



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

FERNANDA DE SOUZA SILVA

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Nb E DA ATMOSFERA DE
SOLIDIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, TÉRMICAS,
MECÂNICAS E MAGNÉTICAS DE UMA LIGA HEUSLER NiMnSn**

JOÃO PESSOA/ PB
JULHO/2022

FERNANDA DE SOUZA SILVA

**Influência da Adição de Nb e da Atmosfera de Solidificação nas
Propriedades Estruturais, Térmicas, Mecânicas e Magnéticas de uma Liga
Heusler NiMnSn**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Doutora.

Orientador: Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira

JOÃO PESSOA/ PB

JULHO/2022

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586i Silva, Fernanda de Souza.

Influência da adição de Nb e da atmosfera de solidificação nas propriedades estruturais, térmicas, mecânicas e magnéticas de uma liga Heusler NiMnSn / Fernanda de Souza Silva. - João Pessoa, 2022.
77 f. : il.

Orientação: Danniel Ferreira de Oliveira.
Coorientação: Ramon Alves Torquato.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Ligas Heusler. 2. Transformação de fase. 3. Martensita. 4. Atmosfera controlada. 5. Fundição. 6. Ferromagnético. I. Oliveira, Danniel Ferreira de. II. Torquato, Ramon Alves. III. Título.

UFPB/BC

CDU 669.055(043)

FERNANDA DE SOUZA SILVA

Influência da Adição de Nb e da Atmosfera de Solidificação nas Propriedades Estruturais, Térmicas, Mecânicas e Magnéticas de uma Liga Heusler NiMnSn

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Doutora.

Aprovada em: 27/07/2022



Orientador Prof. Dr. Daniel Ferreira de Oliveira

PPCEM/UFPB



Co-orientador Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

PPCEM/UFPB



Prof. Dr. Nilmário Galdino Guedes

IFPB - Examinador Externo



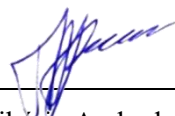
Prof. Dr. Rafael Evaristo Caluête

UFPB - Examinador Externo



Prof. Dr. Ieverton Caiandre Andrade Brito

PPCEM/UFPB - Examinador Interno



Prof. Dr. Tiberio Andrade dos Passos

PPCEM/UFPB - Examinador Interno

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, João e M^a do Socorro, aos meus irmãos Gabriele e Luiz Gustavo, ao meu sobrinho João Lucas (luz da minha vida) e ao meu esposo Felipe, pelo apoio incondicional em todas as fases desta jornada, o amor de vocês me impulsiona a ser melhor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e pela força e vontade de seguir em frente. A oração é meu sustento em todos os momentos, principalmente nos de maior dificuldade.

Aos meus pais, João e M^a do Socorro, que me criaram para o bem e não mediram esforços para me fazer chegar até aqui. Obrigada por lutarem pelos meus estudos!

A minha irmã Gabriele, por ser exemplo para mim: de mulher, cristã, mãe e profissional. E ao meu irmão Luiz Gustavo e sobrinho João Lucas, por serem minha alegria e me fazerem querer ser melhor, todos os dias.

Ao meu esposo Felipe Alexson, que me conheceu no fim da graduação e caminhou comigo até aqui. Obrigada amor pela paciência em me ouvir, pelos conselhos, por me acalmar, por ser paz em meio as minhas tempestades!

A toda a minha família que se faz presente e celebra as minhas conquistas com amor.

Aos meus amigos Bia, Tiago, Jully, Jéssica e Eberton, por sempre ouvirem minhas angústias e reclamações, mas também pelas orações, que me fazem mais forte dia após dia.

Ao Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira, pela orientação, pelos ensinamentos, por ser exemplo e pela amizade de sempre. Obrigada por acreditar no meu potencial, professor!

Aos professores: Dr. Ramon Alves Torquato e Dr. Tibério Andrade de Passos pelas contribuições científicas, pelos conselhos profissionais e pela amizade.

Aos colegas de laboratório e do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM): Prof. Dr. Bruno Guedes, Francisco, Adelaide, Hércules, Clarice, Gabriella Cavalcante, Gabriely Falcão, Isaque, Meison e todos os outros que me ajudaram nos ensaios e nos conselhos acadêmicos.

A Ariely, amiga que fiz graças ao Projeto de Ligas com Memória de Forma Ferromagnética. Obrigada Ari, pelo companheirismo, pela ajuda no laboratório, pelas conversas e por torcer pelo meu sucesso. É tudo recíproco!

A Universidade Federal da Paraíba, ao PPCEM e mais precisamente ao Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), onde pude desenvolver este trabalho com êxito.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro durante este doutorado.

“Eu vou e quem me impedirá se ao meu lado está o Autor da minha fé? Eu vou! A força Ele me dá, coragem pra enfrentar o que vier...”.

Ministério Adoração e Vida

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Nb E DA ATMOSFERA DE SOLIDIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, TÉRMICAS, MECÂNICAS E MAGNÉTICAS DE UMA LIGA HEUSLER NiMnSn

RESUMO

As ligas Heusler Ni₅₀Mn_{50-x}Y_x (Y = Sb, Sn e In) têm chamado atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos devido ao seu grande potencial de aplicação. Dentro de algumas faixas críticas de concentração de Y, esses sistemas sofrem uma transformação de fase martensítica de fase cúbica de alta temperatura (austenita) para uma fase ortorrômbica de baixa temperatura (austenita). Notoriamente, avaliando as concentrações, os processos de produção da liga, bem como os tratamentos térmicos aplicados, são possíveis obter propriedades promissoras nesses materiais, incluindo grandes alterações na entropia magnética e a magnetorresistência gigante, por exemplo. No presente trabalho foi relatada uma investigação sistemática das propriedades estrutural, térmica e magnética da liga Heusler Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ obtida por fusão sem atmosfera controlada e recozimento. Especificamente, foi produzida uma amostra da liga Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ (porcentagens atômicas - a.%) por fundição por indução e esta foi caracterizada por difração de raio-x, DTA (differential thermal analysis) e magnetometria. Além disso, foi avaliado a influência da adição de Nb ao sistema Heusler NiMnSn, para tanto, foram produzidas 3 ligas NiMnSnNb, de modo que 1%at de nióbio substitua 1%at de Sn na primeira liga, substitua 1%at de Ni na segunda liga e 1%at de Mn na terceira liga. As ligas NiMnSnNb foram produzidas sob atmosfera controlada por argônio e caracterizadas através de difração de raio-x, ensaio de microdureza, EDS (energy dispersive spectroscopy) e magnetização. Com relação ao processamento da liga NiMnSn sem controle de atmosfera, nossos resultados revelam que apesar das diferenças nas propriedades estruturais e termomagnéticas entre as regiões superior e inferior do lingote, os valores apresentados para essas propriedades são compatíveis com os verificados na literatura e com a liga de mesma composição produzida em atmosfera controlada. Já a modificação do sistema Heusler NiMnSn com a adição de Nb, revelou que a substituição parcial dos elementos Ni, Mn e Sn por Nb não modificou a microestrutura dendrítica e o ordenamento ferromagnético obtido para as ligas do sistema NiMnSnNb. Foi observado ainda um aumento da microdureza Vickers com a adição de Nb nas ligas. Assim, nossos resultados trazem à tona uma forma interessante de minimizar os custos de processamento da liga do sistema NiMnSn, inerente

aos sistemas a vácuo e proteção com gás inerte, bem como, apresentam uma nova alternativa à dopagem da liga NiMnSn, como forma de modificar as propriedades estruturais e magnéticas, parâmetros interessantes para aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: Ligas Heusler; Transformação de fase; Martensita; Atmosfera controlada; Fundição, ferromagnético.

INFLUENCE OF Nb ADDITION AND SOLIDIFICATION ATMOSPHERE IN THE STRUCTURAL, THERMAL, MECHANICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF A NiMnSn HEUSLER ALLOY

ABSTRACT

The Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Y}_x$ alloys ($\text{Y} = \text{Sb}, \text{Sn}$ and In) have drawn the attention of many researchers in recent years due to their great application potential. For some critical range of Y concentration these alloy systems are found to undergo martensitic phase transformation from a high temperature cubic phase (austenite) to a low temperature orthorhombic phase (martensite). Notoriously, by evaluating the concentrations, the alloy production processes, as well as the applied heat treatments, it is possible to obtain promising properties in these materials, including large magnetic entropy changes, and giant magnetoresistance, for example. In this work it was reported a systematic investigation of the structural, thermal, and magnetic properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ Heusler alloy obtained by fusion without controlled atmosphere and annealing. Specifically, was produced $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ (atomic percentages - a.%) alloy sample by induction casting and characterize them by X-ray diffraction, differential thermal analysis, and magnetometry. The results bring to light an interesting way to minimize the processing costs of NiMnSn alloy, inherent to vacuum systems and protection with inert gas. Besides, it was possible to show that the studied alloy retains the thermal and magnetic properties observed in other processing routes, thus making it a promising candidate for technological applications. Within this same scope, with the objective of deepening our study regarding Heusler NiMnSn alloys, three NiMnSnNb alloys were produced, so that 1%at of niobium replaces 1%at of Sn in the first alloy, replaces 1%at of Ni in the second alloy and 1%at of Mn in the third alloy. These alloys were produced under argon controlled atmosphere and characterized by X-ray diffraction, Vickers microhardness assay, EDS (energy dispersive spectroscopy) and magnetometry. Regarding the processing of NiMnSn alloy without atmosphere control, our results reveal that despite the differences in structural and thermomagnetic properties between the upper and lower regions of the ingot, the values presented for these properties are compatible with those verified in the literature and with the alloy of the same composition produced in a controlled atmosphere. The modification of the Heusler NiMnSn system with the addition of Nb revealed that the partial replacement of the

elements Ni, Mn and Sn by Nb did not change the dendritic microstructure and the ferromagnetic ordering obtained for the alloys of the NiMnSnNb system. An increase in Vickers microhardness was also observed with the addition of Nb in the alloys. Thus, our results bring to light an interesting way to minimize the processing costs of the alloy of the NiMnSn system, inherent to vacuum and inert gas protection systems, as well as, present a new alternative to the doping of the NiMnSn alloy, as a way to modify the structural and magnetic properties, interesting parameters for technological applications.

Keywords: Heusler alloy; Phase transformation; Martensite; Controlled atmosphere; Casting, ferromagnetic.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo Geral	2
1.2. Objetivos Específicos	3
CAPÍTULO II	4
2. REFERENCIAL TEÓRICO	4
2.1. Ligas Heusler	4
2.2. Estrutura Cristalina das Ligas Heusler	4
2.3. Transformação Martensítica	6
2.3.1. Nucleação e Crescimento	8
2.3.2. Efeito Memória de Forma	11
2.3.3. Efeito Memória de Forma Magnética	13
2.4. Materiais Magnéticos	15
2.4.1. Temperatura de Curie	18
2.4.2. Ferromagnetismo	19
2.4.3. Interação de Troca	21
2.4.4. Ordem Magnética das Ligas Heusler a Base de Ni-Mn	23
2.5. Ligas NiMnSn	24
2.6. Influência dos Tratamentos Térmicos	27
CAPÍTULO III	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1. Produção da Liga Ni ₅₀ Mn ₃₇ Sn ₁₃	32
3.2. Produção das Ligas NiMnSnNb	33
3.3. Difratometria de Raios-X (DRX)	35
3.4. Análise Térmica Diferencial (DTA)	36
3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	36
3.6. Microdureza Vickers	37
3.7. Magnetômetro de Amostra Vibrante	37
CAPÍTULO IV	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40

