a temperatura de 300 K quando a pressão aplicada é de 5 kbar (500 MPa), com uma taxa de variação da T_c de cerca de 6,1 K / kbar, como pode ser observado na Figura 18, enquanto que a temperatura de transição da fase ortorrômbica aumenta a uma taxa de cerca de 0,9 K / kbar. Por volta de 6 kbar (600 MPa), os picos das duas transições “fundem-se” em uma única, que passa a representar apenas a transição de segunda ordem.

Figura 18 – Relação entre as temperaturas de transição com a pressão de compactação.



Fonte: Carvalho, *et al.* (2005), adaptado pelo autor.

Em 2008, Trevizoli, *et al.* (2008) realizaram o estudo do processamento da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ por meio da metalurgia do pó, utilizando diferentes tamanho de partículas e posterior tratamento térmico das pastilhas fabricadas. Os autores reportaram que para as amostras preparadas a partir de pó com tamanho de partículas menores (entre 32 e 53 μm), a

transição de primeira ordem era eliminada durante o processo de sinterização a 1370 K, mas para tamanho de partícula maiores (entre 106 e 149 μm) era mantido o EMCG.

Os autores sugeriram que esta divergência acontecia porque quando o pó é moído adquire tensões residuais que são mais intensas para partículas menores, e essas tensões poderiam ou não ser aliviadas durante o processo de sinterização, dependendo do tamanho da partícula. Assim, a sinterização das pastilhas com partículas menores, utilizando-se a temperatura de 1370 K não era suficiente para restabelecer as condições iniciais do material e recuperar a fase monoclinica, como foi observado para amostras com partículas maiores.

Este fato foi evidenciado quando as pastilhas sinterizadas com tamanho de partícula entre 32 e 53 μm foram aquecidas a temperaturas maiores que 1370 K (1570 K), ocorrendo uma recuperação parcial da transição magneto estrutural de primeira ordem. Este fato sugere que o intervalo de temperatura de formação da fase monoclinica foi alterada, provavelmente devidos aos defeitos induzidos na microestrutura da liga pelo processo de compactação. Como resultado, a energia necessária para restabelecer a fase monoclinica seria maior para este tamanho de partícula, ou seja, exigia tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas.

Trevizoli, *et al.* (2008) observaram que para as pastilhas preparadas com tamanho de partícula maiores (entre 106 e 149 μm), foi observado um EMCG muito semelhante a do material fundido, indicando que é possível obter propriedades magnetocalóricas notáveis sem a necessidade de um tratamento térmico após a sinterização do material.

No mesmo ano, Mendes (2008) realizou o estudo das propriedades magnetocalóricas da liga $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ sinterizadas em fase líquida de Sn, por meio da metalurgia do pó. O estanho foi adicionado à liga $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ pulverizada, sendo utilizado três métodos distintos: mistura manual, deposição de Sn via reação de oxirredução e impregnação por via úmida de Sn na liga.

O autor verificou que a técnica de mistura manual de Sn metálico na liga em pó se mostrou inadequada, devido o fato de não obter uma mistura homogênea e conseqüentemente a distribuição do Sn sobre as partículas do material de forma adequada.

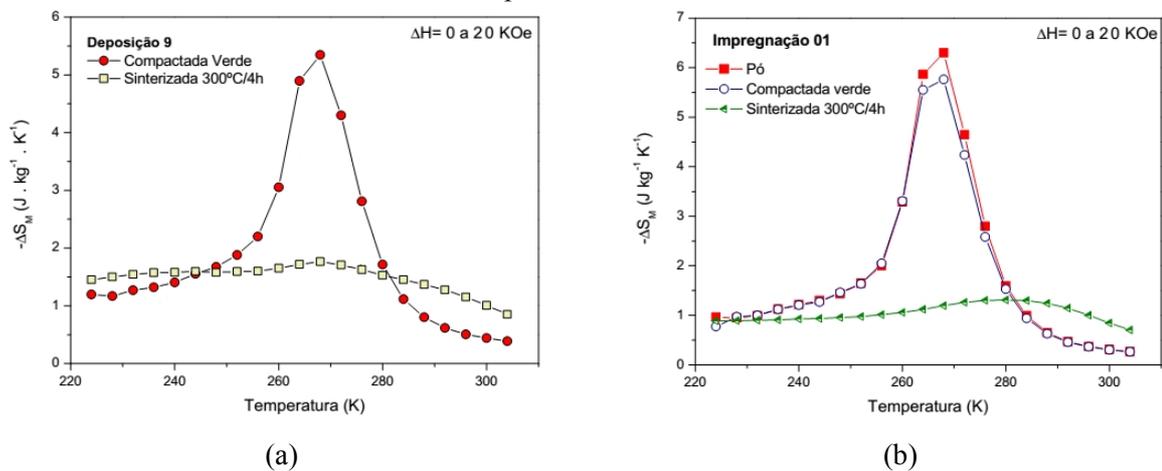
Para o método de deposição química, foi utilizado o reagente o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de estanho II) e o $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (alúmem de amônia). O maior problema encontrado foi a separação da liga com os depósitos da solução após o término da reação química. A decantação, método adotado para contornar esses obstáculos, resultaram em ΔS_M comparáveis a liga sem Sn, com uma menor transição de 2ª ordem, indicando a diminuição da fase

ortorrômbica, responsável pelo baixo EMC. A sinterização realizada a 573 K por 240 minutos, reduziu drasticamente o EMC, levando a valores desprezíveis.

A impregnação foi realizada utilizando o composto $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de estanho II). Segundo o autor, mostrou-se como o melhor método aplicado para a mistura dos materiais. As análises de magnetização mostraram que houve uma grande diminuição da fase ortorrômbica das amostras em pó e compactada, e, ao sinterizar, houve a completa destruição da transição de 1ª ordem, revelando que houve comprometimento da estrutura monoclinica e do EMC.

Na Figura 19 estão apresentados os resultados de variação de entropia para os métodos de deposição química e impregnação.

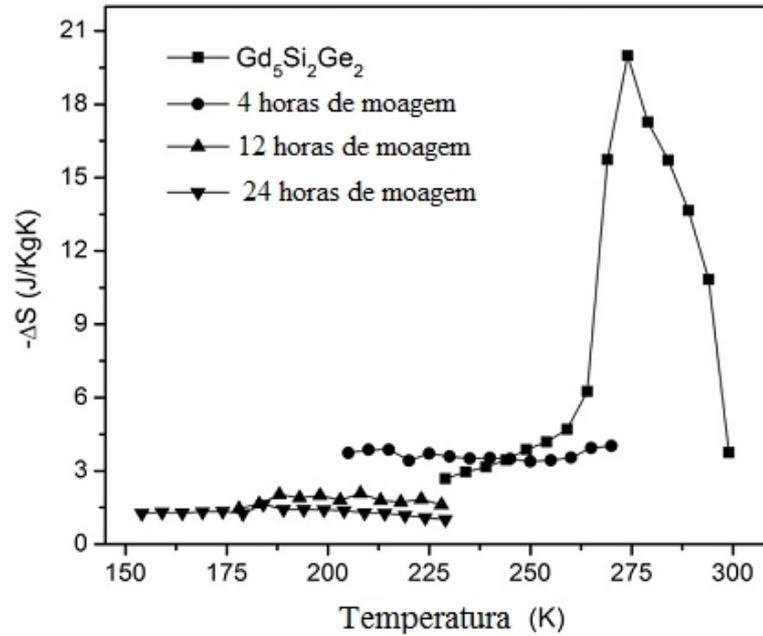
Figura 19 – Variação de entropia para a técnica de deposição química em (a) da amostra identificada como Deposição 9 com 4% de Sn em massa, compactada a 216 MPa; em (b) é a variação de entropia para o método de impregnação da amostra identificada Impregnação 01 com 5% de Sn em massa, compactada a 216 MPa.



Fonte: Mendes (2008), adaptada pelo autor.

Em 2011, Couto, *et al.* (2011) realizaram um estudo do comportamento da liga $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ após a moagem de alta energia, chegando a conclusão que mesmo em um tempo relativamente curto de moagem, 4 horas, e com tamanho médio de partícula de $0,5\mu\text{m}$, o efeito magnetocalórico sofria uma drástica redução, como apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Variação de entropia isotérmica para amostras com diferentes tempos de moagem.

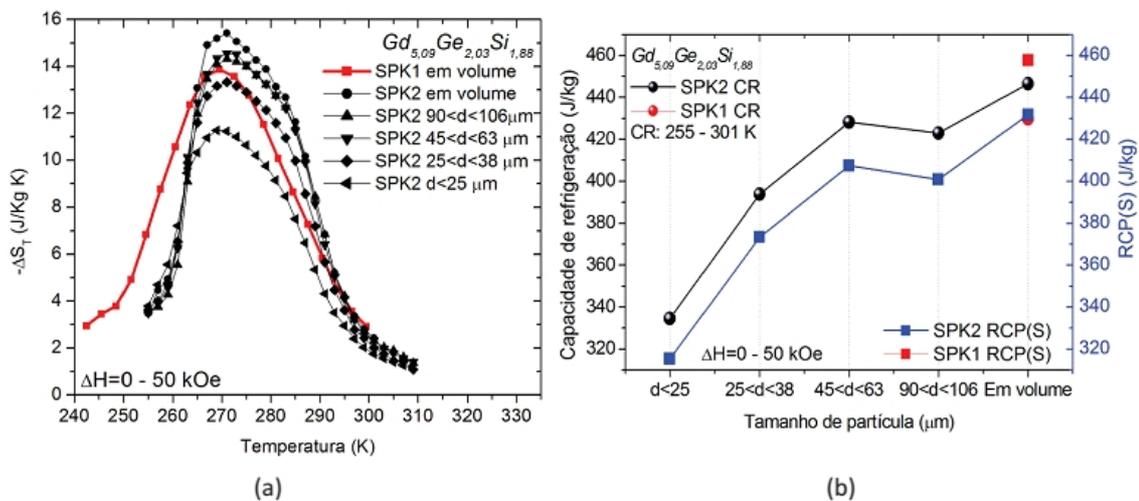


Fonte: Couto, *et al.* (2011), adaptado pelo autor.

Os autores ainda sugerem que as causas mais prováveis para a diminuição do EMC foram a perda aparente da transição estrutural e o comportamento superparamagnético de partículas pequenas, não sendo este um processo indicado para aplicação nessa liga.

Szpak (2014) fez um estudo comparativo do desempenho magnetocalórico da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ pulverizadas manualmente a diferentes tamanho de partículas, chegando aos resultados apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Variação de entropia isotérmica (a), capacidade de refrigeração e RCP (b) para diferentes tamanhos de partículas.



Fonte: Szpak (2014).

Por meio da análise da capacidade de refrigeração (calculada entre 255 e 301 K) e a potência de resfriamento relativo (Figura 21 b) em função do tamanho de partícula, partículas com tamanho superior a 45 μm apresentaram perdas em relação as intensidades das transições magnéticas inferiores a 7 % em relação à amostra em volume. Apesar de os resultados relativos à faixa $38 < d < 45 \mu\text{m}$ não estarem presentes nesta análise, pode-se sugerir que o início do declive do EMC iniciava-se nessa faixa. Utilizando-se da magnetometria e DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) foi possível estabelecer que o limite de tamanho de partícula sem maiores perdas do EMC era de $\sim 40 \mu\text{m}$.

2.4 REFRIGERAÇÃO MAGNÉTICA

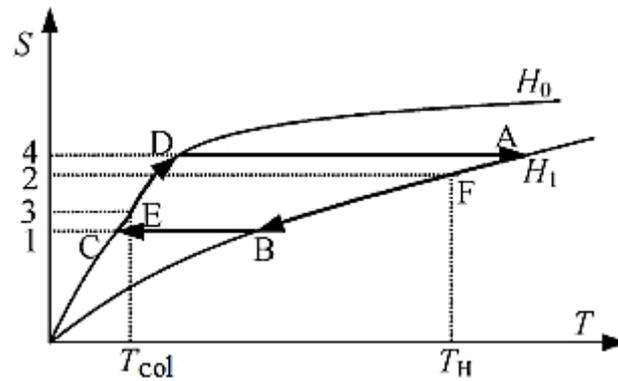
Refrigeração magnética geralmente ocorre por meio de um ciclo de absorção e dissipação de calor, durante os processos de magnetização e desmagnetização por aplicação de um campo magnético externo, ou na remoção do material magnético. Processos de refrigeração magnéticos são teoricamente análogos àqueles empregados na refrigeração convencional, sendo geralmente realizada por meio de compressão e expansão cíclica de fluidos (com ou sem alterações de fase) (BOHIGAS, *et al.*, 2000).

Os ciclos básicos para a refrigeração magnética são o ciclo magnético de Carnot, ciclo de Stirling magnético, ciclo Ericsson magnético e o ciclo Brayton magnético, entre os quais o Ericsson magnético e Brayton magnético são aplicáveis para a temperatura ambiente. Os equipamentos que operam segundo os ciclos Ericsson e Brayton trabalhando com um regenerador podem alcançar uma grande amplitude de temperatura (YU, *et al.*, 2003).

2.4.1 Ciclo Brayton

O Ciclo de Brayton magnético consiste em dois processos adiabáticos e dois processos com campo magnético constante, como apresentado na Figura 22. Os ciclos de refrigeração magnética ocorrem entre os campos magnéticos H_0 e H_1 , e a temperatura da fonte quente fonte fria são T_H e T_{Col} , respectivamente. Durante o processo de resfriamento a campo constante, do ponto A ao B (campo magnético constante H_1), o refrigerante magnético cede calor, representado pela área circunscrita por AB14, como mostrado na Figura 22. Durante o processo de aquecimento a campo constante, entre os pontos C e D (campo magnético constante H_0), o refrigerante magnético absorve o calor da área representada por DC14. Nenhum calor flui de e para fora do refrigerante magnético durante o processo de magnetização adiabática, caminho D – A, e no processo de desmagnetização adiabática, caminho B – C (YU, *et al.*, 2003).

Figura 22 – Diagrama T – S ciclo Brayton.

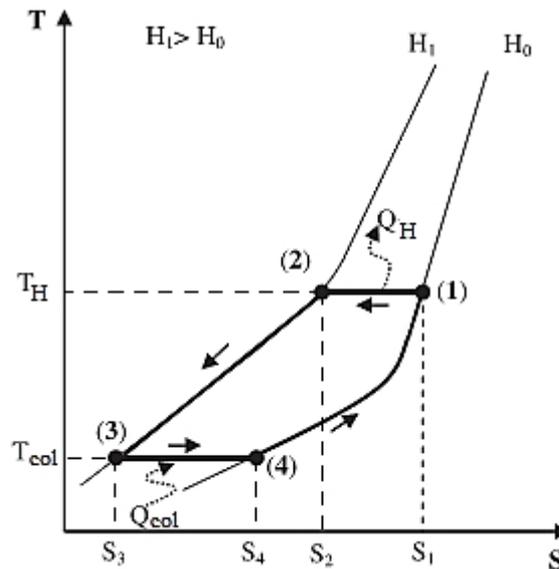


Fonte: Yu, *et al.* (2003).

2.4.2 Ciclo Ericsson

O ciclo Ericsson é um ciclo de regeneração semelhante ao ciclo de Brayton. A única diferença é que a magnetização e desmagnetização ocorrem em condição isotérmica ao invés de adiabática, como mostrado na Figura 23. No processo de magnetização isotérmica 1-2, o material magnético rejeita calor (Q_H) com a fonte quente a temperatura T_H , e no processo 3-4 absorve calor (Q_{col}) a partir da fonte de frio à temperatura T_{col} . A regeneração corresponde ao caminho 2-3 e 4-1, que são processos de troca de calor.

Figura 23 – Diagrama T – S do ciclo Ericsson.



Fonte: Gomez, *et al.* (2013).

A regeneração, tanto no ciclo Ericsson como no Brayton, só são possíveis com a existência de uma diferença de temperatura que assegura a transferência de calor. Isto

significa a existência de processos irreversíveis e, portanto, uma diminuição da eficácia do dispositivo (GOMEZ, *et al.*, 2013).

2.4.3 Ciclo de Regenerador Magnético Ativo

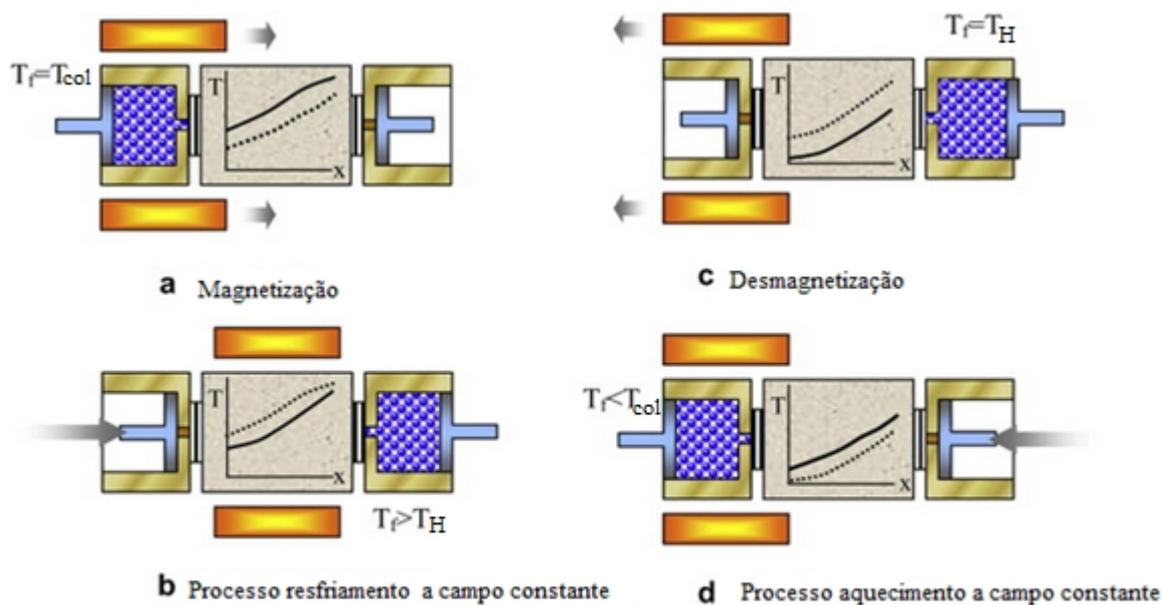
Num ciclo AMR (do inglês, *active magnetic regenerator*), em vez de utilizar um material separado, como regenerador para recuperar o calor do material magnético, a matriz de material magnético funciona como um meio de refrigeração e um meio de regeneração de calor, enquanto que o fluido que flui na matriz porosa funciona como um meio de transferência de calor (GOMEZ, *et al.*, 2013).

A regeneração pode ser realizada pelo escoamento do fluido em forma alternada através do regenerador, sendo este fabricado de material magnetocalórico e alternadamente magnetizado e desmagnetizado. Cada partícula de material magnético no leito compactado passa por um ciclo único de Brayton magnético e todo o leito é submetido a um ciclo de Brayton em cascata.

Utiliza-se de um fluido secundário para realizar a troca de energia térmica com o ambiente, com a utilização de dois trocadores de calor, que são capazes de resfriar a água até uma temperatura T_{col} e são capazes de aquecer a água a uma temperatura de T_H (Aprea, Greco e Maiorino, 2012).

O princípio de funcionamento de um AMR é apresentado na Figura 24. A linha tracejada mostrada no gráfico, inserido entre cada pistão do equipamento representado, representa o perfil de temperatura inicial do leito, em cada processo, enquanto a linha cheia representa o perfil de temperatura final desse processo.

Figura 24 – Ciclo AMR.



** T_f é a temperatura final

Fonte: Aprea, Greco e Maiorino (2012), adaptado pelo autor.

Inicialmente, o regenerador poroso está em um estado de equilíbrio com o trocador de calor quente na temperatura T_H e do trocador de calor frio na temperatura T_{col} . No processo de magnetização, o campo magnético no leito é aumentado sem o fluxo de fluido, o que faz com que a temperatura do material aumente devido ao efeito magnetocalórico. A temperatura do material magnetocalórico na extremidade quente do leito sobe acima da temperatura do trocador de calor quente a temperatura T_H .

No processo de resfriamento a campo constante, com o campo magnético aplicado, o fluido é escoado a partir da extremidade fria para a extremidade quente do leito. A temperatura do material magnético diminui porque o fluido absorve o calor do leito e depois expele o calor a uma temperatura mais elevada do que T_H no trocador de calor quente (Q_H).

Na desmagnetização, a temperatura do material magnetocalórico diminui. Finalmente, no último passo, com um campo nulo, o fluido é escoado a partir da extremidade quente para a extremidade fria do leito. Ocorre o aumento da temperatura do material magnetocalórico, porque o fluido expele calor para o leito e depois absorve o calor a uma temperatura inferior a T_{col} no trocador de calor frio, produzindo a carga de resfriamento (Q_{col}) (APREA, GRECO e MAIORINO, 2012).

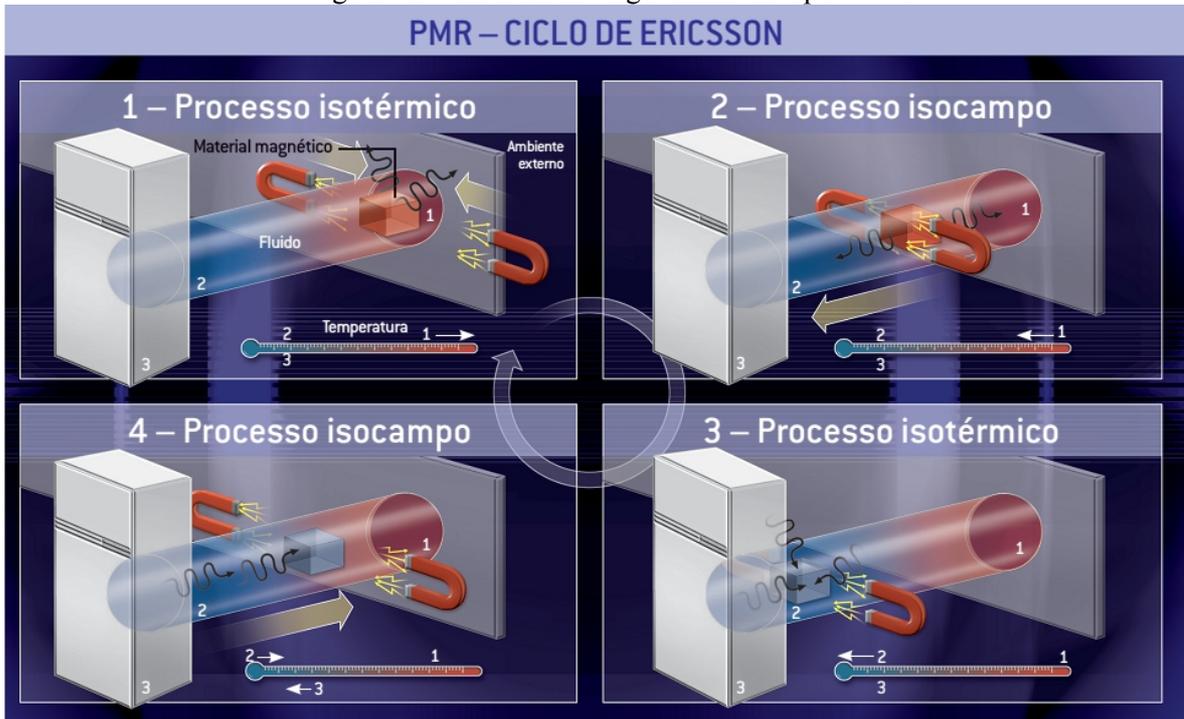
2.4.4 Ciclo de Regenerador Magnético Passivo

Um PMR (do inglês, *Passive Magnetic Regenerator*) utiliza-se do ciclo Ericsson, que consiste em duas etapas isotérmicas e duas isocampo. Pode ser utilizado um fluido como regenerador.

Na Figura 25, está apresentado um exemplo do ciclo de um PMR, sendo que as etapas consistem em:

1. Inicialmente o material magnético, imerso no fluido, está à direita da coluna e, conseqüentemente, em equilíbrio térmico com o ambiente. O primeiro estágio desse ciclo é um processo isotérmico, em que se aplica campo magnético ao material, que, por estar ancorado termicamente com o ambiente, irá ceder calor ao fluido regenerador, que por sua vez cederá calor ao ambiente externo.
2. No segundo estágio (processo isocampo), o material magnético, juntamente com os ímãs, caminha pela coluna cedendo calor ao fluido, até atingir a parte esquerda da coluna, em equilíbrio térmico com o volume a ser refrigerado.
3. Neste estágio (processo isotérmico), o campo magnético é removido e o material magnético absorve calor do fluido regenerador, que por sua vez receberá calor do volume a ser resfriado, baixando-lhe a temperatura. A quantidade de calor removida neste estágio é proporcional ao efeito magnetocalórico do material utilizado.
4. Na última etapa, o material magnético é conduzido, sem campo magnético aplicado, de volta à direita da coluna. O material absorve calor da coluna até chegar à direita, em equilíbrio térmico com o ambiente, fechando o ciclo. Sucessivos ciclos como o descrito acima podem reduzir a temperatura de um determinado volume até o valor desejado.

Figura 25 – Ciclo de um regenerador do tipo PMR.



Fonte: Reis (2005).

3 METODOLOGIA

Este capítulo está dividido em duas partes: a primeira diz respeito à preparação das amostras utilizadas, desde a fundição até o processamento, e a segunda à caracterização do material.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O material utilizado no trabalho foi a liga $Gd_{5,09}(Ge_{2,03}Si_{1,88})$, conforme reportado por Pires, *et al.* (2005) e Trevizoli, *et al.* (2008).

Todas as amostras foram preparadas a partir de elementos com diferentes purezas: o gadolínio de pureza comercial, cerca de 99,9 % em peso, e tanto o germânio quanto o silício de pureza eletrônica, cerca de 99,9999 % em peso.

Uma vez que o resfriamento da amostra fundida se dá acompanhando o perfil de resfriamento do cadinho do forno de fundição. Deste modo, desenvolve-se um gradiente de temperatura da base da amostra em contato com o cadinho até sua superfície superior, que está em contato apenas com o ambiente do forno. Isto pode resultar em formação de fases intermediárias ou heterogeneidade de fases. Com o intuito de minimizar estes efeitos, definiu-se que amassa das amostras seria de até 5 gramas, pois assim elas não são afetadas de forma significativa pela taxa de resfriamento (CARVALHO, 2006).

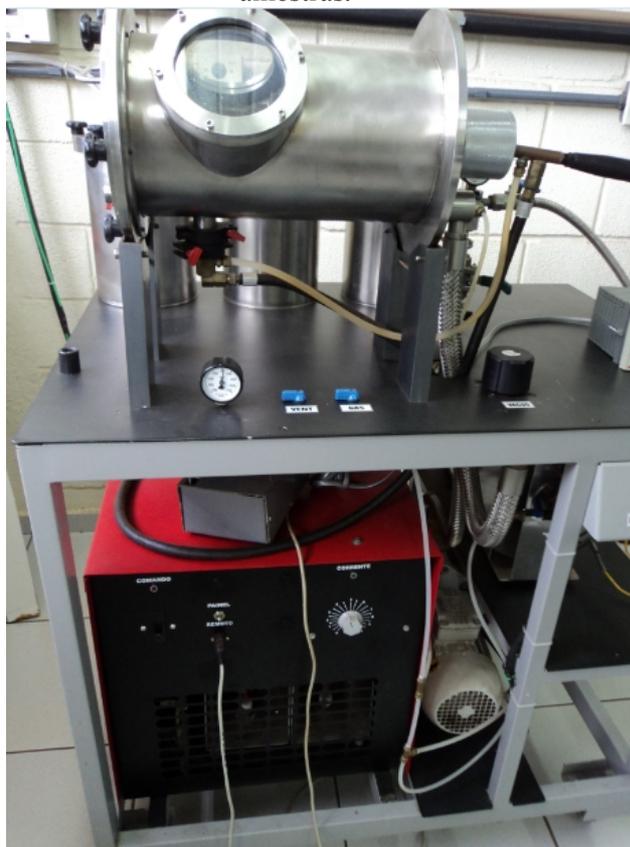
3.1.1 Fundição

O material base foi pesado na balança analítica BEL MARK 160 (capacidade máxima de 160 g e incerteza de $\pm 0,0005$ g) disponível no Laboratório de Microscopia (Labmic - DEM-UEM).

A fundição da amostra ocorreu em um forno disponível no Laboratório de Materiais (Labmat - DEM-UEM), que foi desenvolvido no laboratório GPCM (Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais) da Unicamp. Este consiste em uma bomba mecânica de vácuo modelo RV8, fabricada pela BOC EDWARDS que opera na faixa de vácuo intermediário, em uma câmara de fusão em formato cilíndrico, de aço inoxidável, com rolamentos fixos à base para permitir o movimento de rotação da câmara durante o processo de fusão da amostra. O equipamento ainda consiste de um eletrodo não consumível de tungstênio com 4 mm de diâmetro, um cadinho fabricado em cobre com sistema de refrigeração com água corrente, uma fonte retificadora que fornece a corrente elétrica para o sistema e em duas janelas ópticas

para visualização da amostra durante o processo de fusão das mesmas. Uma imagem geral do forno é apresentada nas Figura 26 e 27.

Figura 26 – Fotografia do módulo de fusão da bancada de tratamentos térmicos e armazenamento de amostras.



Fonte: Autoria própria.

Figura 27 – Fotografia do cadinho do forno de fusão.



Fonte: Autoria própria.

Os elementos foram dispostos no cadinho da seguinte maneira: o silício e germânio são colocados juntos, na parte mais funda do cadinho. Sobre estes, foi colocado o gadolínio, que é mais pesado e evita que na abertura do arco de fusão o material mais leve acabasse sendo jogado para fora do cadinho. A fusão foi realizada em ambiente inerte de argônio de alta pureza (99,999 % puro), com pressão de 400 mbar. Para garantir este ambiente, foram realizadas três lavagens com argônio, seguindo a seguinte rotina: realizou-se vácuo na câmara do forno até pelo menos 4×10^{-2} mbar por 40 minutos; então injetou-se argônio até a pressão interna alcançar cerca de 1 bar; repetiu-se este procedimento mais 2 vezes, alterando-se somente os tempos de permanência sob vácuo para 30 e 20 minutos, respectivamente; finalmente, injetou-se argônio até a pressão de 400 mbar, finalizando-se o processo de preparação para a fusão.

A fusão foi iniciada com abertura de um arco elétrico, utilizando-se baixa corrente para evitar que o material fosse lançado para fora do cadinho. Após a formação da poça de fusão e o resfriamento (com o fechamento do arco elétrico) a corrente foi elevada e a amostra fundida novamente. A fim de homogeneizar a amostra, ela foi fundida em uma das extremidades do cadinho e a poça de fusão foi forçada a escorrer, por meio da rotação da carcaça do forno, até a outra extremidade do cadinho, onde ela resfriava-se. Este ciclo de fusão-escoamento-resfriamento foi realizado 6 vezes para cada amostra, sendo a amostra virada, de forma a ficar com sua base voltada para cima, a cada final de fusão.

O aspecto da amostra, após sua confecção, é mostrada na Figura 28.

Figura 28 – Amostra depois de fundida.



Fonte: Carvalho (2006).

Na tabela 1 é apresentado as características de cada amostra fundida.

Tabela 1 – Identificação das amostras como fundidas e o cálculo da perda massa devido ao processo de fusão. O prefixo AM indica amostra e o numero subsequente indica a ordem cronológica de fabricação.

Identificação	Massa após fundição (gramas)	% perda
AM01	4,925	1,2

		(Continuação)
AM02	4,964	0,7
AM03	4,933	1,3
AM04	4,939	1,2
AM05	4,897	2,0

Fonte: Autoria própria

3.1.2 Obtenção do Pó

A faixa granulométrica adotada para a fabricação das pastilhas foi de $38 \mu\text{m} < x < 45 \mu\text{m}$. Ela foi escolhida tendo como base o conhecimento adquirido previamente pelo GEMMA (Grupo de Estudo de Materiais Magnetocalóricos) conforme relatado por Imamura e Alves (2013), Foleiss, Alves e Imamura (2011) e Szpak (2014).

Para o processamento, foi utilizado um almofariz e pistilo de ágata, na qual a amostra foi macerada. Posteriormente, o pó obtido foi peneirado para a seleção de material no tamanho de partícula desejada, sendo reservado um pedaço da amostra para verificação de suas propriedades magnéticas.

A seleção do pó com tamanho de partículas diferentes foi feita com o uso de peneiras da marca Bertel (Indústria Metalúrgica Ltda), de aço inox 304, medindo $8' \times 2''$, com aberturas de 0, 25; 38; 45; 63; 93 e $106 \mu\text{m}$, arranjadas sobre um agitador mecânico de peneiras (Bertel - Indústria Metalúrgica Ltda). A maceração foi realizada até que não houvesse amostra sobre a peneira de $106 \mu\text{m}$, pulverizando-se em seguida o pó retido nas peneiras de 93, 63 e $45 \mu\text{m}$, com o objetivo de se obter a maior quantidade possível de material na peneira de $38 \mu\text{m}$.

3.1.3 Adição de Estanho por via Úmida

Foram preparadas amostras com quatro concentrações em massa de estanho: 3, 5, 10 e 15%. Devido à quantidade de pó requerida para realizar todos os processos de caracterização, definiu-se que cada adição seria feita a partir do pó obtido de uma única amostra, conforme indicado na Tabela 2.

Tabela 2 – Identificação das amostras de acordo com a concentração de Sn adicionado à liga.

Identificação	Porcentagem (%)
AM01	3
AM02	5
AM04	10
AM05	15

Fonte: Autoria própria.

Foi utilizado o Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel (LCHBIO do DEQ-UEM) para a realização das adições de Sn por via úmida, a que doravante chamaremos de impregnação. As impregnações foram realizadas a partir do emprego de uma solução do sal oxalato de estanho, com 98% de pureza, fabricado pela Sigma Aldrich. A partir da massa desejada da amostra para realizar a impregnação, do limite de solubilidade do sal (0,5g/L) e da porcentagem requerida em massa, determinou-se a quantidade de sal necessária para a preparação de cada amostra. O sal foi então diluído em água destilada, utilizando-se um balão volumétrico apropriado para uso em um evaporador rotativo. Após esta etapa de diluição, adicionou-se o pó da amostra.

A massa de sal que proporcionou a porcentagem requerida de estanho foi calculada por meio da equação(21).

$$m_{sal} = \frac{\alpha \cdot M_{sal} \cdot m_{BHJ}}{\beta \cdot (100 - \alpha) \cdot M_{Sn}} \cdot 100 \quad (21)$$

Sendo que:

α é a porcentagem de estanho em massa requerido;

β é a pureza do sal;

M_{sal} é a massa molar do sal (206,7300 g/mol)

M_{Sn} é a massa molar do estanho (118,7107 g/mol);

m_{BHJ} é a massa da liga utilizada (g);

m_{sal} é a massa de sal (g).

Acoplou-se o balão com a mistura no evaporador rotativo marca Fisatom Brasil, modelo 803, no qual permaneceu por 24 horas, em rotação de aproximadamente 35 rpm à temperatura ambiente. Após o período de agitação, iniciou-se a evaporação da água. Para esse processo, o sistema permaneceu a um vácuo de 660 mbar, aquecido a aproximadamente 343 K, durante um tempo que variou de acordo com a quantidade de água presente na mistura, sendo a duração média para a finalização dessa etapa em torno de 2 horas. O pó impregnado permanecia por mais 12 horas em uma estufa, a 333 K, para garantir a sua total secagem.

3.1.4 Compactação das Pastilhas

Pastilhas do pó impregnado com o sal oxalato de estanho foram produzidas fazendo-se uso dos equipamentos disponíveis no Labmic-DEM. Foram utilizados uma célula de carga da marca Lider modelo LD10 acoplada a um mostrador digital, uma prensa hidráulica marca

PEM, com capacidade de 10 Ton, e uma matriz de aço rápido temperado, de diâmetro de 5 mm.

A força de compactação utilizada gerou uma pressão de compactação de 250 MPa nas pastilhas. O procedimento se deu da seguinte forma: compactou-se a amostra até atingir 250 MPa de pressão; manteve-se a amostra pressionada por 2 minutos e meio; liberou-se a carga e após um minuto de intervalo aplicou-se a carga gerando a pressão de 250 MPa novamente por mais dois minutos e meio. Este procedimento foi utilizado para todas as pastilhas compactadas, a fim de manter uma padronização. Na Figura 29, é apresentada em detalhes a matriz utilizada para a confecção das pastilhas, confeccionada a partir de recomendações da equipe do GEMMA.

Figura 29 – Fotografia da matriz utilizada na fabricação das pastilhas.



Fonte: Autoria própria.

3.1.5 Tratamento Térmico

Foi realizado tratamento térmico em amostras das pastilhas com o objetivo de verificar a sua influência sobre as propriedades finais obtidas, assim como tentar melhorar as suas características mecânicas. A temperatura selecionada foi de 473 K, pois o sal Oxalato de Estanho degrada a 523 K. Desta forma, manteve-se uma margem de segurança.

Utilizou-se um forno resistivo com atmosfera controlada disponível no Labmat – DEM e construído a partir de projeto desenvolvido pelo grupo GPCM da UNICAMP (Figura 30).

Figura 30 – Fotografia do forno resistivo empregado para o tratamento térmico das amostras.



Fonte: Autoria própria

Adotou-se a seguinte rotina para a realização dos tratamentos térmicos: as amostras foram postas em barquinhas cerâmicas para evitar contato com o tubo de quartzo, que é o material da câmara do forno; executaram-se as lavagens aplicando-se vácuo a 4×10^{-2} mbar, por 40 minutos; então injetou-se argônio até a pressão interna de 1 bar, retornando-se a realizar este procedimento por mais duas vezes, sendo alterados os tempos de vácuo para 30 e 20 minutos respectivamente. Ao final da terceira “lavagem” de atmosfera, injetou-se argônio até a pressão de 660 mbar finalizando-se o processo e dando-se início a etapa de tratamento térmico propriamente dita.

A taxa de aquecimento do forno foi fixada em 4 K/min até que fosse alcançada a temperatura de 473 K, que foi mantida por 600 minutos. Finalizado este tempo, o forno desligou-se por comando de um CLP, o que resultou em seu resfriamento até a temperatura ambiente.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Esta etapa consistiu na caracterização do efeito magnetocalórico (EMC) de forma indireta, por meio de medidas de magnetometria do tipo MxH para várias temperaturas (cálculo do ΔS_M), e de forma direta, pela medição da variação de temperatura adiabática (ΔT_{ad}). Também foram realizadas medidas de microindentação e análises micrográficas das pastilhas produzidas.

3.2.1 Magnetometria

Realizaram-se medidas de magnetização em dois magnetômetros comerciais fabricados pela empresa Quantum Design: MPMS (*Magnetic Property Measurement System- Quantum Design*) e pelo PPMS (*Physical Properties Measurement System*) nos Laboratórios do Instituto de Física da Unicamp. O MPMS utiliza um dispositivo quântico para medir fluxos magnéticos denominado SQuID (*Superconducting Quantum Interference Device*), que o torna apto a medir momentos magnéticos de até 10^{-8} emu (10^{-11} A.m²).

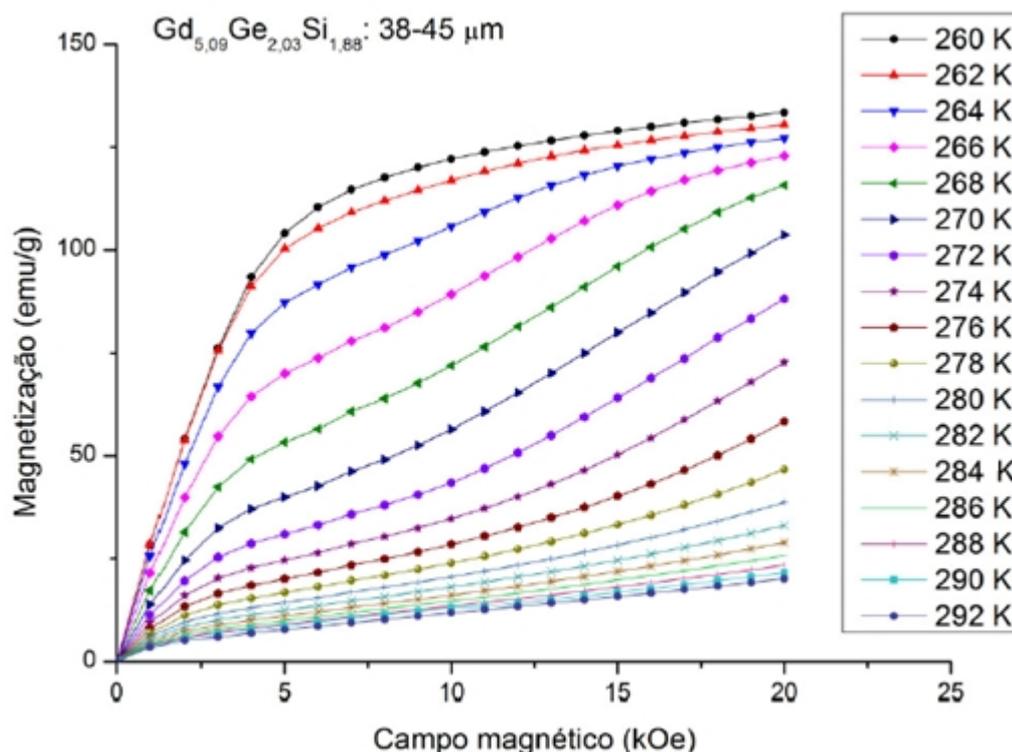
Foram realizadas leituras de magnetização por temperatura (MxT), magnetização por campo aplicado (MxH) a 4 K e magnetização por campo aplicado isotermicamente (MxH)_T, cujas curvas são convencionalmente chamadas de isoT.

As medidas de MxT foram realizadas de 4 K até 320 K, em intervalos de 2 K, tendo sido feitas medições durante os ciclos de aquecimento e de resfriamento da amostra. Estes dados possibilitaram verificar o comportamento magnético do material por meio da identificação de transições magnéticas de primeira e segunda ordem naquela faixa de temperaturas.

Para a verificação da magnetização de saturação da amostra foi realizada a medida de MxH, a uma temperatura constante de 4 K, com o campo aplicado variando de 0 a 30 kOe. Foram programadas leituras com intervalos de campo de 0,5 kOe e 2 kOe para valores de ΔH entre 0 a 10 kOe e de 10 a 30 kOe, respectivamente.

As medidas de isoT são mais morosas, pois é por meio destas que é possível calcular a variação de entropia magnética do material (ΔS_M) na temperatura de interesse. Para cada temperatura programada foi aplicado um campo magnético variando desde 0 até 20 kOe em intervalos de 1 kOe. Como as amostras apresentaram temperaturas de transição magnética de primeira ordem – que está relacionada com o EMCG do material – em torno de 265 K, as medidas foram feitas no intervalo entre 260 K até 292 K, conforme representado na Figura 31.

Figura 31 – Imagem ilustrativa do resultado da medida MxH para várias temperaturas.



Fonte: Autoria própria.

A partir destas curvas foi calculada a variação da entropia magnética pela equação (8). Para poder comparar o desempenho de cada amostra, foi calculado o poder de refrigeração relativo (no inglês *relative cooling power*, *RCP*) utilizando-se a equação (15).

3.2.2 Medida Direta do EMC

Outra forma de caracterizar o EMC foi pelo método direto, que baseia-se em medir a variação da temperatura da amostra ao magnetizá-la e desmagnetizá-la adiabaticamente. Para esta medida, foi utilizado um equipamento fabricado no Instituto Polo-Laboratório de Pesquisa em Refrigeração e Termofísica- UFSC, que consiste em um ímã em forma de C, um atuador pneumático com porta amostra, um sistema de refrigeração e um sistema de aquisição de dados. Imagens deste equipamento são apresentadas nas Figura 32 e Figura 33.

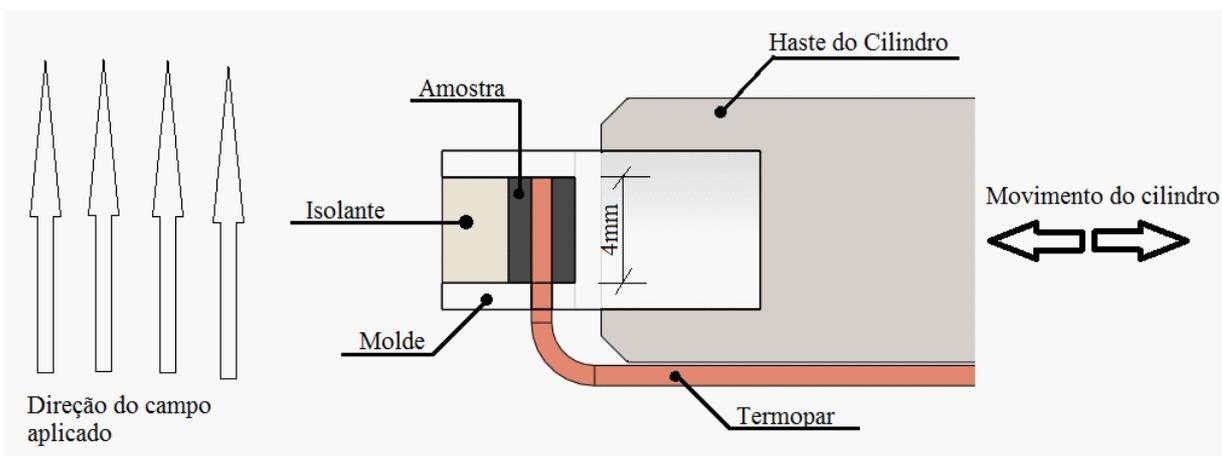
Figura 32 – (a) Visão global do equipamento empregado para a realização das medidas de ΔT_{ad} . (b) Câmara interna do equipamento. (c) Detalhe da amostra montada na extremidade do cilindro pneumático.



(a)



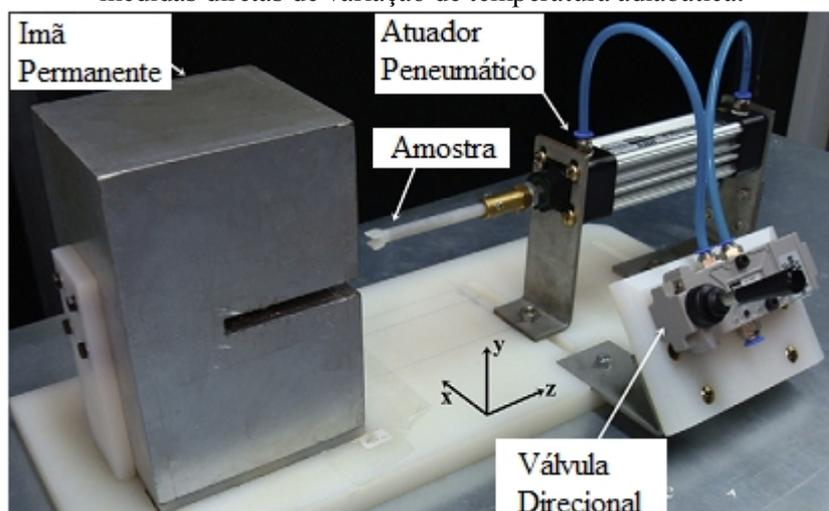
(b)



(c)

Fonte: Autoria própria.

Figura 33 – Fotografia dos componentes internos do equipamento empregado para a realização das medidas diretas de variação de temperatura adiabática.



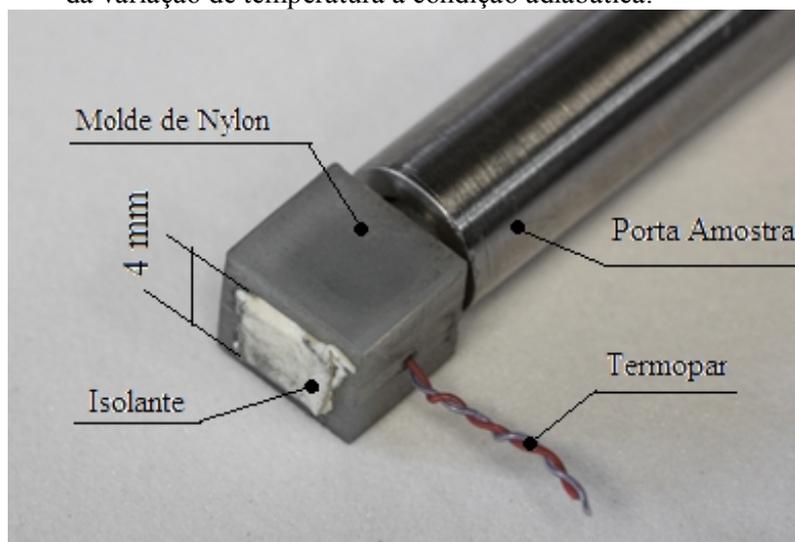
Fonte: Trevizoli, *et al.* (2012), adaptado pelo autor.

A fim de investigar o impacto da técnica utilizada na preparação das amostras nos resultados obtidos, foram utilizadas duas técnicas diferentes para a preparação das amostras para a montagem no equipamento de medição do ΔT_{ad} em uma condição próxima à adiabática.

A técnica utilizada primeiramente consistiu em preparar cada amostra de aproximadamente 0,250 g aproximadamente, com formato retangular de dimensões 2,5x4x5 mm, sendo que a direção da altura de 5 mm ficava paralela ao rasgo horizontal do ímã, a de 4 mm ficava na direção vertical (direção do campo magnético do ímã) e a de 2,5 mm ficava paralela a profundidade do ímã. O campo gerado pelo ímã era de 17,5 kOe.

Na primeira técnica, as pastilhas foram desfragmentadas e o pó da liga prensado em um molde de nylon, com dimensões internas conforme descritas anteriormente. Um termopar foi introduzido no meio do pó antes da amostra ser novamente prensada no interior deste molde. Essa nova prensagem foi realizada aplicando-se uma força de 2.000 N, sendo aliviada imediatamente ao atingir a carga, o que gerou uma pressão de 100 MPa. Após realizado este procedimento fixou-se a amostra no porta-amostra do cilindro pneumático, como pode ser visto na Figura 34.

Figura 34 – Fotografia da amostra montada no porta-amostra do equipamento utilizado para a medição da variação de temperatura a condição adiabática.



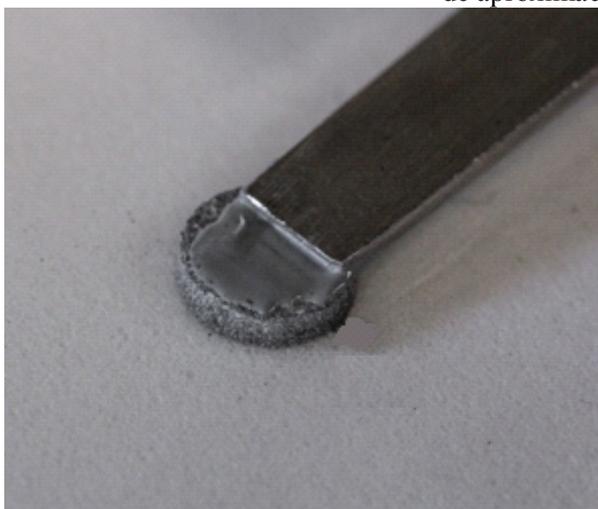
Fonte: Autoria própria.

A segunda técnica empregada foi a mesma utilizada para a montagem de amostras em placas, no caso a amostra AM03 – VOL. Ela foi empregada nas amostras com 10 e 15 % de Sn devido a sua rigidez e consistiu na seguinte seqüência de preparação:

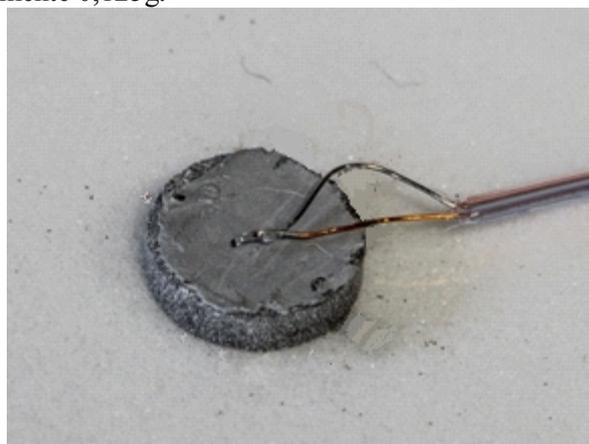
1. Fixou-se a pastilha em uma fita crepe e aplicou-se sobre ela uma fina camada de pasta térmica cerâmica da marca Arctic, especificação MX-4;
2. Colocou-se o termopar sobre a pastilha;
3. Sobreposamos a ela uma segunda pastilha (sendo aplicada uma camada da mesma pasta térmica), ficando o termopar “ensanduichado” entre as duas pastilhas;
4. Aplicou-se um isolante térmico (espuma elastomérica) na amostra.

Na Figura 35 são apresentados os passos da montagem.

Figura 35 – Sequência de montagem das pastilhas para medição do ΔT_{ad} , a massa de cada pastilha é de aproximadamente 0,125g.



1



2



3



4

Fonte: Autoria própria.

A refrigeração foi realizada até a temperatura máxima que o equipamento podia atingir, em torno de 260 K. Já no ciclo de aquecimento a medição foi até 283 K para amostras com 3 e 5 % de estanho, e até 273 K para as amostras de 10 e 15 % de estanho. Realizou-se a medição em intervalos de 0,5 K para as amostras com 3 e 5 % de estanho, e de 1 K para as amostras de 10 e 15 %, com um ciclo de 5 magnetizações-desmagnetizações por temperatura. O processo de desmagnetização era realizado após 5 segundos de magnetização. Para as medições realizadas nas amostras preparadas com a segunda técnica, o passo utilizado foi de 0,5 K até a temperatura de 273 K e de 1 K entre as temperaturas de 273 K e 278 K, sempre no aquecimento.

O sistema de coleta de dados operou a uma frequência de 80 Hz, gerando um arquivo do tipo .lvm para cada temperatura, podendo ser exportado para o software Excel 2010 da Microsoft.

3.2.3 Microdureza

A resistência mecânica da pastilha produzida com o pó impregnado com diferentes quantidades de estanho foi avaliado por meio do ensaio de Microdureza Vickers.

Este ensaio foi realizado pela Doutoranda Andressa dos Santos no Laboratório de Química de Materiais e Sensores, coordenador pelo Prof. Doutor Emerson Marcelo Girotto do DQI. O equipamento utilizado foi o indentador Vickers Microtest HVS-5, com carga de 0,2 kg durante 20 segundos. Neste método é usada uma pirâmide de diamante com ângulo diedral de 136°, calculando-se a área da superfície impressa pela medição das suas diagonais.

Foram realizadas 5 medições por pastilha, fazendo-se o cálculo da média aritmética simples e depois do desvio padrão de cada amostra.

3.2.4 Micrografia

Para verificar a microestrutura característica da superfície da pastilha, utilizou-se da técnica de micrografia. A técnica empregada sofreu variações em relação a convencional, pois devido à característica do material, não foi possível realizar ataque químico na superfície. Outra variação foi em relação ao embutimento, lixamento e polimento.

Em um primeiro momento, foi realizado o embutimento a frio e polimento de apenas uma amostra. Quando realizada a micrografia, verificou-se que ocorreu o destacamento de muitas partículas, dificultando o foco óptico no microscópio e impossibilitando qualquer análise. Para a solução desse problema, foi necessário que a micrografia fosse executada sem nenhum tratamento prévio da pastilha, o que permitiu executar as análises que estão apresentadas no item 4.2.2.

O microscópio ótico utilizado foi o de marca Zeiss, modelo Axioskop 2 MAT com uma câmera digital da marca Canon modelo PC1049 acoplada e conectada ao computador por meio do programa ZoomBrowser EX, executando a captura da imagem. Todos estes equipamentos estão disponíveis no laboratório de Microscopia – DEM.

Para a realização desse ensaio foi adotado o seguinte procedimento: primeiro montou-se a câmera no microscópio e com a comunicação com o computador estabelecida, realizou-se a calibração do equipamento com uma lâmina com escala padrão; após a calibração, foi realizada a captura da imagem por meio do programa ZoomBrowser EX de todas as amostras,

sempre utilizando a mesma ampliação, as lentes utilizadas foram de 200, 500 e 1000 vezes, sendo registradas 3 micrografias com cada lente. Posteriormente, com a utilização do programa AxioVisionLE foi criada uma escala com as imagens de calibração, sendo esta a escala introduzida nas imagens de todas as pastilhas. Por fim, foram realizadas as análises das imagens obtidas.

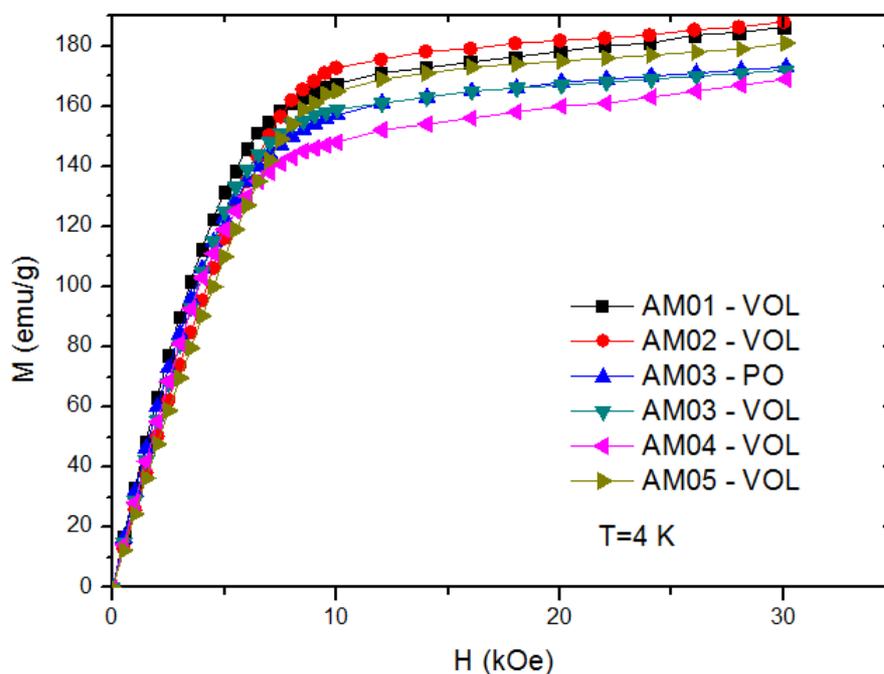
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MAGNOMETRIA

4.1.1 Curvas MxH

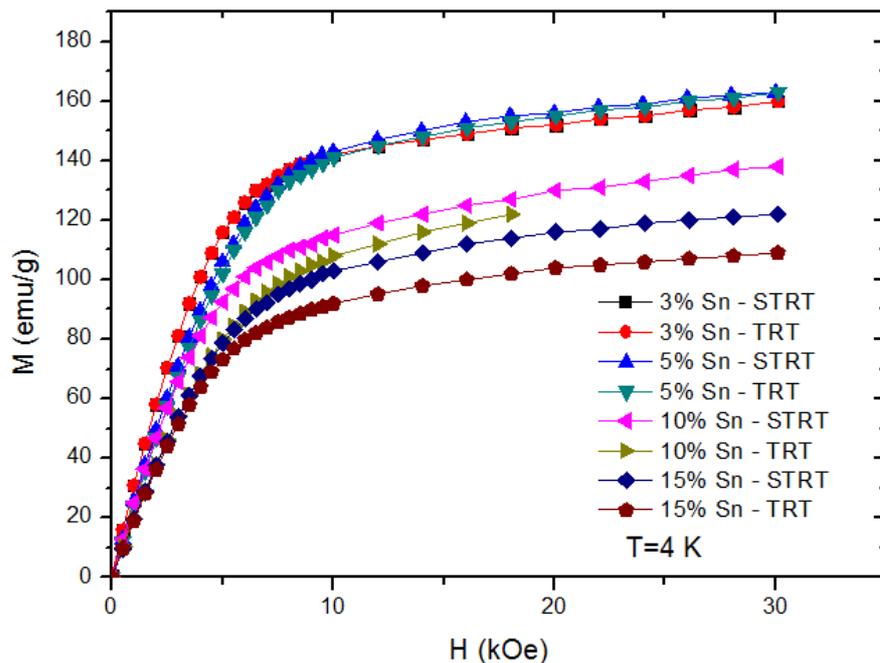
No intuito de facilitar a visualização, os resultados das medidas MxH foram divididos e são apresentados nas Figura 36 e Figura 37, sendo que na Figura 36 estão apresentados os resultados referentes às amostras que não sofreram a impregnação com estanho, e na Figura 37 os resultados referentes às amostras impregnadas.

Figura 36– Magnetização em função do campo aplicado na temperatura de 4 K para as amostras AM01-VOL, AM02-VOL, AM03-VOL, AM03-PO, AM04-VOL e AM05-VOL. A sigla VOL indica que a amostra foi medida em de volume e PO que ela foi pulverizada.



Fonte: Autoria própria.

Figura 37 - Magnetização em função do campo aplicado na temperatura de 4 K para as amostras impregnadas com estanho e identificadas de acordo com a quantidade em massa de estanho. A sigla STRT indica que a amostra não sofreu tratamento térmico e TRT que foi submetida ao tratamento térmico.

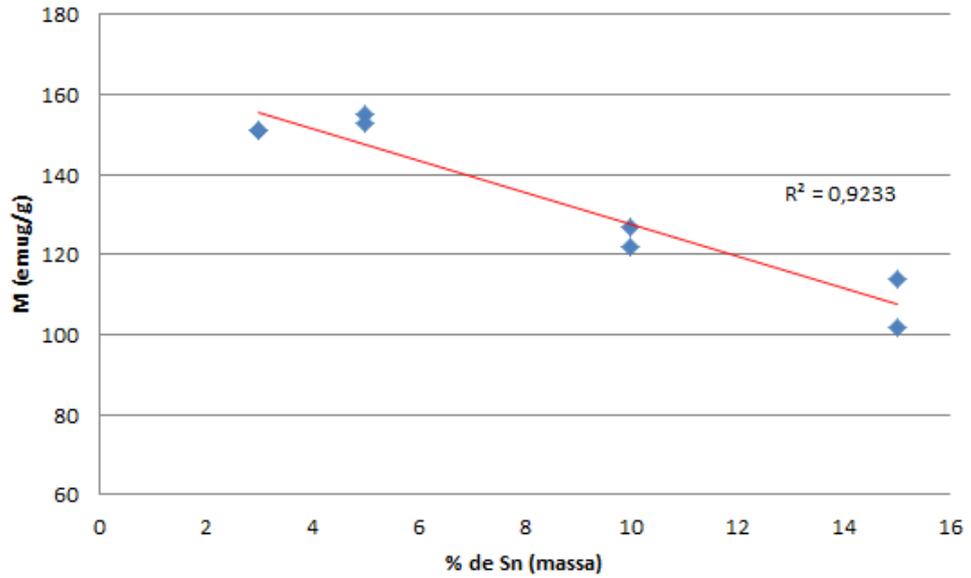


Fonte: Autoria própria.

As medidas de magnetização foram realizadas na temperatura de 4 K, com o campo magnético aplicado variando de 0 a 30 kOe. Todas as amostras apresentaram uma redução significativa na taxa de variação da magnetização a partir de aproximadamente 10 kOe, como se pode ver nas Figura 36 e Figura 37, mas os valores máximos de magnetização de saturação apresentaram uma grande diferença entre as amostra base (como fundidas) e as processadas (impregnadas). Isso pode ser explicado pela presença do Sn misturado à liga, uma vez que foi observada um redução da saturação à medida em que a concentração de Sn impregnado nas amostras aumentava. Em relação às amostras tratadas, observou-se que esta propriedade diminuiu nas amostras tratadas em relação àquelas sem tratamento.

Na Figura 38, é relacionada a variação da magnetização em função da quantidade de estanho (em % da massa) para um campo de 18 kOe, caracterizando-se uma variação linear entre a magnetização e a quantidade de estanho para as amostras estudadas.

Figura 38 – Relação entre magnetização por quantidade de estanho a um campo aplicado de 18 kOe.



Fonte: Autoria própria.

4.1.2 Curvas MxT

Foram realizadas medidas de ciclo (aquecimento seguido de resfriamento) em todas amostras estudadas, a partir do qual foi possível verificar a existência de uma histerese térmica ao redor da temperatura de 275 K em todas elas, indicando a presença de uma transição típica de primeira ordem observada nestas ligas. Na Tabela 3, estão apresentados os valores desta histerese.

Tabela 3 – Valor da histerese térmica referente ao aquecimento – resfriamento das amostras durante a medição de MxT.

Identificação	Histerese Térmica (K)
AM01 - VOL	9
AM02 – VOL	9
AM03 – VOL	5
AM03 – PO	9
AM04 – VOL	3
AM05 - VOL	7
3% Sn – STRT	5
3% Sn – TRT	3
5% Sn – STRT	8
5% Sn – TRT	3
10% Sn – STRT	6
10% Sn –TRT	4

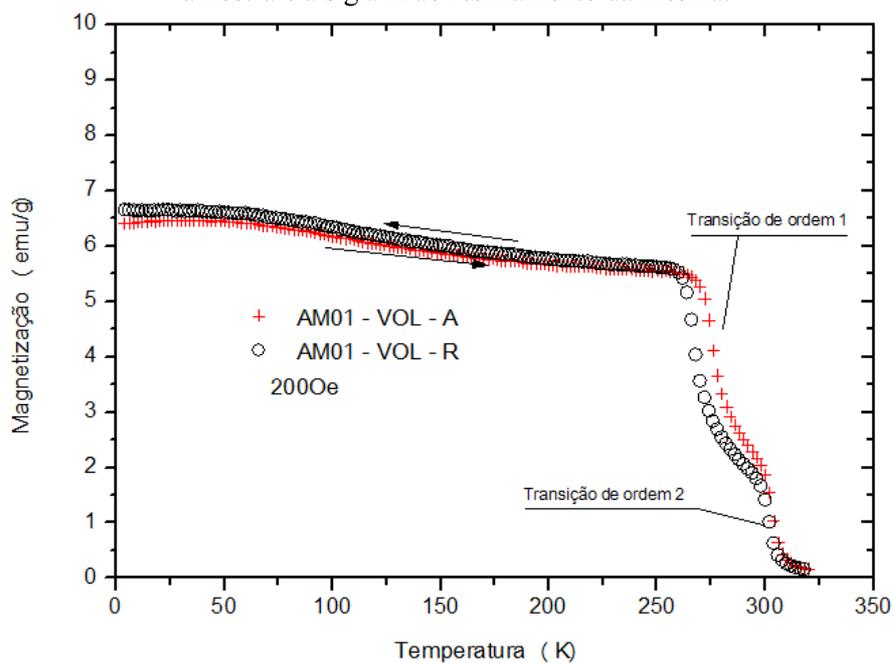
(Continuação)	
15% Sn – STRT	3
15% Sn – TRT	4

Fonte: Autoria própria.

Afim de verificar o comportamento de magnetização em função da temperatura, na Figura 39 estão apresentados os resultados referentes a amostra AM01. As demais amostras apresentaram comportamento similar, ou seja, todas apresentaram o comportamento reportado por Trevizoli, *et al.* (2008) e Pires, *et al.* (2005), conforme apresentado na Figura 40.

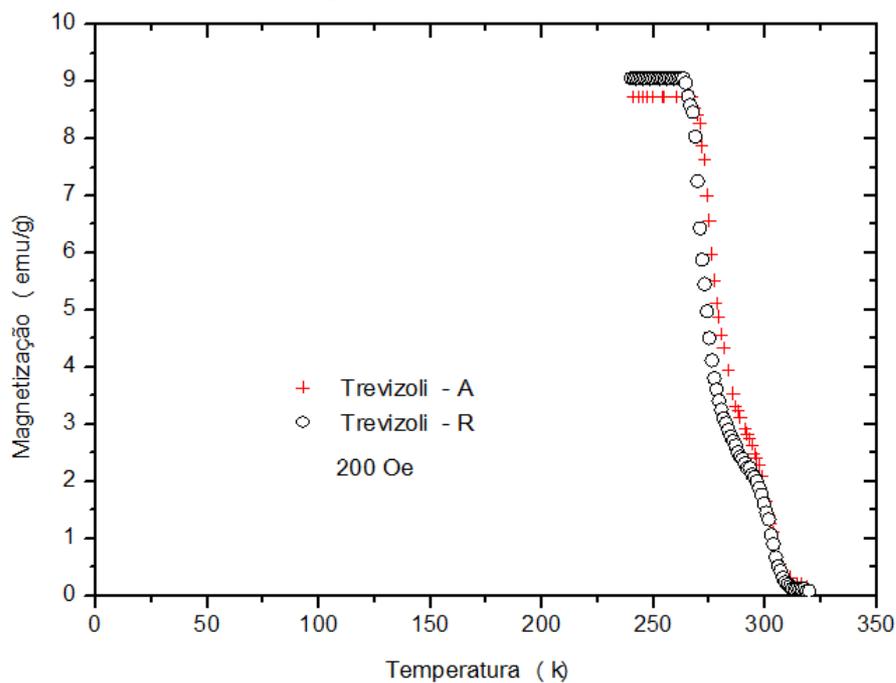
Observa-se que para esta liga há duas inflexões bem marcantes ocorrendo ao redor de 270 K e de 300 K durante o aquecimento. A de temperatura menor corresponde a uma transição do tipo magneto-estrutural (de primeira ordem), ou seja, uma transição da estrutura monoclinica/ferromagnética para ortorrômbica/paramagnética, enquanto a de temperatura maior diz respeito a uma transição apenas magnética (segunda ordem) onde a estrutura ortorrômbica/ferromagnética passa para ortorrômbica/paramagnética.

Figura 39 – Curva MxT para a amostra AM01, sendo a sigla A referente ao aquecimento da amostra e a sigla R ao resfriamento da mesma.

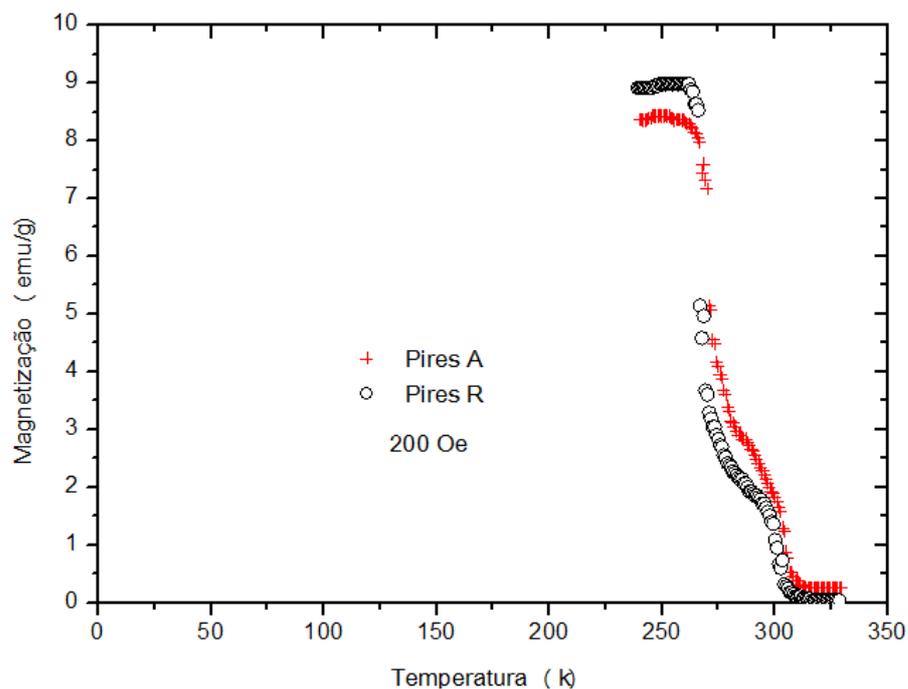


Fonte: Autoria própria.

Figura 40 – Curvas MxT relatadas por (a) Trevizoli, *et al.* (2008) e (b) Pires, *et al.* (2005), onde a sigla A significa aquecimento e R indica resfriamento.



(a)



(b)

Fonte: Adaptado pelo autor, (a) Trevizoli, *et al.* (2008) e (b) Pires, *et al.* (2005).

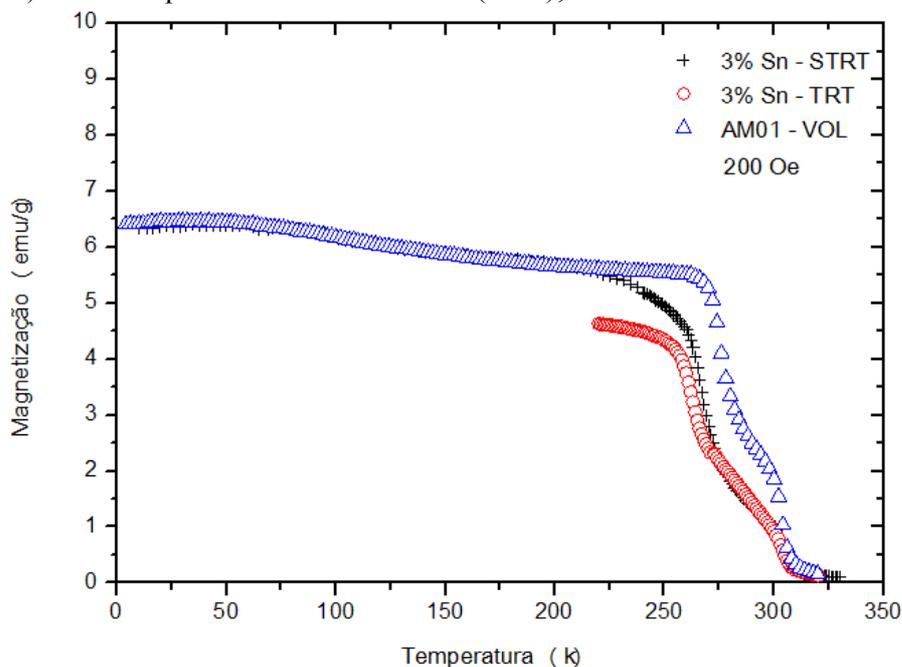
Comparando os resultados obtidos para o ciclo de aquecimento nas Figura 41, Figura 43 e Figura 44, é possível verificar que após a realização do tratamento térmico todas

apresentaram uma redução na intensidade da magnetização. Apenas a amostra AM02 (Figura 42) não apresentou esta tendência.

Nas Figura 41, Figura 42, Figura 43 e Figura 44, é possível notar que ocorreu um leve deslocamento da T_c para temperaturas menores nas amostras que são impregnadas e compactadas, quando comparadas com as curvas das amostras em volume.

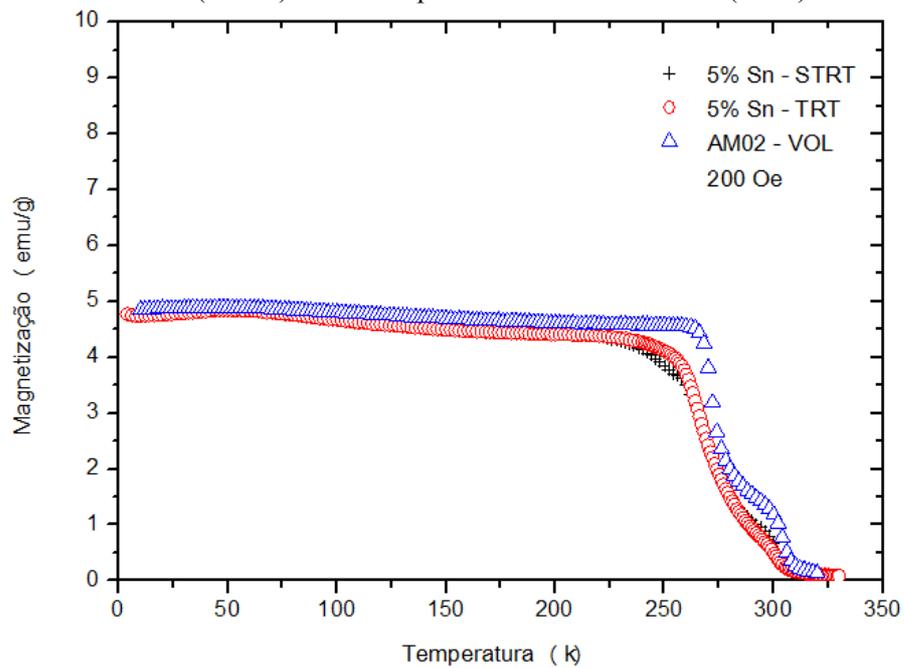
Já na Figura 45 não verificou-se esse deslocamento, resultando a T_c aproximadamente nas mesmas temperaturas para as amostras padrão em volume e em pó (amostra não compactada). Este comportamento torna-se um indicativo de que o processo de compactação pode ser responsável pelo deslocamento da T_c .

Figura 41 – Curvas MxT medidas no aquecimento com campo de 200 Oe, seguindo a seguinte identificação: amostras impregnadas com 3 % de estanho tratada termicamente (TRT), sem tratamento térmico (STRT) e amostra padrão AM01 em volume (VOL);



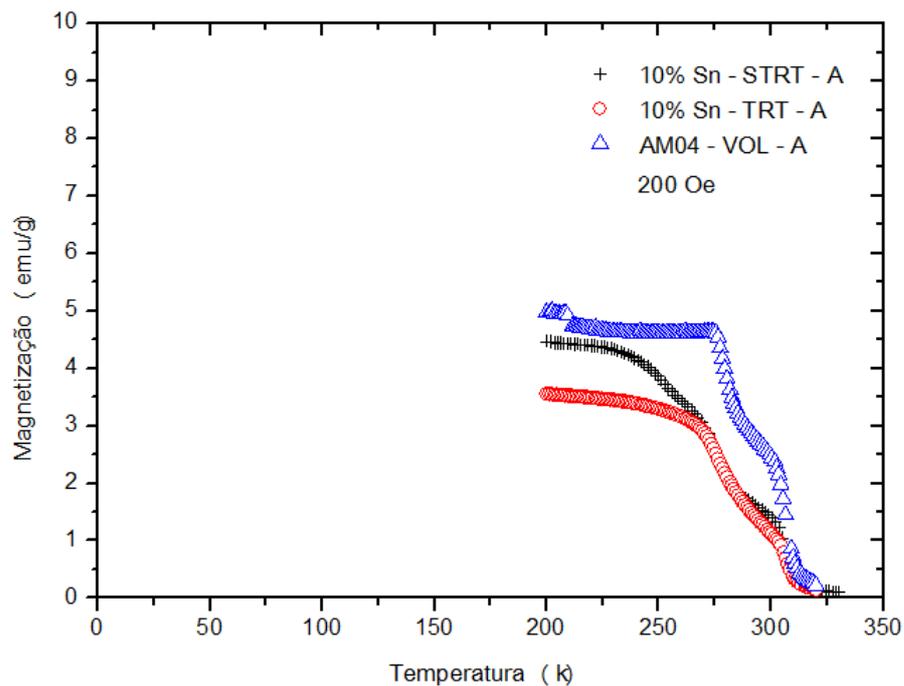
Fonte: Autoria própria.

Figura 42 – Curvas MxT medidas no aquecimento com campo de 200 Oe, seguindo a seguinte identificação: amostras impregnadas com 5 % de estanho tratada termicamente (TRT), sem tratamento térmico (STRT) e amostra padrão em volume AM02 (VOL).



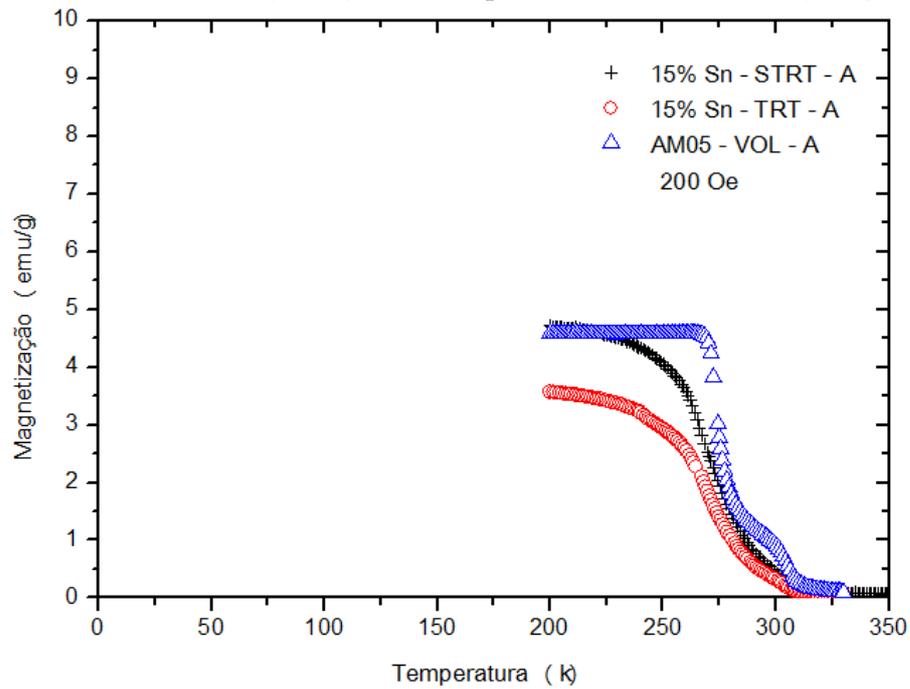
Fonte: Autoria própria.

Figura 43 – Curvas MxT medidas no aquecimento com campo de 200 Oe, seguindo a seguinte identificação: amostras impregnadas com 10 % de estanho tratada termicamente (TRT), sem tratamento térmico (STRT) e amostra padrão AM04 em volume (VOL).



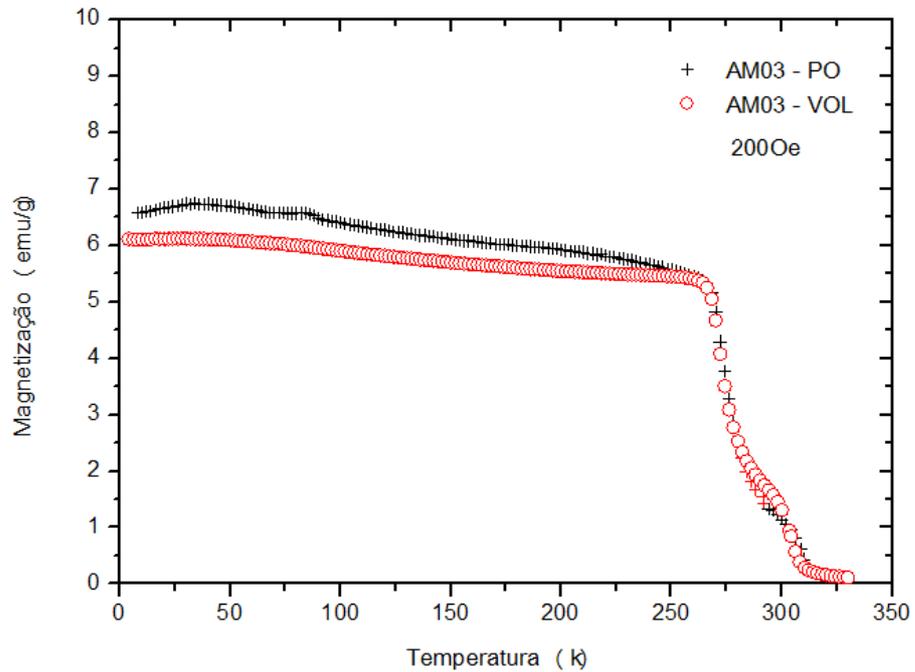
Fonte: Autoria própria.

Figura 44 – Curvas MxT medidas no aquecimento com campo de 200 Oe, seguindo a seguinte identificação: amostras impregnadas com 15 % de estanho tratada termicamente (TRT), sem tratamento térmico (STRT) e amostra padrão em volume AM05 (VOL).



Fonte: Autoria própria.

Figura 45 – Curvas MxT medidas no aquecimento com campo de 200 Oe, seguindo a seguinte identificação: amostra AM03 em volume (VOL) e amostra AM03 em pó (PO).



Fonte: Autoria própria.

4.1.3 Curvas de Variação de Entropia

Na Figura 46 estão apresentadas as curvas de variação da entropia da amostra AM01 – VOL e das processadas a partir dela, impregnadas com 3 % de Sn; na Figura 47, a variação da entropia da amostra AM02 – VOL e as processadas a partir dela, com 5 % Sn; na Figura 48, variação da entropia da amostra AM04 – VOL e das processadas a partir dela, impregnadas com 10 % de Sn; na Figura 49, a variação da entropia da amostra AM05 – VOL e as processadas a partir dela, com 15 % Sn; e na Figura 50, a variação de entropia da amostra AM03. Na Figura 50, é possível verificar que o pico do sinal da variação de entropia deslocasse levemente para valores menores de temperatura. Isto também pode ser observado nas demais amostras, mas nesses casos a diminuição da intensidade do ΔS_M vem acompanhada de um deslocamento da temperatura onde ocorre o pico da curva para valores mais baixos, conforme pode ser avaliado na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores da temperatura para a ΔS_M máxima de todas as amostras.

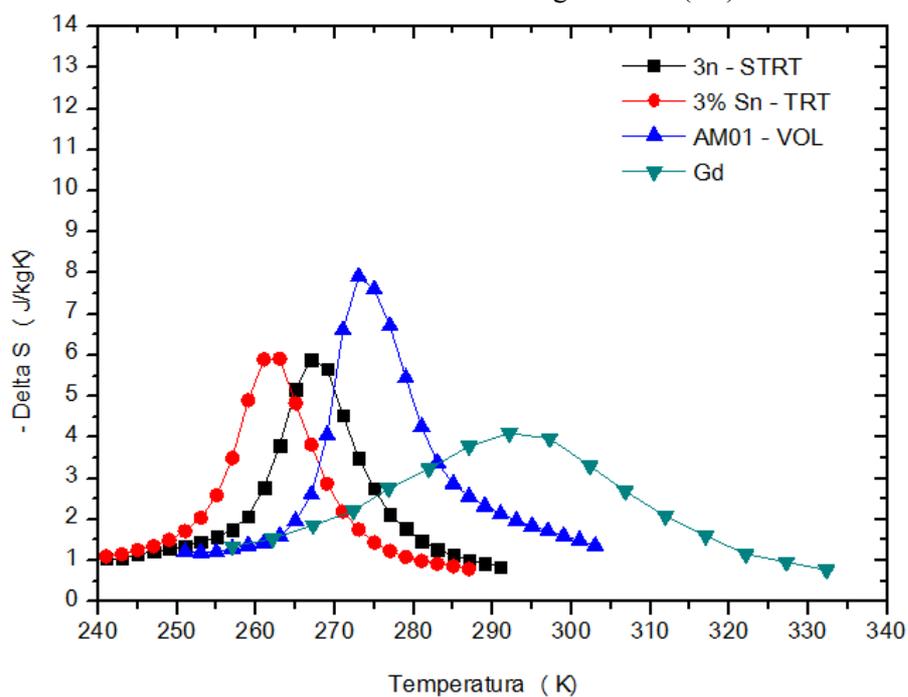
Amostras	T [K]
AM01 – VOL	273
3% Sn – STRT	267
3% Sn – TRT	262
AM02 – VOL	269
5% Sn – STRT	267
5% Sn – TRT	263
AM04 – VOL	279
10% Sn – STRT	275
10% Sn – TRT	275
AM05 – VOL	271
15% Sn – STRT	268
15% Sn – TRT	267
AM03 – VOL	271
AM03 - PO	268

Fonte: Autoria própria.

A pressão de compactação utilizada (250 MPa) não induziu a transição de fases neste material, conforme evidenciado por Mudryk, *et al.* (2005), portanto, nas amostras impregnadas o valor máximo da variação de entropia diminuiu quando comparada com o valor de referência. Isso se deve a massa de aglomerante presente na amostra.

Outra observação que pode ser feita a partir das Figura 46, a Figura 50 é que o tratamento térmico não afetou a intensidade da variação de entropia, mas tendeu a deslocar o seu pico para valores inferiores.

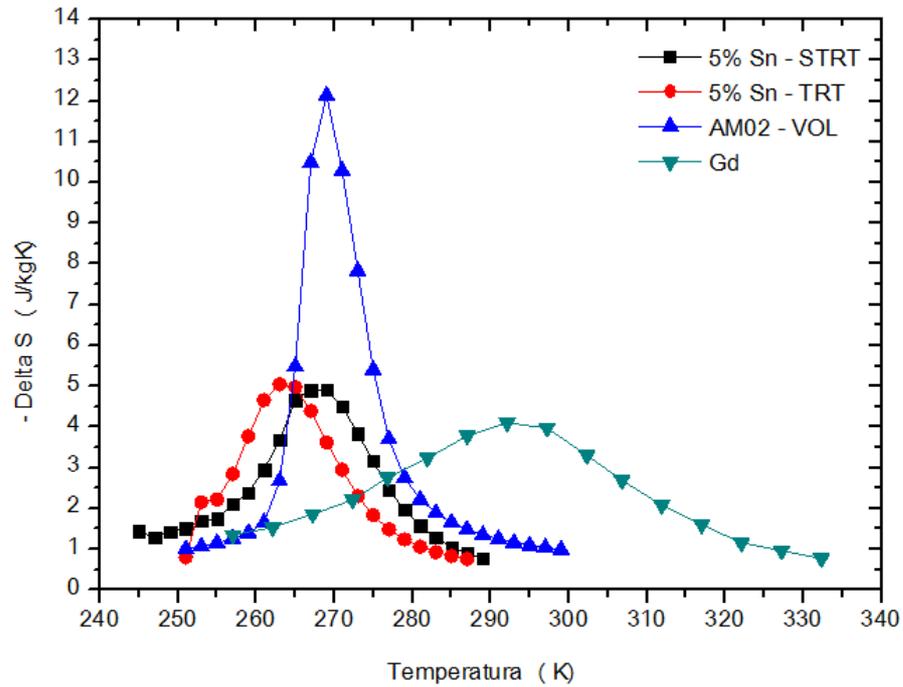
Figura 46 – Variação de entropia isotérmica para um campo aplicado variando de 0 a 20 KOe referente a amostra AM01 e do gadolínio² (Gd).



Fonte: Autoria própria.

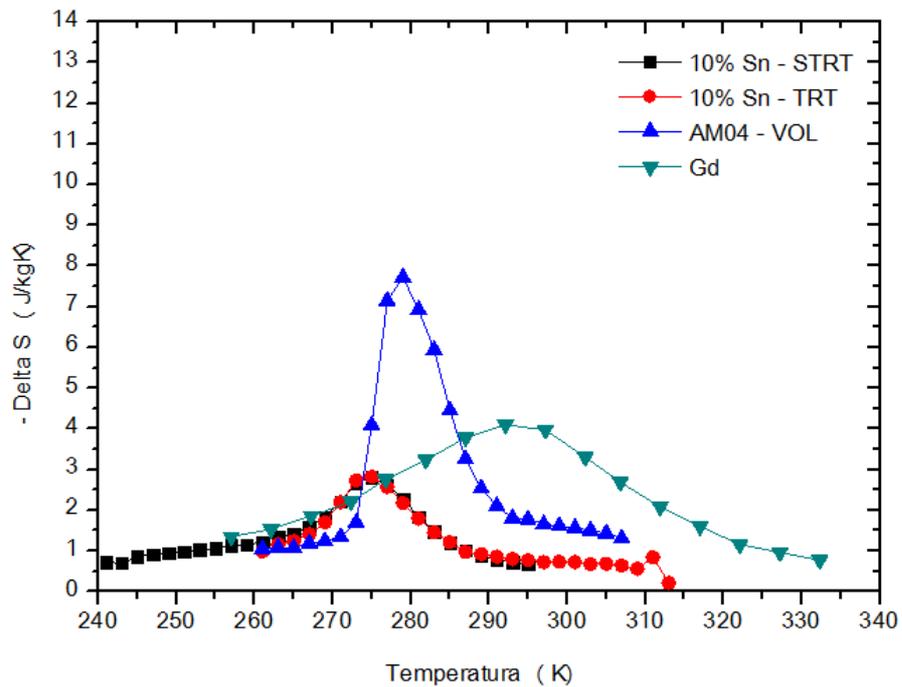
² Fonte: Hu, *et al* (2005)

Figura 47 - Variação de entropia isotérmica para um campo aplicado variando de 0 a 20 KOe referente a amostra AM02 e do gadolínio² (Gd).



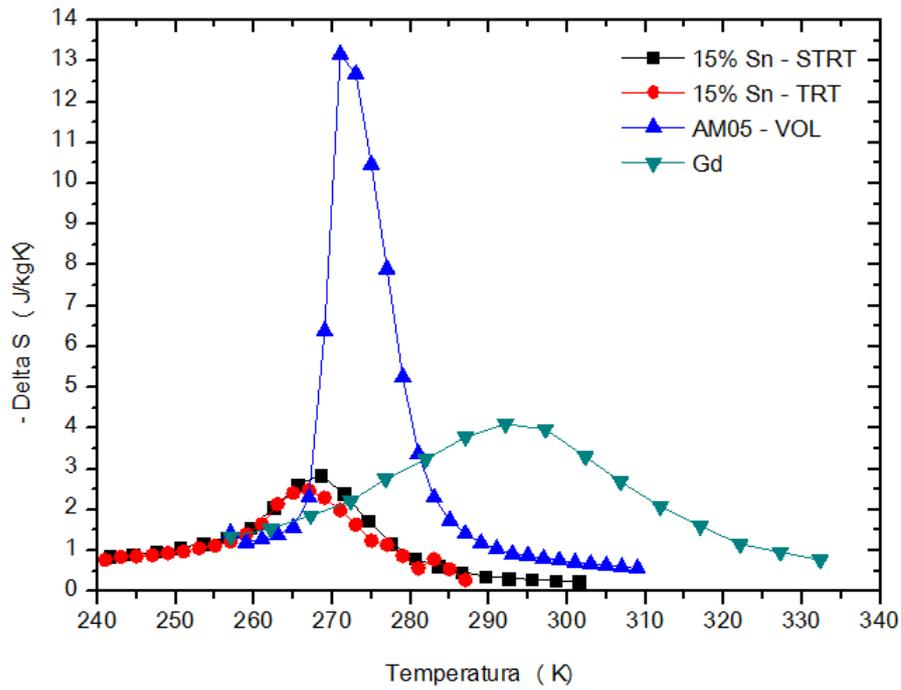
Fonte: Autoria própria.

Figura 48 - Variação de entropia isotérmica para um campo aplicado variando de 0 a 20 KOe referente a amostra AM04 e do gadolínio² (Gd).



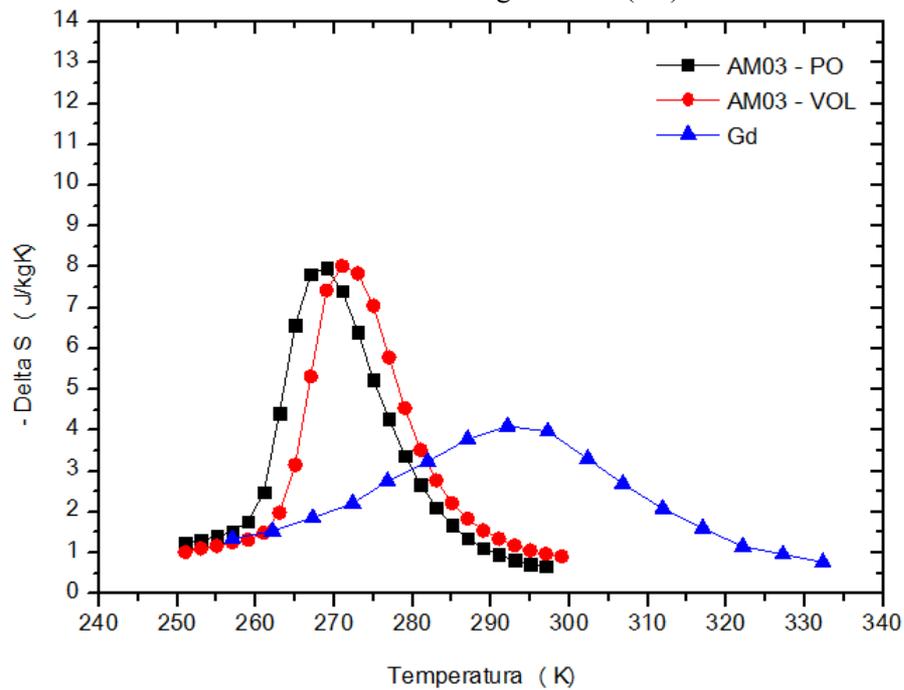
Fonte: Autoria própria.

Figura 49 - Variação de entropia isotérmica para um campo aplicado variando de 0 a 20 KOe referente a amostra AM05 e do gadolínio² (Gd).



Fonte: Autoria própria.

Figura 50 - Variação de entropia isotérmica para um campo aplicado variando de 0 a 20 KOe referente a amostra AM03 e do gadolínio² (Gd).



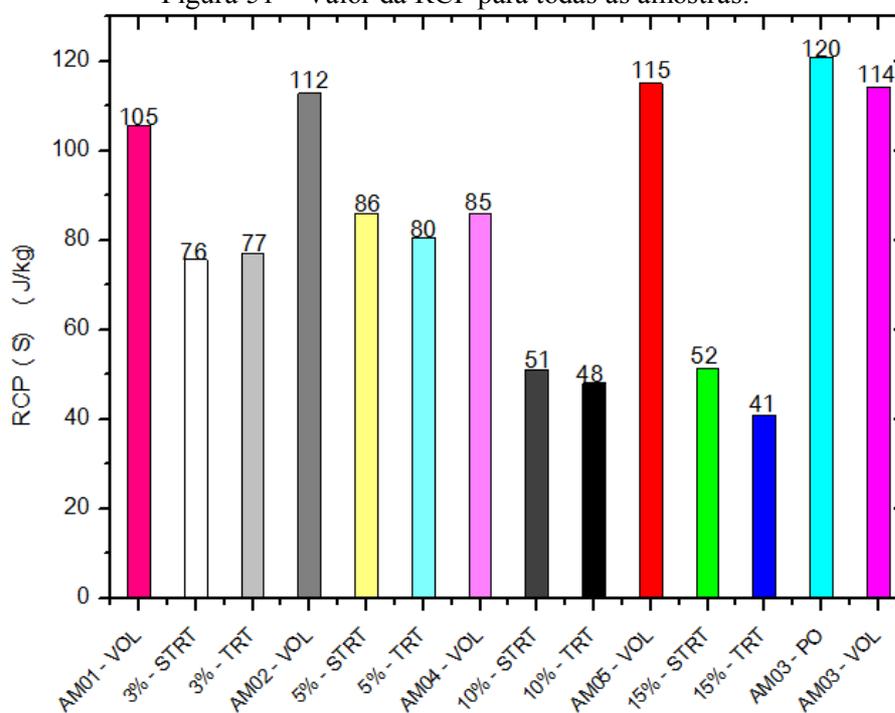
Fonte: Autoria própria.

Estes resultados indicam que o tratamento térmico a 473 K por 600 minutos não alterou o comportamento magnético das amostras, uma vez que não impactou na intensidade da variação de entropia. No entanto, pode ter reduzido as tensões mecânicas induzidas no material durante o seu processamento, em particular nas etapas de pulverização e compactação, o que ocasionou uma leve redução da T_c .

Para uma análise mais completa, foi calculado o *RCP* utilizando-se a equação (15). Os resultados estão apresentados na

Figura 51, na qual pode-se notar que a introdução do estanho na liga reduziu o *RCP*, mas o manteve numa intensidade significativa mesmo para a pior amostra; no caso, a amostra 15%Sn – TRT com 41 J/kg contra 120 J/kg da amostra AM03 – PO (em torno de 35 %).

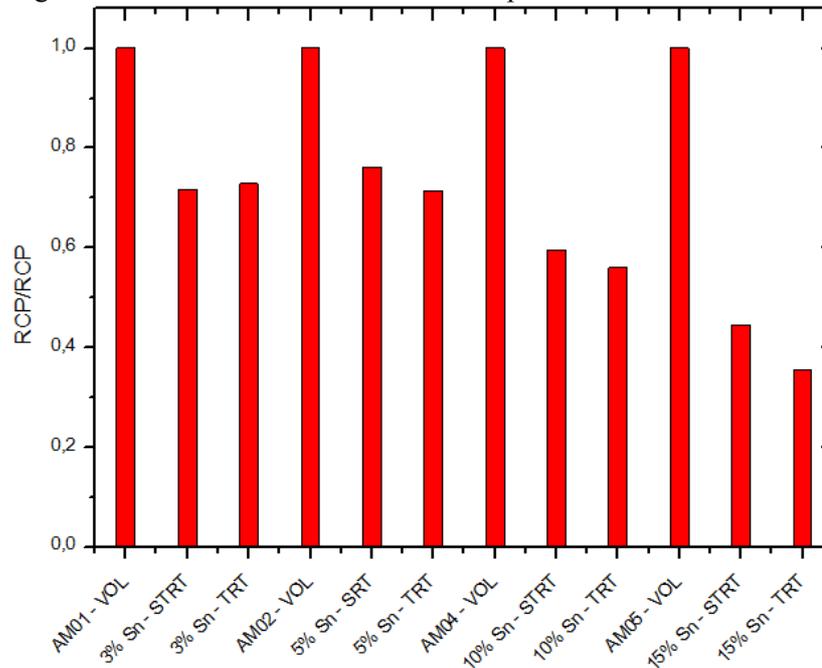
Figura 51 – Valor da RCP para todas as amostras.



Fonte: Autoria própria.

Como os resultados do *RCP* para as amostras em volume apresentaram valores distintos, não foi possível realizar uma comparação direta entre os valores absolutos. Assim, foi calculado o *RCP* normalizado das amostras impregnadas em relação a amostra em volume, ou seja, a amostra com 3 % de Sn foi normalizada em relação a AM01-VOL; a com 5 % de Sn foi normalizada em relação a AM02-VOL e assim por diante. Os resultados estão apresentados na Figura 52.

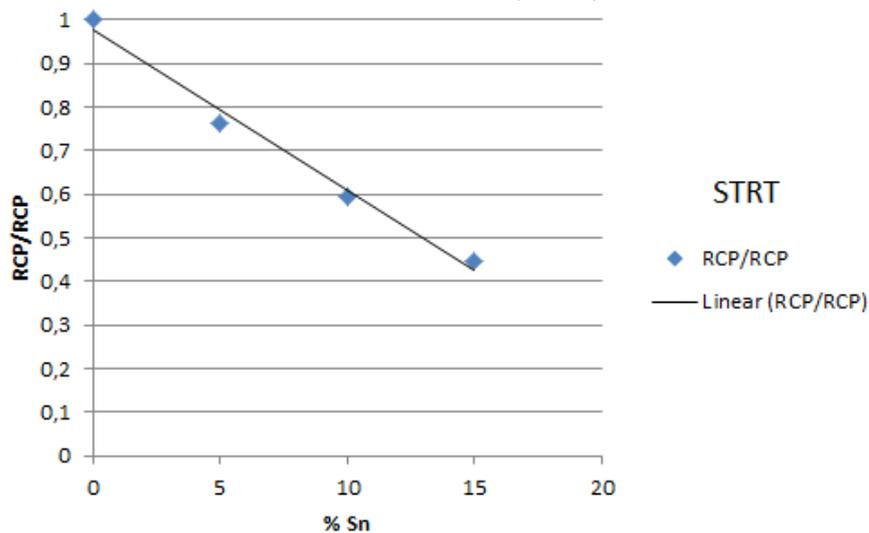
Figura 52 – Valores do RCP normalizado para as diferentes amostras.



Fonte: Autoria própria.

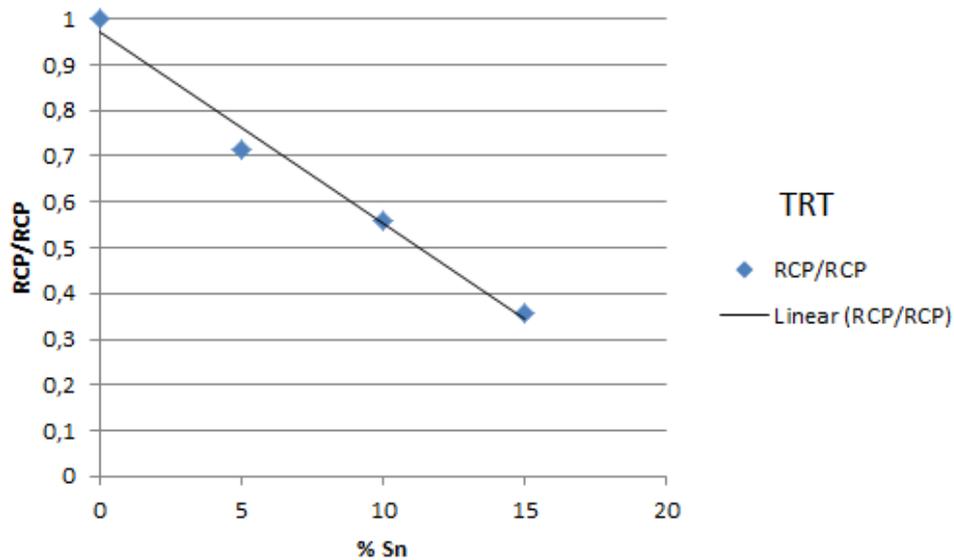
Excluindo-se os resultado de *RCP* para a amostra AM01 e separando-se as amostras sem tratamento térmico (STRT) das com tratamento térmico (TRT) é possível identificar uma relação linear da redução do RCP com a quantidade de Sn presente nas amostras. Esta relação possui um alto fator de representatividade, sendo $R^2=0,98$ para os dois casos, conforme apresentado nas Figura 53 e Figura 54.

Figura 53 – Relação entre o RCP/RCP com a quantidade de estanho impregnado, para as amostras sem tratamento térmico (STRT).



Fonte: Autoria própria.

Figura 54 – Relação entre o RCP/RCP com a quantidade de estanho impregnado, para as amostras com tratamento térmico (TRT).



Fonte: Autoria própria.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.2.1 Ensaio de Dureza

Com o intuito de investigar a influência do estanho nas pastilhas fabricadas a partir do pó impregnado em relação às suas características mecânicas, foi realizado o ensaio de dureza Vickers, conforme descrito no capítulo de metodologia (item 3.2.3). Na Tabela 5, estão apresentados os resultados.

Tabela 5 – Resultados das medidas de microindentação.

Amostras	MPa
3% Sn – STRT	253,11 ± 35,70
3% Sn – TRT*	—
5% Sn – STRT	224,03 ± 38,73
5% Sn – TRT*	—
10% Sn – STRT	260,96 ± 23,79
10% Sn – TRT	205,36 ± 20,27
15% Sn – STRT	268,98 ± 24,58
15% Sn – TRT	205,45 ± 20,73
AM03PO – STRT**	156,12

	(Continuação)
AM03PO – TRT**	82,18

* Romperam-se durante a primeira endentação;

** resistiram apenas a primeira endentação, rompendo-se durante a segunda endentação.

Fonte: Autoria própria.

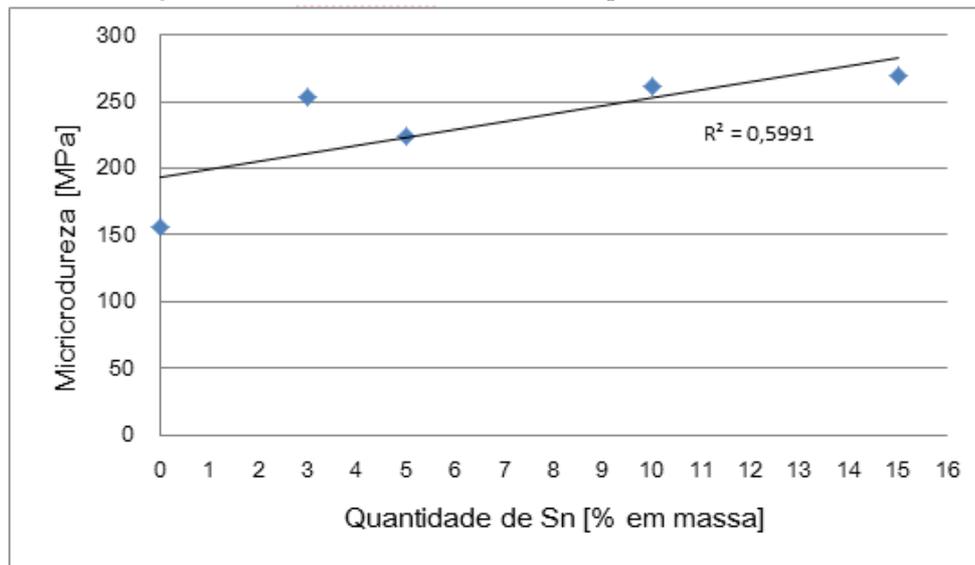
Através dos resultados apresentados na Tabela 5, foi possível verificar que a adição de estanho, mesmo em pequenas quantidades, resulta em um aumento significativo da dureza da pastilha, visto que para a amostra com 3 % Sn - STRT obteve-se um valor de 253,11 MPa (sendo realizadas 5 medidas no mesmo corpo de prova) contra 156 MPa da amostra AM03PO – STRT (sendo realizada apenas uma medida, ocorrendo o rompimento do corpo de prova durante a segunda indentação).

O tratamento térmico empregado na amostra mostrou-se ineficiente para o aumento da dureza do material, uma vez que a temperatura empregada estava muito abaixo da temperatura.

Esse impacto negativo do tratamento térmico pode ter ocorrido devido ao possível acomodamento das partículas da liga após a prensagem, devido ao ciclo de dilatação e contração do material, diminuindo o adensamento da pastilha e consequentemente induzindo pontos de falhas no seu interior, como a presença de poros, por exemplo.

Com a quantidade de medições realizadas foi possível traçar uma relação entre a microdureza e a quantidade de estanho. Na Figura 55 estão plotados esses resultados ao lado de uma linha de tendência linear com $R^2 = 0,59$, ou seja, com relativa baixa representatividade, mas que mesmo assim indica uma tendência clara a um aumento da resistência mecânica com a quantidade de Sn impregnado nas amostras.

Figura 55 – Microdureza em função da quantidade de estanho.

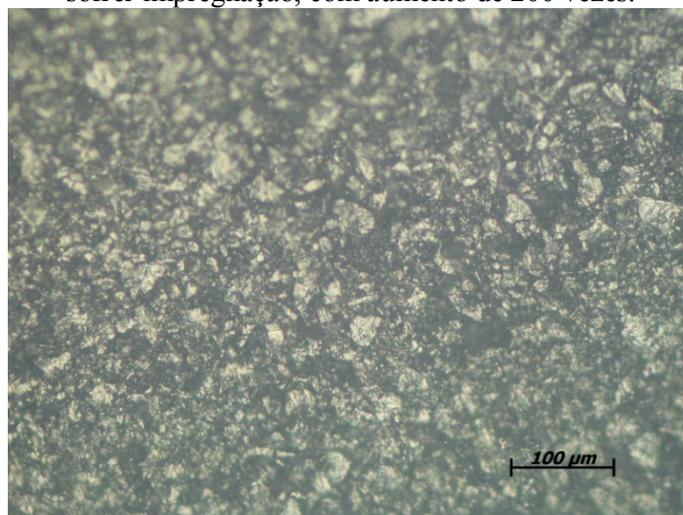


Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Micrografia

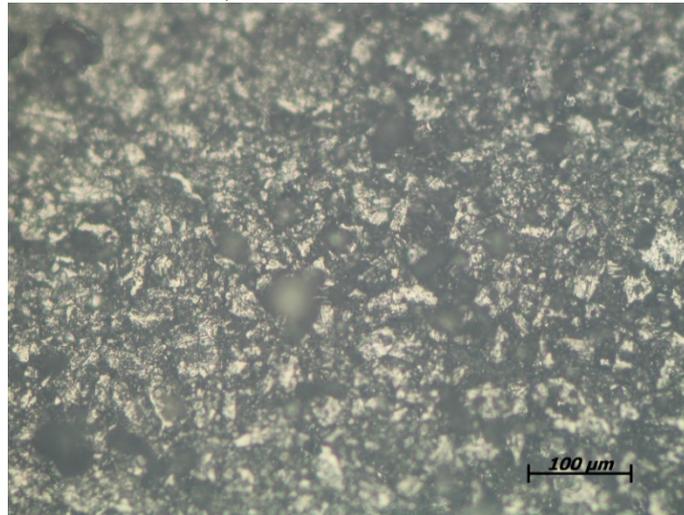
Analisando-se primeiramente as micrografias com aumento de 200 vezes realizadas nas pastilhas fabricadas pelo pó não impregnado (AM03 – PO), como fundido (Figura 56) e tratado termicamente (Figura 57), não foram observadas diferenças perceptíveis. Apenas é possível identificar as partículas da liga sem formar uma matriz contínua, como ocorreria caso houvesse um processo de sinterização.

Figura 56 – Micrografia da pastilha fabricada com a partir da pulverização do lingote fundido, sem sofrer impregnação, com aumento de 200 vezes.



Fonte: Autoria própria.

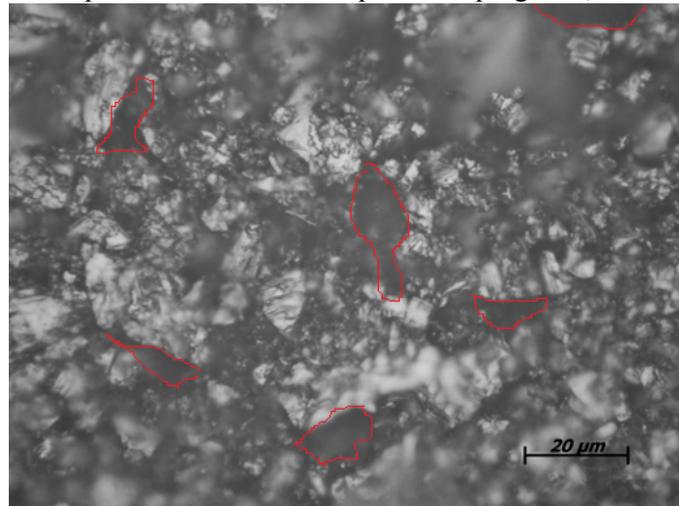
Figura 57 – Micrografia da pastilha fabricada a partir do pó sem sofrer impregnação, após tratamento térmico, com aumento de 200 vezes.



Fonte: Autoria própria.

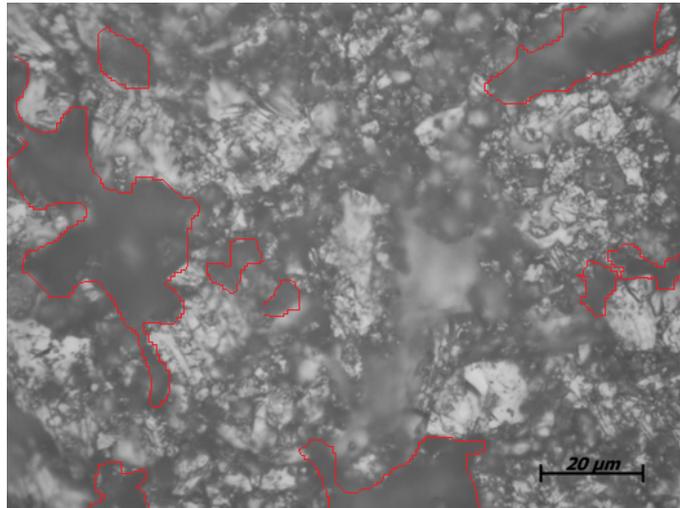
Nas Figura 58 e Figura 59 com aumento de 1000 vezes para as mesmas amostras, é possível notar a ocorrência de poros ou espaços vazios com área superficial maior na amostra tratada termicamente, como destacado na Figura 59 se comparada com a Figura 58. Este aspecto pode ser a causa da diminuição da microdureza, conforme relatado no item 4.2.1, devido ao ciclo de dilatação e contração durante o tratamento térmico.

Figura 58 – Micrografia da pastilha fabricada com pó não impregnado, com aumento de 1000 vezes.



Fonte: Autoria própria.

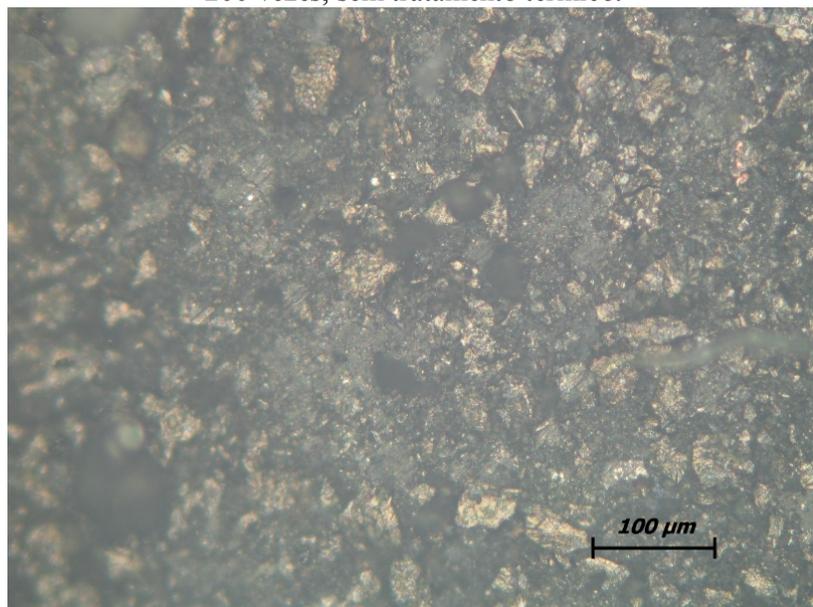
Figura 59 – Micrografia da pastilha fabricada a partir do pó não impregnado, tratado termicamente, com aumento de 1000 vezes.



Fonte: Autoria própria.

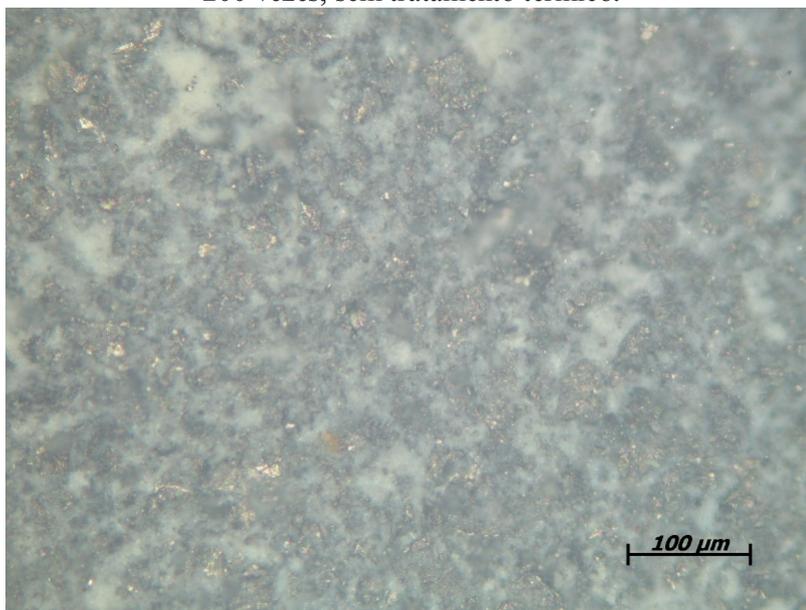
Para as micrografias das amostras impregnadas com estanho foi possível verificar o preenchimento dos poros (ou espaços vazios) pelo sal utilizado, pois este apresenta um tamanho de partícula muito inferior a do pó da liga (que está entre 38 e 45μm). O sal excedente concentrou-se em pontos dispersos (são os pontos brancos nas imagens), conforme apresentado nas Figura 60, Figura 61, Figura 62 e Figura 63.

Figura 60 – Micrografia da pastilha fabricada com pó impregnado com 3 % de Sn, com aumento de 200 vezes, sem tratamento térmico.



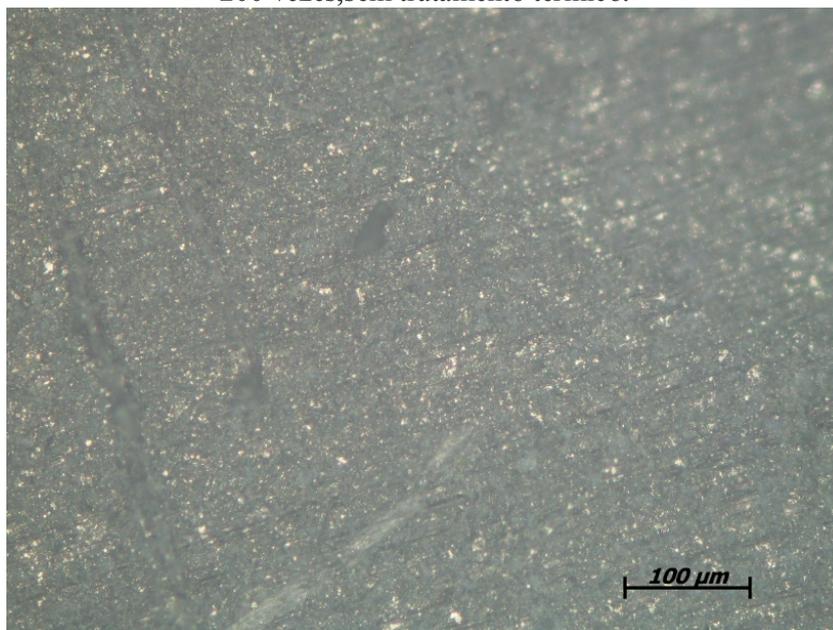
Fonte: Autoria própria.

Figura 61– Micrografia da pastilha fabricada com pó impregnado com 5 % de Sn, com aumento de 200 vezes, sem tratamento térmico.



Fonte: Autoria própria.

Figura 62 – Micrografia da pastilha fabricada com pó impregnado com 10 % de Sn, com aumento de 200 vezes, sem tratamento térmico.



Fonte: Autoria própria.

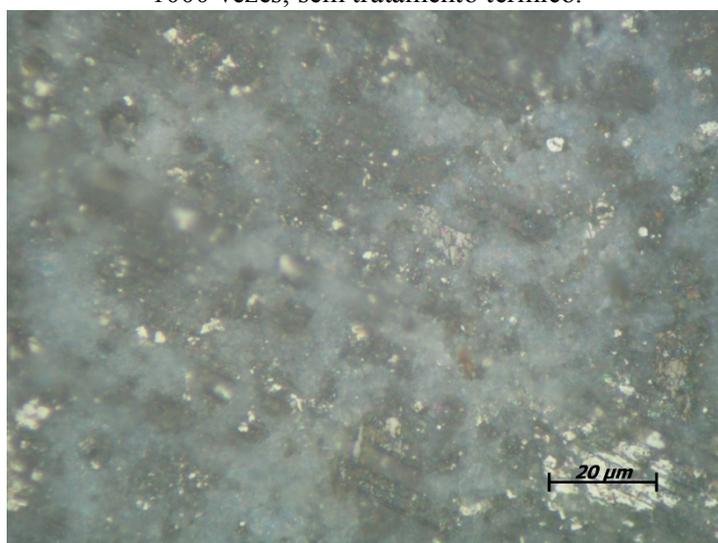
Figura 63 – Micrografia da pastilha fabricada com pó impregnado com 15 % de Sn, com aumento de 200 vezes, sem tratamento térmico.



Fonte: Autoria própria.

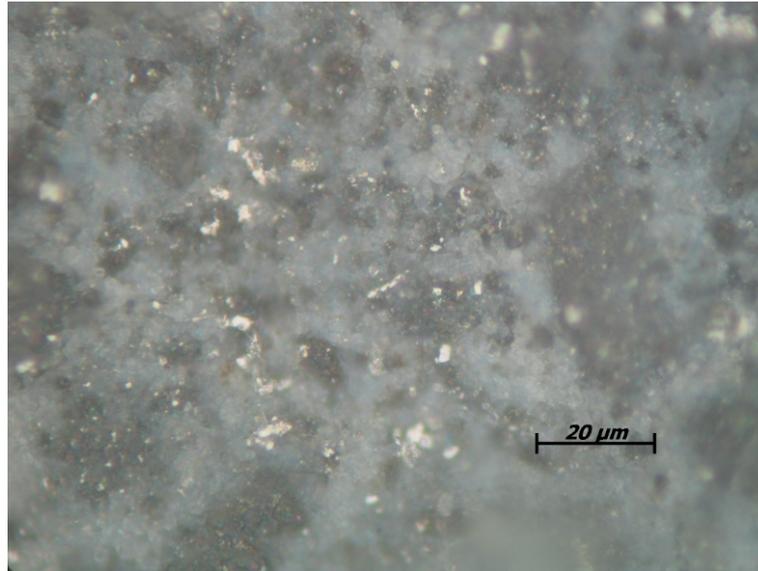
Ao contrário do que ocorreu com as pastilhas feitas com pós não impregnados, as micrografias das pastilhas fabricadas com o pó impregnado não apresentaram problemas como o surgimento de poros após a realização do tratamento térmico, conforme pode ser visto nas Figura 64 e Figura 65. No entanto, não há como afirmar se houve o surgimento de falhas no interior da pastilha, haja visto os resultados reportados para as medidas de microindentação discutidas do item 4.2.1.

Figura 64 – Micrografia da pastilha fabricada com pó impregnado com 15 % de Sn, com aumento de 1000 vezes, sem tratamento térmico.



Fonte: Autoria própria.

Figura 65 – Micrografia da pastilha fabricada com pó impregnado com 15 % de Sn, com aumento de 1000 vezes, com tratamento térmico.

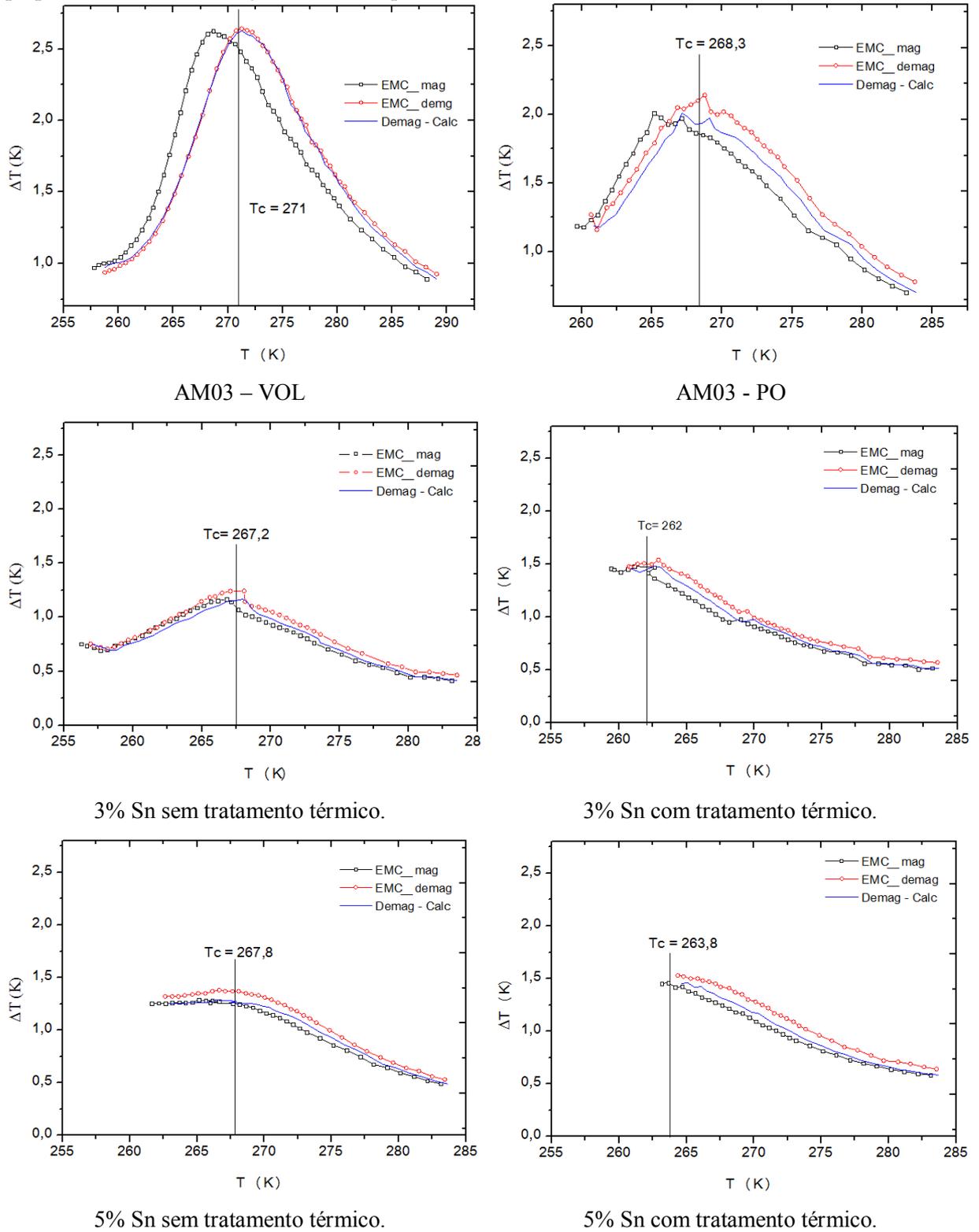


Fonte: Autoria própria.

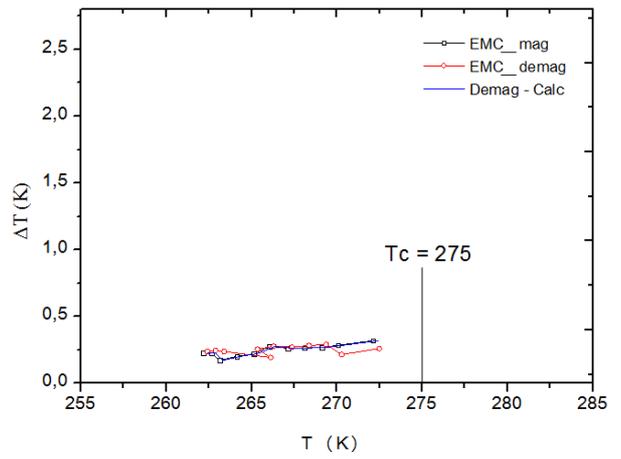
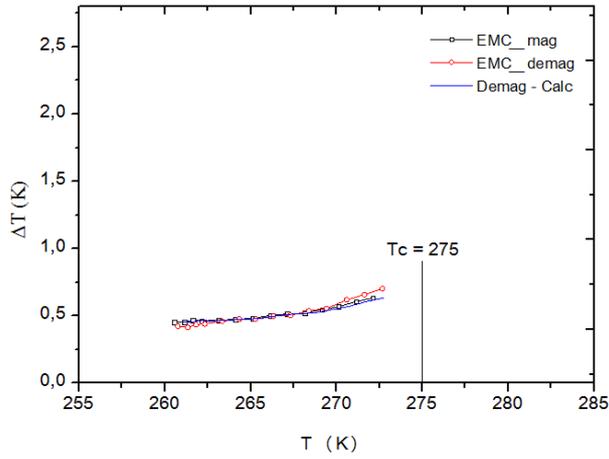
4.3 MEDIDAS DIRETAS

Foram realizadas medidas da variação da temperatura diretamente nas amostras, conforme já descrito na sessão de metodologia. Na Figura 66 estão apresentadas todas as medidas diretas de variação da temperatura realizadas, sendo que as amostras com 10 e 15 % Sn marcadas com ** foram preparadas seguindo a segunda técnica apresentada no item 3.2.2. Nos resultados apresentados na Figura 66, a curva identificada com “Demag – calc.” refere-se ao comportamento ideal da desmagnetização, que consiste na desmagnetização ocorrendo na temperatura em que foi realizada a magnetização acrescida do EMC apresentado durante a magnetização, assumindo que o EMC da desmagnetização seja o mesmo experimentado durante a magnetização

Figura 66 - Resultados da medição da variação direta de temperatura das amostras submetidas a um campo de 17,5 kOe, com fator de desmagnetização de $N_d=0,5$. As identificadas com ** foram preparadas utilizando a segunda técnica apresentada no item 3.2.2.

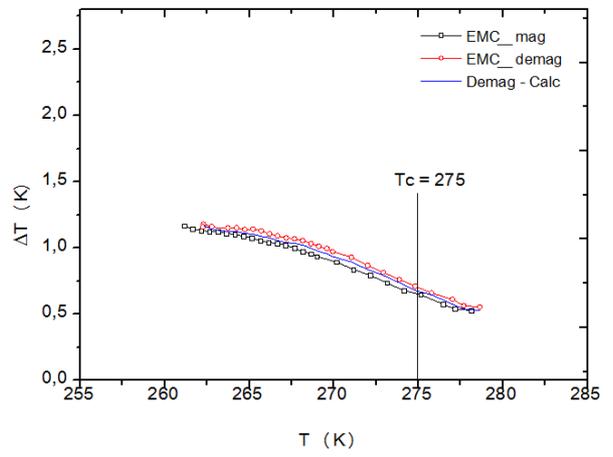
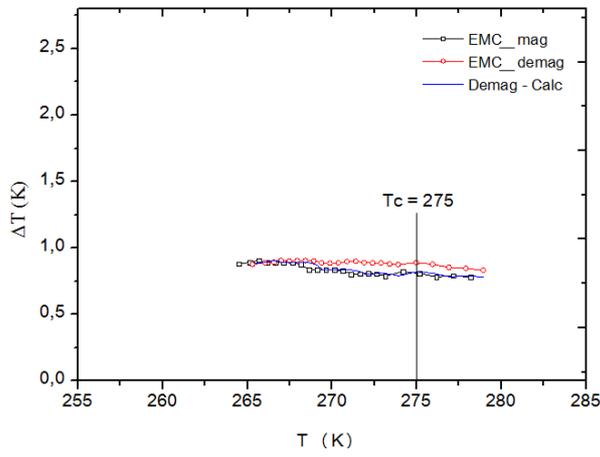


(Continuação)



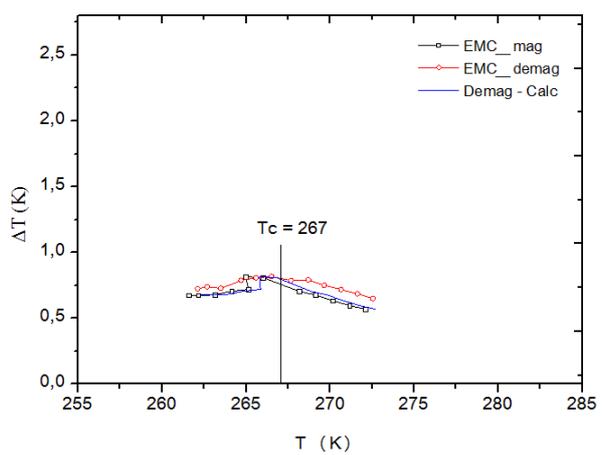
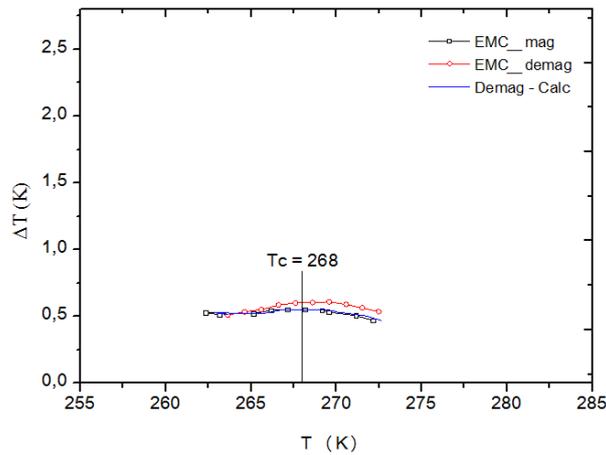
10% Sn sem tratamento térmico.

10% Sn com tratamento térmico.



10% ** Sn sem tratamento térmico.

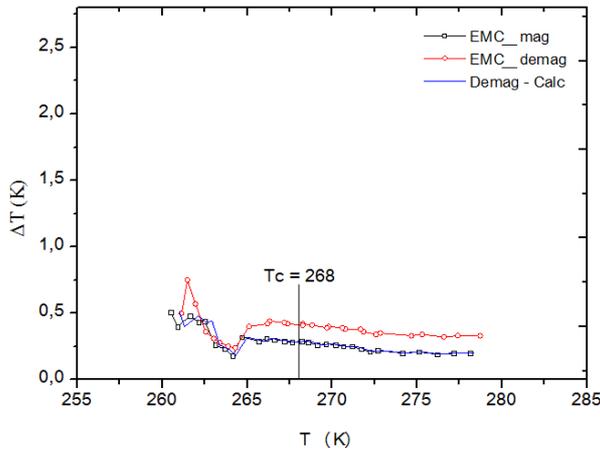
10% ** Sn com tratamento térmico.



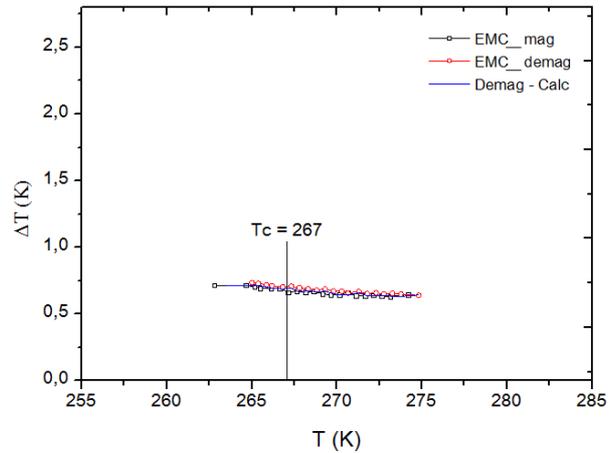
15% Sn sem tratamento térmico

15% Sn com tratamento térmico.

(Continuação)



15% ** Sn sem tratamento térmico



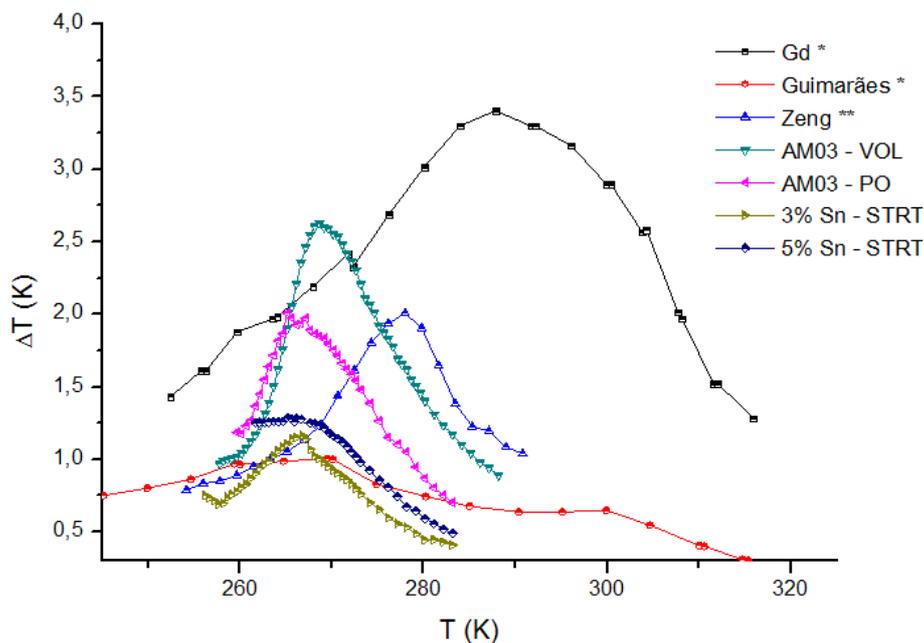
15% ** Sn com tratamento térmico.

Fonte: Autoria própria.

É possível observar entre os resultados apresentados na Figura 66 que o melhor desempenho foi verificado para a amostra em volume (AM03 - VOL), em placa, seguida pela amostra em pó (AM03 - PO). A diferença entre os resultados destas duas medidas é um indicativo que existe um complicador para o equipamento realizar a medição no pó, uma vez que eram esperados resultados semelhantes, concordando com os obtidos por meio das medidas indiretas. Este complicador pode estar atrelado a um possível isolamento térmico por parte do sal impregnado.

Para as amostras impregnadas com até 5 % de estanho obtiveram-se resultados satisfatórios, com ΔT_{ad} de aproximadamente 1,5 K, com o formato da curva seguindo um comportamento adequado, em níveis comparáveis aos relatados na literatura para essa mesma estequiometria, assim como para a 5:2:2.

Figura 67 – Comparativo do ΔT medido com a literatura. Para o Gd $\Delta H=20$ kOe; Guimarães $\Delta H=20$ kOe e estequiometria 5,09:2,03:1,88; Zeng $\Delta H=15$ kOe e estequiometria 5:2:2.



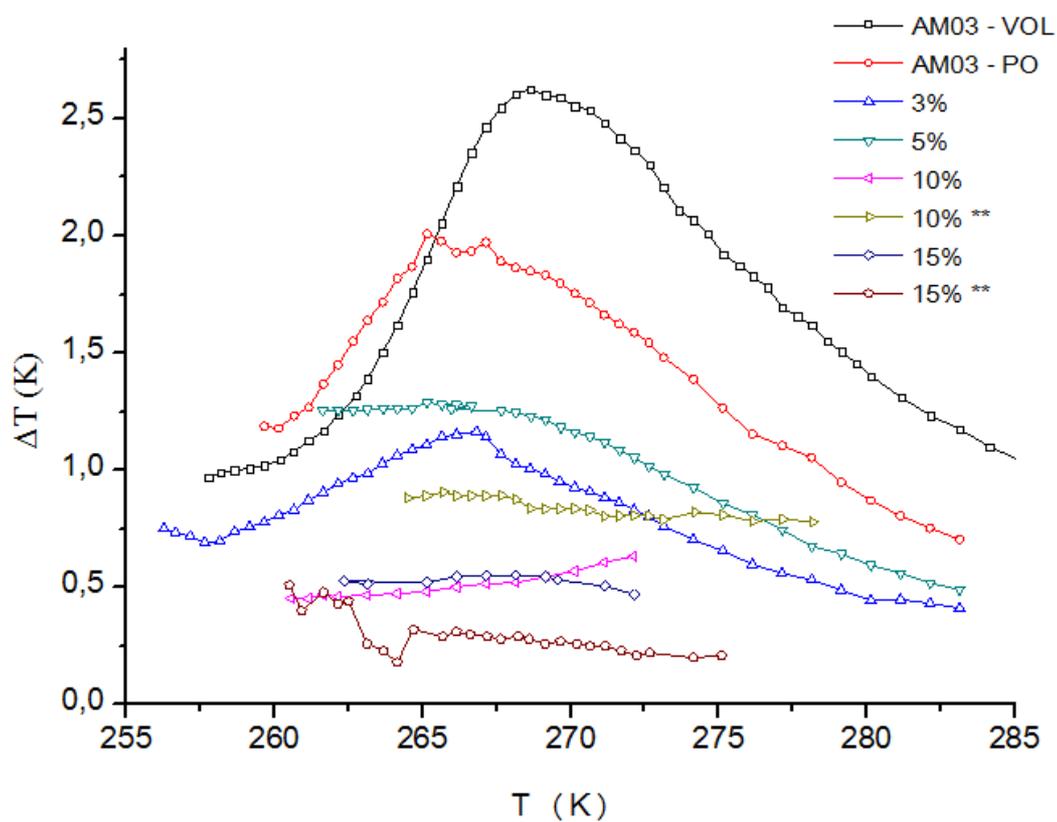
Fonte: *Guimarães, *et al.* (2009); ** Zeng, *et al.*(2012).

As amostras com 10 e 15 % de estanho preparadas a partir da desfragmentação das pastilhas, com posterior compactação do pó no molde em nylon, apresentaram um efeito desprezível, fato este que levantou a suspeita de que a técnica utilizada na preparação da amostra seria a responsável por reduzir o EMC. Para suprimir esta dúvida, foram preparadas novas amostras com a segunda técnica descrita no tópico 3.2.2, ou seja, sem a desfragmentação da amostra.

Nas medidas obtidas, conforme já apresentado nas Figura 66, verificou-se que o EMC continua desprezível, sendo um indicativo de que a técnica de preparação da amostra não foi a responsável pelo mal resultado obtido.

Um comparativo da intensidade do EMC obtido a partir da medida direta está apresentado na Figura 68, evidenciando a perda do EMC para as impregnações com 10 e 15 % de estanho.

Figura 68 – Medidas de ΔT para todas as amostras na magnetização com campo de 17,5 kOe e fator de desmagnetização $N_d=0,5$.



Fonte: Autoria própria.

CONCLUSÃO

O objetivo do trabalho foi processar a liga magnetocalórica ternária GdGeSi, que possui característica frágil, em alguma geometria pré-definida, de modo a se obter uma rota de fabricação que pudesse ser aplicada na fabricação de um trocador de calor magnetocalórico em larga escala. No caso, a rota testada foi a da impregnação de um sal de Sn, por via úmida, no pó desta liga. Uma síntese dos resultados obtidos são apresentados a seguir, assim como as hipóteses que julgamos poder explicá-los.

A técnica de impregnação por via úmida mostrou-se eficiente. Como se trata de uma rota inédita de processamento no que diz respeito a materiais magnetocalóricos, acreditamos que o GEMMA inaugurou um campo importante de pesquisa nesta área ainda pouco investigada.

Ao mesmo tempo, a impregnação de grandes quantidades (maior ou igual a 10 %) do sal oxalato de estanho se mostrou inadequada, pelo fato de reduzir o EMC do material final a valores menores muito menores que obtido quando utiliza-se o Gd, que é dúctil e relativamente fácil de conformar. Este não é um resultado de todo inesperado, mas mesmo considerando-se que haja 10 % de sal de Sn presente, ainda restam 90 % de liga magnetocalórica, e um EMC mais intenso era esperado, tanto nas medidas diretas desta propriedade, quanto nas indiretas. Para as medidas diretas, isto pode ser um indicativo de que este sal diminui a condução térmica na pastilha, uma vez que a película impregnada trata-se de um óxido, que tem geralmente características isolantes. Outra hipótese pode estar relacionada com as temperaturas de impregnação e de secagem do pó impregnado, que podem afetar de algum modo a microestrutura da liga.

Por outro lado, o aumento da concentração de material impregnado promoveu aumento na resistência mecânica das pastilhas (a amostra com 5 % de Sn sem tratamento térmico apresentou 224 MPa contra 260 e 268 MPa para as amostras de 10 e 15 % sem tratamento térmico, respectivamente). Isso aponta que o sal de Sn cobriu com eficiência a superfície dura e frágil do particulado de liga magnetocalórica, melhorando sua adesão, mas o aumento da concentração de sal impregnado apontou para uma “saturação” deste aumento, uma vez que a taxa de crescimento desta resistência à penetração diminuiu sensivelmente a partir de 10 % de sal impregnado.

É possível verificar uma relação linear entre a diminuição da magnetização de saturação com o aumento da quantidade de estanho, o que pode ser explicado pela presença do material não magnético na pastilha base, no caso, o sal de Sn.

Observa-se uma tendência a uma relação linear entre o *RCP* normalizado e a quantidade de estanho impregnado, o que possibilita ter uma avaliação prévia do *RCP* para outras quantidades de Sn, o que deve ajudar no planejamento de novos trabalhos com este mesmo material.

O tratamento térmico realizado a 473 K deve ser repensado, uma vez que apesar de não impactar negativamente na intensidade do EMC, provocou diminuição da temperatura de transição de primeira ordem. Soma-se a isso o fato dele diminuir a resistência mecânica da pastilha. A redução na T_c pode ter ocorrido devido ao alívio das tensões mecânicas induzidas pela taxa de resfriamento da amostra quando fundida, que também pode ter resultado em um gradiente de fases formado entre a base da amostra (resfriado primeiro) e o topo (resfriado por último), assim como pelo processo de pulverização empregado. A redução da resistência mecânica pode ter sido ocasionada pela proliferação de poros, conforme observado nas micrografias, resultado do rearranjo das partículas durante o tratamento térmico, e do ciclo de dilatação e contração do material.

Dentre as pastilhas testadas neste trabalho aquela com maior potencial e características para aplicação na refrigeração magnética consiste naquela preparada com impregnação de 5 % de estanho da liga, sem tratamento térmico. Foi esta a amostra que melhor equilibrou-se no que diz respeito às características do EMC e rigidez mecânica.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros, o autor toma a liberdade de indicar alguns pontos que seriam interessantes ser abordados mais profundamente. São eles:

- O comportamento mecânico da pastilha submetida ao escoamento de um fluido;
- Composição final da pastilha, afim de verificar como o sal oxalato de estanho II se apresenta após a impregnação, ou seja, se há algum tipo de reação química entre ele e a liga;
- Impacto das etapas de processamento em relação ao EMC da amostra, em especial as etapas de pulverização do pó da liga, das temperaturas de impregnação e de secagem dos pós impregnados, assim como da temperatura empregada para o tratamento térmico final dos compactados verdes.

REFERÊNCIA

- AHARONI, A. I. Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms. **Journal of Applied Physics**, n. 83, 1998.
- APREA, C.; GRECO, A.; MAIORINO, A. Modelling an active magnetic refrigeration system: A comparison with different models of incompressible flow through a packed bed. **Applied Thermal Engineering**, v. 36, p. 296 - 306, April 2012.
- BOHIGAS, X.; MOLINS, E.; ROIG, A.; TEJADA, J.; X. X. ZHANG, X. X. Room-Temperature Magnetic Refrigerator Using Permanent Magnets. **IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS**, v. 36, n. 3, p. 538 - 544, May 2000.
- BROWN, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature. **J. Appl. Phys.**, v. 8, n. 47, p. 3673-3680, 1976.
- BRUCK, E. Developments in magnetocaloric refrigeration. **Journal of Physics D: Applied Physics**, n. 38, p. 381 - 391, 2005.
- CARVALHO, A. M. G. **Estudo de propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas de compostos à base de Gd, Ge e Si**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2006.
- CARVALHO, A. M. G.; ALVES, C. S.; CAMPOS, A.; COELHO, A. A.; GAMA, S. The magnetic and magnetocaloric properties of Gd₅Ge₂Si₂ compound under hydrostatic pressure. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, n. 97, p. 10M320 - 3, 2005.
- COLLINS, S. C.; ZIMMERMAN, F. J. Cyclic Adiabatic Demagnetization. **Phys. Rev.**, v. 90, n. 991, 1953.
- COUTO, G. G.; SVITLYK, V.; JAFELICCI Jr., M.; MOZHARIVSKYJ, Y. Bulk and high-energy ball-milled Gd₅Si₂Ge₂: Comparative study of magnetic and magnetocaloric properties. **Solid State Sciences**, n. 13, p. 209 -215, 2011.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. New Jersey: IEEE Press ; A Jhon Wiley & Sons, inc Publication, v. 1, 2009.
- DEBYE, P. Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. **Annuary Physics**, v. 386, p. 1154-1160, 1926.

DINESEN, A. R.; LINDEROTH, S.; MORUP, S. Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in LaCaSrMnO. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 17, p. 6257 - 62569, September 2005.

DUNG, N. H.; OU, Z. Q.; CARON, L.; ZHANG, L.; CAM THANH, D.T.; WIJS, G.A.; GROOT, R.A.; BUSCHOW, K.H.J.; BRUCK, E. Mixed Magnetism for Refrigeration and Energy Conversion. **Advanced Energy Materials**, v. 1, n. 6, p. 1215-1219, 2011.

FOLEISS, G. L.; ALVES, C. S.; IMAMURA, W. **Impregnação da liga GdGeSi com Sn**. XX Encontro Anual de Iniciação Científica - EAIC. Ponta Grossa - Pr.: [s.n.]. 2011.

FRANCO, V.; BLASZQUEZ, J. S.; INGALE, B.; CONDE, A. The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models. **Annual Review of Materials Research**, n. 42, p. 305 - 3042, MAY 2012. ISSN 1531-7331.

FUJITA, A.; AKAMATSU, Y.; FUKAMICHI, K. Itinerant electron metamagnetic transition in La(Fex Si1-x)13 intermetallic compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 8, p. 4756-4758, 1999.

FURLANI, E. P. **Permanent Magnet and Electromechanical Devices**. [S.l.]: Academic Press, 2001.

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 Gd5Si2Ge2 alloy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272 - 276, p. 848 - 849, 2004a.

GAMA, S.; COELHO, A.A.; CAMPOS, A.; CARVALHO, A.M.G.; GANDRA, F.C.G.; RANKE, P.J.; OLIVEIRA, N. A. Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in MnAs. **Phys Rev Lett.** , v. 23, n. 93, Dec 2004b. ISSN 237202.

GIAUQUE, W. F. Paramagnetism and the third law of thermo-dynamics. Interpretation of the low-temperature magnetic susceptibility of gadolinium sulfate. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 48, n. 8, p. 1870 - 1877, August 1927.

GIAUQUE, W. F.; MACDOUGALL, D. P. Attainment of temperatures below 1 absolute by demagnetization of Gd2(SO4)3.8H2O. **Phys. Rev.**, v. 43, n. 768, May 1933.

GOMEZ, J. R.; GARCIA, R. F.; CATOIRA, A. M.; GOMEZ, M.R. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 17, p. 74-82, 2013.

GSCHEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K.; TSOKOL, A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. **REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS**, n. 68, p. 1479 - 1539, May 2005. ISSN 10.1088.

GSCHNEIDNER JR, K. A.; PECHARSKY, V. K. MAGNETOCALORIC MATERIALS. **Annu. Rev. Mater. Sci.**, n. 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** , n. 31, p. 945-961, January 2008.

GUIMARÃES, A. O.; SOFFNER, M. E.; MASSANARES, A. M.; COELHO, A. A.; CARVALHO, A. M. G.; PIRES, M. J. M.; GAMA, S.; SILVA, E. C. Acoustic detection of the magnetocaloric effect: Application to Gd and Gd₅0.9Ge₂0.3. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 80, p. 134406 , 2009.

HAAS, D. W. J.; WIERSMA, E. C.; KRAMERS, H. A. Temperature below 0.27K. reached in Holland. **Nature**, v. 131, n. 719, May 1933.

HEER, C. V.; BARNES, C. B.; DAUNT, J. C. **Rev. Sci. Instr.**, n. 25, p. 1088, 1954.

HU, F.; SHEN, B.; SUN, J.; CHENG, Z.; RAO, G.; ZHANG, X. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound LaFe_{11.4}Si_{1.6}. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 23, p. 3675 - 3677, June 2001.

Hu, F.X.; Gao, J.; Qian, X. L.; Ilyn, Max; Tishin, A. M.; Sun, J. R.; G., Shen B. Magnetocaloric effect in itinerant electron metamagnetic systems La(Fe 1 x Co x)_{11.9} Si 1.1. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 10, 2005.

IMAMURA, W.; ALVES, C. S. **Estudo da influencia de tratamento térmico sobre as propriedades magnetocalóricas de ligas GdGeSi**. 22 EAIC Encontro Anual de Iniciação Científica. Foz do Iguaçu - Pr.: [s.n.]. 2013.

KURTI, N.; SIMON, F. E. Further experiments with the cooling method. **Nature**, v. 135, p. 31, January 1935.

MENDES, M. A. B. **Dissertação: Propriedades magnéticas da liga Gd₅0.9Ge₂0.3Si_{1.88} sinterizadas em fase líquida de Sn**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 121. 2008.

MORELLI, D. T.; MANCE, A. M.; MANTESE, J. V.; MICHELI, A. L. Magnetocaloric properties of doped lanthanum manganite films. **J. Appl. Phys.**, n. 79, p. 373 - 375, 1996.

MUDRYK, Y.; LEE, Y.; VOGT, T.; GSCHNEIDNER, K. A. Jr.; PECHARSKY, V. K. Polymorphism of Gd₅Si₂Ge₂: The equivalence of temperature, magnetic field, and chemical and hydrostatic pressures. **PHYSICAL REVIEW B**, n. 71, MAY 2005. ISSN 174104.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDER JR, K. A. Gd₅(SixGe_{1-x})₄ : An Extremum Material. **Advanced Materials**, v. 13, n. 9, p. 683 - 686, May 2001.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR, K. A. Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold? **International Journal of Refrigeration**, n. 29, p. 1239 - 1249, 2006.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from ~20 to ~290 K. **Phys. Rev. Lett**, n. 70, p. 3299 - 3301, 1997.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Magnetic refrigeration materials. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 85, n. 8, 15 Abril 1999.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR, K. A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. **Journal of Applied Physicas**, v. 1, n. 86, p. 565 - 575, July 1999. ISSN 10.1063/1.370767.

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

PIRES, M. J. M.; CARVALHO, A.G.M.; GAMA, S.; SILVA, E. C.; COELHO, A. A.; MANSANARES, A. M. Electron spin resonance and magnetic characterization of the Gd₅0.9(Ge₂0.3Si₁0.8). **PHYSICAL REVIEW**, v. B, n. 72, 2005.

REIS, M. A Revenção da Geladeira. **SCIENTIFIC AMERICAN BRASIL**, p. 44 - 49, Março 2005.

SHEN, B. G.; SUN, J. R.; HU, F. X.; , ZHANG, H. W.; CHENG, Z. H. Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials. **Advanced Materials**, n. 21, p. 4545 - 4564, 2009. ISSN 10.1002.

SMITH, A.; NIELSEN, K. K.; CHRISTENSEN, D.V.; BAHL, C. R. H.; BJORK, R.; HATTEL, J. The demagnetizing field of a nonuniform rectangular prism. **Journal of Applied Physics**, n. 107, 2010.

SPALDIN, N. **Magnetic Materials, Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2010.

SZPAK, W. **Tese: Detecção acustica do efeito magnetocalórico: parametros que influenciam a ciclagem termica**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 192. 2014.

TEGUS, O.; BRUCK, E.; BUSCHOW, J. H. K.; BOER, F. R. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. **Macmillan Magazines Ltda.**, v. 415, p. 150-152, January 2002.

TEIXEIRA, C. S. **Síntese de compostos intermetálicos a base de La(Fe,Si)₁₃ para aplicações em refrigeração magnética [tese]**. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina, p. 128. 2012.

- TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The Magnetocaloric Effect and its Applications**. London: Institute of Physics, 2003.
- TREVIZOLI, P. V.; ALVES, C.S.; MENDES, M.A.B.; CARVALHO, A. M. G.; GAMA, S. Powder metallurgy influences on the magnetic properties of Gd₅Ge₂Si_{1.88} alloy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n. 320, p. 1582 - 1585, January 2008. ISSN 10.1016.
- TREVIZOLI, P. V.; BARBOSA, J. R.; OLIVEIRA, P. A.; CANESIN, F. C.; FERREIRA, R. T. S. Assessment of demagnetization phenomena in the performance of an active magnetic regenerator. **International Journal of Refrigeration**, v. 35, p. 1043-1054, February 2012.
- TSENG, Y. C. **High Pressure Study of Gd₅(SixGe_{1-x})₄ Giant Magnetocaloric Materials Using X-ray Magnetic**. NORTHWESTERN UNIVERSITY. EVANSTON. 2009.
- YU, B. F.; GAO, Q.; ZHANG, B.; , MENG, X. Z.; CHEN, Z. Review on research of room temperature magnetic refrigeration. **International Journal of Refrigeration**, n. 26, p. 622 - 636, 2003.
- ZENG, H.; ZHANG, J.; KUANG, C.; YUE, M. Direct Measurements of Magneto-caloric Effect of Gd₅Si₂Ge₂ Alloys in Low Magnetic Field. **J Supercond Nov Magn**, v. 25, p. 487–490, 2012.
- ZIMM, C. E. A. Development of a magnetic refrigeration prototype for operation at ambient temperatures. **Annual Am. Phys. Soc. March Meeting**, Austin, March 2003.