



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE UMA LIGA Ni-Mn-Sn COM MEMÓRIA DE
FORMA MAGNÉTICA**

Por

Michel Raimundo de Brito

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba para obtenção do
grau de Mestre.*

João Pessoa-Paraíba

Agosto, 2021

Michel Raimundo de Brito

**CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE UMA LIGA Ni-Mn-Sn COM MEMÓRIA DE
FORMA MAGNÉTICA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

Orientador: Prof. Drº. Dannel Ferreira de Oliveira

João Pessoa-Paraíba

Agosto, 2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

B862c Brito, Michel Raimundo de.

Caracterização magnética de uma liga Ni-Mn-Sn com memória de forma magnética / Michel Raimundo de Brito.
- João Pessoa, 2021.
56 f. : il.

Orientação: Dannel Ferreira de Oliveira.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Ligas - Magnetização. 2. Liga de Heusler. 3. Dinâmica de magnetização. 4. Efeito magnetoimpedância.
I. Oliveira, Dannel Ferreira de. II. Título.

UFPB/BC

CDU 669.018.58(043)

CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE UMA LIGA Ni-Mn-Sn COM MEMÓRIA DE FORMA MAGNÉTICA

Por

MICHEL RAIMUNDO DE BRITO

Dissertação aprovada em Agosto de 2021



Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA - UFPB/PPCEM

(Presidente, Orientador)



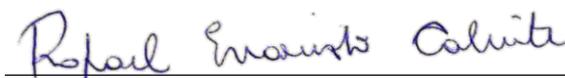
Prof. Dr. IEVERTON CAIANDRE ANDRADE BRITO – UFPB/PPCEM

(Examinador Interno do Programa)



Prof. Dr. TIBERIO ANDRADE DOS PASSOS – UFPB/PPCEM

(Examinador Interno do Programa)



Prof. Dr. RAFAEL EVARISTO CALUÊTE

(Examinador Externo ao Programa)

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado à minha Família, meus pais, Gilvan e Socorro, ao meus irmãos, Michele, Makson e Milena, minha esposa Waneska, meus filhos, Yohanan e Miguel e a todas aquelas pessoas que direta ou indiretamente estiveram presente em todas as etapas deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradecer a Deus por esta oportunidade e força para pleitear esse desafio.

Minha esposa Waneska, meus filhos Yohanan e Miguel, que desde do começo confiaram em mim, e me deram força para que os obstáculos fossem superados.

Aos meus pais Maria do Socorro Barros Brito e Gilvan Raimundo de Brito e meus irmãos, Michele, Makson e Milena pelo apoio em todo esse período.

Ao Prof. Dr. Danniell Ferreira de Oliveira pela orientação, por sua amizade, compreensão, e por toda ajuda técnica e científica, que foi muito importante para a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Tibério Andrade dos Passos na coorientação e pelas contribuições científicas e técnicas.

Ao Prof. Dr Ramon Alves Torquato por suas contribuições científicas e apoio nos estudos feitos no Laboratório de Matérias avançados (LAMAV).

Aos Técnicos do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), pela colaboração, sugestões, ideias e ajuda durante todo esse tempo de trabalho.

À universidade federal da Paraíba, pela estrutura fornecida pela qual possibilitou a execução desse projeto

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM), que sempre nos auxiliou no decorrer do curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

RESUMO

A dinâmica de solidificação de uma liga magnética Heusler tem um papel essencial nas propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas do sistema. Relatamos aqui uma investigação sistemática das características estruturais, propriedades magnéticas e comportamento magnético dinâmico de uma liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ Heusler solidificada em dois moldes distintos. Em particular, produzimos cilindros de uma liga Heusler baseada na composição NiMnSn , usando moldes cerâmicos e metálicos, os quais permitem modificar a dinâmica de solidificação do sistema sem controle da atmosfera. Os resultados estruturais mostram a aparente modificação na fase $L2_1$, associada à dinâmica de solidificação, parâmetro que se reflete nas propriedades de dinâmica de magnetização. Foi realizada a caracterização magnética quase estática e o comportamento magnético dinâmico através do efeito da magnetoimpedância. Nossas descobertas revelam modificações interessantes, não apenas nas propriedades estruturais do material, mas também nas propriedades magnéticas quase estáticas e dinâmicas das amostras. Os resultados da dinâmica magnética mostram uma forte dependência do molde utilizado, em consequência do processo de solidificação. Esta análise amplia o espectro de ligas de Heusler $\text{Ni}_{50} \text{Mn}_{37} \text{Sn}_{13}$ obtidas usando a técnica de forno de indução sem atmosfera controlada, colocando tais amostras como elementos interessantes em dispositivos sensores.

Palavras-chave: Liga de Heusler; Dinâmica de magnetização; Efeito magnetoimpedância.

ABSTRACT

The solidification dynamics of magnetic Heusler alloy have an essential role in the mechanical, electrical, and magnetic properties of the system. We report here a systematic investigation of the structural features, magnetic properties and dynamic magnetic behavior of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ Heusler alloy solidified with two distinct molds. In particular, we produced cylinders of NiMnSn Heusler alloy by using Ceramic and Metallic molds, which allow us to modify the solidification dynamics of the system without atmosphere control. The structural results show the apparent modification on the L21 phase, associated with the solidification dynamics parameter that is reflected in the magnetization dynamics properties. We go beyond from the quasi-static magnetic characterization and address the dynamic magnetic behavior through the magnetoimpedance effect. Our findings reveal interesting modifications, not just in the structural properties of the material, but also in the quasi-static and dynamic magnetic properties of the samples. The magnetic dynamics results show a strong dependence of the used mold, a consequence of the mediated by the solidification process. This analysis amplifies the spectrum of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ Heusler alloys obtained using the induction furnace technique without a controlled atmosphere, placing such samples as interesting sensor elements in magnetic devices.

Keywords: Heusler alloy; Magnetization dynamics; Magnetoimpedance effect.

Sumário

CAPÍTULO I.....	14
1.1 INTRODUÇÃO.....	14
1.2 OBJETIVOS GERAIS.....	16
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	16
CAPÍTULO II.....	17
2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1.1 MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	17
2.1.2 AS LIGAS HEUSLER.....	25
2.1.2 LIGA HEUSLER DO SISTEMA Ni ₂ MnSn.....	28
CAPÍTULO III	38
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1.1 ELABORAÇÃO DA LIGA	38
3.1.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	39
3.1.3 MICROSCOPIA OTICA	39
3.1.4 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRAVIBRANTE	40
3.1.5 MAGNETOIMPEDANCIA.....	41
CAPÍTULO IV	42
4.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1.1 RESUSLTADOS DRX	42
4.1.2 RESULTADS MICROCOSPIA OPTICA	43
4.1.3 RESULTADOS DE MAGNETIZAÇÃO	45
4.1.4 RESULTADOS DE MAGNETOIMPEDÂNCIA	46
CAPÍTULO IV	50
CONCLUSÕES	50
CAPÍTULO V	51
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - : (a) Momento magnético orbital (b) momento magnético de spin.(CALISTER, 2002)	18
Figura 2 – (a): curva de magnetização típica de um material magnético, (b) movimento de giro do spin através de parede de domínio(CALISTER, 2002).....	20
Figura - 3 Curva de histerese de um material ferromagnético, adaptado de (LUCIA; SOUZA ANDRADE, 2016)	21
Figura 4 - (a) curva de histerese de um material magnético magneticamente mole, (b) a curva de um material magnético magneticamente duro(KITTEL C, 1996).....	22
Figura 5 - Dependência da temperatura com a susceptibilidade (a) para um material diamagnético e (b) para um material paramagnético(SANTOS, 2011),	24
Figura 6- (a) Representação do alinhamento de um material ferromagnético (b) processo de magnetização(SANTOS, 2009).....	25
Figura 7- Combinações X, Y, Z para uma liga tipo Heusler. Adaptado(GRAF; FELSER; PARKIN, 2011).....	26
Figura 8 - Estruturas cristalinas das ligas do tipo Heusler. Em (a) ilustra a estrutura $C1_b$, (b) representa a estrutura $L2_1$, (c) e (d) ilustram as estruturas de maior desordem atômica encontradas a altas temperaturas. (ADAPTADO DE WEBSTER, P.J.;ZIEBECK,1988).....	27
Figura 9 - Possíveis transformações para estruturas cristalinas do tipo Heusler quando arrefecidas a partir da fase $A2$ (WEBSTER, P. J.; ZIEBECK, 1988).	28
Figura 10- Representação gráfica de um sistema metal/molde(MEZA, 2012)	32
Figura 11- Fluxo de calor da interface metal molde(SPINELLI; FERREIRA; GARCIA, 2004)	34
Figura 12 - Ilustração de uma fita ferromagnética amorfa usada para medir a magnetoimpedância. As magnetizações dos domínios da faixa, os campos relevantes e a corrente da sonda também são mostradas.(MACHADO; REZENDE, 1996).....	37

Figura 13 - Procedimento experimental realizado para produzirmos as amostras. (a) Solidificação sem atmosfera controlada realizada com materiais de moldes distintos, cerâmicos e metálicos. (b) Forma das amostras fundidas obtidas na solidificação. (c) Amostras finais, cortadas das fundidas, utilizadas para as caracterizações estruturais e magnéticas.	38
Figura 14 - Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante - VSM....	40
Figura 15 - Representação esquemática do procedimento experimental empregado para realizar as medições de MI. (a) A configuração de campo mostra o alinhamento perpendicular entre o I_{ac} e H . (b) Configuração dos campos no experimento, o campo magnético alternado h_{ac} gerado pela corrente I_{ac} é paralelo ao H	41
Figura 16 - Resultados de DRX para (a) a amostra preparada com o molde de cerâmica e (b) molde metálico. Os círculos abertos correspondem aos dados experimentais, enquanto as linhas vermelhas são os ajustes obtidos a partir do refinamento de Rietveld.	43
Figura 17 - Micrografias ópticas tiradas em temperatura ambiente para as amostras como fundidas obtidas do (a) molde de cerâmica e (b) moldemetálico.....	44
Figura 18 - Curvas de magnetização para as amostras obtidas do molde C e do molde M. As curvas revelam um comportamento ferromagnético com baixo campo coercitivo H_c , conforme observado no detalhe.	45
Figura 19 - Resposta da magnetoimpedância para as amostras estudadas. (a) Resultados em regimes de frequência moderada e alta obtidos para a amostra preparada com o molde de cerâmica. (b) Parcelas semelhantes para a amostra preparada com o molde metálico.	49
Figura 20 - $\Delta X/X$ parte imaginária da impedância em função de $\Delta R/R$ para regimes de frequência distintos. (a) resultados para a amostra preparada com o molde de cerâmica. (b) Parcela semelhante para a amostra preparada com o molde metálico. As curvas apresentam comportamento circular ou semicircular, uma assinatura dos modos de ressonância contribuindo para as variações de MI nas amostras.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sítios atômicos da estrutura Heusler, os sítios A e B são ocupados pelo níquel, os sítios C pelos átomos de manganês, e o sítios D pelos átomos de gálio (WEBSTER et al., 1984).	27
Tabela 2 – Composição de cada elemento em gramas	38

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação (1)	18
Equação (2)	19
Equação (3)	19
Equação (4)	19
Equação (5)	20
Equação (6)	23
Equação (7)	33
Equação (8)	35
Equação (9)	36
Equação(10)	37
Equação(11)	37
Equação(12)	39

LISTA DE SÍMBOLOS

LMFF – Liga com Memória de Forma Ferrimagnética;
Ai – Temperatura inicial da transformação de martensita em austenita;
Af – Temperatura final da transformação de martensita em austenita;
Mi – Temperatura inicial da transformação de austenita em martensita;
Mf – Temperatura final da transformação de austenita em martensita;
MI – Magnetoimpedância;
H – Campo Magnético;
M – Magnetização;
Tc – Temperatura de Curie;
DSC – Calorimetria diferencial de varredura;
DRX – Difração de Raio -X;
VSM – Magnetômetro de amostra vibrante;
MHz – Frequência em Megahertz;
GHz – Frequência em Megahertz;
T₁ – temperatura de transição
TV – Temperatura de vazamento
TL – Temperatura liquidus
EB – Exange Bias (**mudança unidirecional**)
FM – Ferromagnético
AFM – Antiferromagnética
FMR – ressonância ferromagnética

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUÇÃO

Dentre as várias ligas com memória de forma ferromagnética (LMFF), as do sistema Heusler NiMnGa apresentam uma grande deformação induzida por campo magnético, atingindo valores superiores a 10% (SOZINOV et al., 2003) . No entanto, existem alguns problemas na aplicação dessas ligas, por exemplo, alto custo devido ao caro elemento constituinte Ga, bem como uma baixa temperatura de transformação martensítica (M_i) e uma temperatura Curie (T_c) abaixo de 100°C que são insuficientes para atuadores com LMFF. Para contornar essa limitação, novos sistemas Heusler têm sido extensamente estudados nos últimos anos, dentre os quais podemos citar NiMnIn, NiMnSn e NiMnSb (Sotou et. al., 2004).

As ligas Heusler têm propriedades funcionais, como efeito magneto calórico (NGUYEN et al., 2013) viés de troca (DELTELL et al., 2021), magnetorresistência gigante (TIAN et al., 2016) e magnetoimpedância (FRAGA; PUREUR; BRANDÃO, 2002), que são muito promissores para o desenvolvimento dispositivos magnéticos, como sensores de alta eficiência (AYDOGDU et al., 2016) atuadores magnéticos (OIKAWA et al., 2006), refrigerante magnético (HAN et al., 2006), entre outros. Dentre as interessantes propriedades estruturais e magnéticas das ligas de Heusler, a alta polarização de spin e o baixo parâmetro de amortecimento tornam esses materiais um candidato promissor para compor osciladores de alta frequência e dispositivos spintrônicos.

Por esse motivo, estudar a dinâmica de magnetização dessas ligas em regimes de moderada (MHz) e alta frequência (GHz) é essencial para futuras aplicações tecnológicas. Indo nessa direção, o efeito da magnetoimpedância (MI) nos permite obter o comportamento da dinâmica da magnetização em uma ampla faixa de frequência e campo magnético (PHAN; PENG, 2008). Além disso, o procedimento experimental empregado para as medições torna as amostras estudadas parte do experimento, favorecendo a futura integração do elemento sensor.

O efeito MI consiste na variação da impedância elétrica quando um condutor ferromagnético é submetido a um campo magnético histerético H . As variações da impedância elétrica são potencializadas pela aplicação de H e pelo efeito de profundidade de pele em regimes de moderada e alta frequência. Portanto, uma modificação substancial na permeabilidade magnética é observada, alterando a resposta elétrica da micro tira em que as

amostras são o condutor central (SAYAD; SKAFIDAS; KWAN, 2020).

O estudo da dinâmica de magnetização em ligas de Heusler tem sido explorado em composições distintas. Por exemplo, (FRAGA; PUREUR; BRANDÃO, 2002) relatou o efeito MI em compostos ferromagnéticos Heusler de Pd_2MnSn e Pd_2MnSb em faixas de temperatura que abrangem suas temperaturas Curie. Os autores relataram que as contribuições espontâneas para as partes reais e imaginárias do MI são identificadas abaixo da temperatura de Curie na ausência de um campo magnético na fase ordenada. Além disso, eles observaram variações significativas no MI quando um campo magnético estático é aplicado em paralelo à orientação da corrente.

As propriedades das ligas Heusler são sensíveis a mudanças em parâmetros como composição química (AYDOGDU et al., 2016; MIROSHKINA et al., 2020), condições de fabricação (Deltell et. al., 2021; Khovaylo et. al., 2014), tratamentos térmicos (SÁNCHEZ-ALARCOS et al., 2007; PÉREZ-SIERRA et al., 2015), entre outros. (SCHLAGEL; MCCALLUM; LOGRASSO, 2008) relataram que as ligas Heusler do Sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ sofrem solidificação multifásica com variações composicionais significativas devido ao processo de solidificação e que os curtos tempos de recozimento não são suficientes para suprimir essas flutuações composicionais.

No entanto, devido a falta de resultados de dinâmica de magnetização para a liga Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$. Ainda assim, esta estequiometria tem propriedades excitantes, como viés de troca (YANG et al., 2012), efeito magnetocalórico (WU et al., 2012) e magnetorresistência (REPAKA et al., 2015), que são sensíveis às condições de fabricação (DELTELL et al., 2021). Essas ligas podem ser produzidas por meio dos processos de fundição por indução (DE SOUZA SILVA et al., 2021) e arco elétrico (REPAKA et al., 2015), fusão-fiação (REPAKA et al., 2015) e metalurgia do pó (VARZANEH et al., 2017). Dentre os parâmetros de solidificação, que modificam as características microestruturais e, conseqüentemente, as propriedades termomagnéticas dessas ligas, destacamos a taxa de resfriamento. Em particular, está bem estabelecido que o material do molde influencia a estrutura final do produto de fundição por sua capacidade de transferência de calor, afetando o comportamento de solidificação (MASNUR; SUYITNO; MALAU, 2019).

No presente trabalho, foi investigado o efeito das condições de solidificação nas propriedades magnéticas estruturais e quase estáticas e dinâmicas da liga de Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$. Aqui nós empregamos dois moldes distintos durante a extração de calor (cerâmico e metálico) sem uma atmosfera controlada. Esses resultados revelam modificações interessantes, não apenas nas propriedades estruturais do material, mas também nas

propriedades quase estáticas e dinâmicas da amostra estudada. Esta análise amplia o espectro de estudos em ligas de Heusler obtidos pela técnica do forno de indução sem atmosfera controlada (DE SOUZA SILVA et al., 2021).

1.2 OBJETIVOS GERAIS

O principal objetivo do presente trabalho foi investigar o efeito das condições de solidificação nas propriedades magnéticas estruturais e quase estáticas e dinâmicas da liga de Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Elaboração da liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ através da solidificação em moldes metálico e cerâmico;

- Avaliar a influência do tipo de molde nas características microestruturais da liga;

- Avaliar a influência do tipo de molde no comportamento magnético quase estático da liga;

- Avaliar a influência do tipo de molde no comportamento magnético dinâmico da liga;

CAPÍTULO II

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 MATERIAIS MAGNÉTICOS

As propriedades magnéticas dos materiais geralmente são explicadas pela interação entre os spins de camadas atômicas incompletas, ou seja, as propriedades magnéticas dos materiais originam-se da estrutura eletrônica dos átomos. Tomando uma barra como o representante físico deste fenômeno, podemos ver que não importa quantas vezes esta substância se divida, sempre teremos dois polos magnéticos, um norte e outro sul, chamados dipolos magnéticos, que se caracterizam por esta função mútua definida as propriedades de vários materiais(GUIMARÃES, 1998).

Podem ocorrer dois estados de spin para o elétron ao ocupar em um determinado nível de energia, chamados: “*spin up*” ou “*spin down*”. Essa diferenciação é dada através do sentido contrário de rotação dos mesmos. Entender a dependência do momento magnético com os momentos angulares orbital e de *spin* é a base da explicação para fenômenos magnéticos(CALISTER, 2002). Apenas elétrons desemparelhados contribuem para o magnetismo uma vez que o momento magnético relacionado ao “*spin up*” é cancelado pelo ordenamento do “*spin down*” quando os mesmos estão emparelhados.

Ainda considerando os elétrons que orbitam o núcleo, observando que ele gira em torno de seu próprio eixo, assim como os planetas do sistema solar, eles possuem movimentos de translação e rotação. Esses movimentos produzem dois momentos dipolo magnéticos: momentos orbitais ou translacionais e momentos intrínsecos ou rotacionais (spins), conforme mostrado na Figura 1. Esses dois movimentos são a fonte do magnetismo dos átomos, portanto, o magnetismo dos átomos tem sua essência no movimento dos elétrons (REITZ et al., 1982). Sendo assim, podemos pensar que o magnetismo está diretamente relacionado ao comportamento dos elétrons e analisá-lo através dos dois pontos de vista acima. Portanto, o momento magnético líquido de um átomo é igual à soma dos momentos magnéticos de cada um de seus elétrons constituintes. A contribuição é entendida como a relação entre a órbita e o

spin. Quando se tem materiais com camadas completamente preenchidas ocorre o cancelamento das contribuições embora o núcleo possua magnetismo, esse é desprezível se comparado ao dos elétrons.

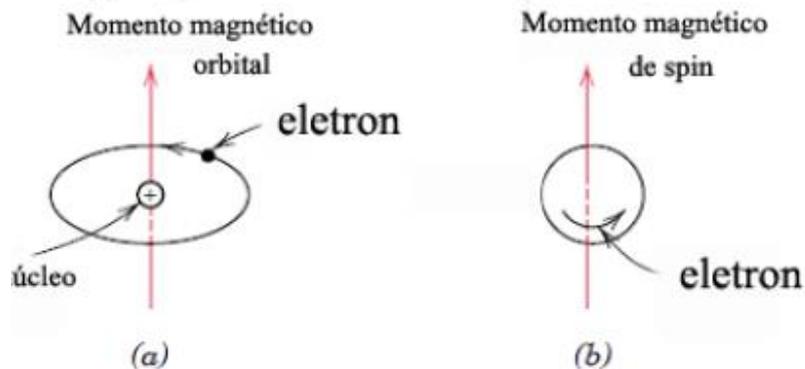


Figura 1 - : (a) Momento magnético orbital (b) momento magnético de spin.(CALISTER, 2002)

O momento magnético total do átomo é a soma dos momentos orbital e de spin. O momento orbital é normal ao plano da órbita e o de spin é paralelo ao eixo de rotação. Esses momentos são uma grandeza vetorial tendo origem ao produtos dessa interação(GUIMARÃES, 1998), podendo ser representados da seguinte forma:

$$\mu_{total} = \mu_{orbital} + \mu_{spin} = -\frac{e}{2m}(L+2S) \quad \text{Equação (1)}$$

Devido ao caráter vetorial da soma dos momentos magnéticos, há duas possibilidades de comportamento, que pode ser deduzido usando a regra de Hund(KITTEL C, 1996), que mostra que todo orbital em um subnível é ocupado individualmente antes de qualquer orbital ser duplamente ocupado. Todos os elétrons em orbitais ocupados individualmente têm o mesmo giro (para maximizar o giro total).

A possibilidade inicial é que os elétrons estejam alinhados de tal maneira que ocorra um cancelamento mútuo entre os átomos sendo assim não havendo momento magnético. Em outros casos só alguns elétrons se cancelam havendo um momento magnético dos elétrons parcial e bem pequeno. E no último caso os átomos podem apresentar um momento magnético líquido diferente de zero (CALISTER, 2002).

Ao estudar magnetismo, percebe-se a existência de três grandezas para a descrição das propriedades magnéticas que podemos encontrar na matéria: o campo magnético representado pela letra \vec{H} , a indução magnética \vec{B} , e magnetização \vec{M} . Portanto a magnetização é uma

grandeza vectorial macroscópica (SMITH; HASHEMI, 2010), quer dizer se pagarmos um elemento de volume ΔV pequeno contendo uma quantidade mínima de átomos que consigamos analisar neste todos momentos magnéticos ($\sum \vec{\mu}$), então poderemos analisar a magnetização através dos momentos magnéticos e do volume ficando assim:

$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i \quad \text{Equação (2)}$$

Nos matérias podem ocorrer os momentos de dipolo magnéticos de duas formas intrínseco ou induzido, o momento de dipolo induzido acontece devido a influência da presença de um campo magnético externo o que provoca a alteração dos dipolos magnéticos elementares, que mudará seu estado inicial, os campos magnéticos são formados por cargas elétricas em movimento (BUSCHOW; DE BOER, 2003). Quando consideramos o vácuo como o meio onde acontece o fenômeno, observamos que a indução magnética é diretamente proporcional ao campo magnético.

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}, \quad \text{Equação (3)}$$

A valor da permeabilidade no vácuo é $\mu_0 = 4\pi \times 1010^7 \text{Hm}^{-1}$, quando o fenômeno de magnetização ocorre neste meio o seu valor é determinado diretamente pela densidade de corrente da fonte. Quando um material se submete a presença de meio magnético tanto o campo \vec{H} quanto a indução \vec{B} serão influenciados pela a magnetização \vec{M} deste meio, de forma microscópica a magnetização é vista como a soma dos momentos magnéticos, diferente de zero e que a média destes momentos estejam apontando para o mesma direção. Os momentos que consideramos como correntes microscópicas são fontes da indução magnética \vec{B} , o vetor campo magnético está relacionado as correntes microscópicas (EISBERG; RESNICK, 1979), como \vec{M} e \vec{B} tem a mesma direção podemos relacionar essas três grandezas da seguinte forma:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad \text{Equação (4)}$$

Experimentalmente podemos relacionar a magnetização e o campo para materiais isotrópicos e lineares assim:

$$\vec{B} = \chi_m \vec{H} \quad \text{Equação (5)}$$

Em que χ_m é denominado a *suscetibilidade magnética*, que é adimensional relativo a característica de cada material, se for positiva será um possível indicio de magnetização do material, sendo assim a suscetibilidade vai indicar se esse material tem característica paramagnética com χ_m muito baixo porem positivo, diamagnético com χ_m negativo e também com valores insignificantes (ABARI et al., 2009), e por final os ferromagnéticos com valores de $\chi_m \ll 1$. O que está interligado com os tipos de Energia envolvidas no processo de magnetização que são elas, energia magnetostática do campo externo energia de Anisotropia magnetocristalina, energia parede Domínio e energia magnetocronstutiva, onde a soma $E = E_{\text{troca}} + E_{\text{magnética}} + E_{\text{anis}} + E_{\text{pdom}} + E_{\text{mag mag}}$. Servira de base para entender a dificuldade que este material terá para conseguir uma magnetização satisfatória.

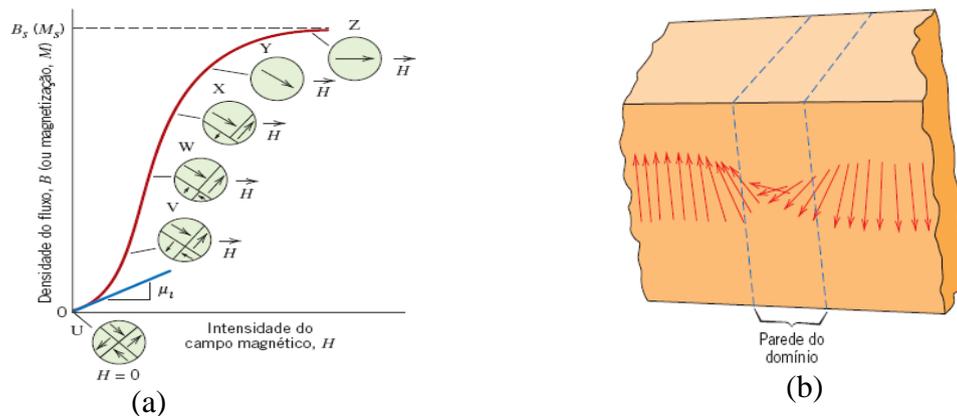


Figura 2 – (a): curva de magnetização típica de um material magnético, (b) movimento de giro do spin através de parede de domínio (CALISTER, 2002).

Ao magnetizar um material que tem características ferromagnéticas e que em princípio se encontra desmagnetizada, quando mesmo for inserido em campo magnético, os momentos dos dipolos magnéticos tendem a se alinhar na direção do campo magnético aplicado em uma relação linear até a saturação provocado pelo alinhamento total, tornando esse material um ímã permanente mesmo após a retirada da corrente de magnetização (GETZLAFF, 2008), como pode ser visto na figura a baixo.

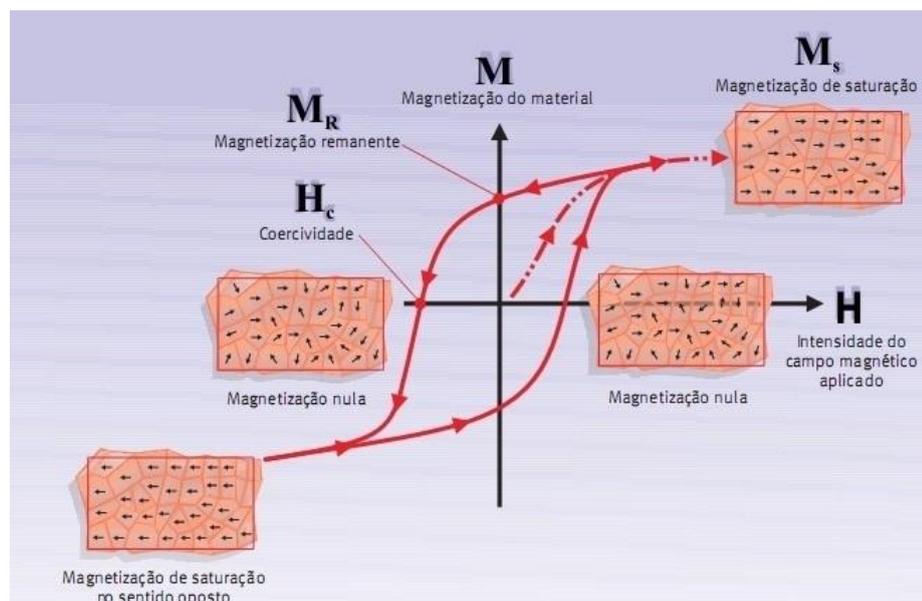


Figura - 3 Curva de histerese de um material ferromagnético, adaptado de (LUCIA; SOUZA ANDRADE, 2016)

Sendo assim, com a retirada do campo H logo após o primeiro ciclo de magnetização, o material ferromagnético manterá um certo nível de magnetização que é chamada de *Magnetização Remanescente*, que também é o nível Máximo de magnetização que um elemento ferromagnético manterá após ter chego na saturação, quer dizer não adianta aumentar o campo elétrico após ter atingido essa condição (FARIA; LIMA, 2005).

Para anular a remanência a zero temos de aplicar ao material um campo contrário ($-H$). Chamado de campo coercitivo, que é a energia necessária para reduzir a remanescência a zero, que dar se o nome de coercividade do material, assim ao ser imposto a esse campo desmagnetizante gera-se uma magnetização polaridade contraria o que possibilita magnetizar novamente o material com um campo H e temos a repetição do processo originando uma curva fechada chamada de *Histerese Magnética* (histerese tem origem do grego e significa atraso). Quando mencionamos histerese magnética, é relativo a capacidade específica de cada material em manter suas propriedades magnéticas (MACHADO, 2002).

Exemplos dos tipos de histereses podem ser vistas na figura 4, em que materiais que possuem uma alta coercividade são denominados magneticamente duros e dão origem aos ímãs permanentes. O nome advém do fato de que os primeiros ímãs conhecidos foram os aços, que também são mecanicamente duros. Sendo assim, para ímãs permanentes, uma melhoria em suas propriedades significa aumento da remanência e, também, da coercividade; os materiais moles como o ferro possuem características opostas. Essas duas classes de materiais possuem grande aplicação na indústria(KITTEL C, 1996). Os transformadores, geradores e motores de corrente alternada necessitam da menor coercividade possível, enquanto os de corrente contínua necessitam de ímãs com altos valores de remanência e coercividade .

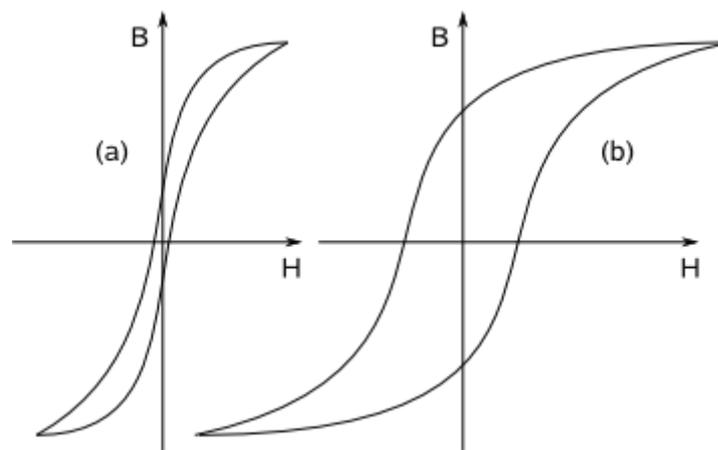


Figura 4 - (a) curva de histerese de um material magnético magneticamente mole, (b) a curva de um material magnético magneticamente duro(KITTEL C, 1996).

Tipos de Fenômenos Magnéticos:

Os fenômenos magnéticos resultam do comportamento magnético, por isso a importância de entender a natureza magnética das substâncias. Basicamente, essas matérias podem ser encontrados como: Diamagnéticos, Paramagnéticas, Ferromagnéticos, e as classes derivadas desta última os Antiferromagnéticos e Ferrimagnéticos(REITZ et al., 1982).

Diamagnéticos

Os materiais diamagnéticos são resultantes do movimento orbital dos elétrons, que produz um campo magnético. Não gera campo magnético externo porque para cada órbita, há dois elétrons circulando em direções opostas. A teoria clássica desse fenômeno foi elaborada pelo físico francês Paul Lagenvin [1872-1946] e publicada em 1905, em um trabalho notável (CULLITY, 2009). O diamagnetismo está presente em todos os tipos de materiais, não obstante, esse fenômeno é em geral mascarado por um comportamento paramagnético ou ferromagnético mais intenso, que costuma ocorrer simultaneamente ao diamagnetismo.

Logo a coletividade dos átomos na amostra tem uma reação contrária ao campo; a tendência observada macroscopicamente é o afastamento com relação ao campo aplicado, esse tipo de comportamento é típico dos materiais que apresentam a susceptibilidade negativa e crescente com o número de elétrons por átomos e sugere uma forte dependência térmica da susceptibilidade (EISBERG; RESNICK, 1979). Valores típicos da susceptibilidade de materiais diamagnéticos estão entre -1×10^{-7} e -2×10^{-6} . Os supercondutores são diamagnéticos perfeitos com $\chi = -1$.

Paramagnetismo

O paramagnetismo está baseado na indução que os dipolos magnéticos dos átomos sofrem na presença de um campo magnético externo o que ocasiona um alinhamento paralelo ao campo aplicado. Essas substâncias possuem momento magnético e susceptibilidade maior que zero com valores bem parecidos com os materiais diamagnéticos, porém positivos, e dependentes do inverso da temperatura (MACHADO, 2002). O que de acordo com a lei de Curie, temos

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad \text{Equação (6)}$$

De maneira clássica, explicado por Langevin onde os momentos são idênticos e não interagem em nenhuma direção específica mantendo-se aleatoriamente sem a presença de campo (sem interação) e possuem momentos considerados permanentes e susceptibilidade positiva como acontece no Al, Ca, Pt e Ti. A função de Brillouin pode ser utilizada para

descrever o comportamento do campo magnético em função da temperatura(GUIMARÃES; GUIMARÃES, 2009). Podendo também ser associado ao comportamento paramagnético a diminuição contínua da temperatura, o que ocorre um alinhamento progressivo dos momentos magnéticos aumentando conseqüentemente a magnetização. Em contrapartida, um aumento de temperatura iria desordenar os momentos magnéticos provocando o desalinhamento entre eles, assim diminuindo também a susceptibilidade e sua magnetização seria cada vez menor conforme pode ser visto na fig. 5.

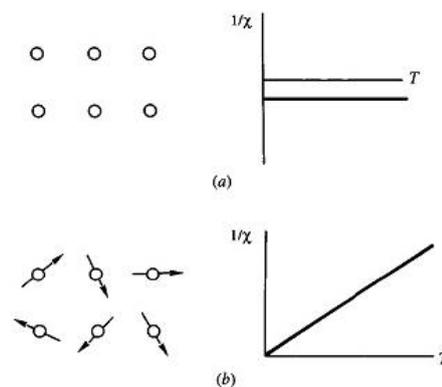


Figura 5 - Dependência da temperatura com a susceptibilidade (a) para um material diamagnético e (b) para um material paramagnético(SANTOS, 2011),

Ferromagnetismo

O Ferromagnetismo ocorre quando as orientações dos spins estão organizadas paralelamente e na mesma direção, como mostra a figura 6a. Aonde cada domínio vai se magnetizar até atingir o valor de saturação M_S direcionado ao campo aplicado como visto na figura 6b. Tornando assim esses multidomínios em um único monodomínio. Esses materiais conseguem manter a magnetização, exceto quando ultrapassam a temperatura de Curie (T_C), temperatura limite para que o material se mantenha ferromagnético, voltando ao estado inicial após resfriamento. São exemplos de substâncias ferromagnéticas, ferro, cobalto e o níquel e as ligas que são formadas por essas e outras substâncias. Materiais ferromagnéticos são muito utilizados quando se deseja obter campos magnéticos de altas intensidades (SANTOS, 2009).

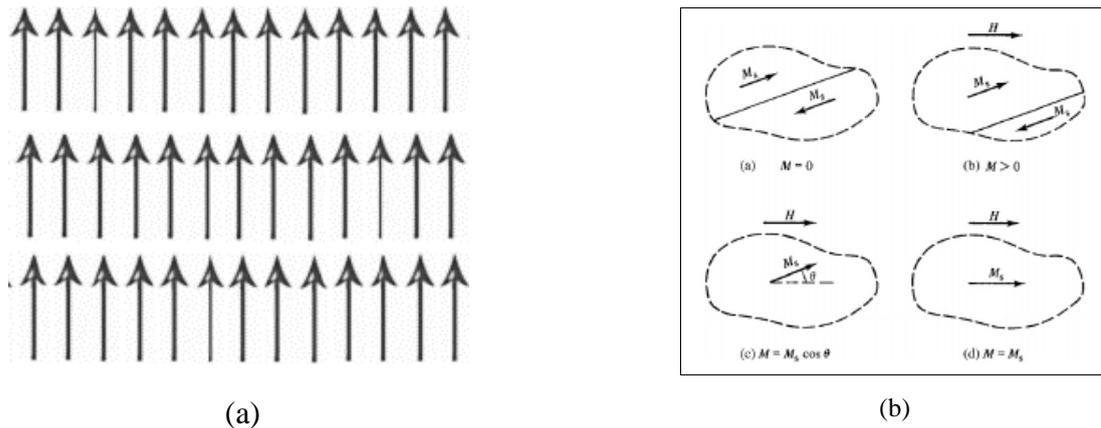


Figura 6- (a) Representação do alinhamento de um material ferromagnético (b) processo de magnetização(SANTOS, 2009).

Este alinhamento dos momentos magnéticos dá origem a uma magnetização espontânea no material. Assim sendo, em um material ferromagnético simples, todos os momentos magnéticos tem mesma magnitude e direção média. No entanto, para temperaturas acima de T_C , tem comportamento de um material paramagnético, com uma susceptibilidade magnética muito maior.

A manutenção de um momento magnético permanente acontece devido as camadas eletrônicas internas d ou f se encontram incompletas e esta característica são encontradas nos elementos de transição e nos terras raras como, os elementos dos grupos do ferro (camada 3d), paládio (camada 4d), lantânio (camada 4f), platina (camada 5d) e actínio (camada 5f) da tabela periódica (EISBERG; RESNICK, 1979). Existem vários modelos teóricos para explicar a origem do ferromagnetismo, e todos são baseados em algum mecanismo de interação eletrônica interna tal como: interações dipolo-dipolo; interação de troca direta; interação de troca indireta ou super troca; interação de troca indireta do tipo RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida).

2.1.2 AS LIGAS HEUSLER

As ligas Heusler foram descobertas pelo químico e engenheiro de minas Friedrich Heusler (HEUSLER, 1903). E despertam grande interesse científico e tecnológico principalmente quando (DE GROOT et al., 1983) previram teoricamente uma nova classe chamada de materiais ferromagnéticos semimetálicos, indicando os compostos Heusler como bons candidatos.

Essas ligas possuem alguns detalhes incomuns, como ordem ferromagnética, mesmo que não sejam compostas por elementos magnéticos, efeito magnetocalórico, efeito de memória de forma magnética (ULLAKKO, 1996). Sendo classificadas em dois grupos com diferentes estruturas cristalográficas: *full-Heusler* e *half-Heusler*, com fórmulas estequiométricas X_2YZ e XYZ respectivamente. Em temperatura ambiente, geralmente possuem estruturas cúbicas do tipo $L2_1$ altamente ordenadas para as *full-Heusler*, e do tipo $C1_b$ para as *half-Heusler*. Algumas variações destas estequiometrias são em muitos casos também referidas como ligas Heusler (J B RADLEY; R ODGERS, 1934).

X_2YZ Liga Heusler

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		

Figura 7- Combinações X, Y, Z para uma liga tipo Heusler. Adaptado(GRAF; FELSER; PARKIN, 2011)

Estas ligas são constituídas em sua grande maioria por metais de transição e elementos *SP* conforme indicado na figura 7. A estrutura cristalográfica da fase Heusler de alta temperatura pode ser compreendida como formada por quatro sub-retículos cúbicos de face centrada interpenetrados com átomos nos sítios A, B, C, e D nas posições indicadas na tabela 1. Onde os átomos X ocupam os sítios A e B, os átomos Y o sítio C, e os átomos Z os sítios D. Conforme ilustrado na figura 8(b).

Tabela 1 - Sítios atômicos da estrutura Heusler, os sítios A e B são ocupados pelo níquel, os sítios C pelos átomos de manganês, e o sítios D pelos átomos de gálio (WEBSTER et al., 1984).

A	B	C	D
$(0\ 0\ 0)$	$(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$	$(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$
$(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$	$(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$	$(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$
$(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$	$(0, \frac{1}{2}\ 0)$	$(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$
$(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$	$(0\ 0\ \frac{1}{2})$	$(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$

A estrutura $C1_b$ Fig. 8(a), pode ser entendida a partir da rede com simetria $L2_1$ (Fig. 8b) com vacâncias no sítio dos átomos "X" (WEBSTER, P. J.; ZIEBECK, 1988). (BRADLEY et al., 1934) reportaram que o arranjo cristalino destas ligas depende da rota de processamento, e principalmente do tratamento térmico à que são submetidas, o que pode originar estruturas desordenadas devido ao arranjo destes átomos nos sítios da rede cristalina, sendo as estruturas desordenadas mais conhecidas a $B2$ (Fig. 10 (c) e) e a $A2$ (Fig. 10(d)).

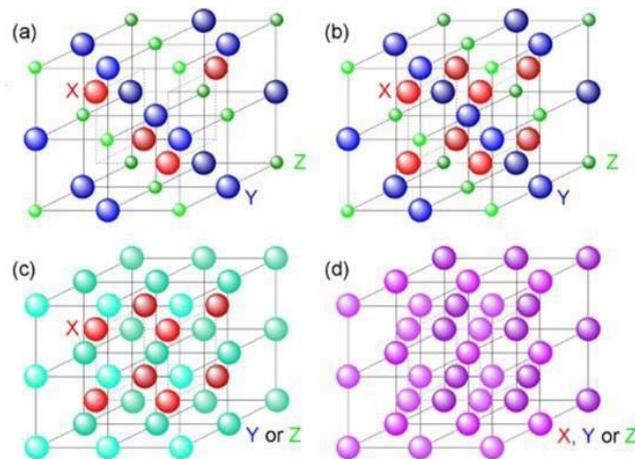


Figura 8 - Estruturas cristalinas das ligas do tipo Heusler. Em (a) ilustra a estrutura $C1_b$, (b) representa a estrutura $L2_1$, (c) e (d) ilustram as estruturas de maior desordem atômica encontradas a altas temperaturas. (ADAPTADO DE WEBSTER, P.J.;ZIEBECK,1988)

As ligas Heusler sofrem uma série de transformações de fase estrutural quando aquecidas ou arrefecidas (OVERHOLSER; WUTTIG; NEUMANN, 1999). A altas temperaturas esta liga é uma solução sólida altamente desordenada de estrutura A2. Quando arrefecida, passa para um estado ordenado com estrutura $L2_1$. Este processo pode ocorrer diretamente ou passando por uma outra estrutura B2, esquematicamente representado na figura 9.

Dois caminhos são possíveis para a transição do estado desordenado (onde os átomos se posicionam de forma aleatória A2) para o estado ordenado ($L2_1$). No caminho 1, a transição entre a fase desordenada e a fase ordenada ocorre diretamente, com uma temperatura de transição T_1 . No caminho 2, há uma fase intermediária, neste caso, a fase completamente desordenada (A2) passa para a fase fracamente ordenada (B2) a uma temperatura T_1 , e desta fase para a altamente ordenada a temperatura T_2 . Do ponto de vista tecnológico esta transição é muito interessante, pois todos os materiais que apresentam este tipo de transição são caracterizados por um efeito de memória de forma (MCCORMACK; DE FONTAINE, 1996)

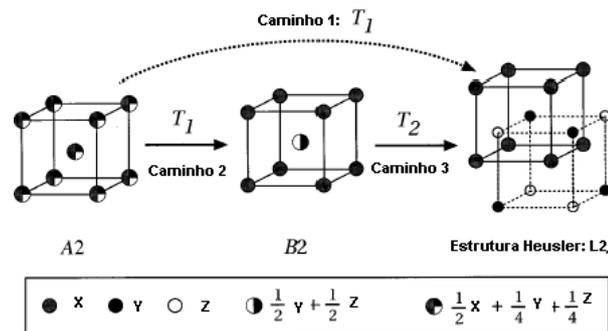


Figura 9 - Possíveis transformações para estruturas cristalinas do tipo Heusler quando arrefecidas a partir da fase A2 (WEBSTER, P. J.; ZIEBECK, 1988).

2.1.2 LIGA HEUSLER DO SISTEMA Ni_2MnSn

Todas estas propriedades tornam as ligas Heusler baseadas na fase Ni_2MnGa bastante atraentes para aplicações em alta tecnologia. No entanto, algumas características destes materiais precisam ser mais bem ajustadas para que se possa realmente utilizá-los como regeneradores em ciclos termomagnéticos, ou como atuadores em sistemas de precisão. As ligas Heusler estudadas são geralmente preparadas por um processo conhecido por fusão a arco, que possui como principais desvantagens a necessidade de um longo tempo de tratamento térmico, e o material resultante é de difícil moldagem o que dificulta sua confecção, alia-se a estas desvantagens o fato da quantidade de material produzido por este método ser bastante reduzida e caro devido a presença do Gálio.

Então, outras ligas Heusler, Ni-Mn-XX vem atraindo a atenção para aplicação como atuadores entre outras funções devido ao efeito de memória de forma magnética e refrigeração magnética (SÁNCHEZ LLAMAZARES et al., 2008). Sendo assim alguns elementos entram em substituição ao complicado e caro gálio, como Alumínio, Estanho e Índio. Vários trabalhos estão sendo desenvolvidos, a exemplo da liga Ni-Mn-Sn não-estequiométrica que tem o potencial de mostrar efeito de memória de forma ferromagnética próximo à temperatura ambiente. Filmes finos ou chapas de ligas com memória de forma ferromagnética são de particular interesse por serem um candidato promissor para sistemas microeletromecânicos (SRIVASTAVA; SRIVASTAVA; CHATTERJEE, 2008)

As propriedades magnéticas não convencionais das ligas à base de Ni-Mn têm tido grande interesse. Exange Bias (EB) se refere-se a uma **mudança unidirecional** do loop de histerese Ferromagnético (FM) do campo magnético zero, que geralmente é o resultado do acoplamento entre a interface antiferromagnética (AFM) e ferromagnética (FM). A demanda por investigação de um fenômeno como esse vem crescendo, por suas possíveis aplicações. O EB é geralmente acompanhado por um aumento da coercividade do HC em relação à FM imparcial. O campo de viés de troca (HEB) como resultado do acoplamento de troca depende de maneira complexa dos fatores microestruturais dessas ligas. Portanto, é necessária uma estrutura cristalina limpa para essas ligas, a fim de revelar o mecanismo de acoplamento de troca com as propriedades magnéticas complicadas.

Devido às propriedades únicas que mostram associadas à ocorrência de uma transformação martensítica de primeira ordem (MT) entre fases ordenadas magneticamente. O magnetismo nessas ligas surge principalmente do acoplamento entre os átomos de Mn (no qual o momento magnético é principalmente confinado), de modo que as interações das trocas magnéticas dependem fortemente da distância Mn-Mn e, portanto, diferentes sequências de transformações magnetoestruturais podem observada dependendo do elemento X e da mudança nas distâncias interatômicas causadas pelo MT. Em particular, nas chamadas ligas de memória de forma metamagnética, $Ni_2Mn_{1-x}Z_{1+x}$ ($Z = In, Sn$ e Sb)(SÁNCHEZ-ALARCOS et al., 2014), o MT ocorre entre a austenita ferromagnética e uma fase martensítica magnética fraca devido ao enfraquecimento das interações de troca (ferromagnético e antiferromagnético concorrentes). A grande mudança de magnetização, ΔM , ocorrendo no MT, neste caso, permite a indução do MT por um campo magnético aplicado, dando origem a propriedades multifuncionais (ou seja, magnetoresistência gigante memória de forma magnética, ou grande efeito magnetocalórico inverso de grande interesse técnico para aplicações práticas em

sensoriamento e refrigeração magnética.

A classe de Ni-Mn-Sn é conhecida principalmente por sua deformação magneticamente recuperável (SUTOU et al., 2004).. Além disso, seu potencial como refrigerante resultante de efeito elastocalórico significativo,(KOYAMA et al., 2007) Semelhante a outras ligas Heusler, a liga estequiométrica (Ni₂MnSn) é caracterizada por uma fase austenítica ordenada da rede L2₁ cúbica, enquanto a martensita ordenada é do tipo L1₀ (BROWN et al., 2006) (que também pode existir como estrutura modulada 10M ou 14M). Alguns estudos mostram que enquanto a austenita é ferromagnética, a martensita se torna antiferromagnética mesmo abaixo da temperatura de Curie. Os cálculos ab-initio forneceram alguma justificativa para essas observações (BUHELNIKOV; SOKOLOVSKIY, 2011). Desde os primeiros estudos algumas diferenças fundamentais nos atributos da sub-rede foram afetadas pela adição de Mn (SIEWERT et al., 2011). Na composição não estequiométrica, os átomos de Mn ocupam aleatoriamente os locais dos átomos de Sn (KANOMATA et al., 2008). Isso tem várias consequências, como sugerem os cálculos. Por um lado, o momento magnético entre o Mn que ocupa o Sn e o Mn de rede regular "foi considerado antiparalelo ao par MnMn do vizinho mais próximo. Consequentemente, previu-se que a magnetização coletiva da liga tivesse experimentado um declínio considerável com o excesso de Mn, um efeito também observado em experimentos . Em segundo lugar, foi sugerido que a estrutura L2₁ se torna cada vez mais instável com solutos de Mn adicionais, o que resulta em um processo de estabilização natural através da divisão de faixas de energia quântica. Isso teria o efeito de facilitar a transformação de austenita em martensita. Efeitos físicos semelhantes também são observados nas ligas de memória de forma magnética baseadas em Ni-Mn-In a partir de previsões ab initio .

O MT magnetoestrutural em ligas com memória de forma metamagnética é impulsionado principalmente pela dinâmica da rede e magnetismo. Como a energia livre da fase ferromagnética depende da magnetização, um termo magnético aparece no balanço energético entre austenita e martensita devido à variação do acoplamento de troca magnética no MT. Nesse sentido, a alteração de entropia vinculada ao MT pode ser considerada como a soma de um termo vibracional e um termo magnético ($\Delta S \approx \Delta S_{vib} + \Delta S_{mag}$), desde que não haja contribuição configuracional para a alteração da entropia (devido ao caráter sem difusão) da MT) e espera-se que a contribuição eletrônica seja muito pequena nessas ligas . A contribuição magnética e a alteração da entropia no MT, pode ser modificada pela aplicação de um campo magnético externo (BARANDIARAN et al., 2013) e, considerando que o momento magnético depende da ordem configuracional dos átomos magnéticos na rede cristalina, pela

variação da ordem atômica de longo alcance. Neste último aspecto, foi recentemente demonstrado que, para uma dada composição de liga, a ordem atômica pode ser facilmente modificada nas ligas Ni-Mn-xx por meio de diferentes tratamentos térmicos (RECARTE et al., 2012).

2.1.3 ELABORAÇÃO DAS LIGAS HEUSLER

Essas ligas são produzidas geralmente em um ambiente altamente controlado devido ao rigoroso controle estequiométrico das mesmas, através dos processos de meltspinning, fornos de indução a vácuo com introdução de gás inerte entre outros.

A solidificação rápida por meltspinning é uma técnica bem estabelecida para processar muitos materiais comerciais, como fitas para núcleos de transformadores. As propriedades dos materiais processados por meio desta técnica também são conhecidas por serem uma forte função dos parâmetros de processamento. Sabe-se que a velocidade e a espessura da roda da fita são parâmetros importantes, pois afetam fortemente o campo térmico na interface sólido / líquido e resultam em um resfriamento significativo da interface. Devido a uma grande quantidade de sub-resfriamento possível durante a solidificação rápida, as fases metaestáveis podem ser sintetizadas (PRASAD; PHANIKUMAR, 2010)

O forno elétrico a indução, também é usado para a elaboração de amostras experimentais de ligas metálicas especiais, este forno executa uma fusão por indução de corrente elétrica no material, isto acontece quando um condutor é percorrido por uma corrente elétrica e esta corrente induz um campo magnético, cuja a intensidade é proporcional a corrente aplicada, por outro lado, todo condutor de eletricidade colocado em campo magnético é percorrido por corrente induzidas, como todo condutor percorrido por corrente elétrica se aquece pelo efeito Joule elevando a temperatura até sua fusão, ocorrendo isso em um ambiente a vácuo, torna-se capaz de elaborar lingotes de ligas metálicas como por exemplo o processo de reciclagem de alumínio a partir da fusão de folhas finas de alumínio, com espessura de 0,03mm obtendo um rendimento médio de 92,9% em comparações com rendimentos obtidos com outros tipos de sucatas em diferentes tipos de fornos. (VALENTIM; DE OLIVEIRA, 2011)

Outro tipo de forno e o a Arco elétrico seu princípio de funcionamento é eletricamente simples, a fundição acontece quando uma fonte de energia elétrica alimenta eletrodos de grafite localizados em câmara fechada convertendo está forma energia em calor, provocando curtos-circuitos que concentram energias suficiente para fundir o metal inserido dentro do forno, as características básicas de operação deste tipo de forno, são que as tensões fornecidas são baixas

com altas correntes circulantes pelos arcos voltaicos, que transferem a energia para a carga metálica até a fundição (MOGHADASIAN; ALENASSER, 2011)

2.1.4 PROCESSO DE SOLIFICAÇÃO

A solidificação pode ser definida como o fenômeno de transição da fase líquida para a fase sólida, acompanhada pela liberação de calor latente, que é produzido pela troca de energia térmica por métodos conhecidos de transferência de calor, ou seja, condução, convecção e radiação e pela transferência newtoniana. Portanto, esses modos de transferência de calor durante a solidificação devem ser bem analisados para a determinação da distribuição da temperatura e a cinética de solidificação no sistema metal / molde. (GARCIA, 2007).

A Figura 10 apresenta um esquema ilustrativo de um elemento de referência do sistema metal/molde durante a solidificação de um lingote, em que são mostrados todos os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação unidirecional, quais sejam: condução térmica no metal e no molde; transferência newtoniana na interface metal/molde; convecção no metal líquido e na interface molde/ambiente e radiação térmica do molde para o meio ambiente.

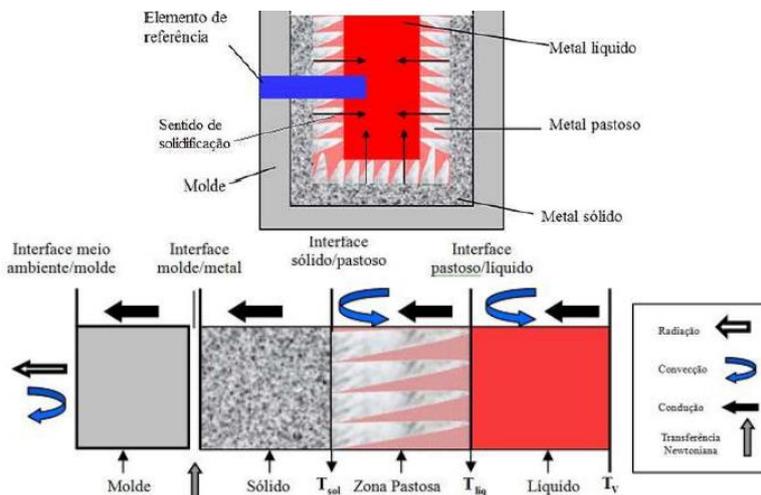


Figura 10- Representação gráfica de um sistema metal/molde(MEZA, 2012)

Para iniciar a solidificação, o material que está no estado líquido, necessita de um molde com a geometria desejada, e que tem a função também de retirar o calor liberado pela transformação líquido/sólido (MEZA, 2012). O metal entra em contato as paredes do molde, e promoverá um fenômeno de resistência de contato, também chamado de resistência

newtoniana, que acontece através de vários fatores dentre os quais a afinidade físico-química entre o material do molde e o material a ser solidificado, a contração do metal e a expansão do molde. Além disso, o contato na fronteira metal/molde não é perfeito, uma vez que a usinagem ainda deixa pequenas imperfeições, que propicia o surgimento de rugosidades nas regiões de contato entre o metal e o molde e, conseqüentemente, auxiliam na troca de calor pelo metal líquido e a parede interna do molde.

Esses conjuntos de fatores promovem transferência de calor por condução através dos pontos de contato e dos gases aprisionados nos espaços criados, e tanto por convecção como por radiação, entre as duas superfícies separadas. Assim sendo, a perda de calor no início, não é somente causada pela capacidade térmica de armazenamento do material do molde, mas também pelas condições de transferência de calor do metal e, mais precisamente, na interface metal/molde.

Em termos práticos, é empregada uma temperatura de vazamento (TV) do metal líquido em moldes acima da temperatura liquidus (TL) a fim de permitir a adequação do metal à geometria do molde antes de começar solidificação. O calor sensível é oriundo do superaquecimento, que é a diferença entre a temperatura de vazamento e a temperatura liquidus, ($\Delta T = TV - TL$), e o calor latente liberado na fronteira sólido/líquido são transferidos através do metal solidificado, da interface metal/molde e do molde para o meio ambiente.

$$\Delta T = TV - TL \qquad \text{Equação (7)}$$

Na maioria dos exemplos práticos de solidificação, o metal líquido é derramado em uma cavidade do molde e resfria como conseqüência de perda de calor através da parede do molde. Como resultado, a temperatura é sempre mais baixa nas paredes do molde e aumenta em direção ao centro do molde. Portanto, a solidificação, começa nas paredes e prossegue para dentro. A transferência de calor para o molde é muito importante durante a fundição e solidificação. Logo no início do resfriamento há formação de um entreferro também chamado de gap (**espaço de ar**) entre o material fundido e o molde o que impacta diretamente na transferência de calor. A relação entre as variações no coeficiente de transferência de calor e a formação de um espaço de ar foi investigada por uma série de pesquisadores.

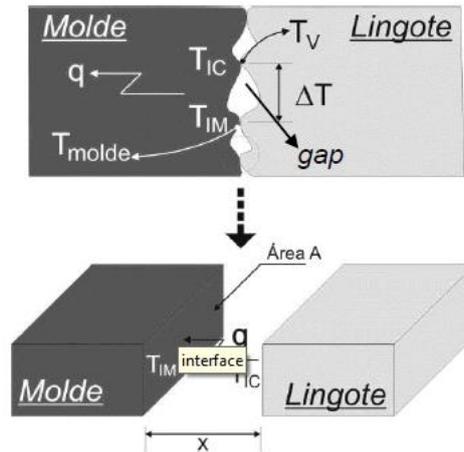


Figura 11- Fluxo de calor da interface metal molde (SPINELLI; FERREIRA; GARCIA, 2004)

(GRIFFITHS, 2000) sugeriu um modelo para estimar o coeficiente de transferência de calor interfacial durante a solidificação unidirecional. (HO; PEHLKE, 1985) estudou a interface metal / molde na transferência de calor e notou a resistência adicional da formação desse entreferro ao fluxo de calor. (PRASANNA KUMAR; KAMATH, 2004) estimaram os múltiplos componentes do fluxo de calor na interface metal / molde em fundições de barras e placas, em que se sugere uma solução serial para a estimativa de múltiplos fluxos de calor presentes na interface metal / molde.

(LOULOU; ARTYUKHIN; BARDON, 1999). Estabeleceram a presença de contato térmico com uma resistência durante as etapas iniciais de solidificação no molde onde pode-se estimar o coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde, demonstrando que a formação de lacunas começa assim que o uma recém-formada casca de metal sólido na parede do molde é forte o suficiente para suportar a pressão do metal líquido. Antes de a formação de um espaço de ar microscópico, a transferência de calor ocorre principalmente por condução. Quando o entreferro começa a crescer, a condução é gradualmente reduzida e a transferência de calor pode ser descrita por uma simples superposição da radiação e termos de condução. (ARUNKUMAR; SREENIVAS RAO; PRASANNA KUMAR, 2008). Examinaram a variação espacial do fluxo de calor na interface metal/molde devido aos efeitos de enchimento do molde em fundição por gravidade. O entreferro varia tanto espacialmente quanto com o tempo. Tem um efeito importante na redistribuição de calor dentro da fundição, que por sua vez afeta o processo de solidificação, incluindo a distribuição de temperatura na fundição, convecção natural, micro / macro segregação e microestrutura.

Fundamentalmente, as propriedades mecânicas dos materiais dependem das condições

assumidas durante o processo de solidificação como explorado por (USHA; RAO, 2014) Nesta etapa define-se: o tamanho do grão do cristal, direção de crescimento preferencial e morfologia do grão , distância entre os dendritos, heterogeneidade da composição química, o tamanho, a forma e a distribuição das inclusões e a existência de poros e outros fatores que desempenham um papel decisivo na formação da macroestrutura e microestrutura do material, portanto, afeta a determinação de seu desempenho. Sendo assim é possível entender a influência das variáveis térmicas na formação das estruturas solidificadas e poder controlar melhor o processo de fundição, pois os mesmos iram determinam a qualidade dos produtos obtidos e confirmam a ciência da solidificação de materiais metálicos.

2.1.5 MAGNETOIMPEDÂNCIA EM LIGAS HEUSLER DO SISTEMA NiMnSn

Embora a dependência da impedância elétrica dos fios ferromagnéticos tenha sido observada pela primeira vez em 1936 (ARRISON et al., 1936), esse efeito, denominado impedância magneto-gigante, vem sendo estudado com mais profundidade em meados dos anos 1990 (MACHADO; MARTINS; REZENDE, 1995) , os resultados experimentais são semelhantes aos do GMR(Magneto resistência gigante), no sentido da medida da diferença de potencial devido à aplicação de um campo magnético externo, mas no caso do GMI(Magneto impedância gigante), a origem física é completamente diferente. A mudança na impedância elétrica é causada pela mudança na permeabilidade magnética efetiva, também causada pela aplicação de um campo magnético externo (PHAN; PENG, 2008a).

Este efeito da consiste em mudanças drásticas da impedância complexa de materiais magnéticos moles mediante a aplicação de um campo magnético externo. O efeito GMI é fortemente dependente da frequência da corrente aplicada e das anisotropias magnéticas presentes no material, entre outros fatores, que geram uma série de novos fenômenos magnéticos interessantes. (KNOBEL; PIROTA, 2002), Sendo assim a GMI pode ser dividido em três gamas de frequência: *i*) baixa frequência (1 a 10 kHz) tem comportamento típico de um indutor, onde a variação na impedância da amostra é devida principalmente ao chamado efeito magnetoinutivo (KAWASHIMA et al., 1992). portanto, a medida da diferença de potencial pode ser dada da seguinte forma:

$$V = L \frac{dI}{dt}$$

Equação (8)

Onde L é a indutância de amostragem, I é a corrente aplicada, t é o tempo, L é uma variável que depende da permeabilidade. *ii*) Em frequências intermediárias, na ordem de alguns MHz. Neste caso, a alteração da impedância é explicada pelo efeito skin, clássico de um condutor magnético, então quando o campo magnético é imposto, a permeabilidade muda, resultando em uma mudança no comprimento de penetração da corrente, de forma que altera a impedância elétrica. *iii*) Em altas frequências no patamar de GHz, ocorre uma grande mudança no comprimento de penetração e a subsequente grande mudança na impedância elétrica são observadas por consequência da ressonância magnética.

Em teste experimental, realizado sob a condição de que a corrente contínua (CC) também seja contínua no campo magnético. Surge o GMR, onde apenas a resistência muda, e esse fenômeno pode ser explicado pela mudança no movimento do elétron quando ele atua no spin do elétron na direção da magnetização (FERT, 2007). No entanto, experimentos em amostras ferromagnéticas amorfas excitadas por corrente alternada (CA) mostram que as partes resistivas e reativas da impedância estão relacionadas ao campo magnético externo e à frequência da corrente aplicada.

O fenômeno da GMI é mais observado em materiais magnéticos amorfos, pois os mesmos possuem um alto valor de permeabilidade magnética que é facilmente alterada com a aplicação de campos magnéticos externos. Isso faz com que haja uma forte variação da impedância, na verdade o efeito GMI de um condutor depende da distribuição de corrente dentro do material. Quando a frequência da corrente aplicada aumenta é comum a corrente se concentrar na superfície do condutor chamado efeito skin δ (KRAUS, 1999). O que depende da frequência que circula ω , da resistividade ρ e da permeabilidade μ do material

$$\delta = \sqrt{2\rho/\omega\mu} \quad \text{Equação (9)}$$

O valor da profundidade de penetração de corrente (efeito skin) não depende exclusivamente da amplitude e frequência da corrente aplicada, como também, da geometria do condutor e de sua permeabilidade magnética, a qual pode variar em função do campo magnético aplicado. Isto faz com que em amostras de materiais de alta permeabilidade, mesmo numa faixa intermediária de frequências, possa-se esperar a variação da impedância desses condutores em função do campo magnético aplicado. Portanto, de um modo geral, de acordo com a literatura (MACHADO; REZENDE, 1996), podemos definir:

$$Z = (1 - i) \frac{\rho L}{2l\delta} = \frac{(1 - i)L}{2lc} (2\pi\rho\omega\mu_t)^{1/2} \quad \text{Equação (10)}$$

onde l e L são a largura e o comprimento da fita, respectivamente. Equação (10) mostra que o comportamento de Z com campo e frequência é determinado pelo fator $\sqrt{\omega\mu_t}$, portanto, é responsável pela resposta dos domínios ao campo longitudinal H e à corrente AC I .

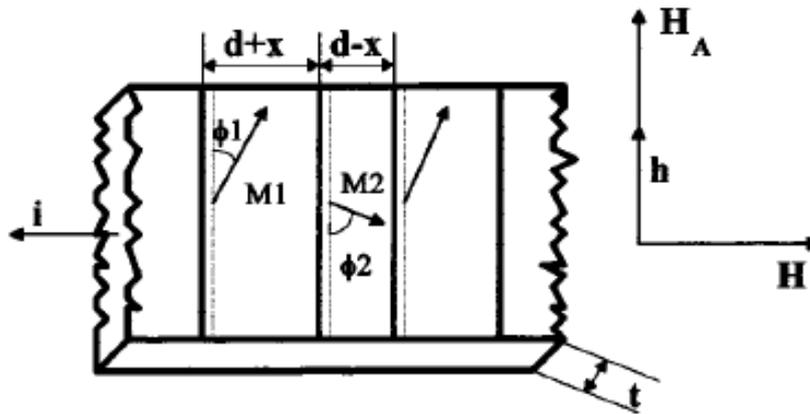


Figura 12 - Ilustração de uma fita ferromagnética amorfa usada para medir a magnetoimpedância. As magnetizações dos domínios da faixa, os campos relevantes e a corrente da sonda também são mostradas. (MACHADO; REZENDE, 1996).

Usualmente, a $GMI(\%)$ é a figura de mérito mais utilizada para determinação da variação do módulo da impedância (Z), de amostras GMI, em função do campo magnético (H), (PHAN; PENG, 2008c). A $GMI(\%)$ é definida como:

$$GMI(\%) = \left[\frac{|Z(H)| - |Z(H_{max})|}{|Z(H_{max})|} \right] \cdot 10^2 \quad \text{Equação (11)}$$

Entretanto, deve-se notar que valores iguais de $GMI(\%)$, não implicam, necessariamente, em sensibilidades iguais (Ω/Oe). Ou, ainda pior, uma amostra com um $GMI(\%)$ maior do que o de outra, pode apresentar uma sensibilidade inferior ao dessa mesma outra amostra. Além disso, por definição, o $GMI(\%)$ não permite que se infira sobre as variações de fase. Assim, quando objetiva-se identificar a corrente de condicionamento que resulta na maior sensibilidade de módulo ou fase, não é recomendável se utilizar o $GMI(\%)$.

CAPÍTULO III

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 ELABORAÇÃO DA LIGA

A liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ (porcentagens atômicas - at.%) que foi calculado em aproximadamente 300g para preencher os dois volumes, ficando assim:

Tabela 2 – Composição em peso da liga

Elemento	Ni	Mn	Sn
% em peso	45,08	31,22	23,70

A amostra foi preparada em um forno de indução sem atmosfera controlada. Para atingir diferentes taxas de resfriamento durante o processo de solidificação, a liga foi vazada em moldes cilíndricos, usando diferentes meios de extração de calor, isto é, cerâmica (Molde C) e aço (Molde M). Os dois moldes (M e C) apresentavam diâmetro interno de 30 mm. Após o processo de solidificação, as amostras cilíndricas fundidas foram cortadas para obtenção de peças com dimensões de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ (como podemos ver na Fig. 15) para realizar as caracterizações estruturais e magnéticas.

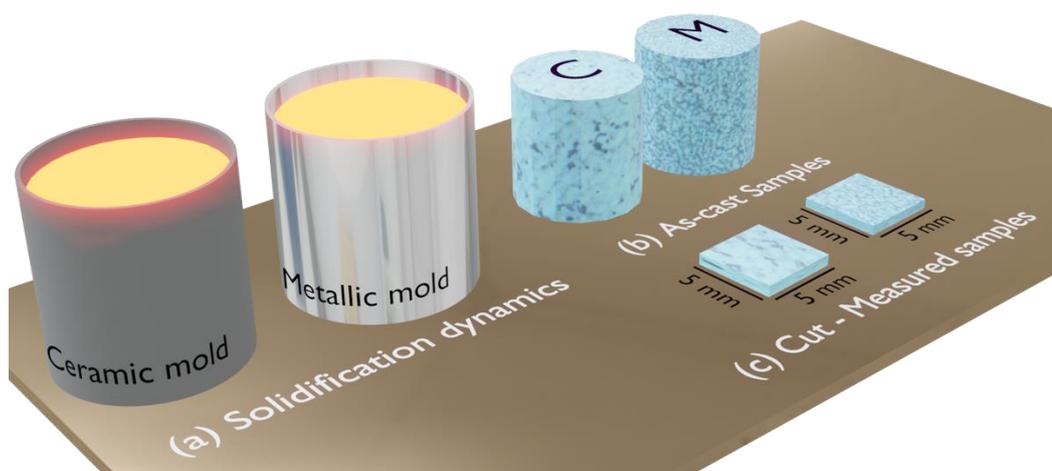


Figura 13 - Procedimento experimental realizado para produzirmos as amostras. (a) Solidificação sem atmosfera controlada realizada com materiais de moldes distintos, cerâmicos e metálicos. (b) Forma das amostras fundidas obtidas na solidificação. (c) Amostras finais, cortadas das fundidas, utilizadas para as caracterizações estruturais e magnéticas.

3.1.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Com o objetivo de investigar as características estruturais das amostras produzidas, utilizamos uma ferramenta poderosa chamada difração de Raios X com equipamento difratômetro Rigaku Mineflex II.

Essa técnica é de fundamental importância para o estudo da matéria condensada, pois permite a investigação do arranjo ordenado dos sólidos, parâmetros de rede, defeitos estruturais, simetria cristalina, distância interplanar, etc. Baseia-se no princípio de que os cristais são formados por átomos ordenados de forma periódica em três dimensões (WANG; REN; WU, 2006)

Quando o comprimento de onda (λ) de uma onda eletromagnética é mensurável com as dimensões atômicas da rede, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios-x podem ser observados em vários ângulos. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, se a diferença entre os caminhos ópticos for um número inteiro (n) de comprimento de onda (λ), haverá uma superposição construtiva (um feixe de raios-x será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva. Em que d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência do feixe de luz. Podendo ser descrito matematicamente segundo a lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = \lambda n$$

Equação (12)

Os padrões de DRX foram analisados pelo refinamento de Rietveld usando o programa MAUD. O refinamento Rietveld permite a determinação de parâmetros muito importantes como: posição dos átomos, tamanho e volume da célula unitária, as impurezas que tal composto químico apresenta, a estrutura cristalina, o grupo espacial e os parâmetros de rede.

3.1.3 MICROSCOPIA OTICA

Os corpos-de-prova foram preparados por processo metalográfico, inicia-se com lixamento mecânico em lixas 320, 400, 600, 800, 1000 e 1200 e receberam acabamento com alumina 1 μm , até a superfície ficar isenta de riscos, em seguida, passaram por um

ataque químico (em água régia, que é uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico, idealmente na proporção molar de 1: 3, por 2 s).

A análise microestrutural da liga obtida foi feita em um microscópio óptico AXIOTECH 30, com lentes Carl Zeiss e através do software ANALYSYS.

3.1.4 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRAVIBRANTE

Em relação à caracterização magnética, as curvas de magnetização em temperatura ambiente foram medidas em um magnetômetro de amostra vibratória LakeShore 7407 (VSM), com o campo magnético aplicado no plano do disco e variando entre $\pm 1,5$ T.

A figura 14 mostra a representação esquemática de um VSM, neste sistema a amostra está posicionada na extremidade de uma haste não magnética, no centro de um eletroímã e do conjunto de bobinas detectores. A outra extremidade fixada a um atuador eletromecânico. São utilizadas 4 bobinas detectoras posicionadas nos eletroímãs conforme a configuração de Mallinson, como a amostra está num movimento oscilatório haverá uma alteração do fluxo magnético, que induzirá uma tensão nas bobinas, essa tensão por sua vez proporcional ao momento magnético da amostra e a relação entre eles dada por:

$$V = mGA2\pi f \cos(2\pi ft) \quad \text{Equação (13)}$$

onde m é o momento magnético da amostra, G a função da geometria das bobinas de detecção, A e f são as amplitudes e frequência de vibração, respectivamente.

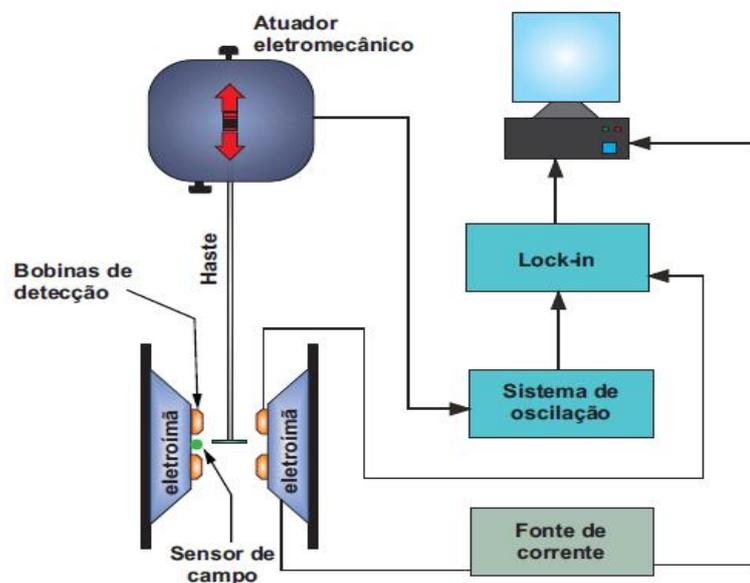


Figura 14 - Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante - VSM.

3.1.5 MAGNETOIMPEDANCIA

Por fim, as medições de MI foram obtidas usando um analisador de impedância de RF (Agilent modelo E4991) com o cabeçote de teste E4991A. Para explorar a dinâmica da magnetização em dois regimes distintos, testamos o efeito MI em uma faixa de frequência de 1 MHz a 1,6 GHz. Para o experimento, a fita Kapton é usada para separar a amostra do plano do solo. Ao mesmo tempo, os contatos elétricos entre a amostra e a microfita foram feitos com tinta de prata de baixa resistência curada por 24h. Para evitar efeitos propagativos e adquirir apenas a contribuição da amostra para MI, o analisador de impedância de RF foi calibrado na extremidade do cabo de conexão executando medições de abertura, curto e carga (50Ω) usando padrões de referência. Devido ao comportamento magnético quase estático das amostras, neste caso utilizamos a configuração de campo transversal para as medições de MI. Aqui, o campo magnético externo H é gerado por um sistema eletroímã alinhado perpendicularmente à corrente I_{ac} durante a medição, conforme ilustrado na Fig. 15 (a). Usando esses alinhamentos de campo, a amostra está sob a influência dos campos magnéticos quase estáticos e alternados mostrados na Fig. 15 (b). Observe que, no experimento de MI transversal, os campos magnéticos quase estáticos e alternados são paralelos.

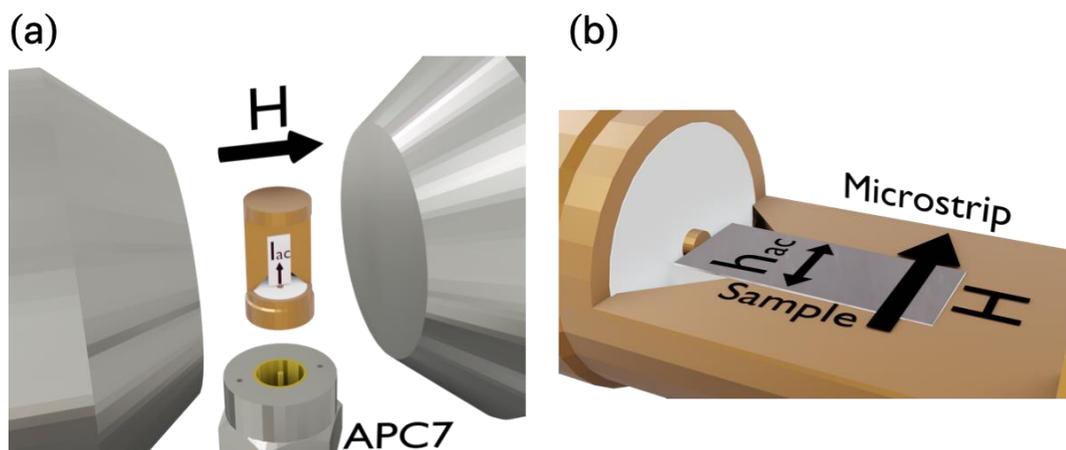


Figura 15 - Representação esquemática do procedimento experimental empregado para realizar as medições de MI. (a) A configuração de campo mostra o alinhamento perpendicular entre o I_{ac} e H . (b) Configuração dos campos no experimento, o campo magnético alternado h_{ac} gerado pela corrente I_{ac} é paralelo ao H .

CAPÍTULO IV

4.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1.1 RESUSLTADOS DRX

Os resultados de DRX para nossas amostras são mostrados na Fig. 16. O difractograma para a amostra solidificada com o molde C (Fig. 16 (a)) foi indexado considerando duas fases cristalinas. A primeira fase tem estrutura cúbica e grupo espacial Fm3m (ICSD-259663), com proporção aproximada de $\sim 36,6\%$, consistindo na estrutura de austenita $L2_1$ cúbica. O segundo, por sua vez, é uma estrutura monoclinica e grupo espacial P2/m (ICSD-230838), com aproximadamente $\sim 63,4\%$, correspondendo à estrutura da martensita (ALI et al., 2019). Para a estrutura $L2_1$, os parâmetros de rede foram $a = b = c = 6,002 \text{ \AA}$, em concordância com os resultados obtidos por (ALI et al., 2019) para a liga $Mi_{50}Mn_{33}In_{17}$. Uma característica importante aqui reside no alto valor dos parâmetros de rede. Estudos anteriores realizados em ligas de Heusler constituídas de Ni, Mn e Sn revelam que valores semelhantes de parâmetros de rede são devidos principalmente à elevada quantidade de Mn, acima de 20% na constituição da liga (MURAKAMI et al., 1981). Para a estrutura da martensita, os parâmetros de rede obtidos foram $a = 4,399 \text{ \AA}$, $b = 5,558 \text{ \AA}$ e $c = 12,835 \text{ \AA}$, e $\beta = 90,92^\circ$. Esses valores são consistentes com uma estrutura de 6 camadas (SÁNCHEZ-ALARCOS et al., 2007; ALI et al., 2019).

Comportamento semelhante foi observado para a amostra solidificada com o molde M, que pode ser melhor adaptada com as duas fases $L2_1$ e $L1_0$ (Fig. 16 (b)). M, Porém, vale ressaltar que foi observada uma diminuição da fase de martensita $L1_0$, quando comparada com a amostra do molde C. A fase de martensita calculada foi de 12,2% para o molde enquanto a fase de austenita foi de 87,8%. O molde M proporciona maior taxa de resfriamento em relação ao molde C, o que pode explicar o aumento da porcentagem da fase $L2_1$ no molde (SANTOS et al., 2008) relataram que a rápida solidificação por fiação por fusão foi eficaz na produção em uma única etapa de fitas com composição química homogênea e fase cúbica monofásica $L2_1$ austenita em temperatura ambiente. (PRASANNA; RAM, 2013) também observaram uma mudança da fase de austenita para martensita em ligas $Ni_{30-x}Mn_{50}Sn_{11-x}$ ($x \leq 2$) ao variar o conteúdo de Sn. No nosso caso, encontramos uma transformação de martensita devido à mudança de molde. Os parâmetros de rede correspondentes à fase de martensita foram $a = 4,142 \text{ \AA}$, $b = 4,833 \text{ \AA}$ e $c = 13,000 \text{ \AA}$, e $\beta = 89,72^\circ$, enquanto para a fase de austenita foram $a = b = c = 5,993 \text{ \AA}$.

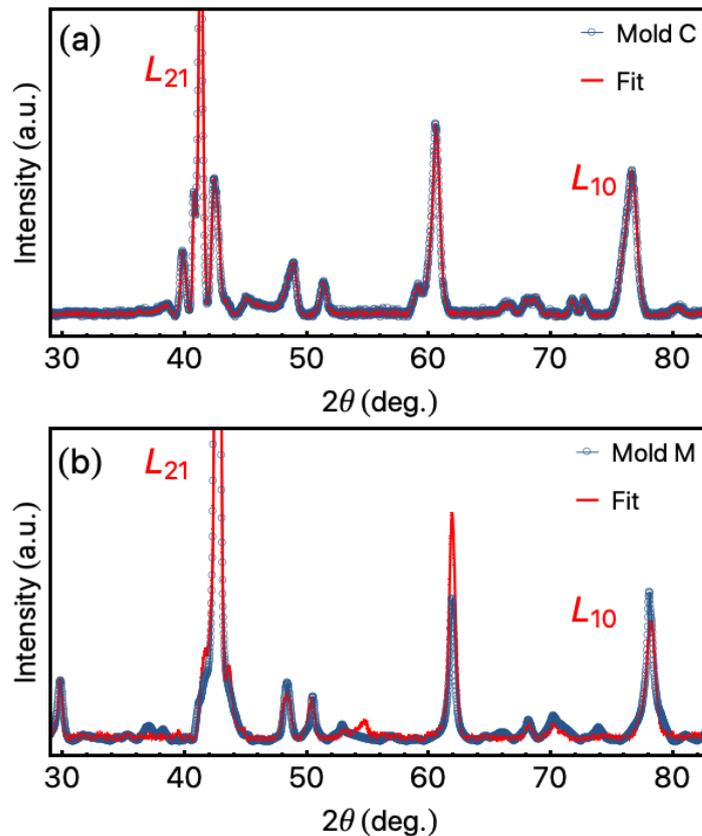


Figura 16 - Resultados de DRX para (a) a amostra preparada com o molde de cerâmica e (b) molde metálico. Os círculos abertos correspondem aos dados experimentais, enquanto as linhas vermelhas são os ajustes obtidos a partir do refinamento de Rietveld.

4.1.2 RESULTADOS MICROSCOPIA OPTICA

A Figura 17 mostra as micrografias ópticas tiradas em temperatura ambiente para as amostras solidificadas com o molde C (Fig. 17 (a)) e o molde M (Fig. 17 (b)). As duas amostras revelam microestruturas que demonstram um padrão de solidificação dendrítica e apresentam microestrutura multifásica após o processo de solidificação, corroborando os resultados anteriormente relatados por (SCHLAGEL; MCCALLUM; LOGRASSO, 2008), (PÉREZ-SIERRA et al., 2015) e (CZAJA et al., 2018). Em particular, (CZAJA et al., 2018) divulgaram que as ligas $\text{Ni}_{51,1\pm 1}\text{Mn}_{34,9\pm 0,7}\text{Sn}_{13,9\pm 0,3}$ e $\text{Ni}_{49,8\pm 1}\text{Mn}_{39,5\pm 0,8}\text{Sn}_{10,8\pm 0,4}$, independentemente da taxa de tração, têm uma austenita de fase dupla e estrutura de martensita à temperatura ambiente. As mesmas fases foram identificadas em nossos resultados de DRX, independentemente do tipo de molde. Além disso, verificamos, para a amostra solidificada no molde C, alguns pontos

pretos que estão relacionados aos poros de retração de solidificação formados durante o processo de resfriamento do lingote fundido (TAN et al., 2017).

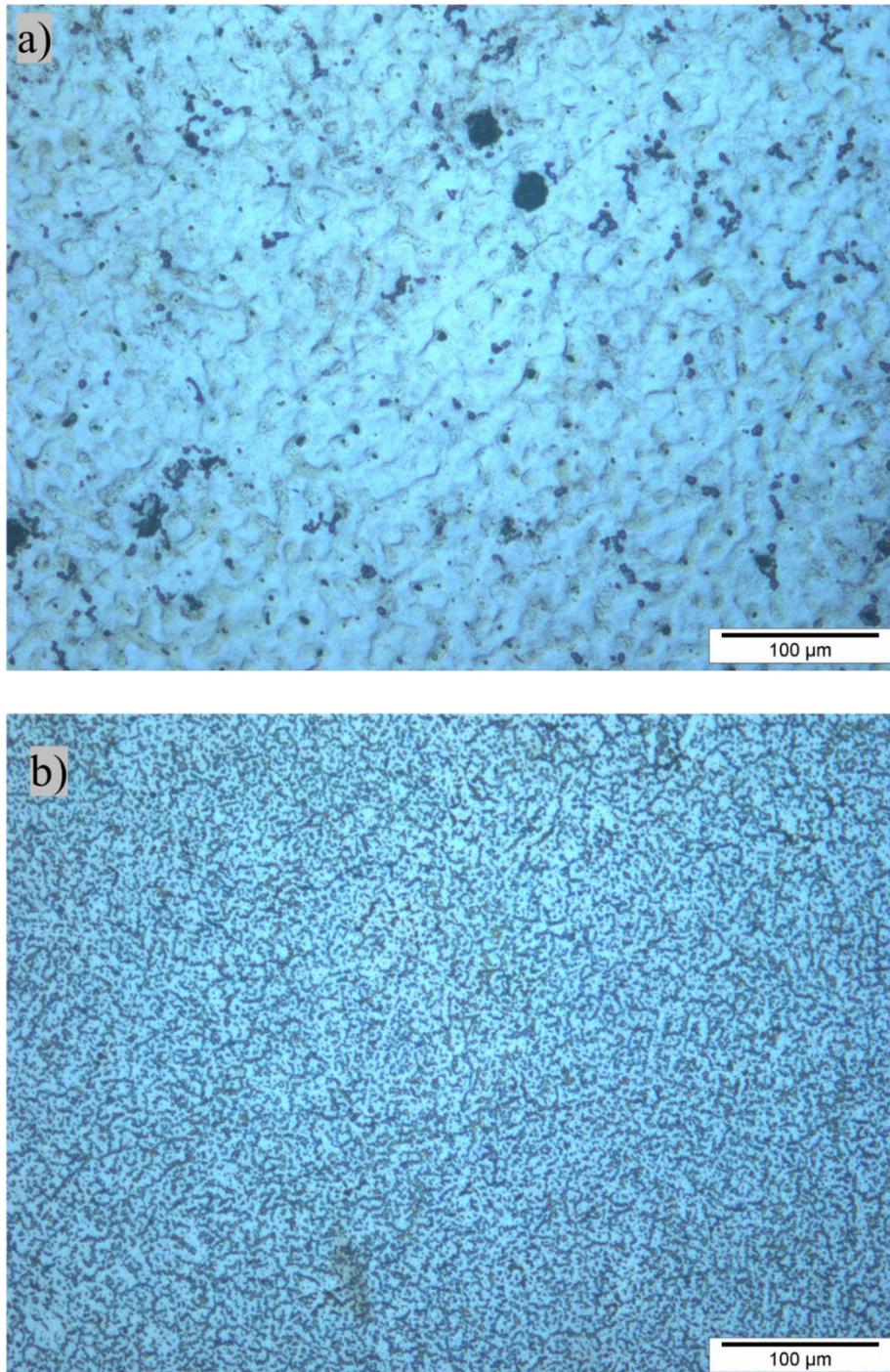


Figura 17 - Micrografias ópticas tiradas em temperature ambiente para as amostras como fundidas obtidas do (a) molde de cerâmica e (b) moldemetálico.

4.1.3 RESULTADOS DE MAGNETIZAÇÃO

A Figura 18 mostra o comportamento de magnetização quase estática de nossas amostras. De uma perspectiva geral, observamos materiais de ordem ferromagnética, com baixos valores de campo coercitivo H_c , conforme ilustrado no detalhe. A magnetização de saturação M_s e o campo coercitivo H_c apresentam valores em torno de 30emu/g e 10Oe, respectivamente amostra solidificada usando o molde M. Por outro lado, a amostra solidificada usando o molde C exibe uma diminuição considerável dos valores H_c e M_s , atingindo aproximadamente 18emu/g e 5Oe, respectivamente. Essas características estão associadas às fases estruturais encontradas para essas amostras. Especificamente, a amostra solidificada usando o molde C tem uma fase predominante $L1_0$, que resulta em uma magnetização de saturação menor. A fase $L2_1$ é magneticamente macia e com baixo valor H_c . Comportamento semelhante é observado na literatura, em que a orientação preferencial $L2_1$ melhora as propriedades magnéticas do material (SANTOS et al., 2008).

As curvas de magnetização revelam a forte dependência das propriedades magnéticas com a taxa de resfriamento empregada na produção, enquanto o molde Cerâmico permite obter a menor taxa de resfriamento, o metálico favorece uma taxa de resfriamento rápida. Essas características parecem ser essenciais para a formação das fases, conforme discutido na análise de DRX. Aqui, embora o M_s aumente com a taxa de resfriamento, a fase $L2_1$ diminui consideravelmente, aumentando assim o valor H_c .

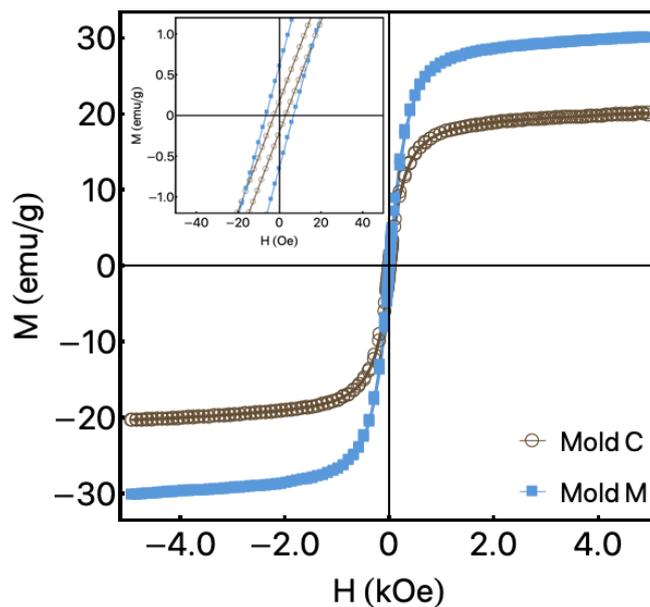


Figura 18 - Curvas de magnetização para as amostras obtidas do molde C e do molde M. As curvas revelam um comportamento ferromagnético com baixo campo coercitivo H_c , conforme observado no detalhe.

Apesar da caracterização da magnetização quase estática nos fornece uma visão geral do estado magnético do material estudado, a técnica VSM muitas vezes não fornece sensibilidade suficiente para trazer mais informações sobre as anisotropias magnéticas quando suas contribuições são muito pequenas. Nesse contexto, caracterizações magnéticas dinâmicas, como técnicas envolvendo ressonância ferromagnética (FMR) e efeitos MI, nos auxiliam nessa tarefa; eles ainda possibilitam a identificação da contribuição magnética de cada fase para as propriedades magnéticas da liga (FRAGA; PUREUR; BRANDÃO, 2002). Além disso, as medições de MI nos permitem verificar o comportamento magnético dinâmico das amostras em uma ampla faixa de frequência, sondando as amostras em condições de ressonância magnética distintas.

4.1.4 RESULTADOS DE MAGNETOIMPEDÂNCIA

Portanto, a partir de agora, exploraremos o efeito MI nas amostras em uma ampla gama de frequências e campos. Em primeiro lugar, vale ressaltar que utilizamos um eletroímã para gerar o H, devido ao alto campo magnético necessário para saturar as amostras, conforme observado nas propriedades magnéticas quase estáticas representadas na Fig. 18. Por esse motivo, aqui, consideramos um alinhamento perpendicular entre o I_{ac} e o H (como podemos ver na Fig. 15). Esse recurso modifica o limite de frequência em que as amostras respondem aos campos ressonantes quando comparados aos experimentos longitudinais de MI amplamente utilizados. No regime de frequência moderada (dezenas de MHz), o principal mecanismo responsável pelas modificações do efeito MI é a mudança da permeabilidade magnética μ causada pelo efeito de profundidade da pele (*skin depth*). Por outro lado, no regime de alta frequência (centenas de MHz e além), além do efeito de profundidade de pele, a ressonância ferromagnética também desempenha um papel fundamental na modificação do efeito MI. As impressões digitais desses mecanismos foram bem evidenciadas em nossos resultados de MI. De qualquer forma, apesar das pequenas modificações nos limites de frequência citados, o experimento de MI transversal explorado aqui também traz informações fundamentais sobre o sistema.

Em primeiro lugar, para facilitar a comparação de nossos achados, mostramos os resultados de MI definindo a quantidade $\Delta Z / Z (H_{max})$, onde $\Delta Z = Z (H) - Z (H_{max})$, com H_{max} sendo o campo máximo aplicado na medição de MI, onde a amostra é magneticamente saturada. Além disso, é importante ressaltar que as curvas MI foram adquiridas em um loop de histerese completo. No entanto, apresentamos aqui apenas parte das curvas, *i. e.* o ramo obteve de -1,7

kOe até 1,7 kOe.

A Figura 19 mostra nossos resultados experimentais de MI. Para a amostra solidificada com o molde C (Figs. 19 (aI) e (aII)), observamos uma nítida evolução da estrutura do pico nas curvas à medida que a frequência aumenta. No regime de frequência moderada, representado na Fig. 19 (aI), é possível observar um comportamento de pico único, com o máximo nas curvas ocorrendo próximo ao campo coercitivo. Já para o regime de alta frequência, mostrado na Fig. 19 (aII), verifica-se uma estrutura de pico duplo, e observamos o deslocamento da posição do pico no campo H à medida que a frequência aumenta. Essa evolução na estrutura do pico, de um pico único para um pico duplo, e o deslocamento dos picos sem campo com frequência são assinaturas do efeito FMR atuando na resposta do MI. Afinal, ressaltamos que a mudança do principal mecanismo responsável pelas variações do MI nesta amostra ocorre na faixa entre 135 e 435 MHz.

Para a amostra solidificada com o molde M (Figs. 19 (bI) e (bII)), do ponto de vista geral, os resultados observados são semelhantes aos anteriormente discutidos. Porém, vale ressaltar a modificação do limite de frequência em que o efeito FMR passa a contribuir significativamente para as variações do MI. Especificamente, é encontrado entre 435 e 735 MHz. Em 435 MHz, o comportamento de pico único observado para a curva $\Delta Z / Z (H_{\max})$ revela que o efeito de profundidade da pele é o principal mecanismo responsável pela variação do MI nesta frequência. Além disso, para as medidas realizadas no regime de frequência moderada, ilustradas na Fig. 19 (bI), verifica-se uma baixa relação sinal-ruído. A grande espessura das amostras (± 1 mm) favorece o surgimento de ressonâncias ferromagnéticas locais no sistema magnético. Esse comportamento está associado à não uniformização de fase na amostra, conforme discutido nos resultados do DRX.

Olhando para os componentes imaginários X e R reais da impedância Z , foi plotado o $\Delta X / X (H_{\max})$ como uma função das curvas $\Delta R / R (H_{\max})$ para uma dada frequência, o que permite verificar a contribuição do FMR na Resposta MI de outra perspectiva. Nesse caso, o efeito FMR é evidenciado por meio de um comportamento circular ou semicircular das curvas (BARANDIARÁN; GARCÍA-ARRIBAS; COS, 2006 ;(CORRÊA et al., 2016).

A Figura 20 representa o $\Delta X / X (H_{\max})$ como uma função das curvas $\Delta R / R (H_{\max})$ para os valores de frequência selecionados. A partir dos resultados, observamos uma contribuição FMR para a resposta MI já em 75 MHz para ambas as amostras. Esta assinatura corresponde a um resultado interessante, visto que a estrutura de pico único nas curvas MI ainda é encontrada para frequências em torno de 200 MHz para a amostra solidificada com molde C e em torno de 400 MHz para a amostra solidificada com o molde M, como podemos ver em Fig. 19. Portanto,

os gráficos representados na Fig. 20 correspondem a uma ferramenta mais nítida para identificar a aparência do efeito FMR no comportamento magnético dinâmico.

A partir da comparação entre os resultados obtidos das amostras solidificadas com diferentes moldes, fica claro que o mecanismo FMR modifica a resposta do MI em limites de frequência distintos. Esses resultados refletem o comportamento de magnetização estrutural e quase estática das amostras. Considerando a caracterização estrutural, a amostra solidificada com molde metálico apresenta uma fase $L2_1$ bem definida e, como consequência, menor número de defeitos, quando comparada à amostra solidificada com molde cerâmico. Essas características são resultado da dinâmica de solidificação devido às modificações do molde. Como consequência das propriedades estruturais, a amostra solidificada com o uso do molde cerâmico possui uma fase magnética mais macia que leva a uma melhor eficiência do MI, aumentando a relação sinal/ruído. Essas características são descritas em ambas as representações de MI (Figs. 19 e 20).

Os resultados vão além das primeiras análises de dinâmica de magnetização na liga Heusler $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$. Os resultados evidenciam a vantagem desse tipo de medição para verificar a uniformidade da composição das fases em um determinado sistema magnético. Além disso, a técnica empregada para produzir as amostras foi sem qualquer atmosfera controlada, o que deixou notáveis modificações nas propriedades das amostras usando moldes distintos durante a extração de calor, o que abrem novos caminhos para a produção e caracterização das ligas de Heusler para aplicações tecnológicas atuais e futuras.

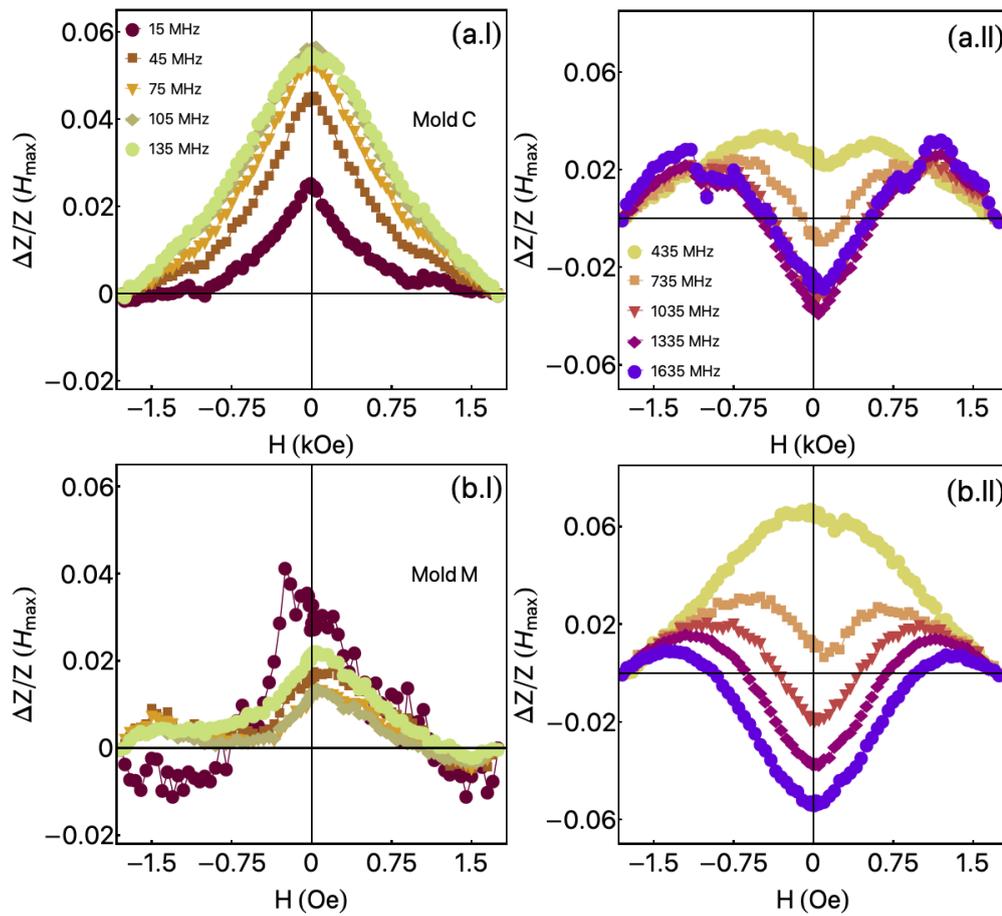


Figura 19 - Resposta da magnetoimpedância para as amostras estudadas. (a) Resultados em regimes de frequência moderada e alta obtidos para a amostra preparada com o molde de cerâmica. (b) Parcelas semelhantes para a amostra preparada com o molde metálico.

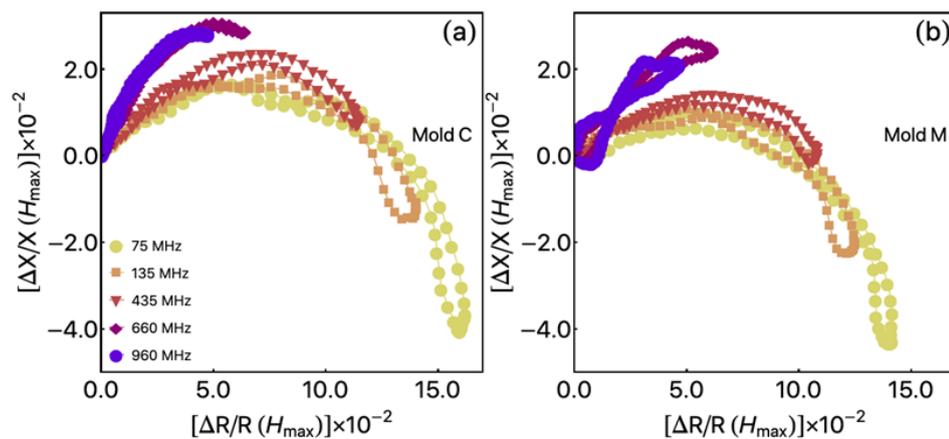


Figura 20 - $\Delta X/X$ parte imaginária da impedância em função de $\Delta R/R$ para regimes de frequência distintos. (a) resultados para a amostra preparada com o molde de cerâmica. (b) Parcela semelhante para a amostra preparada com o molde metálico. As curvas apresentam comportamento circular ou semicircular, uma assinatura dos modos de ressonância contribuindo para as variações de MI nas amostras.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Em resumo, foi relatada aqui uma investigação sistemática das características estruturais, propriedades magnéticas e comportamento magnético dinâmico da liga de Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ solidificada com dois moldes distintos. Em particular, foi produzido cilindros da liga NiMnSn Heusler utilizando moldes cerâmicos e metálicos, que permitiu modificar a dinâmica de solidificação dos sistemas sem controle atmosférico. As medidas da dinâmica de magnetização permitiram identificar a contribuição das distintas fases estruturais nas propriedades magnéticas desta liga.

A modificação do comportamento estrutural foi induzida através da modificação do molde utilizado, e conseqüentemente no controle do processo de solidificação. Essa descoberta amplia o espectro das ligas de Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ obtidas usando a técnica do forno de indução sem uma atmosfera controlada, colocando tais amostras como elementos sensores interessantes em dispositivos magnéticos.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABARI, R. et al. **INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS**. [s.l: s.n.].

ALI, T. et al. Structural transformation and inverse magnetocaloric effect in Ni₅₀Mn₃₃In₁₇. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 473, p. 370–375, 1 mar. 2019.

ARRISON, E. P. H. et al. The electrical properties of high permeability wires carrying alternating current. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences**, v. 157, n. 891, p. 451–479, 2 nov. 1936.

ARUNKUMAR, S.; SREENIVAS RAO, K. V.; PRASANNA KUMAR, T. S. Spatial variation of heat flux at the metal-mold interface due to mold filling effects in gravity die-casting. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 51, n. 11–12, p. 2676–2685, 1 jun. 2008.

AYDOGDU, Y. et al. The effect of Sn content on mechanical, magnetization and shape memory behavior in NiMnSn alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 339–345, 25 out. 2016.

BARANDIARAN, J. M. et al. Magnetic field and atomic order effect on the martensitic transformation of a metamagnetic alloy. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 25, n. 48, 4 dez. 2013.

BARANDIARÁN, J. M.; GARCÍA-ARRIBAS, A.; COS, D. DE. Transition from quasistatic to ferromagnetic resonance regime in giant magnetoimpedance. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 10, p. 103904, 26 maio 2006.

BRADLEY, A. J. et al. The Crystal Structure of the Heusler Alloys. **RSPSA**, v. 144, n. 852, p. 340–359, 1934.

BROWN, P. J. et al. The magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound Ni₂Mn_{1.44}Sn_{0.56}. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 18, n. 7, p. 2249–2259, 22 fev. 2006.

BUHELNIKOV, V. D.; SOKOLOVSKIY, V. V. Magnetocaloric effect in Ni-Mn-X (X = Ga, In, Sn, Sb) heusler alloys. **Physics of Metals and Metallography**, v. 112, n. 7, p. 633–665, dez. 2011.

BUSCHOW, K. H. J.; DE BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**, 2003.

CALISTER, W. D. **Ciência De Engenharia De Materiais: Uma Introdução**. [s.l.] LTC; 5^a edição (1 janeiro 2002), 2002.

CORRÊA, M. A. et al. Exploring the magnetization dynamics of NiFe/Pt multilayers in flexible substrates. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 211, p. 115–120, 1 set. 2016.

CULLITY, B. D. . C. D. G. Introduction to magnetic materials -Cap 6 FERRIMAGNETISM. p. 175–195, 2009.

CZAJA, P. et al. Segregation and microstructure evolution in chill cast and directionally solidified Ni-Mn-Sn metamagnetic shape memory alloys. **JCrGr**, v. 492, p. 50–59, 15 jun. 2018.

DE GROOT, R. A. et al. New class of materials: Half-metallic ferromagnets. **Physical Review Letters**, v. 50, n. 25, p. 2024–2027, 20 jun. 1983.

DE SOUZA SILVA, F. et al. Feasibility of Developing a Heusler NiMnSn Alloy via Induction Casting Without Controlled Atmosphere. **MRS Communications 2021 11:3**, v. 11, n. 3, p. 336–341, 24 maio 2021.

DELTELL, A. et al. Martensitic transformation, magnetic and magnetocaloric properties of Ni–Mn–Fe–Sn Heusler ribbons. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 12, p. 1091–1103, 1 maio 2021.

EISBERG, R. M.; RESNICK, R. *Física quântica : átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. 1979.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. p. 201, 2005.

FERT, A. **THE ORIGIN, DEVELOPMENT AND FUTURE OF SPINTRONICS**. [s.l.: s.n.].

FRAGA, G. L. F.; PUREUR, P.; BRANDÃO, D. E. Spontaneous magnetoimpedance in the Heusler compounds Pd₂MnSn and Pd₂MnSb near the Curie temperature. **Solid State Communications**, v. 124, n. 1–2, p. 7–10, 1 set. 2002.

GARCIA, A. (UNICAMP. **SOLIDIFICAÇÃO - FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES**. [s.l.: s.n.].

GETZLAFF, M. **Fundamentals of magnetism**. [s.l.: s.n.].

GRAF, T.; FELSER, C.; PARKIN, S. S. P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 39, n. 1, p. 1–50, 1 maio 2011.

GRIFFITHS, W. D. **A Model of the Interfacial Heat-Transfer Coefficient during**

Unidirectional Solidification of an Aluminum Alloy. [s.l: s.n.].

GUIMARÃES, A. P. Magnetism and magnetic resonance in solids. p. 297, 1998.

GUIMARÃES; GUIMARÃES, A. P. Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos. **Editadora da Universidade de São Paulo**, 2009.

HAN, Z. D. et al. Large magnetic entropy changes in the Ni_{45.4}Mn_{41.5}In_{13.1} ferromagnetic shape memory alloy. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 18, p. 182507, 31 out. 2006.

HEUSLER, F. **Verh Deutsche Physikalische Gesellschaft.** [s.l: s.n.].

HO, K.; PEHLKE, R. D. Metal-Mold interfacial heat transfer. **Metallurgical Transactions B**, v. 16, n. 3, p. 585–594, set. 1985.

J B RADLEY; R ODGERS, J. W. The crystal structure of the heusler alloys. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 133, n. 3371, p. 877, 29 mar. 1934.

KANOMATA, T. et al. Magnetic and Crystallographic Properties of Shape Memory Alloys Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x}. **Materials Science Forum**, v. 583, p. 119–129, maio 2008.

KAWASHIMA, K. et al. Magneto-Inductive effect (MI effect) in amorphous wires. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 28, n. 5, p. 3150–3152, set. 1992.

KITTEL C. Introduction to Solid State Physics, 8th edition, Berkeley. **John Wiley & Sons, New York**, 1996.

KNOBEL, M.; PIROTA, K. R. Giant magnetoimpedance: Concepts and recent progress. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 242–245, n. PART I, p. 33–40, 1 abr. 2002.

KOYAMA, K. et al. Magnetic and thermoelectric properties of Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ in high-magnetic fields. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, n. 2 SUPPL. PART 3, mar. 2007.

KRAUS, L. Theory of giant magneto-impedance in the planar conductor with uniaxial magnetic anisotropy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 195, n. 3, p. 764–778, 1 jun. 1999.

LOULOU, T.; ARTYUKHIN, E. A.; BARDON, J. P. Estimation of thermal contact resistance during the first stages of metal solidification process: I-experiment principle and modelisation. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 42, n. 12, p. 2119–2127, 1 jun. 1999.

LUCIA, A.; SOUZA ANDRADE, S. Ensaio Eletromagnético não Destrutivo para Detecção

de Anisotropia. 2016.

MACHADO, F. L. A.; MARTINS, C. S.; REZENDE, S. M. Giant magnetoimpedance in the ferromagnetic alloy $\text{Co}_{75-x}\text{Fe}_x\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. **Physical Review B**, v. 51, n. 6, p. 3926–3929, 1995.

MACHADO, F. L. A.; REZENDE, S. M. A theoretical model for the giant magnetoimpedance in ribbons of amorphous soft-ferromagnetic alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 8 PART 2B, p. 6558–6560, 15 abr. 1996.

MACHADO, K. D. Teoria do eletromagnetismo. 2002.

MASNUR, D.; SUYITNO; MALAU, V. The Influence of Mold Material on Cooling Curve, Solidification Parameters, and Micro-hardness of Al–6wt.%Si in Unidirectional Solidification. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 547, n. 1, p. 012014, 1 ago. 2019.

MCCORMACK, R.; DE FONTAINE, D. First-principles study of multiple order-disorder transitions in Cd_2AgAu Heusler alloys. **Physical review. B, Condensed matter**, v. 54, n. 14, p. 9746–9755, 1996.

MEZA, S. **Modelagem Analítica e Numérica da Solidificação de Ligas Binárias: Análise de Fatores de Influência. Tese de Doutorado (Faculdade de Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de Campinas)**. [s.l.] [s.n.], 2012.

MIROSHKINA, O. N. et al. Theoretical Approach to Investigation of the Magnetic and Magnetocaloric Properties of Heusler Ni–Mn–Ga Alloys. **Physics of the Solid State 2020 62:5**, v. 62, n. 5, p. 785–792, 20 maio 2020.

MOGHADASIAN, M.; ALENASSER, E. Modelling and Artificial Intelligence-Based Control of Electrode System for an Electric Arc Furnace. **Journal of Electromagnetic Analysis and Applications**, v. 03, n. 02, p. 47–55, 2011.

MURAKAMI, Y. et al. Magnetic Properties and Phase Change of $\text{Ni}_3\text{-yMnySn}$ Alloy. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 22, n. 8, p. 551–557, 1981.

NGUYEN, H. D. et al. Influence of fabrication conditions on giant magnetocaloric effect of Ni–Mn–Sn ribbons. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, n. 2, p. 025011, 30 abr. 2013.

OIKAWA, K. et al. Effect of magnetic field on martensitic transition of $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ Heusler alloy. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 12, p. 122507, 21 mar. 2006.

OVERHOLSER, R. W.; WUTTIG, M.; NEUMANN, D. A. Chemical ordering in Ni–Mn–Ga Heusler alloys. **Scripta Materialia**, v. 40, n. 10, p. 1095–1102, 23 abr. 1999.

PÉREZ-SIERRA, A. M. et al. Solidification process and effect of thermal treatments on Ni–

Co–Mn–Sn metamagnetic shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. C, n. 93, p. 164–174, 1 abr. 2015a.

PÉREZ-SIERRA, A. M. et al. Solidification process and effect of thermal treatments on Ni–Co–Mn–Sn metamagnetic shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. 93, p. 164–174, 1 jul. 2015b.

PHAN, M. H.; PENG, H. X. Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications. **Progress in Materials Science**, v. 53, n. 2, p. 323–420, 2008a.

PHAN, M. H.; PENG, H. X. Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications. **Progress in Materials Science**, v. 53, n. 2, p. 323–420, 1 fev. 2008b.

PHAN, M. H.; PENG, H. X. **Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications** **Progress in Materials Science** Pergamon, , 1 fev. 2008c.

PRASAD, R. V. S.; PHANIKUMAR, G. Martensite and nanocrystalline phase formation in rapidly solidified Ni₂MnGa alloy by melt-spinning. **Materials Science Forum**, v. Vol. 649, 2010.

PRASANNA, A. A.; RAM, S. Local strains, calorimetry, and magnetoresistance in adaptive martensite transition in multiple nanostrips of Ni_{39+x}Mn₅₀Sn_{11-x} (x 2) alloys. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 14, n. 1, fev. 2013.

PRASANNA KUMAR, T. S.; KAMATH, H. C. **Estimation of multiple heat-flux components at the metal/mold interface in bar and plate aluminum alloy castings** **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science** Minerals, Metals and Materials Society, , 2004. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11663-004-0056-y>>. Acesso em: 27 abr. 2021

RECARTE, V. et al. Dependence of the martensitic transformation and magnetic transition on the atomic order in Ni–Mn–In metamagnetic shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. 60, n. 5, p. 1937–1945, 2012.

REITZ, J. R. et al. Fundamentos da teoria eletromagnética. 1982.

REPAKA, D. V. M. et al. Magnetic field dependence of electrical resistivity and thermopower in Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ ribbons. **AIP Advances**, v. 5, n. 9, p. 097116, 4 set. 2015.

SÁNCHEZ-ALARCOS, V. et al. Correlation between atomic order and the characteristics of the structural and magnetic transformations in Ni–Mn–Ga shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. 55, n. 11, p. 3883–3889, 1 jun. 2007.

SÁNCHEZ-ALARCOS, V. et al. Long-range atomic order and entropy change at the martensitic transformation in a Ni–Mn–In–Co metamagnetic shape memory alloy. **Entropy**, v. 16, n. 5, p. 2756–2767, 2014.

SÁNCHEZ LLAMAZARES, J. L. et al. Martensitic phase transformation in rapidly solidified Mn₅₀Ni₄₀In₁₀ alloy ribbons. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 1, 2008.

SANTOS, B. B. DOS. Investigação do magnetismo local em compostos intermetálicos do tipo RZn(R = Ce, Gd, Tb, Dy) e GdCu pela espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada. 26 ago. 2011.

SANTOS, J. D. et al. Microstructure and magnetic properties of Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ Heusler alloy ribbons. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 7, 2008.

SANTOS, J. R. DA S. Modelo molecular para o magnetismo em ferro, cobalto e níquel. 31 jan. 2009.

SAYAD, A.; SKAFIDAS, E.; KWAN, P. Magneto-Impedance Biosensor Sensitivity: Effect and Enhancement. **Sensors 2020, Vol. 20, Page 5213**, v. 20, n. 18, p. 5213, 12 set. 2020.

SCHLAGEL, D. L.; MCCALLUM, R. W.; LOGRASSO, T. A. Influence of solidification microstructure on the magnetic properties of Ni-Mn-Sn Heusler alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 463, n. 1–2, p. 38–46, 8 set. 2008.

SIEWERT, M. et al. Designing shape-memory Heusler alloys from first-principles. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 19, p. 191904, 7 nov. 2011.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. [s.l.: s.n.].

SOZINOV, A. et al. **10% magnetic-field-induced strain in Ni-Mn-Ga seven-layered martensite**. Journal De Physique. IV : JP. **Anais...EDP Sciences**, 2003

SPINELLI, J. E.; FERREIRA, I. L.; GARCIA, A. Influence of melt convection on the columnar to equiaxed transition and microstructure of downward unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 384, n. 1–2, p. 217–226, 14 dez. 2004.

SRIVASTAVA, V. K.; SRIVASTAVA, S.; CHATTERJEE, R. Structural and magnetic properties of off-stoichiometric Ni-Mn-Al heusler alloy thin film. **Solid State Phenomena**, v. 136, p. 139–144, 2008.

SUTOU, Y. et al. **Magnetic and martensitic transformations of NiMnX(X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys**. Applied Physics Letters. **Anais...**8 nov. 2004

TAN, C. et al. Simultaneous enhancement of magnetic and mechanical properties in Ni-Mn-Sn alloy by Fe doping. **Scientific Reports 2017 7:1**, v. 7, n. 1, p. 1–9, 23 fev. 2017.

TIAN, F. et al. Giant spontaneous exchange bias triggered by crossover of superspin glass in Sb-doped Ni₅₀Mn₃₈Ga₁₂ Heusler alloys. **Scientific Reports 2016 6:1**, v. 6, n. 1, p. 1–8, 1

ago. 2016.

ULLAKKO, K. Magnetically controlled shape memory alloys: A new class of actuator materials. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 5, n. 3, p. 405–409, 1996.

USHA, P.; RAO, K. V. S. Numerical Simulation of Boundary Heat Flux Transients and Thermal Field of the Mould during Gravity Die-casting. **Procedia Materials Science**, v. 5, p. 2069–2074, 2014.

VALENTIM, A. R.; DE OLIVEIRA, I. L. Reciclagem De Folhas De Alumínio Em Forno À Indução. **Revista Gestão Industrial**, v. 7, n. 2, p. 217–231, 2011.

VARZANEH, A. G. et al. Effect of Cu substitution on magnetocaloric and critical behavior in Ni₄₇Mn₄₀Sn₁₃–xCu_x alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 708, p. 34–42, 25 jun. 2017.

WANG, W. H.; REN, X.; WU, G. H. Martensitic microstructure and its damping behavior in Ni₅₂Mn₁₆Fe₈Ga₂₄ single crystals. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 73, 2006.

WEBSTER, P. J.; ZIEBECK, K. R. A. Heusler alloys. In: [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 1988. p. 168–173.

WEBSTER, P. J. et al. Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa. **Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties**, v. 49, n. 3, p. 295–310, 1984.

WU, D. et al. Atomic ordering effect in Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ magnetocaloric ribbons. **Materials Science and Engineering: A**, v. 534, p. 568–572, 1 fev. 2012.

YANG, Y. B. et al. Structure and exchange bias of Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ ribbons. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 7, p. 07A916, 23 fev. 2012.