4.1.	Avaliação das Propriedades Térmicas, Estruturais e Magnéticas de uma Liga Heusler NiMnSn Solidificada Sem Controle de Atmosfera	40
4.1.1.	DRX	40
4.1.2.	DTA	43
4.1.3.	Magnetização	45
4.2.	Influência da Adição de Nb nas Propriedades Estruturais, Mecânicas e Magnéticas de uma Liga Heusler NiMnSn Solidificada Com Controle de Atmosfera	46
4.2.1.	DRX	46
4.2.2.	MEV/EDS	48
4.2.3.	Microdureza Vickers	49
4.2.4.	Magnetização	50
	CAPÍTULO V	53
5.	CONCLUSÕES	53
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) A estrutura cristalina das ligas Half-Heusler e (b) full-Heusler. As ligas Half-Heusler possuem composição XYZ, enquanto na estrutura full-Heusler, as vagas são preenchidas com um segundo átomo (local X2), compondo a composição X2YZ (Gomes, 2018).....	5
Figura 2. Modelo simplificado da transformação martensítica (Zapata, 2012).	7
Figura 3. Etapas da transformação martensítica. (a) célula convencional e (b) transformação de Bain (Córdova, 2009).	8
Figura 4. Transformação de Bain. (a) escorregamento e (b) macla (Córdova, 2009).....	8
Figura 5. Representação esquemática das curvas de energia livre de Gibbs em função da temperatura (Otubo, 1996).	9
Figura 6. Ciclo de transformações martensíticas e suas temperaturas características. Ψ representa o parâmetro genérico que varia durante a transição (calorimetria, deformação, resistência elétrica, etc) (Alves, 2018).....	11
Figura 7. Diagrama de estado tensão-temperatura (σ -T) para a transformação martensita-austenita (Zapata, 2012).	12
Figura 8. Representação do processo de deformação associado ao EMF (Zapata, 2012).	13
Figura 9. (a) Estrutura cristalina com a formação dos <i>twins</i> e (b) Deslocamento da fronteira devido a tensão cisalhante provocada pelo campo H, provocando redução das dimensões por uma quantidade Δ (Neckel, 2016).	14
Figura 10. Curva de histerese. (a) material magneticamente mole. (b) material magneticamente duro (Kittel, 1996).....	17
Figura 11. Alinhamento dos dipolos magnéticos para diferentes tipos de magnetismo. (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo e (c) ferrimagnetismo (Smith & Hashemi, 2012).....	18
Figura 12. Magnetização de saturação em função da temperatura para o Fe e o Fe ₃ O ₄ (Callister, 2007).	19
Figura 13. Efeito da temperatura sobre a magnetização de saturação, M_s , de um material ferromagnético abaixo de sua Temperatura de Curie, T_C (Smith & Hashemi, 2012).	20
Figura 14. Representação esquemática de domínios em um material ferromagnético ou ferrimagnético; as setas representam os dipolos magnéticos atômicos. Dentro de cada	

domínio, todos os dipolos estão alinhados, embora a direção do alinhamento varie de um domínio para outro (Callister, 2007).	21
Figura 15. Desacoplamento das bandas de energia que dão origem a estabilidade ferromagnética no modelo de Stoner (Santos, 2012).	22
Figura 16. Diagrama de fase magnética e estrutural do sistema $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}$ em função da porcentagem de Sn (Brown et al., 2006).....	24
Figura 17. Medidas de Magnetização para os sistemas $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$ com $x = 0,13$ e $0,15$. Parte	25
Figura 18. (a) Variação térmica da magnetização na liga $\text{Ni}_{2,0}\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ medida com um campo magnético de prova de $0,1\text{T}$ entre 5K e 350K . Os símbolos $\circ$ indicam dados obtidos no aquecimento da amostra, os $\blacksquare$ indicam os dados retirados durante o resfriamento da amostra. (b) Diferenciais da magnetização em função da temperatura, evidenciando as temperaturas de transição magnética e estrutural, respectivamente quando se olha de alta ($\sim 350\text{K}$) para baixas temperaturas ($< 250\text{K}$) (Cherechukin et al., 2001).	26
Figura 19. Diagrama de Fase Terciário Fe-Mn-Al (Informet, 2021).....	28
Figura 20. Difratogramas para as ligas $\text{Fe}_{100-x-25}\text{Mn}_x\text{Al}_{25}$ (Migliavacca, 2005).	29
Figura 21. Medições experimentais das temperaturas de Curie para as amostras recozidas a 673 K (azul), 723 K (amarelo) ou 773 K (vermelho) após os procedimentos térmicos WQ (linhas sólidas) ou FC (linhas quadradas) para a liga $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36,4}\text{In}_{13,6}$ (Y. Wang et al., 2019).....	30
Figura 22. Forno de indução sem atmosfera controlada.	32
Figura 24. (a) Esquema dos cilindros removidos do lingote. (b) Esquema dos discos retirados para análise.	33
Figura 25. Forno de indução com atmosfera controlada.....	33
Figura 26. Liga em fusão.	34
Figura 27. Máquina de corte STRUERS MINITOM, com disco de diamante.	34
Figura 28. Amostra embutida.....	35
Figura 29. Magnetômetro de amostra vibratória LakeShore 7407.	38
Figura 30. Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante – VSM (Brito, 2021).	39
Figura 31. (a) Resultados de DRX para as amostras TL, TC, TR e BC. Os picos foram indexados considerando os padrões ICSD — 230.838, ICSD — 259.663 e ICSD — 105.358. Os planos $L2_1$ estão associados à fase de austenita, os $L1_0$ estão relacionados à fase de	

martensita, e (*) está conectado à fase Ni_3Sn_2 . (b) Composição de fase das amostras. Esses valores foram obtidos a partir do refinamento de Rietveld das medições de DRX..... 41

Figura 32. Curvas de análise térmica diferencial, para o procedimento de aquecimento, nas amostras da liga NiMnSn 43

Figura 33. (a) Temperaturas de pico de fusão (PMT), (b) transformação da martensita em austenita, (c) entalpia de transformação da martensita em austenita e (d) entalpia de fusão em função da posição do lingote. 44

Figura 34. (a) Curvas de magnetização para as amostras estudadas neste trabalho. Em particular, o campo magnético externo é aplicado no plano dos discos. (b) Os parâmetros magnéticos obtidos a partir das curvas de magnetização são mostrados em (a). 45

Figura 35. Resultados de DRX para as ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$ e $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{12}\text{Nb}_1$. Os picos foram indexados considerando os padrões ICSD — 230.838 e ICSD — 259.663. Os planos L_{21} estão associados à fase de austenita e os da L_{10} estão relacionados à fase de martensita..... 47

Figura 36. Microestrutura obtido por MEV para as ligas a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{12}\text{Nb}_1$ c) $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$ d) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$ 48

Figura 37. Microdureza para as ligas A - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, B - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{12}\text{Nb}_1$, C - $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$ e D - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$ 50

Figura 38. Curvas de magnetização para as amostras A, B, C e D. Em particular, o campo magnético externo é aplicado no plano dos discos. 51

Figura 39. Parâmetros magnéticos obtidos a partir das curvas de magnetização para as amostras A - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, B - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{12}\text{Nb}_1$, C - $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$ e D - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$ 52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de rede e peso para as amostras TL, TC, TR e BC.	42
Tabela 2. Composição química das ligas em estudo, em percentual atômico, realizado por EDS em diferentes pontos.	49

LISTA DE SÍMBOLOS

μ_z – Média térmica de magnetização
A2 – Estrutura bcc desordenada
 A_f - Temperatura de transição austenítica final
AFM – Antiferromagnético
 A_i - Temperatura de transição austenítica inicial
C1_b – Fase cristalográfica
CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CFC – Cúbica de face centrada
DRX – Difração de raios-x
DTA – Análise térmica diferencial
EDM – Descarga elétrica de arame
EDS – Espectroscopia por energia dispersiva
EMC – Efeito magnetocalórico gigante
EMCI - Efeito magnetocalórico gigante e inverso
EMF – Efeito memória de forma
FM – Ferromagnético
G – Energia livre de Gibbs
H – Campo magnético
 H_c – Campo coercitivo
 H_{ef} – Campo magnético efetivo
 H_k – Campo de anisotropia
 K_u – Anisotropia magnetocristalina
L1₀ – Fase cristalográfica da martensita
L2₁ – Fase cristalográfica da austenita
LFMF - Ligas ferromagnéticas com memória de forma
M – Magnetização
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
 M_f - Temperatura de transição martensítica final
 M_i - Temperatura de transição martensítica inicial
 M_r – Magnetização remanescente
 M_s – Magnetização de saturação

PM – Paramagnético

PMT – Pico de temperatura de fusão

S – Entropia

T_0 - Temperatura de equilíbrio termodinâmico

T_C – Temperatura de Curie

TCC – Tetragonal de corpo centrado

TFM – Transformação de fase martensítica

VSM – Magnetômetro de amostra vibrante

β – Ângulo de distorção

λ – Comprimento de onda

ε – Deformação compressiva

μ – Momento magnético

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

As ligas Heusler compostas por NiMnSn possuem propriedades multifuncionais associadas às transições de fase controlada pelo campo magnético. Dentre eles, pode-se destacar o efeito memória da forma metamagnético, efeito magnetocalórico e o viés de troca, devido ao possível acoplamento antiferromagnético. Essas propriedades das ligas NiMnSn têm recebido um interesse crescente nos últimos anos, se tornando candidata promissora de várias aplicações tecnológicas, incluindo atuadores magnéticos, resfriadores magnéticos e sensores de alta eficiência.

As ligas de Heusler do sistema NiMnSn são sintetizadas através de numerosas rotas de processamento, como fusão por arco, fusão – indução, ligas mecânicas e melt spinning. O processo de fusão ocorre em uma atmosfera inerte e as ligas são fundidas novamente e posteriormente recozidas para se obter uma composição química homogênea.

As propriedades funcionais das ligas Heusler são diretamente dependentes da rota de processamento e do recozimento empregado.

Ahamed et al. (2019) avaliaram o efeito dos parâmetros de processamento da liga NiMnSnCo, por metalurgia do pó, nas características de transformação e microestrutura da liga. Os autores relataram que essas características são mais sensíveis à temperatura e ao tempo de sinterização do que a pressão de compactação aplicada. Nguyen et al. (2018), por sua vez, investigaram a influência do teor de Sn e do tempo de recozimento nas transições magnéticas de ligas Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$. O grupo revelou uma forte dependência das propriedades magnéticas e magnetocalóricas com a concentração de Sn e o processo de recozimento. Além disso, para uma faixa estreita de teor de Sn ($x = 12-14$), uma transição antiferromagnética-ferromagnética foi observada, embora ela desapareça após o processo de recozimento. Schlagel et al. (2008) divulgaram que, para uma liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, as transições magnéticas e estruturais estão próximas da temperatura ambiente e são altamente sensíveis à composição. Além disso, os pesquisadores descobriram a sequência de transições estruturais e magnéticas durante o resfriamento, que se tornam distintas ao atingir a homogeneização estrutural e química. Especificamente, eles descobriram que a homogeneidade estrutural é alcançada em poucas horas, enquanto a homogeneização composicional continua a evoluir em

períodos que se estendem por semanas, pelo menos. Porém, todos esses resultados consideram rotas de processamento sob atmosfera controlada, muitas vezes empregando sistemas inertes. Notavelmente, esta forma requer um procedimento experimental sofisticado, com sistemas capazes de controlar a pressão e a atmosfera. Como consequência, são necessários sistemas experimentais caros para produção em grande escala.

Surpreendentemente, foi observada a ausência de resultados experimentais obtidos através do processo de fundição sem uma atmosfera controlada. Sendo assim, motivados por essa questão, apresenta-se neste trabalho, uma investigação sistemática das propriedades estruturais, térmicas e magnéticas da liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ obtida por fusão sem atmosfera controlada e recozimento.

Os resultados trazem à tona uma forma interessante de minimizar os custos de processamento da liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, inerente aos sistemas de vácuo e proteção com gás inerte.

Além disso, mostra-se que a liga estudada retém as propriedades térmicas e magnéticas observadas em outras rotas de processamento, como por exemplo o pico de temperatura de fusão e a magnetização de saturação, tornando-se uma candidata promissora para aplicações tecnológicas.

Com o objetivo de aprofundar nossos estudos, além da viabilidade da elaboração do sistema NiMnSn sem atmosfera controlada, foi estudado no presente trabalho, a interferência do Nb adicionado ao sistema. Foram produzidas 3 ligas NiMnSnNb , de modo que 1%at de nióbio substitua 1%at de Sn na primeira liga, substitua 1%at de Ni na segunda liga e 1%at de Mn na terceira liga. Estas ligas foram produzidas sob atmosfera controlada por argônio e os resultados mostram que a substituição parcial dos elementos Ni, Mn e Sn por Nb não modificou a microestrutura dendrítica e o ordenamento ferromagnético obtidos para as ligas do sistema NiMnSnNb , além disso, foi possível verificar um aumento da microdureza Vickers com a adição do Nb.

1.1. Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho é a análise da viabilidade de produção e desenvolvimento da liga de Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ via fundição por indução, sem atmosfera controlada e verificar a influência do Nb na presente liga.

1.2. Objetivos Específicos

- Elaboração da liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ através da fundição por indução, sem atmosfera controlada;
- Analisar a influência do processo de produção sem atmosfera controlada nas propriedades estrutural, térmica e magnética da liga;
- Verificar a influência do Nb em substituição a cada um dos outros elementos presentes na liga Heusler NiMnSn.

CAPÍTULO II

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Ligas Heusler

Nas últimas décadas as ligas Heusler têm merecido destaque dentro das pesquisas devido a sua desenvoltura positiva com relação às aplicações magnéticas, como tensão induzida por campo magnético, magnetorresistência gigante e o efeito magnetocalórico, por exemplo. Esse interesse se deu a partir de 1984, quando Webster et al mostrou a existência de transformação estrutural dessas ligas abaixo da temperatura de Curie (T_C) (Webster et al., 1984). Anos antes, em 1898, as ligas Heusler foram descobertas por Friedrich Heusler, químico e engenheiro de minas. Podemos defini-las como compostos ternários intermetálicos obtidos da mistura de três elementos, onde são estabilizadas fases do tipo X_2YZ e/ou XYZ (Xavier, 2008).

Uma característica incomum deste tipo de liga é que elas podem apresentar ordem ferromagnética mesmo quando composta por elementos não necessariamente magnéticos (Tillier, 2010), este feito pode ser exemplificado quando algumas dessas ligas são compostas por elementos paramagnéticos e diamagnéticos, e após um determinado tratamento térmico se tornam ferromagnéticas. Outras características importantes são o viés de troca (exchange bias), a superelasticidade e o efeito memória de forma, devido a este último, as ligas Heusler também podem ser chamadas de ligas ferromagnéticas com memória de forma (LFMF) (Sardinha, 2008).

As propriedades magnéticas e estruturais das ligas Heusler variam de acordo com a concentração eletrônica, e as alterações/mudanças na estequiometria levam ao aparecimento de novos efeitos, como por exemplo, a transformação martensítica. Além disso, estas ligas são muito sensíveis aos processos de fabricação a que são submetidas, pois desordens químicas entre os átomos de X, Y e Z podem resultar no aparecimento de outras fases.

2.2. Estrutura Cristalina das Ligas Heusler

As fórmulas estequiométricas X_2YZ e XYZ representam dois grupos com diferentes estruturas cristalográficas, onde X_2YZ são classificadas como full-Heusler (ou simplesmente ligas Heusler) e XYZ como half-Heusler. De forma resumida X, Y e Z são:

X - Elementos com os orbitais 3d, 4d ou 5d mais que meio cheios, ou seja, metais de transição com mais do que 5 elétrons no orbital d mais externo, tais como Fe, Co, Nb, Ni, Cu, Zn, etc.

Y - Elementos com os orbitais 3d, 4d ou 5d menos que meio cheios, ou seja, metais de transição com até 5 elétrons no orbital d mais externo, tais como Ti, V, Cr, Mn, Nb etc.

Z - Elementos do tipo s-p, ou seja, metais com os orbitais 3d, 4d ou 5d completos, tais como Al, Ga, Si, Sn, etc. (Córdova, 2009; Xavier, 2008).

Na figura 1 pode-se verificar a estrutura cristalina dos dois grupos. A temperatura ambiente, normalmente a classe full-Heusler possui estrutura cúbica L_{21} , altamente ordenada e a classe half-Heusler estrutura tipo C1b (Santos, 2012).

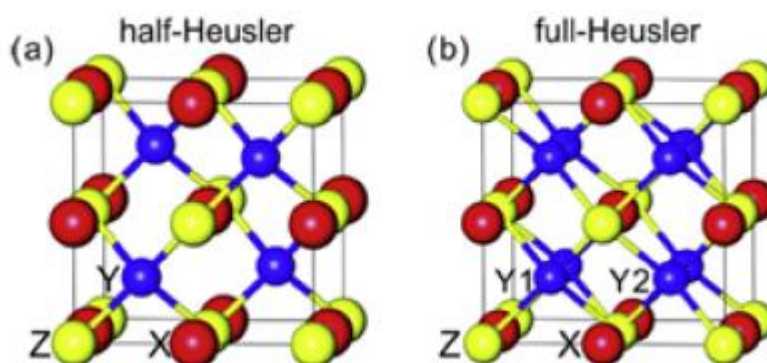


Figura 1. (a) A estrutura cristalina das ligas Half-Heusler e (b) full-Heusler. As ligas Half-Heusler possuem composição XYZ , enquanto na estrutura full-Heusler, as vagas são preenchidas com um segundo átomo (local X2), compondo a composição X_2YZ (Gomes, 2018).

A estrutura cristalina das ligas Heusler é investigada usando difratometria de raios-X com incidência de diferentes radiações-X (Mo, Cu, Cr) (Bradley & Rodgers, 2011). Esses estudos inferem disposição atômica, com estrutura cúbica de face centrada (CFC) ou fase austenítica. Considerando as ligas full-Heusler (composição estequiométrica X_2YZ), a estrutura cristalina é L_{21} , como dito anteriormente, pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, número 225 com parâmetro de rede próximo a 6 Å (Moya et al., 2006). Neste caso, essas redes podem ser caracterizadas pelas posições X_1 (0, 0, 0), X_2 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, Y $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ e Z

$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. No caso das ligas half-Heusler (XYZ), a estrutura cristalina é C1b, do grupo espacial F43m, número 216, com parâmetro de rede que difere ligeiramente da estrutura L2₁. No que diz respeito a caracterização das redes, essa estrutura é similar a mostrada anteriormente para a liga full-Heusler, diferindo apenas na posição X2, onde existe vacância.

2.3. Transformação Martensítica

Existem dois tipos de transformações de fase: difusora e não-difusora. Na transformação difusora os átomos realizam movimento sobre distâncias relativamente grandes, formando uma nova fase, ou seja, há difusão e alteração na composição química. Na transformação não-difusora os átomos não se movem a longas distâncias, apenas de uma forma coordenada de uma matriz a uma fase resultante, desta maneira a transformação é mais estável e não acontece alteração na composição química.

A transformação martensítica ocorre quando, na mudança de fase, os átomos não realizam movimento de longo alcance na direção do fluxo difusivo, consequentemente, a distância entre eles é menor do que a distância interatômica e mantêm-se a relação entre vizinhos durante a mudança de fase. Especificamente, segundo Olson & Cohen (1981) a transformação martensítica é definida como uma transformação não difusiva, de primeira ordem, com uma deformação homogênea na rede cristalina, principalmente por uma deformação cortante. O nome “martensita”, dado aos materiais que apresentam este tipo de transformação, é devido ao científico alemão Adolf Martens, sendo utilizado originalmente para descrever microconstituintes duros encontrados em aços endurecidos. Outros materiais, além dos aços, são conhecidos por exibir o mesmo tipo de transformação de fase martensítica no estado sólido, como ligas não ferrosas, metais puros, cerâmicas, minerais, compostos inorgânicos, gases solidificados e polímeros (Alves, 2018).

No que diz respeito a cristalografia, ocorre um movimento cooperativo dos átomos, muitas vezes por meio de um mecanismo de corte. Na Figura 2 podemos observar esta transformação, onde a martensita na região A e B tem a mesma estrutura, porém, as orientações são distintas. Esta distinção se refere às variantes da martensita. Geralmente, a fase matriz (de alta temperatura, chamada austenita) é cúbica e a martensita (de baixa temperatura) tem uma simetria menor, tetragonal de corpo centrado ou ortorrômbica.

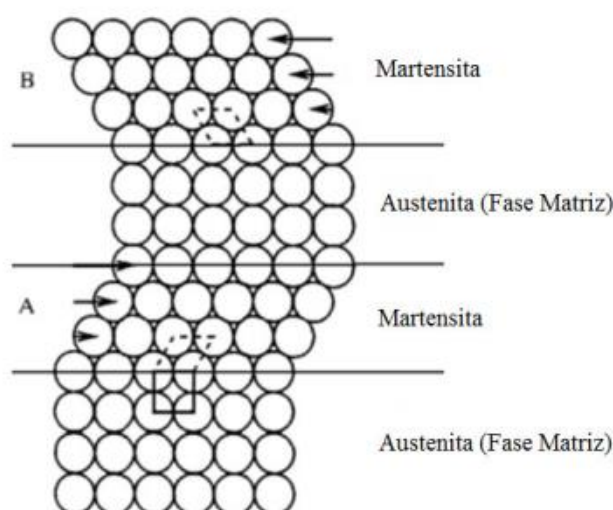


Figura 2. Modelo simplificado da transformação martensítica (Zapata, 2012).

Com isso, podemos afirmar que a transformação martensítica ocorre em duas fases: por deformação da rede cristalina e por cisalhamento invariante da rede. A deformação da rede cristalina é uma deformação homogênea onde os átomos se movem de forma a produzir uma nova estrutura a partir da antiga, em outra situação, a rede de átomos não se move, apenas átomos dentro da célula unitária (movimento coordenado). No cisalhamento invariante da rede acontece uma acomodação, onde a martensita formada frequentemente tem diferente forma e volume da austenita a sua volta, desta maneira, o resultado final pode apresentar uma mudança de forma e volume (caso dos aços) ou apenas uma alteração na forma (ligas com memória de forma). Apesar de a transformação martensítica envolver apenas pequenos deslocamentos entre os planos atômicos, o efeito macroscópico associado à mudança estrutural é significativo, com variações volumétricas de até 3% entre as fases austenítica e martensítica (Brown et al., 2002).

Em 1924, Bain explicou o que ocorre na transformação da austenita em martensita. O mecanismo proposto na explicação foi descrito como já mencionamos, através de uma deformação homogênea, onde o movimento coordenado dos átomos converte a malha de Bravais CFC da austenita em TCC da martensita. Desta maneira, a célula convencional (Figura 3a) da austenita sofre uma transformação de Bain, com seus planos contraídos e expandidos. Essa estrutura resultante não é estável (Figura 3b), pois gera elevada tensão na estrutura cristalina do sistema.

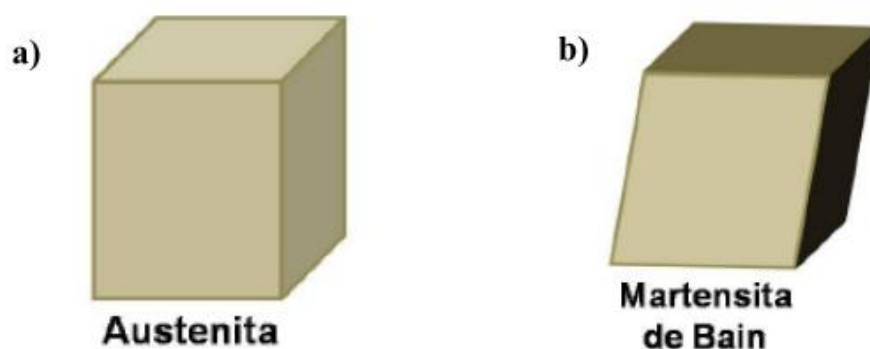


Figura 3. Etapas da transformação martensítica. (a) célula convencional e (b) transformação de Bain (Córdova, 2009).

Para obtenção de um sistema com estado de menor energia, ocorre outra transformação, um reagrupamento de planos, através de um intercrescimento ordenado (macla) ou pelo deslocamento ordenado entre os planos atômicos (deslizamento/escorregamento), mostrados na Figura 4, respectivamente.

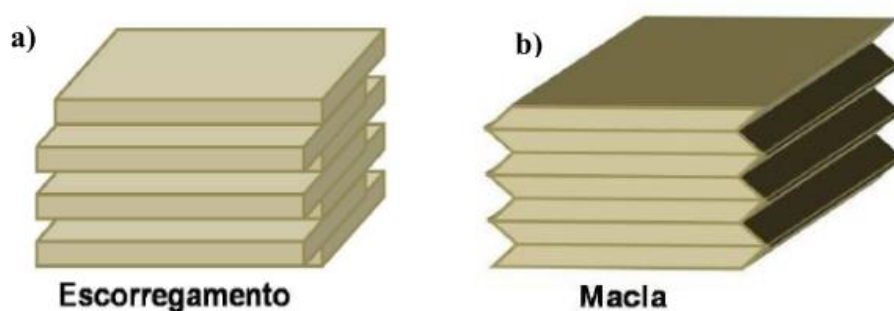


Figura 4. Transformação de Bain. (a) escorregamento e (b) macla (Córdova, 2009).

2.3.1. Nucleação e Crescimento

A transformação estrutural que acontece na formação da martensita é resultado da variação de energia térmica que envolve o sistema. Deste modo, sendo a transformação martensítica uma transformação de primeira ordem, que envolve calor latente, com as características de apresentar uma histerese térmica (Krenke et al., 2005), as temperaturas relevantes neste processo são:

- M_i - Temperatura de transição martensítica inicial

- M_f - Temperatura de transição martensítica final
- A_i - Temperatura de transição austenítica inicial
- A_f - Temperatura de transição austenítica final

Uma vez que não há alteração na composição química durante a transformação martensítica, o material pode ser estudado como o sistema de um único componente. Na figura 5 podem-se verificar as curvas de energia livre de Gibbs (G), para a fase mãe (austenita) e para a fase de martensita, em função das temperaturas M_i e A_i (M_S e A_S na figura, respectivamente), ΔT_S neste caso é a temperatura necessária para a transformação.

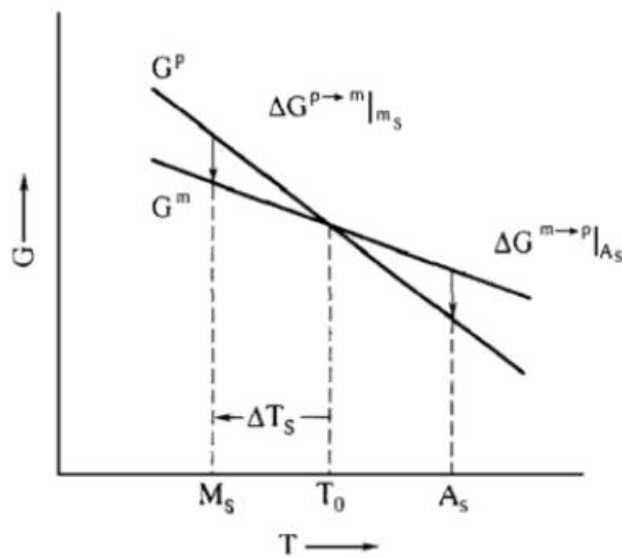


Figura 5. Representação esquemática das curvas de energia livre de Gibbs em função da temperatura (Otubo, 1996).

Na figura 5, T_0 é a temperatura de equilíbrio termodinâmico entre as fases, e pode ser calculado por:

$$T_0 = \frac{1}{2}(M_i + A_i) \quad (1)$$

A forma eletromotriz para a nucleação da martensita pode ser calculada por:

$$\Delta G^{p \rightarrow m}|_{M_S} = G^m - G^p \quad (2)$$

Onde G^m e G^p representam a energia livre de Gibbs para a martensita e a austenita, respectivamente. O mesmo argumento se aplica para a transformação inversa. Desta maneira, a mudança de energia livre de Gibbs de uma transformação martensítica pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta G = \Delta G_C + \Delta G_S + \Delta G_e = \Delta G_C + \Delta G_{nc} \quad (3)$$

Onde ΔG_C é um termo relacionado a energia química da mudança estrutural da austenita para a martensita, ΔG_S é um termo relacionado a energia superficial na interface entre a martensita e a austenita, ΔG_e é um termo relacionado a energia elástica produzido pela martensita e ΔG_{nc} é um termo de energia não química, que na maioria das transformações martensíticas é tão grande quanto o ΔG_C .

Desta maneira, é necessário um resfriamento ΔT_S para a nucleação da martensita e um superaquecimento ΔT_S para o retorno da transformação, como mostrado na figura 5. Sendo assim, M_i não é o mesmo que M_f , uma vez que a energia elástica em torno da martensita se opõe ao próprio crescimento, a menos que lhe seja fornecida uma força motriz, como o resfriamento, por exemplo.

Dentro desse contexto, a transformação martensítica pode ser classificada como termoelástica e não-termoelástica, diferenciando-se pela histerese de transformação térmica. Normalmente a transformação termoelástica é caracterizada por uma pequena histerese enquanto a transformação não-termoelástica por uma grande histerese. O ciclo de transformações martensíticas pode ser visto na figura 6.

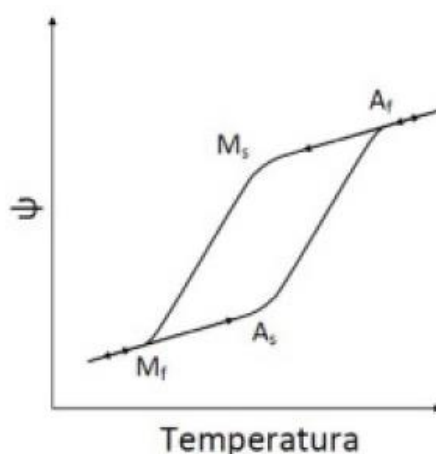


Figura 6. Ciclo de transformações martensíticas e suas temperaturas características. Ψ representa o parâmetro genérico que varia durante a transição (calorimetria, deformação, resistência elétrica, etc) (Alves, 2018).

Na transformação termoelástica, a deformação é viabilizada pelo mecanismo de maclagem, abaixo da temperatura de transformação. Essa deformação (reversível) sofre um processo de reversão quando a martensita (na estrutura maclada) se transforma na fase mãe de alta temperatura (austenita), por aquecimento (Fernandes, 2003). Neste tipo de transformação a força motriz é muito pequena e a interface entre a martensita e a austenita é extremamente móvel no aquecimento e resfriamento. O efeito memória de forma e a superelasticidade dos materiais são resultado de transformações termoelásticas.

Já no processo de transformação não-elástica, a força motriz é grande em comparação a anterior e a interface entre a austenita e a martensita é fixa, uma vez que a martensita cresce para um tamanho crítico. Sendo assim, a transformação inversa ocorre pela re-nucleação da fase mãe, resultando em uma transformação inversa não reversível.

2.3.2. Efeito Memória de Forma

Como visto anteriormente, o efeito memória de forma (EMF) é resultante da transformação termoelástica no processo de formação da martensita. Ligas com EMF, após deformadas em sua fase martensítica, podem ser restauradas tanto pela aplicação de um aquecimento, uma tensão ou um campo magnético (Sardinha, 2008). Em ligas convencionais de memória de forma (paramagnéticas), a transformação martensítica responsável pelo EMF é induzida por variações de temperatura e/ou tensão. A mesma transformação nas ligas ferromagnéticas com EMF pode ser estimulada não só por variações de temperatura e tensão,

mas também por variações de campo magnético aplicado. Dentre as ligas ferromagnéticas citadas, muitas foram desenvolvidas a partir de sistemas de ligas Heusler, como Ni_2MnGa , Ni_2MnAl , CoNiGa , entre outras (Liu et al., 2005). Quando envolve um campo magnético, o efeito é conhecido como efeito de memória de forma magnética.

Um material com EMF caracteriza-se por um diagrama tensão-temperatura (σ - T), como mostrado na figura 7.

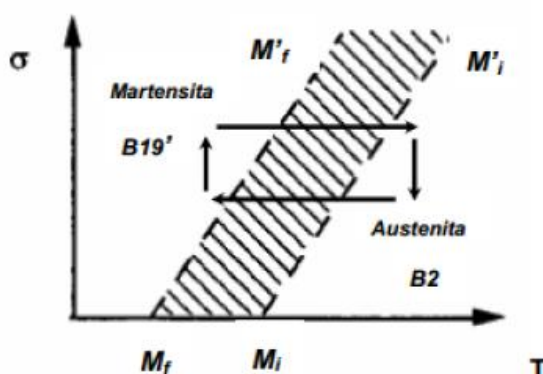


Figura 7. Diagrama de estado tensão-temperatura (σ - T) para a transformação martensita-austenita (Zapata, 2012).

Abaixo da linha M_i - M'_i , o material está na fase austenítica independente dos valores de σ e T . Acima da linha M_f - M'_f , o material encontra-se na fase martensítica. Entre as duas condições, tem-se um estado bifásico (austenita e martensita). Se considerarmos um monocristal de martensita obtido a partir da deformação abaixo de M_f , posteriormente aquecido, esse material se transformará em um monocristal de austenita com orientação única, tendo restaurado sua forma ou tamanho original, como esquematizado na figura 8. Quando o EMF se manifesta apenas no aquecimento, tem-se descrito o efeito memória de forma simples, quando este efeito se manifesta também no resfriamento, tem-se o efeito memória de forma duplo.

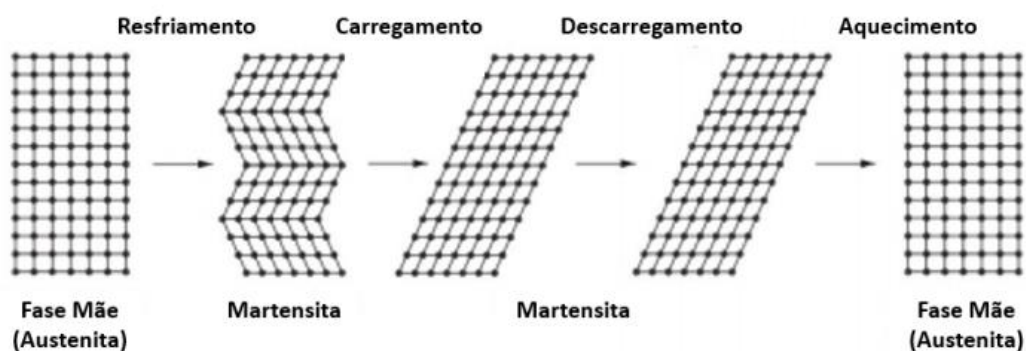


Figura 8. Representação do processo de deformação associado ao EMF (Zapata, 2012).

2.3.3. Efeito Memória de Forma Magnética

Quando se trata do efeito memória de forma magnética, ocorre no material uma interação entre a sua estrutura e os graus de liberdade magnéticos. Neste caso, ocorre um acoplamento magneto de escala mesoscópica que interfere na mudança das dimensões do material devido à reorientação das variantes martensíticas sob um campo externo aplicado. A deformação alcançada (cerca de 10%) por este mecanismo é uma ordem de grandeza maior do que aquela que corresponde a magnetostricção convencional (Alves, 2018). No geral, as ligas com memória de forma magnética, quando comparadas com as ligas com memória de forma, apresentam uma característica extra, correspondente a um grau de liberdade sobressalente (o campo magnético), além de temperatura e tensão.

A figura 9 pode ser utilizada para melhor exemplificar a estrutura cristalina durante o efeito memória de forma. As distorções na estrutura cristalina após a transformação tetragonal ocorrem pelo mecanismo de cisalhamento sem difusão, o que causa a formação de estruturas tetragonais com diferentes orientações (variantes cristalográficas), também conhecidas como *twins*. Na figura 9(a) tem-se uma estrutura formada por duas variantes com célula unitária tetragonal.

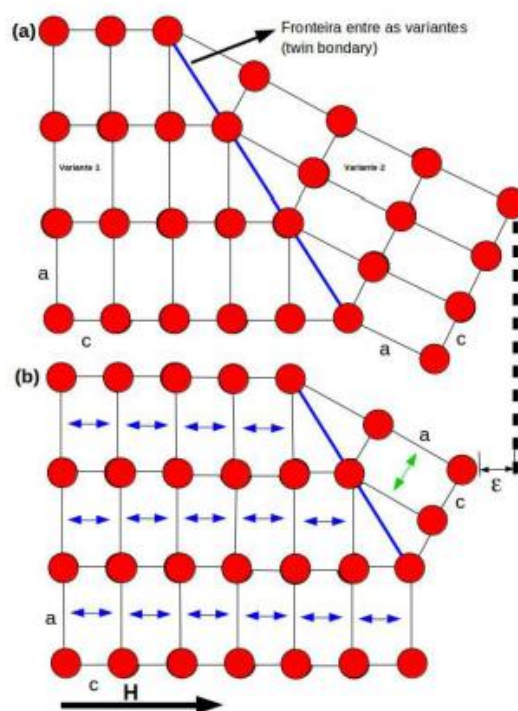


Figura 9. (a) Estrutura cristalina com a formação dos *twins* e (b) Deslocamento da fronteira devido a tensão cisalhante provocada pelo campo H , provocando redução das dimensões por uma quantidade ϵ (Neckel, 2016).

Nos materiais com memória de forma magnética, as altas distorções são causadas pela reorientação das variantes cristalográficas induzidas pelo campo magnético aplicado (Wuttig et al., 2000). Essa redistribuição resulta no movimento de fronteiras entre as variantes e este movimento leva as variantes a apresentarem um pequeno ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o campo magnético aplicado.

O campo magnético em questão só pode promover a reorientação das variantes se a tensão não exceder 2 Mpa, acima deste valor não haverá mobilidade dos *twins*. Outra característica de destaque é a anisotropia magnetocristalina (K_u), que é ativada pelo campo. É necessário conhecer o eixo de fácil magnetização associado as variantes, sendo fundamental o material apresentar alta constante K_u (Likhachev et al., 2004). Quando um cristal com *twins* é colocado na presença de um campo magnético H e este campo tem a mesma orientação que o eixo de fácil magnetização, a reorientação das variantes acontece de forma a minimizar a energia do sistema, favorecendo a formação da variante inicialmente orientada com o campo H . Esse processo pode ser visto na figura 9(b). A variante 1 apresenta o eixo de fácil magnetização paralelo a H , diferente da variante 2. À medida que o campo H aumenta, a tensão cisalhante sobre a variante 2 também aumenta. O limite é o campo de anisotropia H_k ,

pois esse valor é grande suficiente para rotacionar a magnetização da variante 2, alinhando-a com o campo H aplicado, o que promove a nucleação da variante 1. Esse deslocamento ocorre porque o campo aplicado produz torque nos átomos da variante, não alinhados igual a $M \times H$ (magnetização $\times$ campo magnético), produzindo tensão cisalhante ao longo da fronteira indicada na Figura 9, suficiente para mover os átomos de uma posição de equilíbrio para outra, como mostrado na Figura 9(b) (Neckel, 2016).

A magnetização é mantida ao longo do eixo c , devido ao movimento dos átomos que se propaga com o deslocamento da fronteira entre os *twins*, reduzindo a energia de Zeeman ($M.H$) e impedindo o aumento da anisotropia magnetocristalina. Observa-se como resultado na figura 9(b) a nucleação da variante 1 com uma deformação compressiva representada pela quantidade ε . Na prática, a escolha do sentido do campo aplicado juntamente com as características do material, permite induzir se a tensão de saída será compressiva ou expansiva.

2.4. Materiais Magnéticos

A origem de diversas classes de materiais magnéticos é caracterizada pela interação entre os spins das camadas eletrônicas incompletas. Tecnicamente, a magnetização (M) de um determinado material é definida como a soma de todos os momentos magnéticos dividido pela sua massa ou volume (Santos, 2012). A média térmica da magnetização é a média ponderada de todas as possíveis projeções, μ_z e dos momentos magnéticos individuais μ . As projeções μ_z estão relacionadas ao autovalor do operador de spin $\vec{J}$, através da equação:

$$\mu_z = g \cdot \mu_B \cdot m_j \quad (4)$$

Onde $m_j = -j, -j + 1, \dots, +j - 1, +j$, g é o fator de Landé e μ_B é o magnéton de Bohr ($9,27 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$).

O peso no cálculo da média térmica é dado pelo fator de Boltzmann:

$$P(m_j) = \frac{\exp\left(\frac{-H}{k_B T}\right)}{Z} \quad (5)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), $Z = \sum m_j \exp\left(\frac{-H}{k_B T}\right)$ é a função de partição do sistema e H é a Hamiltoniana representada pela energia de Zeeman:

$$H = -\mu_Z B = -g\mu_B B m_j \quad (6)$$

Dessa maneira,

$$M = \mu_Z = \sum m_j \mu_Z P m_j = g\mu_B \frac{\sum m_j m_j \exp\left(\frac{g\mu_B B m_j}{k_B T}\right)}{\sum m_j \exp\left(\frac{g\mu_B B m_j}{k_B T}\right)} \quad (7)$$

Considerando n íons por volume e demonstrando a magnetização em unidade de μ_Z tem-se:

$$M = n g J B_j(x) \quad (8)$$

Na equação 8, $B_j(x)$ é a função de Brillouin, dada por:

$$B_j = \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \left[\coth\left(1 + \frac{1}{2j}\right) x \right] - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right) \quad (9)$$

Onde:

$$x = \frac{g\mu_B J B}{k_B T} \quad (10)$$

A partir da susceptibilidade magnética (χ) pode-se caracterizar o comportamento magnético dos materiais, sendo assim, essa susceptibilidade representa a resposta magnética de um determinado material a um campo aplicado (Kittel, 1996). Pode-se descrevê-la como:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (11)$$

Onde M é a soma dos momentos magnéticos elementares por unidade de volume e H é o campo magnéticos aplicado.

A figura 10 representa a curva de histerese de um material magnético, ilustrando assim o comportamento magnético deste material na presença de um campo magnético externo. Na abcissa tem-se a intensidade do campo magnético $\vec{H}$ e na ordenada a intensidade do campo que surge no material devido a presença do campo externo.

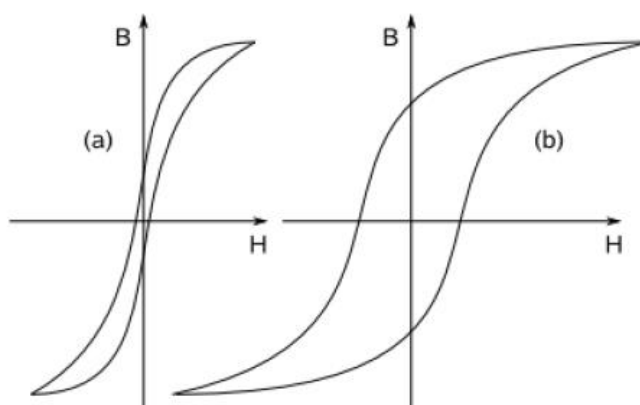


Figura 10. Curva de histerese. (a) material magneticamente mole. (b) material magneticamente duro (Kittel, 1996).

A histerese de um material representa as irreversibilidades do processo de magnetização e desmagnetização deste. A área interna da curva é proporcional a energia dissipada em forma de calor. Na figura 10(a) tem-se a curva de histerese de um material magneticamente mole, cujo ciclo é fino e estreito. Um material magnético mole possui elevada permeabilidade inicial e baixa coercividade, esses materiais são geralmente usados em dispositivos sujeitos a campos magnéticos alternados e onde as perdas de energia devem ser baixas. Já na figura 10(b) tem-se a curva de histerese de um material magnético duro, estes materiais possuem grandes perdas de energia por histerese, alta magnetização residual e alta coercividade, são geralmente usados em ímãs permanentes, não podendo ser facilmente desmagnetizados. Além destes dois tipos, também podemos citar os materiais magnéticos intermediários (com propriedades intermediárias), utilizados em dispositivos de gravação magnética e absorvedores eletromagnéticos (Mangalaraja et al., 2002).

Dentre os comportamentos magnéticos apresentados, o diamagnetismo é visto em todos os materiais que possuem carga em movimento. Na presença de um campo magnético externo, é visualizada neste material uma pequena magnetização de sentido oposto ao campo, resultado da variação do momento magnético orbital. No paramagnetismo, uma pequena

magnetização no mesmo sentido do campo aplicado é induzida devido a interação dos momentos magnéticos com o campo aplicado. Tanto no diamagnetismo, quanto no paramagnetismo, na ausência do campo magnético aplicado, os momentos magnéticos estão termicamente desordenados, assumindo direções aleatórias, sendo este o estado de mínima energia. Como a magnetização é uma média volumétrica dos momentos magnéticos, se estes momentos estiverem sob orientações aleatórias, sua média é nula, resultando assim em uma magnetização total nula. No antiferromagnetismo, os dipolos magnéticos dos átomos se alinham em direções contrárias (alternados) na presença de um campo magnético, como mostrado na Figura 11(b). Na figura 11(c) tem-se o ferrimagnetismo, comum em materiais cerâmicos. Nestes materiais os íons têm magnitudes diferentes e ao se alinhar de maneira antiparalela, gera-se um momento magnético líquido resultante (Smith & Hashemi, 2012).

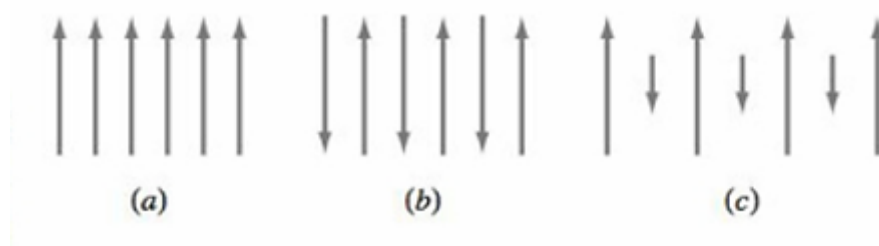


Figura 11. Alinhamento dos dipolos magnéticos para diferentes tipos de magnetismo. (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo e (c) ferrimagnetismo (Smith & Hashemi, 2012).

2.4.1. Temperatura de Curie

Dentro do estudo referente aos materiais magnéticos é importante entendermos o comportamento destes materiais sob influência da temperatura. É conhecido que o aumento da temperatura, de um modo geral, aumenta as vibrações térmicas dos átomos. Os momentos magnéticos atômicos, por sua vez, são livres para girar e este aumento de temperatura, causador de maior movimento térmico dos átomos, tende a tornar aleatórias as direções de quaisquer momentos que possam estar alinhados.

Nos materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, estes movimentos térmicos dos átomos vão atuar contra as forças de acoplamento entre os momentos dos dipolos atômicos, causando algum desalinhamento do dipolo, independente da existência de um campo externo. Isso resulta em uma diminuição da magnetização nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. A 0 K a magnetização de saturação é máxima

(nesta temperatura as vibrações térmicas são mínimas) e ela tende a diminuir gradualmente a medida que a temperatura aumenta, e então cai de forma abrupta para zero, na temperatura que conhecemos como Temperatura de Curie (T_C). A magnitude da T_C varia de acordo com o material, na Figura 12 é possível verificar os comportamentos magnetização-temperatura para o Fe e Fe_3O_4 (Callister, 2007).

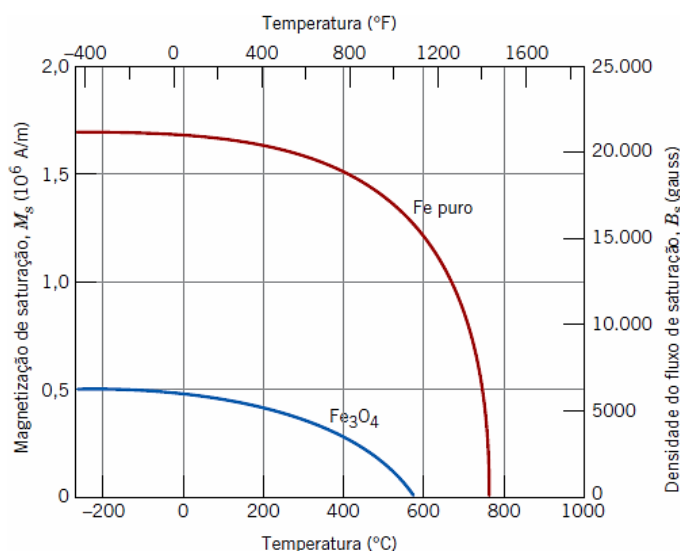


Figura 12. Magnetização de saturação em função da temperatura para o Fe e o Fe_3O_4 (Callister, 2007).

2.4.2. Ferromagnetismo

O ferromagnetismo é o comportamento magnético no qual a magnetização ocorre no sentido do campo magnético aplicado e não desaparece quando o campo é retirado. De acordo com Kittel (1996), o ferromagnetismo pode ser caracterizado como um ordenamento magnético tal, que em um intervalo de temperatura $T < T_C$ a magnetização total é não nula, mesmo na ausência do campo aplicado. O alinhamento magnético dá origem a uma magnetização espontânea no material, deste modo, em materiais ferromagnéticos simples, todos os momentos magnéticos têm a mesma direção média e a mesma magnitude, como mostrado na figura 11(a). No entanto, esse alinhamento paralelo perfeito dos materiais ferromagnéticos é contrabalanceado pelos efeitos da temperatura, pois, o aumento de T torna aleatórios os momentos magnéticos. Desta maneira, acima de T_C , o material se comporta como um paramagnético (figura 13) e possui uma susceptibilidade magnética muito maior. Posteriormente, sendo o material ferromagnético resfriado a partir de uma temperatura acima

da temperatura de Curie, os domínios ferromagnéticos se restauram e o material volta a ser ferromagnético novamente, ou seja, é um processo reversível.

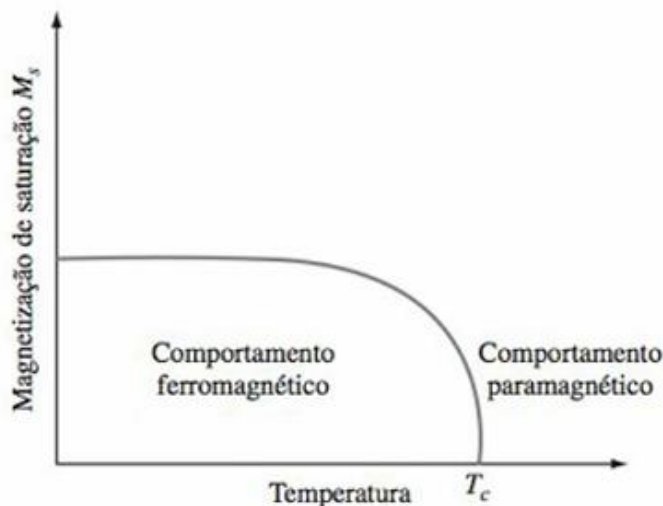


Figura 13. Efeito da temperatura sobre a magnetização de saturação, M_s , de um material ferromagnético abaixo de sua Temperatura de Curie, T_c (Smith & Hashemi, 2012).

A existência de um momento magnético permanente tem origem nas camadas eletrônicas incompletas d ou f , e esta característica é encontrada, por exemplo, em elementos dos grupos do ferro (camada 3d), paládio (camada 4d), e platina (camada 5f) da tabela periódica. Existem diversos modelos teóricos que explicam a origem do ferromagnetismo, sendo todos baseados em algum mecanismo de interação eletrônica interna, como: interações dipolo-dipolo, interação de troca direta, interação de troca indireta, interação indireta RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), entre outros.

Todos os materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, quando estão a uma temperatura abaixo de T_c , são compostos por regiões de pequeno volume, onde existe um alinhamento de todos os momentos dipolo magnéticos, na mesma direção. Conhecemos estas regiões como domínios magnéticos (Figura 14).

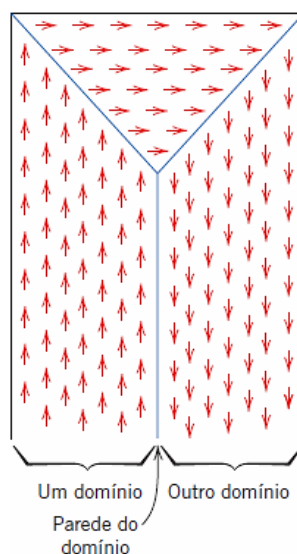


Figura 14. Representação esquemática de domínios em um material ferromagnético ou ferrimagnético; as setas representam os dipolos magnéticos atômicos. Dentro de cada domínio, todos os dipolos estão alinhados, embora a direção do alinhamento varie de um domínio para outro (Callister, 2007).

Cada domínio está magnetizado até a sua magnetização de saturação e são separados por contornos de domínios ou paredes, através dos quais ocorre a mudança na direção de magnetização. Os domínios magnéticos possuem dimensões microscópicas, onde cada grão pode consistir em mais de um único domínio, macroscopicamente existe um grande número de domínios em uma peça de material, e todos estes podem ter diferentes orientações de magnetização. Deste modo, a magnetização do campo (M) para o sólido como um todo é a soma vetorial de todos os domínios magnéticos. Quando o material é não magnetizado, a soma vetorial é zero.

2.4.3. Interação de Troca

O ordenamento dos momentos magnéticos é um fenômeno puramente quântico, descrito pela interação de troca entre os spins dos elétrons (Rogalski & Palmer, 2014). Os modelos baseados na interação de troca podem ser classificados como: modelos localizados e modelos itinerantes.

No primeiro caso o modelo mais explicativo é o de Heisenberg, que descreve o comportamento magnético dos materiais isolantes e das terras-raras. Uma hamiltoniana dada pela equação 12 descreve esta interação.

$$H_{int} = -\vec{J} \sum \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \quad (12)$$

Onde $\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j$ é a interação entre os pares de spins e $\vec{J}$ é a constante de troca (que dá o valor da variação de energia entre os estados simétricos e antissimétricos da função de ondas do sistema). Quando $\vec{J}$ assume valores positivos, a energia do estado simétrico é maior do que a do estado antissimétrico, o que resulta em um sistema com ordenamento paralelo de spins, ou seja, o ferromagnetismo é favorecido.

No modelo itinerante, o magnetismo é fundamentado pela interação s - d , onde o elétron da camada s é não localizado. Esse elétron (itinerante) pode habitar a camada d do átomo antes de tunelar de volta ao estado não localizado (Allen, 1976). O modelo de Stoner das bandas de energia é capaz de exemplificar o modelo itinerante, pois ele expõe o surgimento de uma magnetização espontânea como resultado de uma polarização de banda. Em outras palavras, do desacoplamento das bandas formadas pelos elétrons $3d$ em duas sub-bandas de spins opostos (up e down) resulta a magnetização espontânea, devido a diferença de ocupação entre essas sub-bandas (Figura 15). O modelo itinerante descreve o comportamento magnético dos metais de transição, $3d$, onde esses orbitais se sobrepõem devido ao seu tamanho, podendo cada elétron do íon se mover pelo cristal, o que resulta em uma interação entre estes e os demais elétrons.

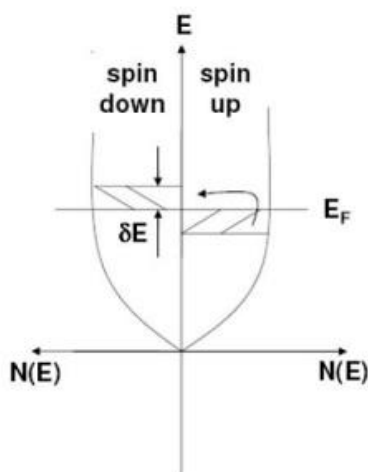


Figura 15. Desacoplamento das bandas de energia que dão origem a estabilidade ferromagnética no modelo de Stoner (Santos, 2012).

Segundo Eriksson et al. (1990), a disputa entre a perda de energia cinética no processo de desacoplamento e o consequente ganho de energia de troca dá origem ao método de Stoner para pressupor o ferromagnetismo $I - UN(E_F) < 0 \rightarrow M \neq 0$, sendo $N(E_F)$ a densidade de estados por spin no nível de Fermi e U a interação coulombiana.

2.4.4. Ordem Magnética das Ligas Heusler a Base de Ni-Mn

O Mn tem relevante importância nas ligas Heusler com fases cristalográficas tipo L2₁ ou C1_b, sendo responsável por boa parte das propriedades magnéticas. Essa informação se dá devido ao fato de que, se tratando de espaçamento interatômico, as medidas de magnetização das ligas Heusler a base de Ni-Mn revela que o momento magnético da fase L2₁ é predominantemente devido aos átomos de Mn, com um valor aproximado de $4\mu_B$ por célula unitária, enquanto os átomos de Ni contribuem para a magnetização com apenas $0,3\mu_B$ (Krenke et al., 2007).

Esse espaçamento de tamanho significativo ($a \cong 6\text{\AA}$) entre os átomos X, Y e Z na fase cúbica influencia diretamente as interações magnéticas entre os átomos, pois esta distância atômica diminui a interação de troca direta (baixa sobreposição dos orbitais d). Como resultado, a interação indireta RKKY (medida por elétrons de condução) é que dá origem a ordem magnética. Nesta interação indireta, o íon magnético Mn perturba a função de onda dos elétrons de condução e produz uma polarização dos seus spins. A polarização passa então a alternar de sinal – positivo-ferromagnético (FM) e negativo-antiferromagnético (AFM) – com o aumento da distância do átomo “polarizador” e sua interação de troca diminui com o cubo desta distância ($J \propto \cos(\frac{Kr_{ij}}{r_{ij}^3})$, onde r_{ij} é a distância entre o íon polarizador j e o elétron i e K é o vetor de onda do elétron. Diante disto, esta distribuição de polarização dos spins dos elétrons de condução do metal pode acoplar nos spins dos íons magnéticos em modo ferromagnético (FM) ou antiferromagnético (AFM), dependendo de suas separações relativas (Camarena, 2007).

É possível analisar então, que os átomos X têm relevante influência no parâmetro de rede (a) das ligas Heusler e apresentam, na maioria das vezes, um momento magnético muito baixo ou quase nulo ($\sim 0,3\mu_B$ para o Ni), sendo assim, a determinação de X influenciará diretamente na separação entre os átomos de Mn, gerando o aumento ou a diminuição da sobreposição dos orbitais $3d$. Ou seja, a determinação de X terá como consequência uma

maior ou menor intensidade dos acoplamentos magnéticos entre os átomos de Mn. Já os átomos Z são determinados devido ao seu efeito de polarização dos elétrons de condução, portanto esses átomos são responsáveis pela mediação da interação magnética indireta entre os elétrons 3d dos átomos de Mn (Wirth et al., 1997). Dependendo da distância entre estes átomos, os elétrons terão magnetização para cima ou para baixo, determinando assim o tipo de ordenamento magnético (FM ou AFM) entre os átomos de Mn.

2.5. Ligas NiMnSn

De acordo com Krenke et al. (2005) e alguns outros estudiosos, a liga Heusler Ni₂MnSn é ferromagnética e apresenta $T_c \cong 340K$, porém, não apresenta transformação de fase martensítica (TFM) mesmo resfriada até 4,2K. Em contrapartida, as ligas Heusler Ni₂Mn_{2-x}Sn_x (ou Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x) apresentam ordenamento ferromagnético tanto na fase austenítica (L2₁) quanto na martensítica, a depender da temperatura e do teor de Sn, como diagrama de fase estrutural magnético mostrado na figura 16. Foi investigado inicialmente que os sistemas binários Ni-Mn e Ni-Sn possuem transição de fase estrutural do tipo martensítica, e que esta transformação estrutural se estendia para os sistemas ternários Ni-Mn-Sn, onde são acrescentadas concentrações de até 15% de Sn ou Mn, com relação aos sistemas binários.

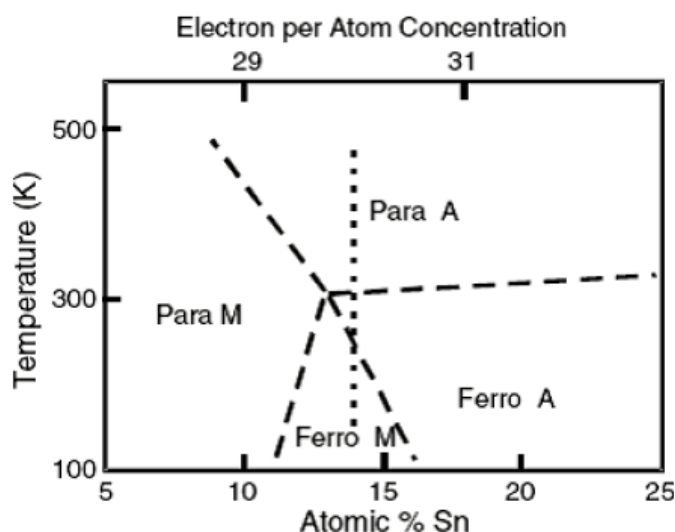


Figura 16. Diagrama de fase magnética e estrutural do sistema Ni₂Mn_{1-x}Sn_{1+x} em função da porcentagem de Sn (Brown et al., 2006).

Analisando o diagrama, pode-se destacar que, no resfriamento:

- Entre 5 e 10% de Sn, o sistema passa do estado austenítico paramagnético (PM) para os estados martensítico PM;
- Entre 10 e 15% de Sn existem três possibilidades, o sistema passa do estado austenítico PM para o estado martensítico PM e/ou para o estado martensítico ferromagnético (FM) e/ou para o estado austenítico FM;
- Entre 15 e 25% de Sn o sistema passa do estado austenítico PM para o estado austenítico FM.

Tendo em vista que entre as concentrações de 10 e 15% de Sn, o sistema poderia apresentar as três transições de fase magnética e estrutural, Krenke et al. (2005) estudaram o comportamento da magnetização em função da temperatura nas concentrações de 13 e 15% de Sn, observando como resultado o exposto na figura 17.

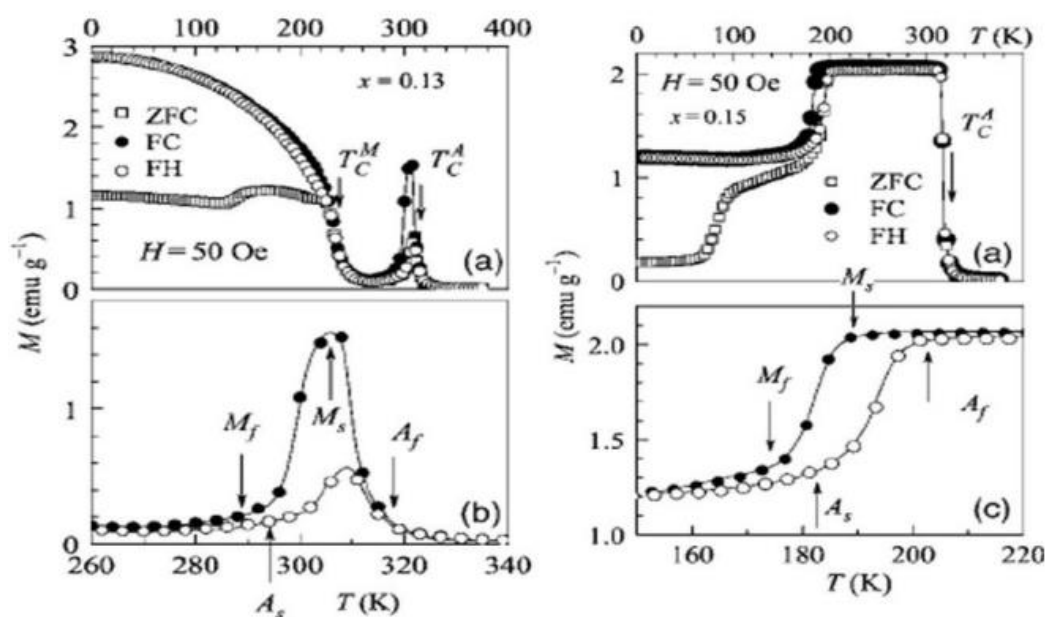


Figura 17. Medidas de Magnetização para os sistemas $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50-x}\text{Sn}_x$ com $x = 0,13$ e $0,15$. Parte superior, medidas de $M(T)$ para um campo magnético aplicado de 50 Oe nos processos de ZFC (Zero Field Cooling), FCC (Field Cooling Cooling) e FH (Field Heating). Parte inferior ampliação das curvas de $M(T)$ na região de transição de fase martensítica. Os índices M_s , M_f , A_s , e A_f representam respectivamente as temperaturas de início e término da transição para o estado martensítico e austenítico (Krenke et al., 2005).

Observando o comportamento das curvas de magnetização é possível destacar que a amostra com concentração de 13% de Sn apresenta três transições de fase. Reduzindo a temperatura do estado austenítico o sistema muda do estado austenítico PM para o FM (T_C^A), depois muda do austenítico FM para o martensítico PM e por fim do martensítico PM para o

FM (T_C^M). Já a amostra com 15% de Sn apresenta duas transições de fase. Reduzindo a temperatura a partir do estado austenítico, verifica-se que o sistema muda do estado austenítico PM para o austenítico FM (T_C^A) e posteriormente muda do estado austenítico FM para o estado martensítico FM.

É possível inferir, portanto, que um excesso de Mn, substituindo os átomos de Sn pode favorecer a TFM, sendo responsável por diversas propriedades de destaque encontradas nas ligas a base de Ni-Mn. A liga $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$, por exemplo, tem sido investigada constantemente devido ao efeito magnetocalórico gigante e inverso (EMCI) e o efeito *exchange bias*, associado ao seu caráter de antiferromagnetismo incipiente (Podgornykh et al., 2007).

O EMCI, citado anteriormente, é gigante, pois a TFM acontece em temperaturas próximas a transição de fase magnética $L2_1$, que, por conseguinte, acontece próximo a temperatura ambiente. Alguns resultados da liga $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ são apresentados na figura 18.

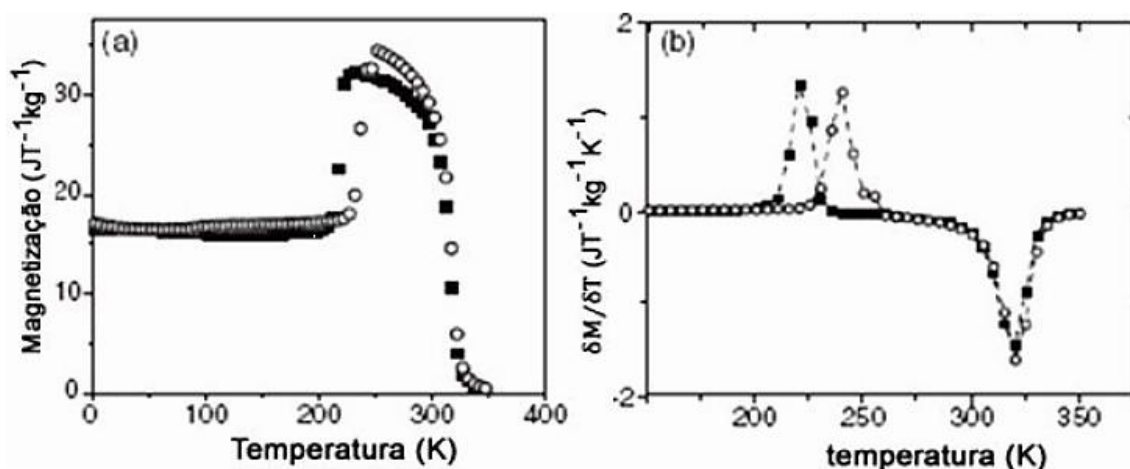


Figura 18. (a) Variação térmica da magnetização na liga $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ medida com um campo magnético de prova de 0,1T entre 5K e 350K. Os símbolos $\circ$ indicam dados obtidos no aquecimento da amostra, os $\blacksquare$ indicam os dados retirados durante o resfriamento da amostra. (b) Diferenciais da magnetização em função da temperatura, evidenciando as temperaturas de transição magnética e estrutural, respectivamente quando se olha de alta ($\sim 350K$) para baixas temperaturas ($< 250K$) (Cherechukin et al., 2001).

Observando a figura 18 vê-se que acima de 250K, a curva $M(T)$ é característica de um material FM sofrendo transição de ordenamento magnético (FM-PM). No entanto, no resfriamento ($\sim 220K$), a magnetização apresenta uma queda relevante e apresenta uma histerese térmica, sugerindo uma TFM. Segundo Brown et al. (2006), a fase martensítica

obtida abaixo de 220K é do tipo ortorrômbica e tem uma variação de volume relativo à fase austenítica de ~5%.

A liga não-estequiométrica Ni-Mn-Sn, particularmente, tem o potencial de mostrar o efeito de memória de forma ferromagnético próximo à temperatura ambiente (Srivastava et al., 2008), fato que impulsionou a determinação desta liga para o presente trabalho. A inserção do quarto elemento foi determinada tendo em vista que o Nb pode ocupar a posição X ou Y na presente liga, além disso, este minério se apresenta de forma abundante no Brasil, segundo a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), em seu relatório de sustentabilidade de 2018, o país detém 98,2% das reservas de Nb do mundo e é responsável pelo atendimento de 93% do consumo mundial.

2.6. Influência dos Tratamentos Térmicos

Geralmente, o processo utilizado na produção das ligas Heusler pode influenciar na formação das fases dessa liga, como a fusão dos materiais, por exemplo. Neste contexto, os tratamentos térmicos são empregados com a finalidade de reduzir possíveis não homogeneidades que venham a aparecer no lingote fundido, como desordens químicas, tensões, deformações, defeitos pontuais, ocupação de antisítios, dentre outros, gerados no processo de fusão e solidificação. Sendo assim, é de fundamental importância o conhecimento da liga e a adequação do tratamento térmico empregado para obtenção de um lingote mais homogêneo possível, todavia, este tratamento térmico pode influenciar outras propriedades da liga.

Em diversas ligas, o grau de ordenamento atômico pode ser alterado de acordo com a preparação da amostra e do tratamento térmico. A têmpera, por exemplo, a partir de altas temperaturas ocasiona mecanismos para introduzir a desordem atômica. De um modo geral, para estabilizar uma liga Heusler totalmente ordenada com estrutura $L2_1$, é atribuído o tratamento térmico da têmpera, embora alguns outros trabalhos indiquem que após alguns dias de cozimento a altas temperaturas e mais alguns dias de tratamento a baixas temperaturas também formem uma estrutura $L2_1$ ordenada. Os tratamentos térmicos também podem influenciar o comportamento magnético de diversas ligas. O sistema de ligas ternárias Fe-Mn-Al, por exemplo, pode apresentar comportamento ferromagnético, antiferromagnético, paramagnético e vidros de spin (*spin glass*), em diferentes combinações, a depender da

temperatura e composição (Figura 19), como se pode verificar no seu complexo diagrama de fases (Migliavacca, 2005).

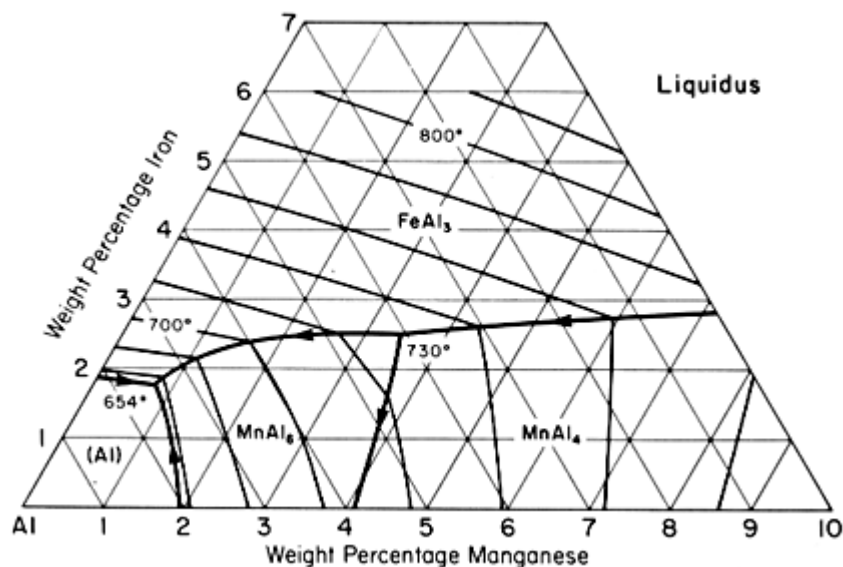


Figura 19. Diagrama de Fase Terciário Fe-Mn-Al (Informet, 2021)

Ao definirem a estrutura Heusler, Bradley & Rodgers (2011), concluíam que o tratamento térmico empregado era fator decisivo nas propriedades magnéticas da liga. Este estudo foi resultado de análises de difração de raios-X com três tipos diferentes de radiação, no trabalho intitulado “*The Crystal Structure of the Heusler Alloys*”.

Em seu trabalho, Braga (1984) analisou diversos outros estudos relativos ao comportamento das ligas Ni_2MnSn e Ni_2MnIn , com ênfase no tratamento térmico. Ele concluiu que a obtenção da fase Heusler para a liga Ni_2MnSn é independente do tratamento térmico, embora exista uma tendência na realização de um resfriamento rápido a partir de uma temperatura entre 500 e 800° C. Em contrapartida, as ligas Ni_2MnIn se mostraram dependentes do tratamento térmico para obtenção da fase L_{21} .

Embora diversos estudos relatem a direta relação da estrutura ordenada das ligas Heusler com o tratamento térmico adequado, alguns outros não apresentaram este resultado. Como exemplo, pode-se citar o estudo feito por Migliavacca (2005), onde amostras de FeMnAl , CoMnAl e NiMnAl passaram por tratamento térmico de 3 dias a 1273 K, com subsequente tratamento de mais 3 dias a 673 K e não apresentaram a estrutura totalmente ordenada L_{21} , encontrando-se a estrutura do tipo A2 (bcc desordenada) para amostra FeMnAl , como pode ser visto na figura 20.

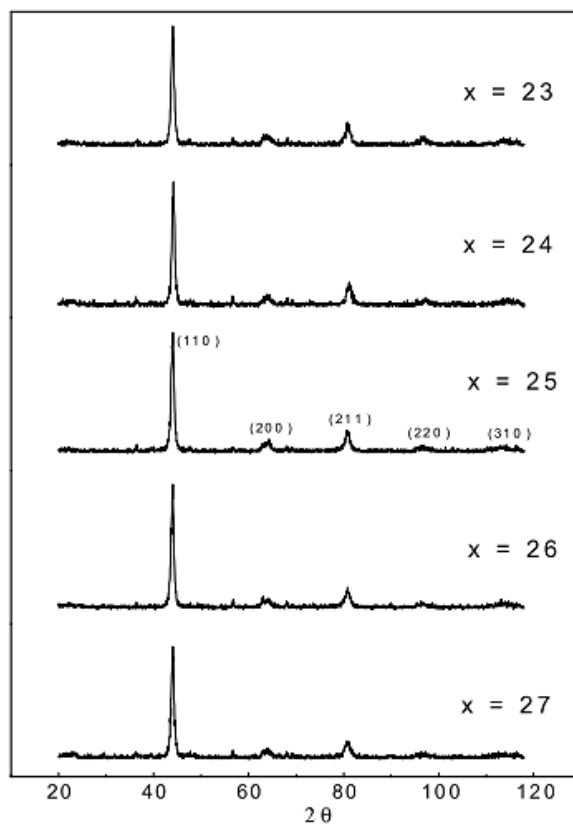


Figura 20. Difrátogramas para as ligas $\text{Fe}_{100-x-25}\text{Mn}_x\text{Al}_{25}$ (Migliavacca, 2005).

Analisando trabalhos recentes, Czaja et al. (2021) relata em seu trabalho os efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades magnéticas da liga $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39.5}\text{Sn}_{9.5}\text{Al}_3$. De antemão, pode-se expor que diversas propriedades funcionais das ligas Heusler derivam da sensibilidade a temperatura de transformação martensítica, aplicado a um campo magnético. Esta sensibilidade é verificada a partir da relação clássica de Clausius-Clayperon:

$$\Delta T^{M \leftrightarrow A} = -\mu_0 \left(\frac{\Delta M(T)^{M \leftrightarrow A}}{\Delta S(T)^{M \leftrightarrow A}} \right) H \quad (13)$$

Esta relação explica as diferenças de magnetização (ΔM) e entropia de transformação (ΔS) entre as fases de martensita e austenita na transformação martensítica. De um modo geral, ΔM , ΔS e a temperatura de transformação martensítica podem variar significativamente com a composição da liga, todavia, mesmo para uma composição fixa, a entropia de transformação retém sua propensão a mudar por meio da manipulação da contribuição

magnética para a energia livre de Gibbs, que por sua vez é alterável por meio de tratamentos térmicos simples, permitindo o controle do grau de ordem estrutural.

Para a liga $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39.5}\text{Sn}_{9.5}\text{Al}_3$, Czaja et al. (2021) identificou um aumento na temperatura da transformação martensítica como resultado dos tratamentos de têmpera a alta temperatura e recozimento paralelo. Este resultado pode ser explicado a parte da perspectiva combinada da diminuição de tensões, ordenamento estrutural e crescimento de grãos. Nesta mesma liga, também foi verificado que o fenômeno do viés de troca diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Outro relato advindo do tratamento térmico de têmpera e recozimento foi na liga $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$, onde foi verificado características vítreas e o aumento da magnetização de saturação a $\sim 4\text{ K}$ (Kustov et al., 2009).

Para a liga Heusler $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.4}\text{In}_{13.6}$, foi verificado uma variação na temperatura de Curie (T_C) a partir do tempo de recozimento da liga, como visto na figura 21. No referido trabalho, WQ diz respeito as amostras resfriadas em água enquanto FC refere-se as amostras resfriadas no forno (Y. Wang et al., 2019).

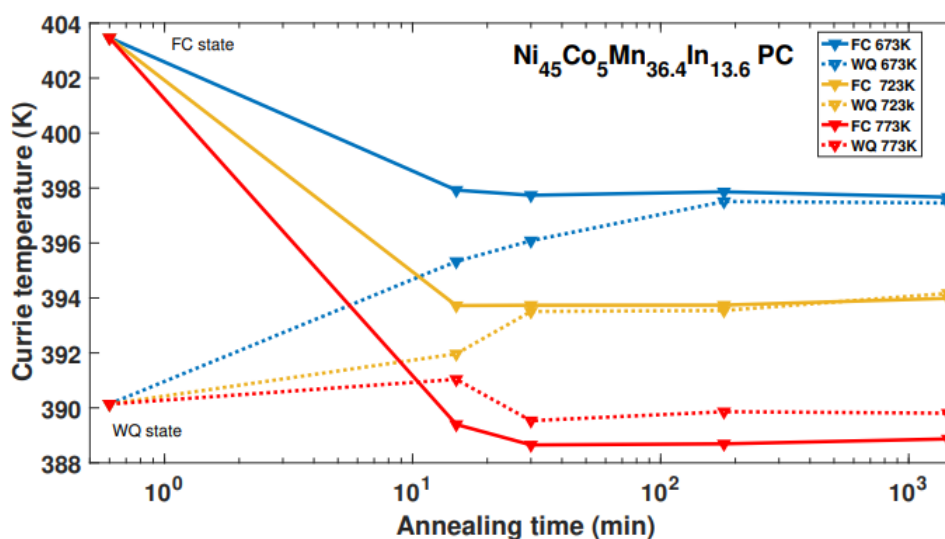


Figura 21. Medições experimentais das temperaturas de Curie para as amostras recozidas a 673 K (azul), 723 K (amarelo) ou 773 K (vermelho) após os procedimentos térmicos WQ (linhas sólidas) ou FC (linhas quadradas) para a liga $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.4}\text{In}_{13.6}$ (Y. Wang et al., 2019).

É possível verificar que com o aumento do tempo de recozimento, no geral, as amostras resfriadas em água aumentaram a temperatura de Curie, enquanto as amostras resfriadas no forno diminuíram esta temperatura. As amostras FC iniciam o gráfico em maior valor de T_C

devido ao resfriamento lento (taxa de 0,00463 K/s - de 1173 a 373 K em 48 h), o que deve levar a um alto grau de ordem $L2_1$. Durante o recozimento, tanto as amostras WQ quanto as FC tendem a atingir um valor que depende da temperatura do tratamento térmico subsequente. Também é possível constatar que a T_C para as amostras de FC parece ser quase independente do tempo de recozimento, uma vez que a maior parte da mudança na temperatura entre o estado FC inicial e os estados estabilidade ocorreu nos primeiros 15 minutos de recozimento. Curiosamente, as amostras de WQ parecem exigir mais tempo para atingir um nível de T_C estável. Essa diferença pode sugerir uma assimetria entre os processos de ordenação e desordenação (Y. Wang et al., 2019).

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Produção da Liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$

A liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ foi preparada em um forno de indução sem atmosfera controlada, como o mostrado na figura 22. Após o processo de solidificação, a liga foi vazada em um molde de secção retangular de 120 mm de comprimento, 25 mm de largura e 40 mm de altura.



Figura 22. Forno de indução sem atmosfera controlada.

O lingote produzido, com aproximadamente 10g, foi então usinado por meio de usinagem de descarga elétrica de arame (EDM), removendo cilindros de três regiões diferentes (lado direito, centro e lado esquerdo), como pode ser visto na Figura 24(a). A seguir, discos com espessura de aproximadamente 1 mm e diâmetro de 5 mm foram recortados de quatro regiões distintas dos cilindros, conforme mostrado na Figura 24(b). Em seguida, as amostras de disco removidas da parte superior esquerda, superior central, superior direita e inferior central foram, respectivamente, nomeadas como TL, TC, TR e BC.

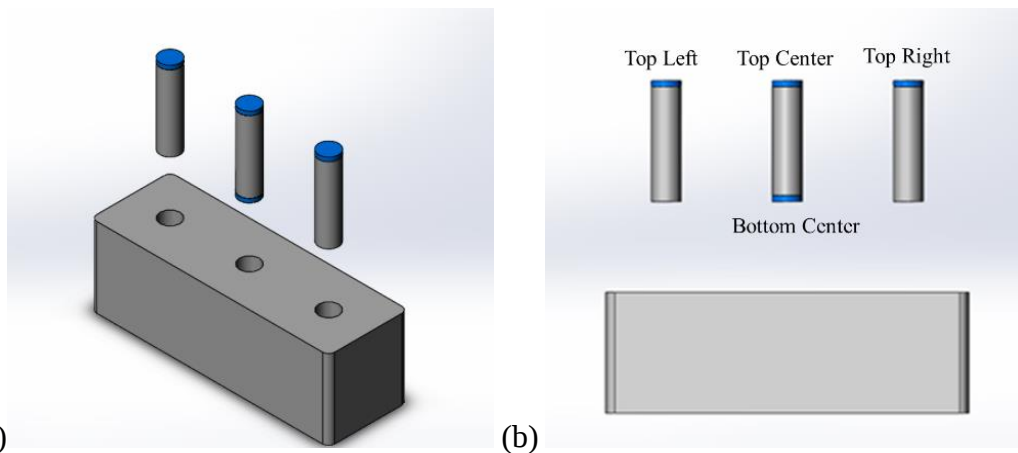


Figura 23. (a) Esquema dos cilindros removidos do lingote. (b) Esquema dos discos retirados para análise.

3.2. Produção das Ligas NiMnSnNb

As ligas NiMnSnNb foram preparadas em um forno de indução com atmosfera controlada, como o mostrado na figura 25 e utilizou-se argônio como gás de proteção. Na figura 26 é possível verificar a liga já em processo de fusão, no forno.



Figura 24. Forno de indução com atmosfera controlada.

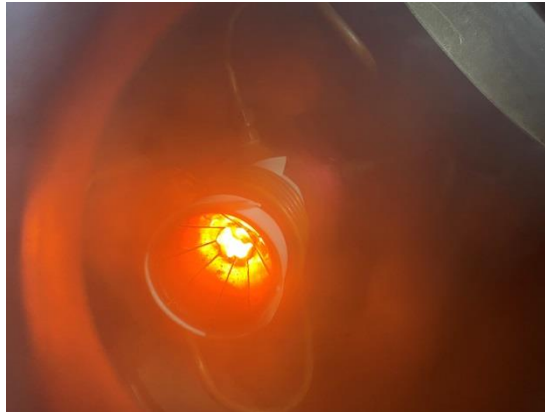


Figura 25. Liga em fusão.

Após a solidificação as amostras produzidas foram usinadas em uma máquina de corte STRUERS MINITOM com disco de diamante (figura 27) e embutidas para a análise, como mostrado na figura 28.



Figura 26. Máquina de corte STRUERS MINITOM, com disco de diamante.

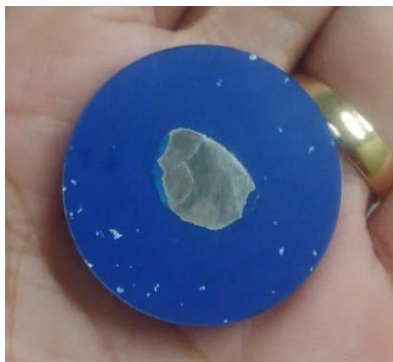


Figura 27. Amostra embutida.

Foram produzidas quatro ligas, listadas abaixo:

- Liga A – $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$
- Liga B – $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{12}\text{Nb}_1$
- Liga C – $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$
- Liga D – $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$

3.3. Difractometria de Raios-X (DRX)

A análise estrutural das amostras foi realizada por difração de raios-X (DRX) em difratômetro Rigaku Mineflex II.

A DRX se norteia a partir do princípio de que os cristais são formados por átomos ordenados de forma periódica em três dimensões (W. H. Wang et al., 2006). A partir da análise dos resultados é possível verificar no material o seu arranjo ordenado, parâmetro de rede, possíveis defeitos estruturais, simetria cristalina, distância interplanar, etc.

Quando o comprimento de onda (λ) de uma onda eletromagnética é mensurável com as dimensões atômicas da rede, é possível verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que os 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 (ou seja, um feixe de raios-x será observado). Caso contrário, haverá superposição destrutiva em que d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência do feixe de luz. Matematicamente, pode-se descrever isto através da lei de Bragg:

$$2d \cdot \sin \theta = \lambda \cdot n \quad (14)$$

Os padrões de DRX foram analisados pelo refinamento de Rietveld usando o programa MAUD (Ferrari & Lutterotti, 1994). Este refinamento permite a determinação de parâmetros como posição dos átomos, tamanho e volume da célula unitária, as impurezas que os compostos apresentam, a estrutura cristalina, o grupo espacial e os parâmetros de rede.

Todas as amostras produzidas para o presente trabalho foram submetidas a difratometria de raios-x, sob as seguintes condições: radiação de Cu ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), na faixa de 20° – 100° , com tamanho de passo de $0,02^\circ$.

3.4. Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) foi obtida usando o analisador térmico DTG-60H Shimadzu. A faixa de temperatura empregada foi de 25 – 1300°C para o aquecimento, com taxas de $10^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$, e o gás de proteção utilizado foi o nitrogênio com vazão de $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

No presente trabalho, as amostras de NiMnSn (TC, TR, TL e BC) foram submetidas à análise térmica diferencial.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a ampliação óptica da estrutura cristalina do material em até 300.000 vezes. Esta técnica permite a visualização de imagens topográficas com alta profundidade de foco. A junção do MEV com a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) possibilita verificar as diferentes fases presentes de um determinado material (Xavier, 2008).

Neste experimento um feixe de elétrons de alta energia (15 a 30 kV) interage com a superfície da amostra e produz fótons de raios-x, cujos comprimentos de onda são característicos de determinados elementos químicos. Os raios-x produzidos são capturados por um detector de silício que gera pulsos elétricos, esses pulsos são então enviados ao software de gerenciamento do experimento para formar a figura da estrutura do material presente na amostra. Todo o experimento ocorre em ambiente mantido a um alto vácuo.

As amostras de A, B, C e D foram submetidas ao MEV e EDS, realizado no Microscópio Eletrônico de Varredura da TESCAN, modelo MIRA3 LMH. Antes do experimento, todas as amostras foram preparadas e polidas para minimização da camada de óxidos superficiais e maior clareza na distinção das fases presentes.

3.6. