

CLARICE CARDOSO SOARES
JOSÉ IGOR GONÇALVES DA SILVA
ARIELY VITÓRIA BEZERRA LIMA

INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS
TÉRMICOS E ADIÇÃO DE UM QUARTO
ELEMENTO NAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS E MICROESTRUTURAL DE
LIGAS HEUSLER NiMnSn

**INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E
ADIÇÃO DE UM QUARTO ELEMENTO NAS
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
MICROESTRUTURAL DE LIGAS HEUSLER NiMnSn**



CLARICE CARDOSO SOARES
JOSÉ IGOR GONÇALVES DA SILVA
ARIELY VITÓRIA BEZERRA LIMA

**INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E
ADIÇÃO DE UM QUARTO ELEMENTO NAS
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
MICROESTRUTURAL DE LIGAS HEUSLER NiMnSn**

1ª Edição

Quipá Editora
2024

Copyright © dos autores e autoras. Todos os direitos reservados.

Esta obra é publicada em acesso aberto. O conteúdo dos capítulos, os dados apresentados, bem como a revisão ortográfica e gramatical são de responsabilidade de seus autores, detentores de todos os Direitos Autorais, que permitem o download e o compartilhamento, com a devida atribuição de crédito, mas sem que seja possível alterar a obra, de nenhuma forma, ou utilizá-la para fins comerciais.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S676i Soares, Clarice Cardoso
 Influência de tratamentos térmicos e adição de um quarto elemento nas propriedades magnéticas e microestrutural de ligas Heusler NiMnSn / Clarice Cardoso Soares, José Igor Gonçalves da Silva e Ariely Vitória Bezerra Lima. — Iguatu, CE : Quipá Editora, 2024.
 71 p. : il.

ISBN 978-65-5376-389-0
DOI 10.36599/qped-978-65-5376-389-0

1. Propriedades magnéticas. 2. Ligas Heusler Ni-Mn-Sn. I. Silva, José Igor Gonçalves da. II. Lima, Ariely Vitória Bezerra. III. Título.

CDD 530.14

Elaborada por Rosana de Vasconcelos Sousa — CRB-3/1409

Obra publicada pela Quipá Editora em agosto de 2024.

Quipá Editora
www.quipaeditora.com.br
@quipaeditora

Dedicamos esse livro a Deus e aos nossos familiares. Pois sem eles não teríamos forças para continuar.

APRESENTAÇÃO

O presente livro oferece uma análise abrangente das ligas do sistema Heusler Ni-Mn-Sn, que têm sido objeto de intensos estudos devido às suas propriedades multifuncionais e ao seu comportamento único em resposta a campos magnéticos. Essas ligas são notórias por apresentarem efeitos como a memória de forma metamagnética, o efeito magnetocalórico e a polarização de troca, características que as tornam extremamente relevantes para inovações tecnológicas em atuadores magnéticos, sistemas de refrigeração magnética e sensores de alta eficiência.

O conteúdo é estruturado para fornecer uma visão detalhada sobre como as propriedades magnéticas e microestruturais dessas ligas são influenciadas por fatores como a morfologia martensítica, a estrutura cristalina e os parâmetros de rede. Este livro explora a importância da composição química das ligas, incluindo a adição de um quarto elemento, e como essa dopagem pode alterar as temperaturas de transição, o comportamento magnético, os efeitos magnetocalóricos e a polarização de troca. Além disso, discute o impacto dos tratamentos térmicos, como o recozimento, na restauração de desordens induzidas pelo processo de fabricação e na modificação das propriedades magnéticas.

O objetivo principal desta obra é avaliar de forma crítica e detalhada a influência dos tratamentos térmicos e da dopagem nas propriedades magnéticas e microestruturais das ligas Heusler Ni-Mn-Sn. Este trabalho visa fornecer uma compreensão aprofundada dos mecanismos que governam as transformações de fase e os efeitos funcionais dessas ligas, contribuindo para o avanço do conhecimento científico e tecnológico. Através de uma revisão crítica da literatura e de uma análise rigorosa dos dados disponíveis, buscamos oferecer insights valiosos que possam orientar futuras pesquisas e aplicações práticas na área dos materiais com efeito memória de forma. O livro é dirigido a pesquisadores, engenheiros e profissionais interessados no desenvolvimento e aprimoramento de materiais avançados, fornecendo uma base sólida para a exploração e inovação contínuas neste campo promissor.

INTRODUÇÃO

As ligas com efeito memória de forma (EMF) são materiais que possuem a habilidade de retornar a sua forma previamente definida mesmo após uma aparente deformação plástica, contanto que sejam submetidas a um processo termomecânico apropriado (DANTAS et al., 2020). Essas ligas têm duas fases sólidas: austenita, que é estável em altas temperaturas e em baixas tensões, e martensita, que possui estabilidade em baixas temperaturas e altas tensões. Suas características estão relacionadas com as transformações martensíticas termoelásticas que são responsáveis por suas propriedades de memória de forma e de pseudoelasticidade.

Dentre esses materiais que apresentam o EMF encontram-se as ligas com memória de forma ferromagnética (LMFF). Elas exibem esse efeito de forma reversível, quer pelo rearranjo de variantes de martensita, quer pela indução da transformação de fase austenita-martensita sob a aplicação de um campo magnético (ZHOU et al., 2016). As ligas Heusler são exemplos de LMFF e a maioria delas é ferromagnética (FM) à temperatura ambiente, mesmo se nenhum de seus constituintes na forma metálica se ordenarem ferromagneticamente (MARCELO, 2012; ANDREZ, 2013).

Devido as suas propriedades estruturais e magnéticas, as ligas Heusler vêm sendo muito estudadas por pesquisadores. Diversas propriedades de interesse advêm da transformação de fase martensítica (TFM), na qual a liga sai da fase austenítica e vai para a martensítica. A TFM altera a estrutura e o magnetismo desses materiais, o que origina o efeito memória de forma que possibilita aplicações como atuadores, sensores, transdutores, entre outros (WANG e STADNIK, 2007; PLANES; MAÑOSA; SAXENA, 2005). O efeito magnetocalórico – variação da temperatura de um material magnético quando ele está na presença de um campo magnético externo – é outra característica importante para se estudar esses materiais para o desenvolvimento de refrigerantes magnéticos, pois eles podem ser uma opção à refrigeração convencional baseada na compressão de gases como CFC, HFC e HCFC que são prejudiciais à camada de ozônio, além de possuir o potencial de uma redução significativa do consumo de energia (ANDREZ, 2013; XAVIER, 2008; DAS et al., 2011).

Atualmente as ligas Heusler de base NiMn são bastante investigadas, como as de composição Ni_2MnZ ($Z = Ga, Sn$). As propriedades magnéticas dessas ligas são geralmente atribuídas ao Mn. Esta interação entre os átomos de Mn ocorre indiretamente através da polarização eletrônica dos elétrons de condução. Portanto, é esperado que alterações na

estequiometria desses materiais causem consideráveis mudanças nas interações magnéticas dos compostos (MARCELO, 2012).

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Possíveis elementos para uma liga Heusler. **18**
Fonte: GRAF; PARKIN; FELSER, 2011 21
- Figura 2:** Representações das estruturas cristalinas das ligas Heusler: (a) Half-Heusler, ordem $C1_b$; (b) Full-Heusler, ordem $L2_1$; (c) desordem B_2 e (d) desordem A_2 . Fonte: NANOMAG – RIKEN. 22
- Figura 3:** Representação esquemática da superelasticidade. Fonte: Adaptado de PLANES; MAÑOSA; ACET, 2009. 24
- Figura 4:** Representação esquemática do “efeito borracha”. Fonte: GONZALEZ, 2002.24
- Figura 5:** Estrutura de martensita da liga $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$: (a) imagem de microscopia óptica e (b) imagem FESEM em maior ampliação. Fonte: SAINI et al., 2018.30
- Figura 6:** Curva de magnetização da liga $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$. Fonte: SAINI et al., 2018 31
- Figura 7:** Padrões de DRX da liga $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$: (a) após moagem e (b) com tratamentos térmicos a 823, 1023 e 1223 K com refinamento Rietveld. Fonte: Adaptado de VARZANEH et al., 2015.32

Figura 8: Imagens de MET: (a) após moagem e (b) após recozimento a 1223 K por 16h. Fonte: Adaptado de VARZANEH et al., 2015.32 **35**

Figura 9: DRX das ligas Ni₄₆Mn₄₃Sn₁₀Si₁ recozidas e envelhecidas: (a) varreduras normais medidas em temperatura ambiente e (b) espectros realizados por varredura passo a passo. Fonte: LIU et al., 2011.34 **39**

Figura 10: Imagem de MEV da liga Ni₄₃Mn₄₆Sn₁₀Si₁ envelhecida a 673 K por 210 min. Fonte: LIU et al., 2011.35 **40**

Figura 11: Gráficos: (a) momento magnético efetivo e (b) magnetização a 4 K para as ligas em massa e em fitas. Fonte: Adaptado de CZAJA et al., 2021.37 **42**

Figura 12: Gráficos: (a) loops M-H depois de resfriamento de campo (sigla em inglês FC) ($H_{FC} = 10$ kOe) e resfriamento de campo zero (sigla em inglês ZFC) a partir de 300 K para ligas Ni₄₃Mn₄₆Sn_{11-x}Ti_x ($x = 0, 2, 3, 6$); (b) campo de polarização de troca (H_{CEB}) e coercividade (H_C) após FC para 10 K em função do teor de Ti; (c) campo de polarização de troca (H_{ZEB}) e coercividade (H_C) após ZFC para 10 K em função do conteúdo de Ti. Fonte: WANG et al., 2020.38 **44**

Figura 13: Curvas M (H) para a liga Ni₄₃Mn₄₆Sn₁₀Ga₁ sob um campo de 10 kOe nas proximidades da: (a) transição martensítica e (b) transição magnética da austenita. Dependência da temperatura das mudanças de entropia magnética para ligas Ni₄₃Mn₄₆Sn_{11-x} ($x = 0, 1, 2$) sob a: (c) transição de fase da estrutura e (d) transição magnética. Fonte: LI et al., 2019.40 **47**

Figura 14: Mudança de entropia magnética isotérmica para ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14-x}\text{Ge}_x$ ($x = 1, 2$) em função da temperatura para diferentes variações de campo em torno da transformação martensítica. Fonte: RAJI et al., 2015.41

Figura 15: Loops de histerese magnética de ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) medidos em diferentes temperaturas depois de um resfriamento em campo das amostras a partir de 350 K em um campo de 10 kOe. Fonte: RAJI et al., 2016.42

Figura 16: Curvas de magnetização de ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45-x}\text{Sn}_5\text{Cr}_x$ ($x = 0, 4, 6, 10, 12$) em temperatura ambiente. Fonte: KÖK; DURĞUN; ÖZEN, 2018.43

Figura 17: Comportamento de magnetização das ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40-x}\text{Sn}_{10}\text{B}_x$ a: (a) – 100 °C, (b) 30 °C e (c) 250 °C. Fonte: AYDOĞDU et al. (2016a).44

Figura 18: Mudança de entropia magnética (ΔSM) de ligas recozidas de $\text{Ni}_{46-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{43}\text{Sn}_{11}$ ($x = 0-3$) com temperatura em um campo de 50 kOe em torno da temperatura de transição martensítica e da temperatura de Curie da fase austenita. Fonte: Adaptado de ZHAO et al., 2013.45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores dos parâmetros modificados pelos tratamentos térmicos. Fonte: WANG et al., 2013. 36

Tabela 2: Valores da temperatura de início da transformação martensítica (M_s), temperatura de Curie (T_C) e variação da entropia magnética (ΔS_M). Fonte: Adaptado de DAS et al., 2011. 56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EMF – Efeito Memória de Forma

LMFF – Ligas com Memória de Forma Ferromagnética

FM – Ferromagnética

TFM – Transformação de Fase Martensítica

CFC – Clorofluorcarboneto

HFC – Hidrofluorcarboneto

HCFC – Hidroclorofluorcarbono

Ni – Níquel

Mn – Manganês

Ga – Gálio

Sn – Estanho

M_s – Início da Transformação Martensítica

e/a – Concentração de Elétrons de Valência por Átomo

A_f – Final da Transformação Austenítica

EMC – Efeito Magnetocalórico

EMCG – Efeito Magnetocalórico Gigante

PM – Paramagnética

EMCI – Efeito Magnetocalórico Inverso

EB – Exchange Bias

ZEB – Zero-Field-Cooled Exchange Bias

AFM – Antiferromagnética

M_f – Final da Transformação Martensítica

A_s – Início da Transformação Austenítica

In – Índio

Sb – Antimônio

DRX – Difração de Raios-X

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

T_C^A – Temperatura de Curie da Austenita

ΔS_M – Variação de Entropia Magnética

CR – Capacidade Refrigerante

MEV – Microscopia Eletrônica por Varredura

Ti – Titânio

RSG – Reentrant Spin Glass

SG – Spin Glass

Ge – Germânio

Si – Silício

Al – Alumínio

ΔM – Variação da Magnetização

Cr – Cromo

B – Boro

Fe – Ferro

Gd – Gadolínio

Co – Cobalto

Cu – Cobre

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1 17

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

CAPÍTULO 2 31

ANÁLISE CRÍTICA DA INFLUÊNCIA DE
TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
MICROESTRUTURAL DE LIGAS NI-MN-SN

CAPÍTULO 3 41

ANÁLISE CRÍTICA DA INFLUÊNCIA DA
ADIÇÃO DE UM QUARTO ELEMENTO NAS
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS LIGAS
Ni-Mn-Sn

CAPÍTULO 4 58

CONSIDERAÇÕES FINAIS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 60

SOBRE OS AUTORES 69

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Ligas Heusler

Ligas Heusler são compostos intermetálicos, nas quais a composição estequiométrica é dada pelas fórmulas X_2YZ (Heusler completamente ordenada ou Full-Heusler, ainda podendo serem chamadas apenas de ligas Heusler) e XYZ (Heusler semiordenada ou Half-Heusler), onde X representa metais de transição com mais do que 5 elétrons no orbital d mais externo, Y simboliza metais de transição com até 5 elétrons no orbital d – o Mn é um dos mais utilizados para ocupar essa posição – e Z retrata metais com a camada d externa totalmente incompleta ou completa (ANDREZ, 2013; CÓRDOVA, 2009). A Figura 1 apresenta a disposição desses elementos na tabela periódica.

Figura 1: Possíveis elementos para uma liga Heusler.

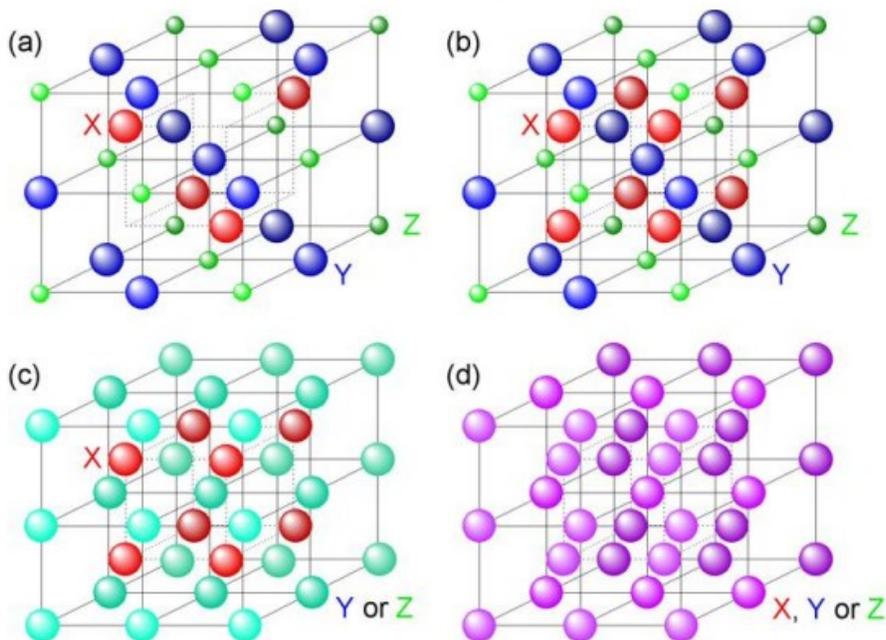
X₂YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Fonte: GRAF; PARKIN; FELSER, 2011.

Essas ligas são geralmente caracterizadas por possuírem estrutura cristalina do tipo cúbica, nas quais quando o sistema é Full-Heusler a ordem é $L2_1$ e quando é do tipo Half-Heusler a ordem é $C1_b$, a qual pode ser descrita similarmente a $L2_1$, no entanto as posições X_1 estão desocupadas. Além dessas estruturas de ordenamento citadas, pode ocorrer durante a cristalização o surgimento de outras estruturas pertencentes às fases A_2 (formada pela desordem entre X e Y ou X e Z) e B_2 – gerada entre a desordem de Y e Z. As representações dessas estruturas estão dispostas na Figura 2. Outra característica é que a temperatura de ordenamento magnético ocorre acima da temperatura ambiente (XAVIER, 2008).

Figura 2: Representações das estruturas cristalinas das ligas Heusler: (a) Half-Heusler, ordem $C1_b$; (b) Full-Heusler, ordem $L2_1$; (c) desordem B_2 e (d) desordem A_2 .



Fonte: NANOMAG – RIKEN.

Em razão da estequiometria das ligas Heusler, sua produção é realizada em ambientes altamente controlados. Sua fundição pode ser feita em fornos de indução a vácuo com introdução de gás inerte e de arco elétrico, por metalurgia do pó, melt spinning, entre outros (BRITO, 2021). Os processos de fusão são muito importantes, pois eles podem influenciar nas fases de estruturas A_2 e B_2 , além de que é necessário repetir esses procedimentos três ou quatro vezes para garantir homogeneidade (XAVIER, 2008; NAZMUNNAHAR et al., 2015). De acordo com SCHLAGEL et al. (2008), nas ligas que utilizam

Mn, esse elemento deve ser purificado por sublimação e os outros metais devem ser limpos com ácido. Para compensar perdas por evaporação, normalmente é adicionado mais manganês com 5% em peso (GONZÁLEZ-LEGARRETA et al., 2016).

As ligas preparadas por fusão a arco requerem tratamento térmico de recozimento para remover distúrbios e defeitos estruturais (VENUGOPALAN, 2007). Já o processo de melt spinning promove efetivamente materiais monofásicos mais homogêneos, etapa de recozimento substancialmente encurtada e propriedades de efeito magnetocalórico aprimoradas (ZHANG et al., 2015).

Para obter variadas composições do sistema Ni-Mn-Sn, também pode ser empregada a rota da mecanossíntese, que consiste no processamento de uma mistura de um pó elementar em moinhos de bola de alta energia para conseguir uma reação no estado sólido. Do ponto de vista da aplicação, pós finos em formas consolidadas são tecnologicamente muito importantes para a fabricação de dispositivos magnetocalóricos (POPA et al., 2017; DHANAL et al., 2020).

Propriedades

As propriedades das ligas Heusler são extremamente dependentes da estrutura atômica, das mudanças em sua

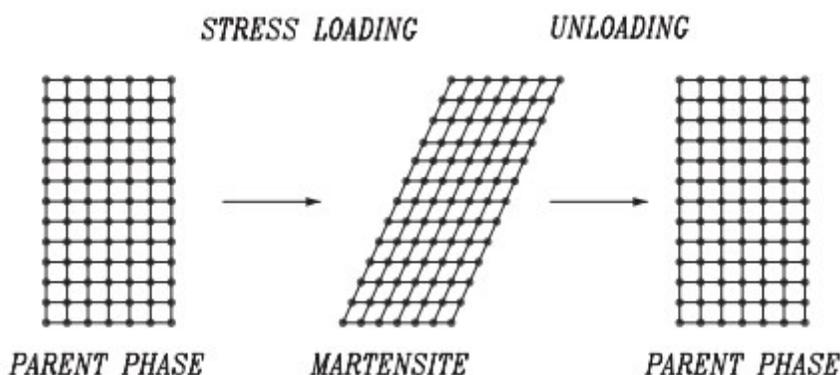
estequiometria, dos processos de fabricação, de tratamentos térmicos, entre outros. Como exemplo a ser citado de alteração que pode ocorrer, pode-se mencionar as pequenas distorções na distribuição dos átomos na rede que causam mudanças na estrutura eletrônica e por consequência altera suas propriedades magnéticas (ANDREZ, 2013).

As propriedades magnéticas desses materiais também são muito sensíveis a concentração dos elétrons de valência e/a , que é uma correlação linear entre o número médio de elétrons de valência por átomo e a temperatura de início da transformação martensítica (M_s). De acordo com CHERNENKO (1999) e citado por MEZA (2012), existe um intervalo definido para a grandeza e/a e que M_s , em geral, aumenta com o aumento no valor de e/a . Em ligas $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$ ($0,05 \leq x \leq 0,25$), a TFM acontece no intervalo de concentração de $8,0 \leq e/a \leq 8,2$ (KRENKE et al., 2005). Assim, é importante e possível de se verificar se no intervalo e/a que ocorre a transformação martensítica nesse sistema também seria válido para o caso de uma dopagem com um quarto elemento (MEZA, 2012).

Esses materiais possuem várias propriedades especiais, dentre elas existe a pseudoelasticidade, a qual descreve a superelasticidade e o “efeito borracha”. O primeiro ocorre durante a fase austenítica e o segundo acontece durante a fase martensítica (ANDRADE, 2018).

O efeito superelástico está ligado a uma transição martensítica induzida por tensão, que durante a carga gera uma deformação e após a retirada dessa carga recupera sua forma em temperatura acima da temperatura final da transformação austenítica (A_f), como pode ser observado na Figura 3 (CALUÊTE, 2012).

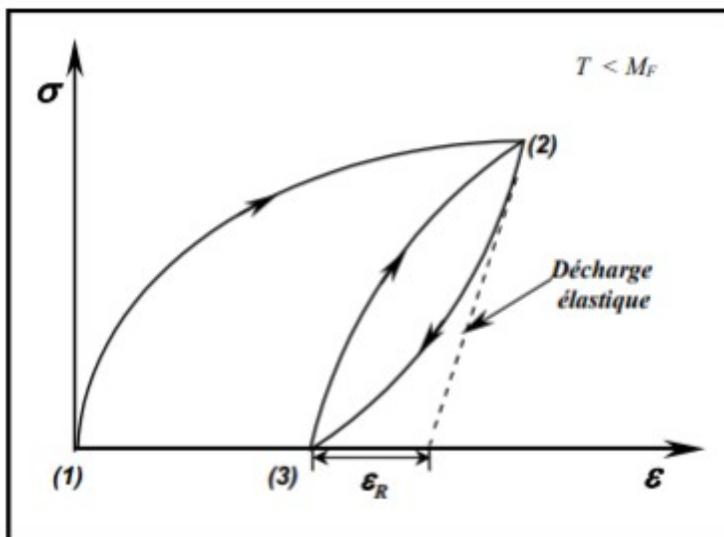
Figura 3: Representação esquemática da superelasticidade.



Fonte: Adaptado de PLANES; MAÑOSA; ACET, 2009.

O “efeito borracha” ocorre em razão da reorientação reversível da martensita nas interfaces austenita/martensita e martensita/martensita (CALUÊTE, 2012). A Figura 4 representa esse comportamento através de um gráfico que exhibe a aplicação de um ciclo de carregamento (etapas 2-3-2), resultando em um comportamento reversível (GONZALEZ, 2002).

Figura 4: Representação esquemática do “efeito borracha”.



Fonte: GONZALEZ, 2002.

O efeito magnetocalórico (EMC) é outra característica das ligas Heusler. Ele é induzido através da aplicação ou remoção de um campo magnético externo e é medido como uma mudança de temperatura quando esse campo é aplicado adiabaticamente ou como uma mudança de entropia quando o processo é isotérmico (NGUYEN et al., 2013; TISHIN, 1999). A busca por materiais que apresentem esse efeito vem crescendo, principalmente materiais que exibam elevado EMC, como a liga $Gd_5Si_2Ge_2$, que levou à introdução do termo efeito magnetocalórico gigante (EMCG) (OLIVEIRA, 2020).

Como nas ligas NiMnSn ocorre transição de fase de primeira ordem do tipo austenita ferromagnética para martensita

paramagnética (PM), é encontrado o efeito magnetocalórico inverso (EMCI), isto é, o material se resfria ao invés de se aquecer na presença de um campo magnético aplicado sobre ele (GUIMARÃES, 2011; KRENKE; DUMAN; ACET, 2007).

A propriedade de viés ou polarização de troca - em inglês, exchange bias (EB) - foi reportada por NOGUÉS e SCHULLER (1999) e citada por WANG et al. (2020) como sendo um deslocamento do loop de histerese magnética ao longo do eixo do campo magnético quando o material é resfriado a partir de uma alta temperatura na presença de campo magnético e é normalmente observado em estruturas ferromagnéticas/antiferromagnéticas (AFM). Esse campo de resfriamento adicional consome energia e também aumenta a dificuldade de controlar o EB (ZHAO et al., 2022).

Segundo WANG et al. (2020), as ligas de $Ni_{50}Mn_{50-x}Z$ ($Z = Ga, In, Sn, Sb$) a granel podem exibir polarização de troca resfriado em campo zero – em inglês, zero-field-cooled exchange bias (ZEB), o qual economiza energia e facilita o controle do dispositivo que utiliza essa propriedade, como também reduz seu tamanho (ZHAO et al., 2022). O ajuste da força relativa das interações FM/AFM é crucial para realização desse efeito e uma maneira eficaz de regular as interações é controlar o teor de Z. Nessas ligas, o tipo e a força da interação Mn-Mn dependem da distância Mn-Mn, então, para alterar essa

distância pode-se fazer uso da substituição de elementos com raio diferente, pois isso vai fazer com que ocorra o ajuste do volume da célula (WANG et al., 2020).

O ajuste das propriedades magnéticas pode ser feito por desordem de duas maneiras: por substituição química ou por moagem. Existem diferentes aspectos que implicam desordem: no caso de desordem química, os átomos são substituídos por diferentes espécies atômicas em determinados locais e quanto a moagem, o núcleo permanece desencadeado e a desordem está localizada no contorno de grão. A moagem pode induzir defeitos anti-sítio, gerando maior desordem atômica. Para restaurar a desordem pode-se aplicar tratamento térmico nessas ligas (GONZÁLEZ-LEGARRETA et al., 2016; LEONOVA et al., 2003).

Tratamentos térmicos

Tratamento térmico consiste nas operações de aquecimento e subsequente resfriamento de um material metálico, sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de esfriamento, com os objetivos de que a peça atinja propriedades e características desejadas, como remoção de tensões internas, aumento ou diminuição da dureza, aumento da resistência mecânica, melhorias na

ductibilidade e resistência ao calor, modificação de propriedades elétricas e magnéticas, entre outros. Esse processo é realizado sem que haja modificação do estado físico do material e ainda obtendo a microestrutura almejada (CHIAVERINI, 1986).

Na preparação das ligas Heusler, na existência de diferentes condições empregadas para tal, há a possibilidade da coexistência das estruturas A_2 e B_2 , desordens que geralmente não são desejáveis, com os ordenamentos $L2_1$ e $C1_b$. A primeira desordem é verificada, comumente, quando o material é resfriado lentamente do estado líquido após a fusão, acarretando uma ocupação arbitrária de todos os sítios cristalinos. Já a segunda desordem ocorre na mesma condição, porém apenas os sítios Y e Z que são ocupados aleatoriamente. Para reduzir essas não homogeneidades que podem estar presentes no material, tratamentos térmicos são realizados (MEZA, 2012; XAVIER, 2008).

O tratamento térmico utilizado majoritariamente para as ligas Ni-Mn-Sn que se encontra na literatura é o recozimento, o qual é realizado da seguinte forma: os lingotes são encapsulados sob argônio ou a vácuo em ampolas de quartzo e são recozidos em condições específicas de temperatura e tempo. Esse processo pode ser seguido por têmpera em água gelada ou pode ser resfriado lentamente no forno, para evitar a formação de fase intermediária. A temperatura de recozimento é

normalmente selecionada acima da temperatura de formação de outras fases dos elementos constituintes (GONZÁLEZ-LEGARRETA et al., 2016; NAZMUNNAHAR et al., 2015).

Segundo ZHANG et al. (2015), de acordo com os métodos de síntese o tempo para realização do recozimento varia. As ligas à granel, que são sintetizadas por fusão a arco convencional, necessitam de recozimento prolongado a alta temperatura para obter uma composição homogênea devido as amostras produzidas por essa técnica possuírem maior distância de difusão do átomo. Já nas ligas feitas por melt spinning, os materiais se apresentam de forma mais homogênea, assim o tempo de tratamento é menor.

No trabalho de LEONOVA et al. (2003), em um composto de Ni_2MnSn , foi observada uma transformação $L2_1-B_2$ quando as posições de Mn e Sn foram alteradas pela moagem. Com isso eles instituíram um tratamento térmico de recozimento a 523 K por 5 horas para restaurar a desordem induzida mecanicamente por um moinho de bolas planetário. Conforme citado por POPA et al. (2017) e relatado por YUHASZ et al. (2010), a temperatura de recozimento é importante para as ligas Ni-Mn-Sn, pois dependendo dessa temperatura o material pode sofrer decomposição de fase.

Por proporcionar diversas aplicações tecnológicas e estar associada às propriedades magnéticas, a transformação de fase

martensítica é uma das mais importantes características das ligas Heusler. Ela consiste em uma transição magnetoestrutural de primeira ordem (calor latente), na qual o material passa de uma estrutura de alta simetria (cúbica), que é a fase austenítica, a qual é estabilizada em altas temperaturas, e vai para uma estrutura de menor simetria (tetragonal, monoclínica ou ortorrômbica), a fase martensítica, que é obtida quando a temperatura da liga é reduzida. Quatro temperaturas definem essa transformação: M_s (início da transformação martensítica), M_f (fim da transformação martensítica), A_s (início da transformação austenítica) e A_f (fim da transformação austenítica) (ANDREZ, 2013; MEZA, 2012).

Com o resfriamento de um material que está inicialmente na fase austenítica, a fase martensítica começa a se formar a uma temperatura M_s e ele se torna martensítico abaixo de M_f . Já com o aquecimento, o material no princípio martensítico, permanece nesse estado até a temperatura A_s e essa fase só desaparece em A_f . Acima do fim da transformação austenítica, a deformação se recupera totalmente (efeito memória de forma) e a liga retorna a ser austenítica. Essa transformação acontece em uma faixa de temperatura que varia em conformidade com a composição química da liga e com o tipo dos seus constituintes (MEZA, 2012).

A liga Ni₂MnSn (Ni₅₀Mn₂₅Sn₂₅) não apresenta a TFM, no entanto com a alteração de sua estequiometria para a composição genérica Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x, equivalente a Ni₂Mn_{2-y}Sn_y, a transformação martensítica pode ser induzida em razão do excesso de átomos de Mn nos sítios de Sn, no intervalo $0 < x < 16$ (SUTOU et al., 2004; KRENKE et al., 2006; MEZA, 2012).

Aplicações

As aplicações para as LMFF atingem campos diversos, como medicina, setores automotivo e aeroespacial, petróleo e gás, engenharia, dentre outros. Segundo TELO (2014), os modos de aplicação dessas ligas são divididos em quatro categorias, sendo que três estão relacionados com o efeito de memória de forma, que são: recuperação livre, ligada a movimentos livres do elemento; recuperação restringida, relacionada à produção de forças; e atuador, ligado à realização de trabalho (movimento e força). A quarta categoria é a superelasticidade, que está ligada ao armazenamento de energia.

As ligas NiMnSn têm sido muito estudadas como uma alternativa mais barata a ligas de NiMnGa e NiMnIn. Desse modo, elas podem ser empregadas em aplicações de larga escala, como atuadores magnéticos, sensores de alta eficiência

e refrigeradores magnéticos. Atualmente, uma das áreas mais pesquisadas é a refrigeração magnética que é baseada no efeito magnetocalórico, pois essas ligas podem ser aplicadas nesse setor, já que possui a transformação de fase magnética de primeira ordem perto da temperatura ambiente. A refrigeração em temperaturas subambientais (250 K – 290 K) é interessante devido à sua influência potencial na economia de energia e preocupação ambiental. Os fatores cruciais para o sucesso dessa aplicação são a disponibilidade de matérias-primas de baixo custo com não toxicidade e alto efeito magnetocalórico em uma mudança de campo magnético relativamente pequena (AYDOGDU et al., 2016a; RAJI et al., 2015).

Essas ligas também têm recebido atenção em aplicações de spintrônica, devido ao seu comportamento semi-metálico, que implica no surgimento de um gap na densidade de estados de spin minoritários próximo à energia de Fermi, com isso há interesse de pesquisa por seu potencial de aplicação em dispositivos spintrônicos, como válvulas de spin, que são utilizadas em sensores magnéticos e memória magnética (NAZMUNNAHAR et al., 2015; SARDINHA, 2008).

CAPÍTULO 2

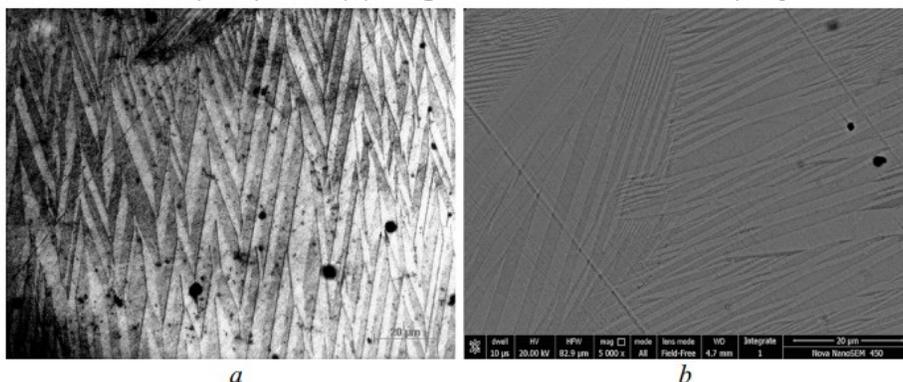
ANÁLISE CRÍTICA DA INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MICROESTRUTURAL DE LIGAS Ni-Mn-Sn

Os tratamentos térmicos influenciam na estrutura, na temperatura de transição martensítica, homogeneiza a composição e modifica as interações de curto alcance, afetando as propriedades magnéticas das ligas Heusler Ni-Mn-Sn (POPA et al., 2017; GONZÁLEZ-LEGARRETA et al., 2016).

SAINI et al. (2018) trabalharam com a liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ preparada por fusão a arco que passou por recozimento a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 72h e em seguida foi temperada em água gelada. Após o tratamento, eles verificaram que a amostra sofreu transformação martensítica da fase parental B2 para a fase martensítica ortorrômbica (4O) de quatro camadas. Assim, a liga obtida é de fase totalmente monofásica martensítica à temperatura ambiente e se transforma termicamente na fase austenítica após aquecimento. A Figura 5 apresenta a estrutura de martensita com forma de agulha, que é característica da transformação martensítica. Nesse material não foram observados precipitados ou partículas de segunda fase,

sugerindo para essa composição que a transformação martensítica se completa após a têmpera.

Figura 5: Estrutura de martensita da liga Ni₅₀Mn₄₀Sn₁₀: (a) imagem de microscopia óptica e (b) imagem FESEM em maior ampliação.

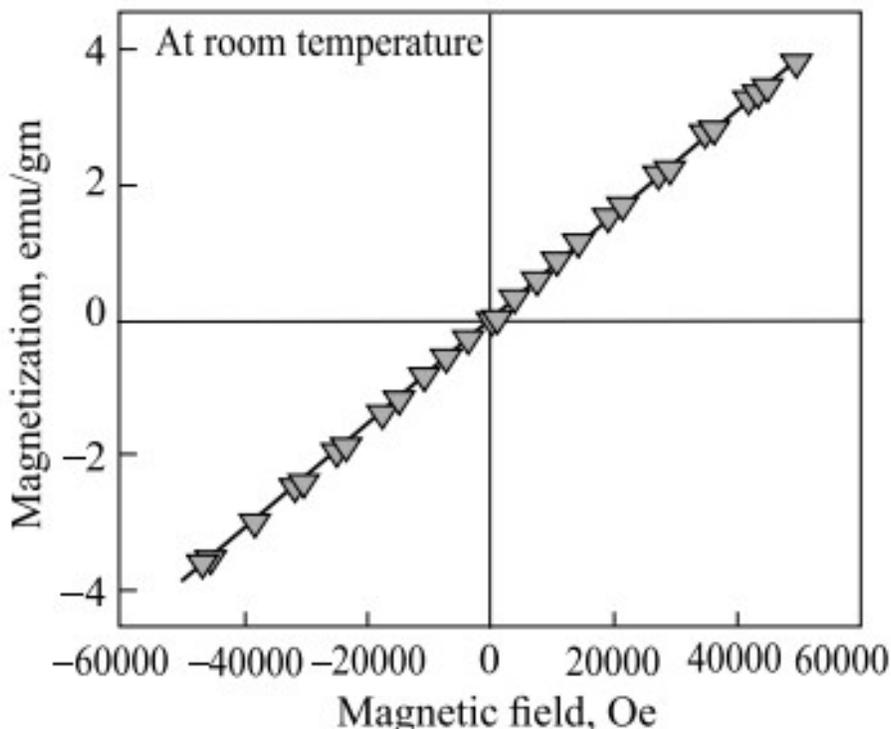


Fonte: SAINI et al., 2018.

Nesse mesmo trabalho de SAINI et al. (2018), a liga apresentou transformação martensítica de primeira ordem de etapa única com M_s até 190 °C, que possibilita o uso desse material para aplicações em altas temperaturas. Quanto as propriedades magnéticas, a Figura 6 exibe a curva de magnetização para a liga estudada por esses autores. Pela indicação dessa curva pode-se perceber que a fase martensita da amostra apresenta comportamento paramagnético à temperatura ambiente. De acordo com MAZIARZ et al. (2013), as ligas NiMnSn, independente da composição, mostram que a magnetização da fase martensítica é sempre ferromagnética ou paramagnética fraca, fenômeno que está associado à maior

anisotropia magnética da fase martensita de acordo com sua estrutura ortorrômbica, o que dificulta sua magnetização.

Figura 6: Curva de magnetização da liga Ni₅₀Mn₄₀Sn₁₀.

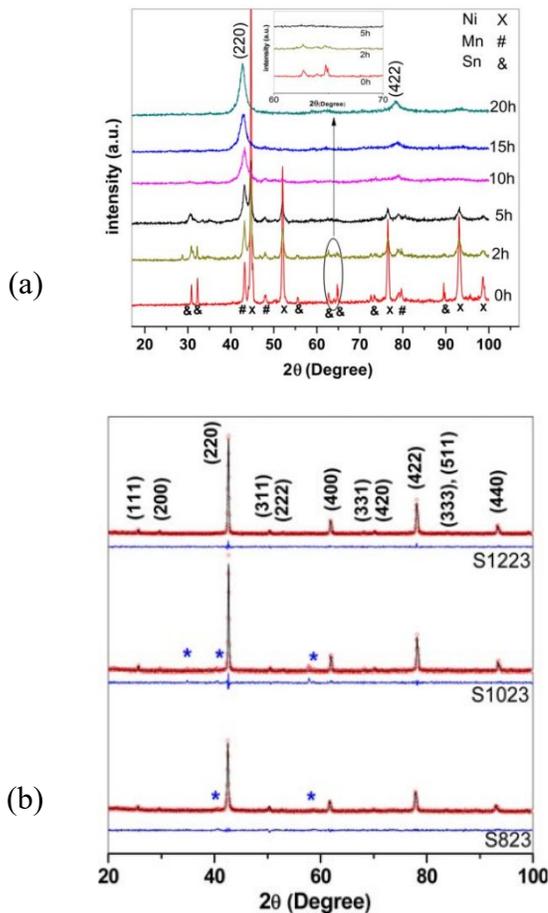


Fonte: SAINI et al., 2018.

VARZANEH et al. (2015) fizeram moagem dos pós de Ni, Mn e Sn em moinhos de bola de alta energia para sintetizar a liga Ni₄₇Mn₄₀Sn₁₃. Após 20h de moagem, não foi observada transformação martensítica na amostra. Então, os pesquisadores fizeram recozimento e verificaram que acima de 1023 K ocorre transformação martensítica. Na Figura 7 pode-se

observar os difratogramas das amostras após moagem e após tratamento térmico.

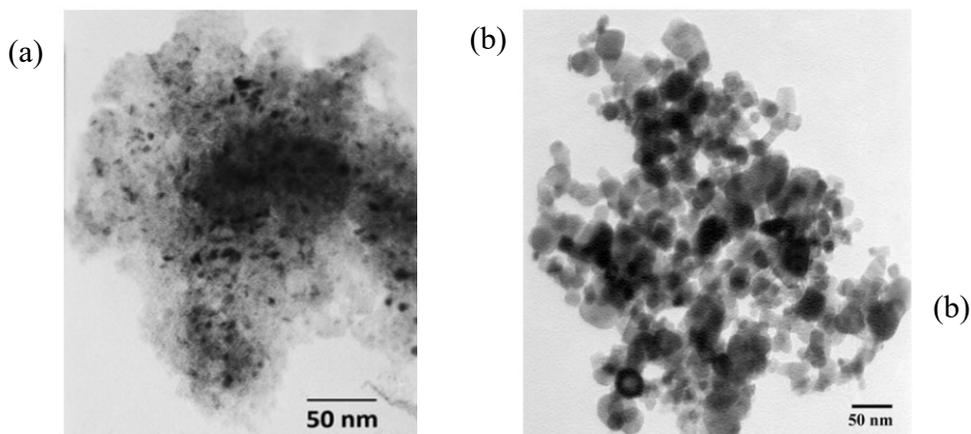
Figura 7: Padrões de DRX da liga Ni₄₇Mn₄₀Sn₁₃: (a) após moagem e (b) com tratamentos térmicos a 823, 1023 e 1223 K com refinamento Rietveld.



Fonte: Adaptado de VARZANEH et al., 2015.

A Figura 8 apresenta as micrografias MET da liga trabalhada por VARZANEH et al. (2015). Após a moagem, as partículas tiveram tamanho médio de ~ 5 nm; já depois do recozimento, esse tamanho aumentou para ~ 30 nm.

Figura 8: Imagens de MET: (a) após moagem e (b) após recozimento a 1223 K por 16h.



Fonte: Adaptado de VARZANEH et al., 2015.

No que tange ao efeito magnetocalórico, conforme ZHANG et al. (2015), o tempo de recozimento tem grande influência sobre ele nas fitas de Ni-Mn-Sn, porém ainda não está claro qual tempo desse tratamento é o ideal, pois tanto o tempo de recozimento muito curto quanto o longo perderiam uma condição ótima de recozimento, o que impede a obtenção de notáveis propriedades de refrigeração magnética.

O efeito do pós-recozimento foi avaliado por WANG et al. (2013) em ligas a granel $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{45}\text{Sn}_{11}$. Foi relatado que ocorre uma considerável diminuição de M_s e uma pequena diminuição da temperatura de Curie da austenita (T_C^A), os quais podem ser atribuídos a diminuição do grau de ordem atômica, caracterizada pelo aumento do volume celular. Além disso, os autores observaram que o valor de pico da mudança de entropia magnética diminuiu rapidamente, mas com picos mais largos, e a capacidade refrigerante (CR) aumentou ligeiramente na temperatura de recozimento de 300 °C. Os valores de M_s , T_C^A , volume da célula, ΔS_M e CR estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1: Valores dos parâmetros modificados pelos tratamentos térmicos.

Samples	a_r (Å)	V_{cell} (Å ³)	M_s (K)	T_C^A (K)	ΔS_M (J/kg K)	RC (J/kg)
As prepared	5.9972	215.70	246	280	31.2	207
200 °C-annealed	5.9999	215.99	236	279	11.1	224
300 °C-annealed	6.0025	216.27	223	278.5	21.2	225
350 °C-annealed	6.0065	216.71	202	276	7.2	52.2

Fonte: WANG et al., 2013.

A têmpera rápida vem sendo empregada para produzir essas ligas com alta qualidade. Como regra, a alta taxa de resfriamento durante o processo de solidificação promove uma distribuição de elementos nas ligas reduzindo significativamente a quantidade de fases secundárias menores, a temperatura e o

tempo de recozimento necessário para obter um material quase monofásico (NAZMUNNAHAR et al., 2015).

NAZMUNNAHAR et al. (2015) produziram uma liga Ni_2MnSn (equivalente à $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$) por têmpera rápida e obtiveram um material de fase cristalina L2_1 altamente ordenado em uma única etapa de produção, o que evitou recozimento a longo prazo. Além disso, não foram observadas fases secundárias nessa liga. Os valores da temperatura de Curie (344 K) e do momento magnético ($4,08 \mu_B/\text{f.u}$) foram os mesmos relatados pela literatura para composição semelhante. Já os valores da polarização de spin foram mais baixos (0,4 – 0,7) comparados ao teórico, os quais podem ser atribuídos à desordem dos sítios Ni e Mn devido às desordens química e estrutural dos átomos desses elementos.

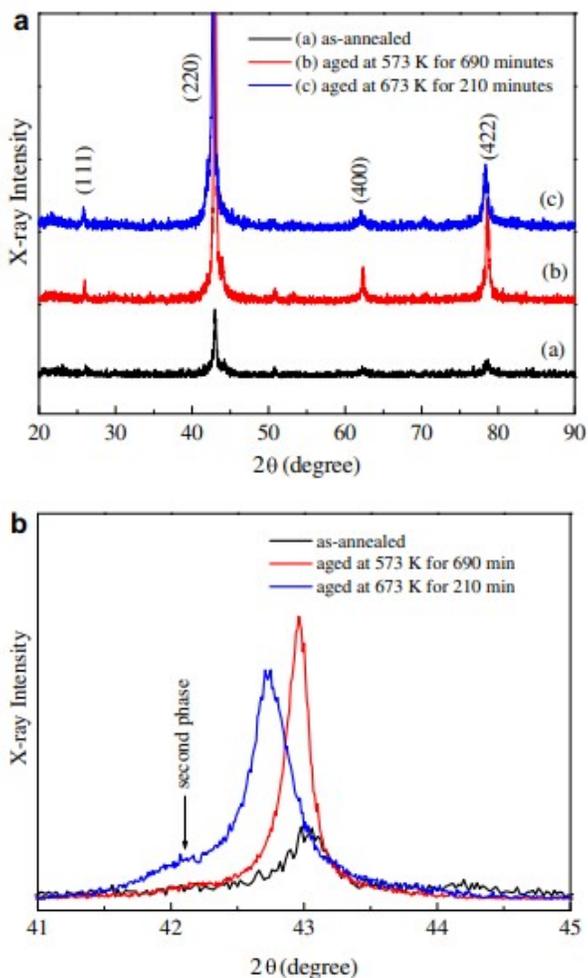
O tratamento térmico de envelhecimento também é um fator que influencia as propriedades magnéticas e os comportamentos de transformação martensítica das ligas Ni-Mn-Sn. No trabalho de LIU et al. (2011), para a liga $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{10}\text{Si}_1$, as amostras foram envelhecidas a 573 K por 690 min e 673 K por 210 min.

Para o envelhecimento a 573 K, LIU et al. (2011) verificaram que houve aumento da temperatura de transformação reversa ($A_p \sim 235$ K), da temperatura de Curie (antes do tratamento era de 264 K e após foi de 293 K) e da

magnetização de saturação (antes era 23 emu/g e após foi de 34 emu/g). O aumento da temperatura de Curie sugere uma maior interação entre os átomos de Mn-Mn. A essa temperatura de tratamento, ocorreu uma melhora na ordenação atômica de Heusler a partir da estrutura B2 e, acredita-se que isso seja responsável pelo aumento das interações de Mn-Mn. O aumento da magnetização também é atribuído ao aumento do ordenamento atômico. Com base no DRX da Figura 9(a), pode-se notar que a intensidade do pico (111), característico da estrutura Heusler, aumentou, implicando no melhoramento do ordenamento atômico da liga.

LIU et al. (2011) observaram que o envelhecimento a 673 K resultou em decomposição em duas fases, a fase matriz Heusler e a segunda fase do tipo Mn_3Ni_2Si [Figura 9(b)], o que aumentou a razão de Sn na matriz de fase Heusler e, assim, diminuiu a temperatura de transformação martensítica.

Figura 9: DRX das ligas Ni₄₆Mn₄₃Sn₁₀Si₁ recozidas e envelhecidas: (a) varreduras normais medidas em temperatura ambiente e (b) espectros realizados por varredura passo a passo.

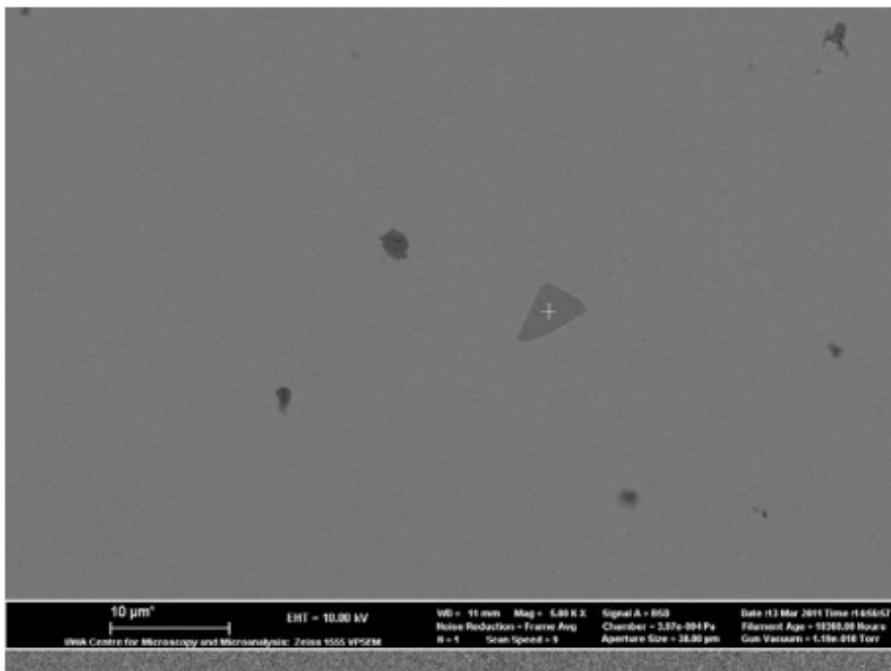


Fonte: LIU et al., 2011.

A Figura 10 apresenta uma imagem de MEV para a liga envelhecida a 673 K, na qual pode-se observar que a amostra

exibiu uma matriz contínua em contraste de luz e segunda fase dispersa (LIU et al., 2011).

Figura 10: Imagem de MEV da liga $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{10}\text{Si}_1$ envelhecida a 673 K por 210 min.



Fonte: LIU et al., 2011.

Para restaurar a transformação martensítica e a temperatura de Curie da amostra de $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{10}\text{Si}_1$, LI et al. (2011) trataram o material com eficácia através de um último tratamento de envelhecimento a 1073 K.

CAPÍTULO 3

ANÁLISE CRÍTICA DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE UM QUARTO ELEMENTO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS LIGAS Ni-Mn-Sn

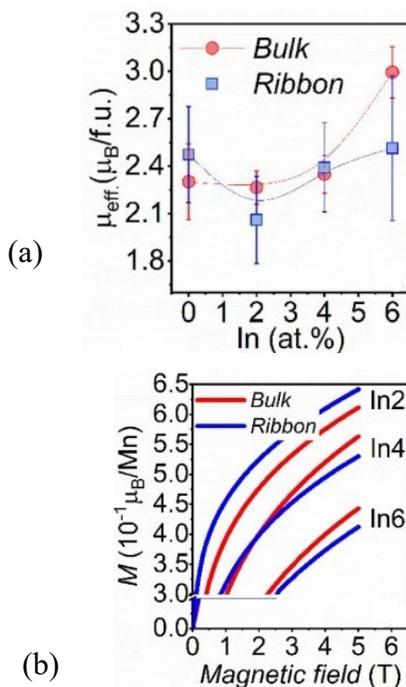
Diversos estudos estão sendo produzidos relativos aos efeitos da dopagem de um quarto elemento nas ligas Ni-Mn-Sn. Pesquisas têm demonstrado que as temperaturas de transição e o comportamento magnético desses materiais podem ser modificados pela adição de um novo componente (AYDOGDU et al., 2016a). Como principais objetivos dos estudos estão a avaliação da existência da polarização de troca e do efeito magnetocalórico nesses sistemas quaternários.

Para muitos sistemas Heusler é de amplo conhecimento que a temperatura de transformação de fase martensítica está relacionada à sua estrutura. Em geral, essa temperatura exibe uma dependência linear em e/a e para as várias ligas à base de Ni-Mn-Sn ela aumenta, enquanto a T_C^A diminui com o aumento de e/a , como pode ser observado em alguns sistemas quaternários (KRENKE et al., 2005; TAO et al., 2012; XUAN et al., 2010).

CZAJA et al. (2021) avaliaram a influência da substituição do Sn por In em ligas $Ni_{48}Mn_{39,5}Sn_{12,5-x}In_x$ ($x = 2, 4, 6$). Os autores

relataram que com o aumento da concentração de In, a temperatura de transformação martensítica aumentou, enquanto a temperatura de Curie da austenita diminuiu. Quanto ao momento magnético, este diminuiu com o aumento do teor de In, sugerindo uma troca ferromagnética perturbada entre ambas as fases austenita e martensita. A magnetização caiu a 4 K em um nível de $0,05 \mu_B/\text{Mn}$ por 1 at.%. A Figura 11 apresenta o momento magnético e a magnetização dessas ligas.

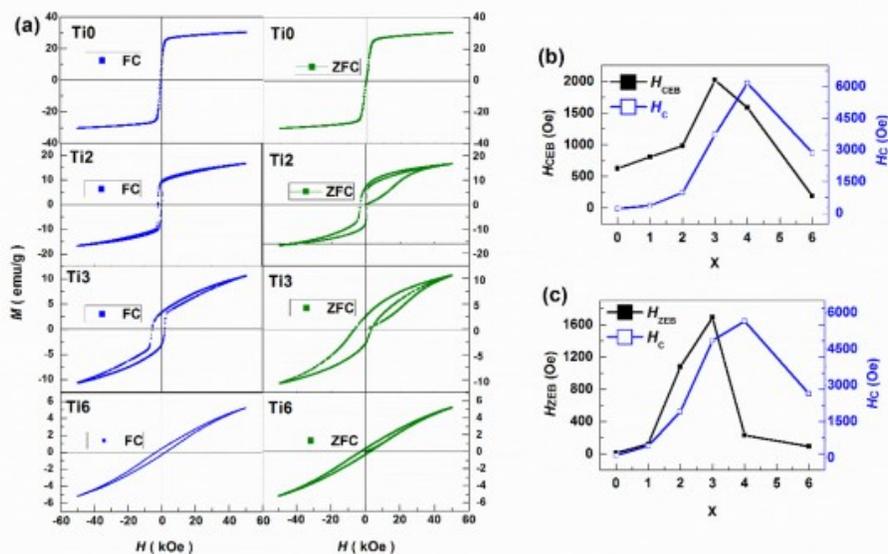
Figura 11: Gráficos: (a) momento magnético efetivo e (b) magnetização a 4 K para as ligas em massa e em fitas.



Fonte: Adaptado de CZAJA et al., 2021.

A substituição do Sn por Ti foi estudada por WANG et al. (2020) em ligas $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 6$). Os autores verificaram que com o aumento da concentração de Ti, a temperatura de transição martensítica aumenta gradualmente (de 198 K para $x = 0$ a 315 K em $x = 6$) devido ao efeito de contração de rede e as janelas de ordem ferromagnética nas regiões martensítica e austenítica são fechadas em $x = 1$ e 2. Outro efeito da dopagem com Ti é o aprimoramento da interação antiferromagnética, que faz com que o estado fundamental de spin glass reentrante (RSG) mude para spin glass canônico (SG) em $x = 1$, no qual ZEB aparece. A polarização de troca resfriada em campo zero foi realizada na faixa de composição de $1 \leq x \leq 4$ (Figura 12).

Figura 12: Gráficos: (a) loops M-H depois de resfriamento de campo (sigla em inglês FC) ($H_{FC} = 10$ kOe) e resfriamento de campo zero (sigla em inglês ZFC) a partir de 300 K para ligas $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11-x}Ti_x$ ($x = 0, 2, 3, 6$); (b) campo de polarização de troca (H_{CEB}) e coercividade (H_c) após FC para 10 K em função do teor de Ti; (c) campo de polarização de troca (H_{ZEB}) e coercividade (H_c) após ZFC para 10 K em função do conteúdo de Ti.



Fonte: WANG et al., 2020.

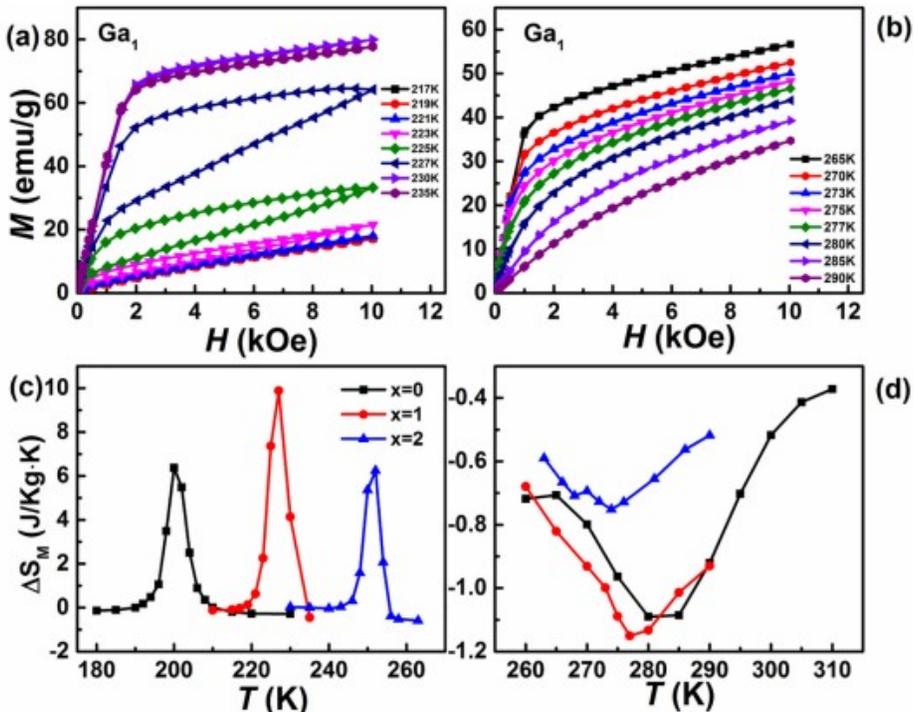
No que diz respeito ao efeito magnetocalórico, WANG et al. (2020) observaram que as amostras com $x = 1$ e 4 apresentaram essa propriedade, sendo que a liga com $x = 4$ exibiu grande EMC em relação a $x = 1$, já que mostrou menor histerese magnética nas proximidades da transformação da fase martensítica PM para a austenítica PM, o que é uma boa característica para aplicação de refrigeração magnética, já que pouca histerese magnética é fundamental para se evitar perdas de energia durante a rotação dos momentos magnéticos

(GUIMARÃES, 2011). Além disso, todas as ligas apresentaram EMCI, pois exibiram um pico positivo em torno da temperatura de transformação martensítica. Quanto as variações de entropia magnética (ΔS_M), as ligas com $x = 0$ e 1 exibem grande ΔS_M em campos baixo e alto, devido à transição da martensita PM para a austenita FM. Nas amostras com $x \geq 2$, que sofrem transformação de martensita PM para austenita PM, pode ser obtida grande ΔS_M em alto campo, mas a ΔS_M em baixo campo é relativamente pequena, não apresentando grande EMC.

LI et al. (2019) estudaram a influência da dopagem com Ga na liga $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11-x}Ga_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 5, 6, 8, 10, 11$), no qual esse elemento substituiu o Sn. Os autores verificaram que com o aumento do teor de Ga, a temperatura de Curie da austenita diminui ligeiramente, enquanto a temperatura de transformação martensítica aumenta e depois desaparece, pois a fase γ aparece e conforme relatado por LIU et al. (2008), essa fase pode levar à supressão da transformação martensítica devido à composição alterada da fase matriz e a transformação martensítica restrita pelo precipitado. A dopagem com Ga também aumentou a interação antiferromagnética, que resulta na transformação do estado RSG para o SG devido à contração de rede, levando ao fechamento de janelas ferromagnéticas intermediárias e estabelecimento de spin glass canônico para $x > 2$. Quanto ao ZEB foi alcançado na região de $5 \leq x \leq 10$.

LI et al. (2019) também observaram que apenas nas amostras com $x = 0, 1$ e 2 foi observado grande EMC. Conforme relatado por esses pesquisadores e por CHATTERJEE et al. (2010), com o aumento da concentração de Ga, o valor da temperatura de transformação de fase martensítica também aumenta, enquanto que o momento de saturação diminui. Esse trabalho também mostrou que os valores de ΔS_M em torno da temperatura de transformação de fase martensítica exibem picos positivos, indicando EMCI. As ΔS_M máximas foram $6.4, 9.9$ e 6.2 J/ kg K para 10 kOe a 200 K, 227 K e 252 K para $x = 0, 1$ e 2 , respectivamente. Esses valores de baixo campo ΔS_M são comparáveis com aqueles de ligas que apresenta grande EMC a 10 kOe, como Ni-Mn-Sn e Ni-Mn-Ga, o que é atribuído à grande mudança abrupta de magnetização próximo a T_C^A . As curvas de magnetização isotérmica, M (H), e a dependência da temperatura das mudanças de entropia magnética são apresentadas na Figura 13.

Figura 13: Curvas $M(H)$ para a liga $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{10}Ga_1$ sob um campo de 10 kOe nas proximidades da: (a) transição martensítica e (b) transição magnética da austenita. Dependência da temperatura das mudanças de entropia magnética para ligas $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11-x}$ ($x = 0, 1, 2$) sob a: (c) transição de fase da estrutura e (d) transição magnética.



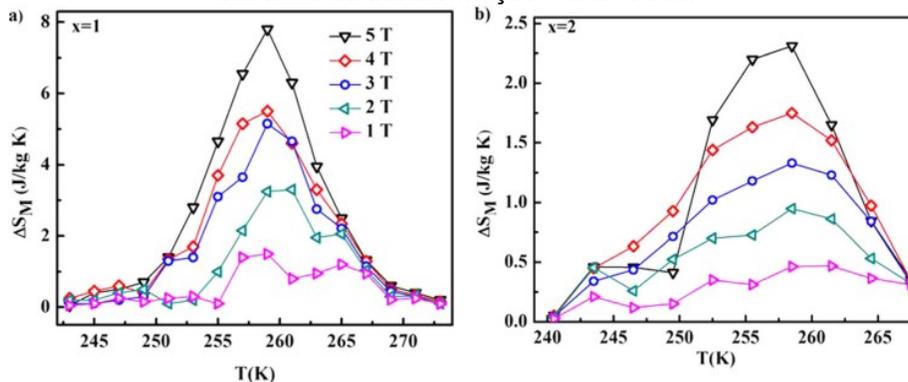
Fonte: LI et al., 2019.

Ao longo das modificações da estrutura eletrônica, a mudança da geometria estrutural é notada como um fator que afeta tanto a temperatura da transformação de fase martensítica quanto a temperatura de Curie da austenita. A substituição isoeletrônica por um elemento com o mesmo número de elétrons de valência e menor raio atômico pode resultar na redução do volume da célula unitária, o que pode aumentar a

temperatura da TFM e simultaneamente diminuir a T_C^A , como foi observado em ligas $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14-x}Ge_x$ (RAJI et al., 2015) e $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11-x}Si_x$ (LIU et al., 2011). Esse efeito pode surgir da modificação da distância Mn-Mn e da hibridização mais forte entre átomos Ni e Mn em uma célula unitária de volume reduzido, levando a uma maior densidade de estados próxima do nível de Fermi, que pode promover a temperatura de transição martensítica (CZAJA et al., 2021).

A substituição do Sn por Ge foi estudada por RAJI et al. (2015) na liga $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14-x}Ge_x$ ($x = 1, 2$). Os autores observaram que com o aumento do teor de Ge a temperatura de transição martensítica aumentou (com $x = 0$ essa temperatura é de 250 K, já com $x = 1$ e 2, essas temperaturas são de 263 K e 266 K, respectivamente), enquanto a T_C^A apresentou uma diminuição, para $x = 1$ e 2, os valores são de 314 K e 310 K, respectivamente. Quanto ao EMC, foi maior para $x = 1$, com a ΔS_M igual a 7,8 J/kg K, como pode ser visto na Figura 14. A adição de Ge resultou no aprimoramento da polarização de troca nessas ligas, sendo que a amostra com $x = 2$ apresentou maior valor (17 KAm⁻¹).

Figura 14: Mudança de entropia magnética isotérmica para ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14-x}\text{Ge}_x$ ($x = 1, 2$) em função da temperatura para diferentes variações de campo em torno da transformação martensítica.

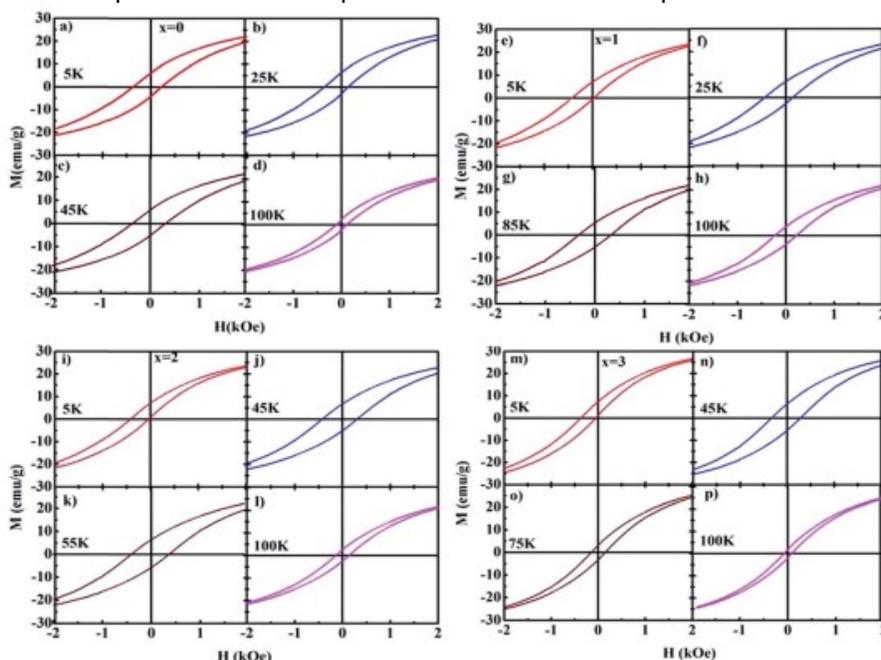


Fonte: RAJI et al., 2015.

RAJI et al. (2016) também verificaram a influência da substituição do Sn por Si em ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$). Ao contrário do que ocorreu com o Ge, com o aumento na concentração de Si houve uma diminuição na temperatura de transição martensítica (para $x = 0, 1, 2$ e 3 os valores das temperaturas foram de 247 K, 246 K, 214 K e 184 K, respectivamente), o que é o oposto relatado pela literatura (LIU et al., 2011), enquanto T_C^A apresentou ligeiro aumento (para $x = 0, 1, 2$ e 3 , as temperaturas foram iguais a 316 K, 316 K, 321 K e 326 K, respectivamente). O efeito dessa substituição pode ser explicado usando o grau de ordem cristalográfica: a liga mãe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ é um composto Heusler com estrutura $L2_1$ e com o aumento do teor de Si, o grau de ordem diminui (o que foi confirmado pelos difratogramas do trabalho) e, portanto, a

temperatura de transição martensítica diminui. Quanto a polarização de troca, esta foi aprimorada pela substituição do Sn pelo Si, aumentando com a elevação do teor de Si e foi observado abaixo de sua temperatura de transição martensítica, surgindo devido à anisotropia unidirecional que é causada pelo acoplamento entre o componente ferromagnético e o vidro de spin da fase martensítica (Figura 15).

Figura 15: Loops de histerese magnética de ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) medidos em diferentes temperaturas depois de um resfriamento em campo das amostras a partir de 350 K em um campo de 10 kOe.



Fonte: RAJI et al., 2016.

Em trabalhos com Al substituindo o Sn, foi demonstrado que o efeito da pressão química pode competir e dominar e/a,

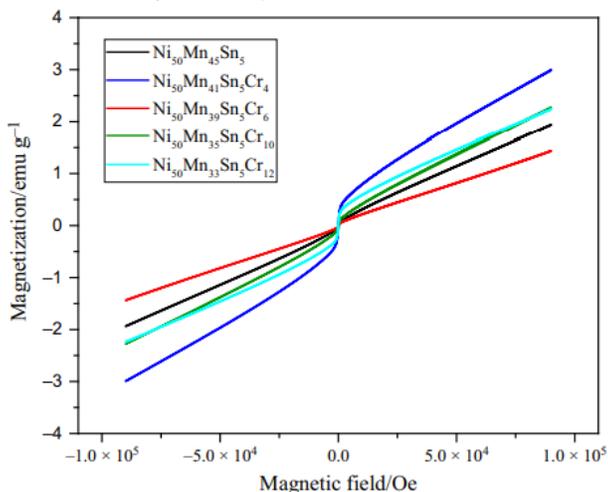
no qual apesar de diminuir e/a , a temperatura da TFM aumentou e a T_C^A permaneceu praticamente inalterada, predominantemente devido à contração da célula unitária em razão do raio atômico do Al ser menor que o do Sn, concordando assim com cálculos teóricos (CZAJA et al., 2021; AGARWAL e MUKHOPADHYAY, 2014; XIAO et al., 2012).

A substituição de Sn por Al foi estudada por AGARWAL e MUKHOPADHYAY (2014) em ligas $Ni_2Mn_{1,36}Sn_{0,64-x}Al_x$ ($x = 0,24$; $0,28$; $0,32$; $0,36$). Os autores relataram que a substituição gradual do Al inicialmente acarretou no aumento da magnetização e da propriedade magnetocalórica, no entanto depois diminuiu. O motivo para a queda na magnetização, levando à diminuição do EMC, da CR e da variação de magnetização (ΔM) através da transformação, é provavelmente devido à quantidade de fase B_2 antiferromagnética aumentando no sistema às custas da fase $L2_1$ ferromagnética.

KÖK; DURĞUN; ÖZEN (2018) analisaram como a substituição do Mn pelo Cr influenciavam nas propriedades magnéticas das ligas com composição $Ni_{50}Mn_{45-x}Sn_5Cr_x$ ($x = 0, 4, 6, 10, 12$). Eles aplicaram um campo magnético de ± 8 T e nenhuma das amostras atingiu saturação magnética. Além disso, o valor de magnetização de todas as ligas está na faixa de $1,5 - 3$ emu g^{-1} , que é menor que o valor relatado pela literatura para as ligas NiMnSn ($12,4 - 33,1$ emu g^{-1}).

AYDOGDU et al. (2016b) estudaram o efeito do teor de Sn na magnetização das ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40-x}\text{Sn}_{10+x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) e relataram que diminuindo a proporção de Sn em até 10%, ocorre um decréscimo no valor da saturação, o que é uma possível explicação para o que aconteceu nas ligas NiMnSnCr, em que a proporção de Sn era de 5%. A alteração da magnetização de saturação pode ser atribuída à modificação das interações de troca dos átomos na liga. Os átomos de Mn podem ser acoplados ferromagneticamente ou antiferromagneticamente alterando a composição que por sua vez afeta a magnetização de saturação (UMETSU et al., 2011; DUC et al., 2012). As curvas de magnetização para o material dopado com Cr estão dispostas na Figura 16.

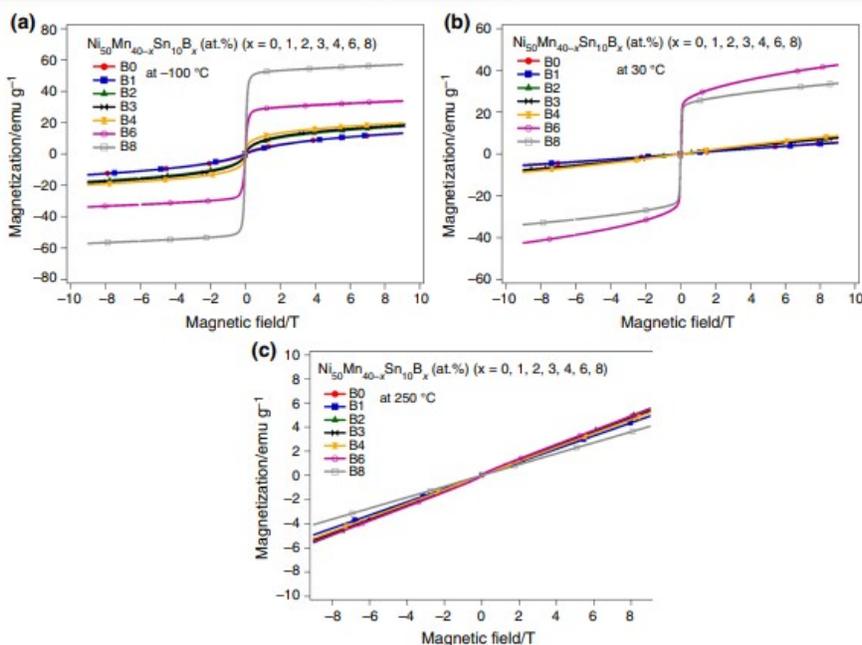
Figura 16: Curvas de magnetização de ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45-x}\text{Sn}_5\text{Cr}_x$ ($x = 0, 4, 6, 10, 12$) em temperatura ambiente.



Fonte: KÖK; DURĞUN; ÖZEN, 2018.

A substituição do Mn pelo B foi investigada por AYDOGDU et al. (2016a) em ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40-x}\text{Sn}_{10}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3, 4, 6, 8$). Com o aumento do teor de B, as temperaturas de transformação diminuíram - o que pode ser atribuído à diminuição de e/a e a formação de segundas fases - e a magnetização de saturação aumentou, como pode ser visto nas curvas de magnetização a $-100, 30$ e 250 °C que são exibidas na Figura 17. Com o resfriamento, a austenita FM se transformou em martensita fracamente magnética e, então, a martensita se tornou FM.

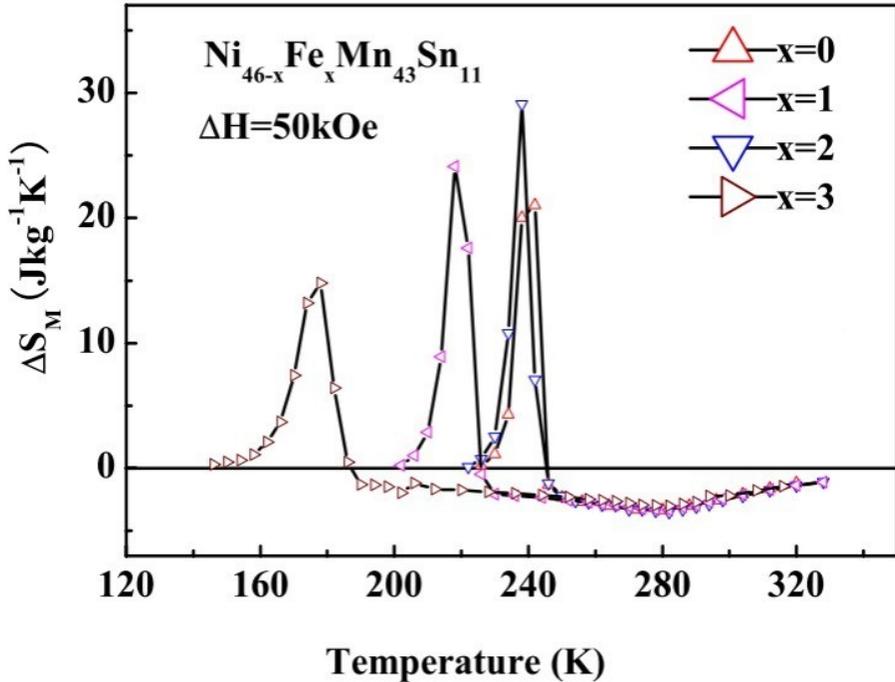
Figura 17: Comportamento de magnetização das ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40-x}\text{Sn}_{10}\text{B}_x$ a: (a) -100 °C, (b) 30 °C e (c) 250 °C.



Fonte: AYDOGDU et al. (2016a).

A substituição do Ni por Fe foi avaliada por ZHAO et al. (2013) em ligas de composição $\text{Ni}_{46-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{43}\text{Sn}_{11}$ ($x = 0 - 3$). Os autores observaram que com a adição de Fe a temperatura de transformação martensítica diminuiu (de 240 K para $x = 0$ para 185 K em $x = 3$), devido à diminuição na concentração de elétrons de valência, enquanto a temperatura de Curie da fase austenítica permaneceu praticamente inalterada ($T_C^A = 275$ K). Para as amostras com $x = 1$ e 2, foram exibidas largas ΔS_M sob $\Delta H = 50$ kOe, comparadas a fitas de Ni-Mn-Sn (Figura 18). Além da grande ΔS_M , os altos valores de capacidade de resfriamento, variando de 390/477 J/kg que são comparáveis ao de Gd (cerca de 400 J/kg), as temperaturas de transformação martensítica ajustáveis, propriedades de polarização de troca e baixo custo (Ni, Fe, Mn e Sn são comparativamente mais baratos que elementos de outras ligas) sugerem que as fitas de Ni-Fe-Mn-Sn são promissoras candidatas para refrigeração magnética e aplicação de memória magnética.

Figura 18: Mudança de entropia magnética (ΔS_M) de ligas recozidas de $Ni_{46-x}Fe_xMn_{43}Sn_{11}$ ($x = 0-3$) com temperatura em um campo de 50 kOe em torno da temperatura de transição martensítica e da temperatura de Curie da fase austenita.



Fonte: Adaptado de ZHAO et al., 2013.

DAS et al. (2011) estudaram a influência da substituição do Ni por Co e Cu em ligas $Ni_{46}Mn_{43}Sn_{11}$. Eles verificaram que na substituição de Co, a temperatura inicial martensítica diminuiu e a temperatura Curie da austenita aumentou - o que é atribuído às interações de troca Co-Mn serem mais fortes que as interações Ni-Mn (KRENKE et al., 2007; LIU et al., 2009). Já para a substituição de Cu, ambas as temperaturas diminuíram. Os autores observaram que a introdução de qualquer um

desses dois elementos aumentou a histerese térmica e a mudança de magnetização em torno da transição estrutural, que são responsáveis por aumentar a ΔS_M , implicando no esfriamento das amostras quando o campo magnético externo é aplicado adiabaticamente. Os valores de M_s , T_C e ΔS_M são apresentados na Tabela 2. Portanto, esses materiais também podem ser utilizados em refrigerantes magnéticos.

Tabela 2: Valores da temperatura de início da transformação martensítica (M_s), temperatura de Curie (T_C) e variação da entropia magnética (ΔS_M).

Alloy composition	M_s (K)	T_C (K)	ΔS_M (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
Ni ₄₆ Mn ₄₃ Sn ₁₁	291	314	7.9
Ni ₄₄ Mn ₄₃ Co ₂ Sn ₁₁	191	327	11.3
Ni ₄₄ Mn ₄₃ Cu ₂ Sn ₁₁	270	298	18.8
Ni ₅₀ Mn ₃₃ Cu ₂ Sn ₁₅ ^a	220	310	~7.2
Ni ₄₃ Mn ₄₃ Co ₃ Sn ₁₁ ^b	188	347	~19.0
Ni ₄₉ Mn ₃₇ Co ₁ Sn ₁₃ ^c	305	316	~3.0
Ni ₄₇ Mn ₃₇ Co ₃ Sn ₁₃ ^c	294	335	~3.5

Fonte: Adaptado de DAS et al., 2011.

A literatura demonstra que as regras de e/a e de pressão química não são os únicos fatores que controlam a evolução da temperatura de transformação martensítica e da T_C^A em ligas Ni-Mn-Sn. Acontece que de acordo com as predicações teóricas, fenômenos de hibridização e contribuição magnética para a mudança da energia livre de Gibbs pode exercer uma influência

mais forte na estabilidade de um determinado sistema, muitas vezes minando a regra e/a mais experimentalmente estabelecida (CZAJA et al., 2021).

CAPÍTULO 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme a análise da literatura, os tratamentos térmicos e a substituição por um quarto elemento mostraram-se efetivos nas ligas Heusler Ni-Mn-Sn, resultando em mudanças significativas. O tratamento de recozimento revelou-se particularmente importante ao influenciar as temperaturas de transição, sendo capaz de restaurar desordens causadas durante o processo de fabricação, além de impactar diretamente as propriedades magnéticas desses materiais. A dopagem com um novo elemento também desempenha um papel crucial na modificação das temperaturas de transição, principalmente em função da razão eletrônica e/a .

Além disso, a introdução de um componente adicional pode alterar o comportamento magnético da liga, resultando em aumento ou diminuição da magnetização. Foi observado que o teor de adição dessas substâncias é um fator determinante; por exemplo, ao aumentar a concentração de Ga, verificou-se a supressão da transformação martensítica. Além disso, foram identificados sistemas quaternários promissores que exibem efeitos magnetocalóricos gigantes e inversos. Outro aspecto

relevante é a polarização de troca, que foi aprimorada em alguns casos, com certas ligas exibindo esse efeito mesmo quando resfriadas em campo zero, o que é vantajoso por reduzir o consumo de energia e facilitar o controle de dispositivos que utilizam essa propriedade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, S.; MUKHOPADHYAY, P. K. **The effect of Al replacement and heat treatment on magnetocaloric properties of Ni₂Mn-Sn ferromagnetic shape memory alloys.** Journal of Alloys and Compounds, v. 608, p. 329-333, 2014.

ANDRADE, Vivian. **Manganitas nanoestruturadas: um estudo do efeito magnetocalórico.** Orientador: Daniel Leandro Rocco. 2015. 78 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Curso de Pós-Graduação do Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2015.

ANDREZ, Jhone. **Propriedades estruturais e magnéticas das ligas Heusler Cu₅₀Mn_(50-x)In_x.** Orientador: Armando Yoshihaki Takeuchi. 2013. 112 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Ciências Físicas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

AYDOGDU et al. **The effects of boron addition on the magnetic and mechanical properties of NiMnSn shape memory alloys.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 126, 32037, 2016a.

AYDOGDU et al. **The effect of Sn content on mechanical, magnetization and shape memory behavior in NiMnSn alloys.** Journal of Alloys and Compounds, vol. 683, p. 339-345, 2016b.

CALUÊTE, Rafael. **Estudo das propriedades termomecânicas da liga Cu78,3%-Al9,8%-Mn11,9%.** Orientador: Tadeu Antônio de Azevedo Melo. 2012. 56 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

CHATTERJEE et al. **Giant magneto-caloric effect near room temperature in Ni-Mn-Sn-Ga alloys**. Journal of Alloys and Compounds, v. 503, p. 273-276, 2010.

CHIAVERINI, Vicente. **Tecnologia mecânica: processos de fabricação e tratamento**. 2. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1986. 165 p. Volume 2.

CÓRDOVA, Cecília. **O efeito da substituição parcial de Sn por metais 3d na transição de fase de primeira ordem de ligas Heusler NiMnSn**. Orientador: Edson Passamani Caetano. 2009. 146 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Ciências Físicas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

CZAJA et al. **Martensitic transformation, magnetic entropy, and adiabatic temperature changes in bulk and ribbon Ni₄₈Mn_{39,5}Sn_{12,5-x}In_x (x = 2, 4, 6) metamagnetic shape memory alloys**. Journal of Materials Research, v. 36, p. 3317-3328, 2021.

DANTAS et al. **Um simples modelo empírico para quantificar a deformação residual de uma liga Cu-Al-Be-Nb com memória de forma**. Revista Matéria, v. 25, n. 2, 2020.

DAS et al. **Effect of Co e Cu substitution on the magnetic entropy change in Ni₄₆Mn₄₃Sn₁₁ alloy**. Journal of Applied Physics, v. 109, 2011.

DHANAL et al. **Study of the effect of mechanical alloying on the structure of Ni-Mn-Sn Heusler alloy**. Journal of Mechanical Science and Technology, v. 34, p. 149-154, 2020.

DUC et al. **Magnetic properties and magnetocaloric effect in Ni_{0.5}Mn_{0.5-x}Sn_x alloys**. Journal of the Korean Physical Society, v. 60, n. 3, p. 454-459, 2012.

GRAF, T.; PARKIN, S. S. P.; FELSER, C. **Heusler compounds – a material class with exceptional properties**. IEEE Transactions on Magnetism, v. 47, n. 2, p. 367-373, 2011.

GONZALEZ, C. H. **Etude des comportements electro-thermomécaniques** et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre. Tese D. Sc., INSA de Lyon, France. 2002.

GONZÁLEZ-LEGARRETA et al. **Heusler alloy ribbons: structure, martensitic transformation, magnetic transitions, and Exchange bias effect**. Novel Functional Magnetic Materials: Fundamentals and Applications. [s.l.]: Springer, 2016.

HAN et al. **Low-field inverse magnetocaloric effect in Ni_{50-x}Mn_{39+x}Sn₁₁ Heusler alloys**. Applied Physics Letters, v. 90, 2007.

HEUSLER. **NANOMAG – RIKEN**. Disponível em: http://www2.riken.jp/lab/nanomag/research/heusler_e.html
Acesso em: 22 de maio de 2022.

HU, F. X.; SHEN, B. G.; SUN, J.R. **Magnetic entropy change in Ni_{51.5}Mn_{22.7}Ga_{25.8} alloy**. Applied Physics Letters, v. 76, p. 3460-3462, 2000.

ISHIKAWA et al. **Atomic ordering and magnetic properties in Ni₂Mn(Ga_xAl_{1-x}) Heusler alloys**. Acta Materialia, v. 56, p. 4789-4797, 2008.

JIA et al. **Tuning antiferromagnetic exchange interaction for spontaneous exchange bias in MnNiSnSi system**. APL Materials, v. 5, n. 12, p. 126105, 2017.

KRENKE, T.; DUMAN, E.; ACET, M. **Effect of Co and Fe on the inverse magnetocaloric properties of Ni-Mn-Sn**. Journal of Applied Physics, v. 102, 2007.

KRENKE et al. **Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys**. Physical Review B, 72, 014412, 2005.

KRENKE et al. **Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys**. Physical Review B, 73, 174413, 2006.

KÖK, M.; DURĞUN, S. B.; ÖZEN, E. **Thermal analysis, crystal structure and magnetic properties of Cr-doped Ni-Mn-Sn high-temperature magnetic shape memory alloys**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018.

LI et al. **Magnetic phase diagram, magnetocaloric effect, and exchange bias in Ni₄₃Mn₄₆Sn_{11-x}Ga_x Heusler alloys**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 478, p. 161-169, 2019.

LIU et al. **A high-temperature coupling of martensitic and magnetic transformations and magnetic entropy change in Ni-Fe-Ga-Co alloys**. Scripta Materialia, v. 59, p. 1063-1066, 2008.

LIU et al. **The effect of Co doping on the magnetic entropy changes in Ni_{44-x}Co_xMn₄₅Sn₁₁ alloys**. Journal of Alloys Compounds, v. 467, p. 27-30, 2009.

LIU et al. **Martensitic transformation and magnetic properties in ferromagnetic shape memory alloy Ni₄₃Mn₄₆Sn_{11-x}Si_x**. Intermetallics, v. 19, p. 1605-1611, 2011.

MARCELO, Cesar. **Cálculos de propriedades eletrônicas e magnéticas de ligas tipo Heusler Ni₂MnGa_{1-x}Sn_x (0 ≤ x ≤ 1)**. Orientador: Edson Passamani Caetano. 2012. 84 f. Dissertação

(Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

MAZIARZ et al. **Structure and martensitic transformation in $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{43.5}\text{Sn}_{12.5-x}\text{Al}_x$ Heusler alloys**. Archives of Metallurgy and Materials, v. 58, n. 2, p. 443-446, 2013.

MEZA, Evel. **Influência da substituição de Ga por Sn nas propriedades magnetoestruturais da liga Heusler Ni_2MnGa** . Orientador: Carlos Larica. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

MOYA et al. **Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys**. Materials Science and Engineering: A, v. 438-440, p. 911-915, 2006.

NAZMUNNAHAR et al. **Half-metallic Ni_2MnSn Heusler alloy prepared by rapid quenching**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 386, p. 98-101, 2015.

NGUYEN et al. **Influence of fabrication conditions on giant magnetocaloric effect of Ni-Mn-Sn ribbons**. Advances in Natural Science: Nanoscience and Nanotechnology, 4, 025011, 2013.

OLIVEIRA, Rodrigo. **Efeito magnetocalórico em sistemas antiferromagnético bidimensionais isotrópico e anisotrópico com respectiva aplicação nos compostos $\text{GdNi}_{1-x}\text{O}_x$ e EuFe_2As_2** . Orientador: Bruno de Pinho Alho. 2020. 107 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

PLANES, A.; MAÑOSA, L.; ACET, M. **Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in**

ferromagnetic Heusler alloys. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 21, p. 1-29, 2009.

PLANES, A.; MAÑOSA, L.; SAXENA, A. **Magnetism and structure in functional materials.** [s.l.]: Springer Nature, 2005.

POPA et al. **Influence of mechanical alloying and heat treatment processing on the Ni₂MnSn Heusler alloy structure.** Journal of Alloys and Compounds, 716, p. 137-143, 2017.

RAJI et al. **Magnetocaloric properties, exchange bias, and critical behavior of Ge substituted Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Heusler alloys.** Journal of Applied Physics, v. 117, 2015.

RAJI et al. **Martensitic transition, spin glass behavior and enhanced exchange bias in Si substituted Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Heusler alloys.** RSC Advances, 38, 2016.

SAINI et al. **Microstructure and phase transformation in Ni₅₀Mn₄₀Sn₁₀ shape memory alloy.** Powder Metallurgy and Metal Ceramics, v. 57, p. 361-366, 2018.

SARDINHA, Farley. **O efeito magnetocalórico nas ligas Heusler Ni₅₄[Mn_(1-x)Fe_x]₁₉Ga₂₇.** Orientador: Armando Yoshihaki Takeuchi. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008.

SUTOU et al. **Magnetic and martensitic transformations of MiMnX (X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys.** Applied Physics Letters, 85, 4358, 2004.

TAO et al. **Phase stability and magnetic-field-induced martensitic transformation in Mn-rich NiMnSn alloys.** AIP Advances, v. 2, 042181-042188, 2012.

TELO, Gonçalo. **Estudo de um actuador baseado em ligas com memória de forma**. Orientador: Filipe Pimentel Amarante dos Santos. 2014. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2014.

TISHIN, A. M. **Magnetocaloric effect in the vicinity of phase transitions**. Handbook of Magnetic Materials, v. 12, p. 395-524, 1999.

UMETSU et al. **The effect of Co substitution on the magnetic properties of the Heusler alloy Ni₅₀Mn₃₃Sn₁₇**. Applied Physics Letters, v. 98, 2011.

VARZANEH et al. **Effect of heat treatment on martensitic transformation of Ni₄₇Mn₄₀Sn₁₃ ferromagnetic shape memory alloy prepared by mechanical alloying**. Metals and Materials International, v. 21, p. 758-764, 2015.

VENUGOPALAN, K. **Hyperfine interactions in Heusler systems**. Indian Journal of Pure & Applied Physics, v. 45, p. 783-789, 2007.

WANG et al. **Effect of Ti doping on the phase transitions, magnetocaloric effect, and Exchange bias in Ni₄₃Mn₄₆Sn_{11-x}Ti_x Heusler alloys**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 498, p. 166216, 2020.

WANG, P.; STADNIK, Z. M. **Magnetic properties and ¹⁵⁵Gd Mössbauer spectroscopy of the rare-earth Heusler compound Cu₂GdIn**. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 19, p. 1-10, 2007.

WANG et al. **The study of low-field positive and negative magnetic entropy changes in Ni₄₃Mn_{46-x}Cu_xSn₁₁ alloys**. Journal of Applied Physics, v. 102, 013909, 2007.

WANG et al. **Effect of post-annealing on the phase transitions and magnetocaloric properties in bulk $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{45}\text{Sn}_{11}$ alloy.** Journal of Applied Physics, v. 113, 17A936, 2013.

XAVIER, Fábio. **Influência da substituição de Mn por Fe sobre o efeito magnetocalórico inverso de ligas de Heusler tipo Ni-Mn-Sn.** Orientador: Carlos Larica. 2008. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Ciências Físicas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008.

XIAO et al. **Effect of alloying element Al substitution on Ni-Mn-Sn shape memory alloy by first-principle calculations.** Journal of Applied Physics, v. 112, p. 123723-123725, 2012.

XUAN et al. **The martensitic transformation, magnetocaloric effect, and magnetoresistance in high-Mn content $\text{Mn}_{47+x}\text{Ni}_{43-x}\text{Sn}_{10}$ ferromagnetic shape memory alloys.** Journal of Applied Physics, v. 108, 103920, 210.

YANLING, Ge. **The crystal and magnetic microstructure of Ni-Mn-Ga alloys.** 2007. 52 f. Dissertação (Doutorado em Ciência em Tecnologia) – Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de Tecnologia Helsink, Espoo, 2007.

YAO et al. **Magnetic phase diagram, magnetocaloric effect, and exchange bias in $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11-x}\text{Ga}_x$ Heusler alloys.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 478, p. 161-169, 2019.

ZHANG et al. **Enhanced magnetic refrigeration properties in Mn-rich Ni-Mn-Sn ribbons by optimal annealing.** Scientific Reports, 5, 11010, 2015.

ZHAO et al. **Microstructure, martensitic transitions, magnetocaloric, exchange bias properties in Fe-doped Ni-**

Mn-Sn melt-spun ribbons. Journal of Applied Physics, 113, 17A913, 2013.

ZHAO et al. **Influence of measurement field on the magnetic domains for zero-field cooling exchange bias effect in Ni₅₀Mn₃₇Ga₁₃ alloy.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 553, 2022.

ZHOU, Le et al. **Mechanical anomaly observed in Ni-Mn-Ga alloys by nanoindentation.** Acta Materialia, 118, p. 54-63, 2016.

SOBRE OS AUTORES



CLARICE CARDOSO SOARES

Engenheira de Materiais e mestranda em Ciência e Engenharia de Materiais na Universidade Federal da Paraíba. Seu foco de pesquisa é o desenvolvimento de Ligas Heusler, a qual trabalha desde 2019. Também possui experiência com a metodologia Lean, já tendo ministrado cursos na área.



JOSÉ IGOR GONÇALVES DA SILVA

Engenheiro civil, pela UNINASSAU-PE, e matemático, pela UFRPE, com especialização em estruturas, IPOG, e mestrado em Matemática, UFRPE. Atualmente, é professor da Rede Estadual de Pernambuco e do município Itapissuma-PE, cursa doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais pela UFPB. Com vasta experiência na construção civil, atua em dimensionamento estrutural, execução de obras e projetos de edificações. Sua pesquisa foca na preparação de materiais e nanomateriais para produção de energia, incluindo o desenvolvimento de técnicas para geração de hidrogênio (H₂) como fonte de energia limpa. Além disso, é professor com longa experiência na rede pública e privada, dedicando-se à formação de novos profissionais.



ARIELY VITÓRIA BEZERRA LIMA

Engenheira de Materiais e atualmente Mestranda em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Com uma sólida experiência de mais de quatro anos como pesquisadora, tem se especializado no estudo de Ligas Heusler. Seus trabalhos são reconhecidos por sua qualidade e impacto, sempre apresentando resultados significativos que contribuem para o desenvolvimento do conhecimento na área de engenharia de materiais.

ISBN 978-655376389-0



9

786553

763890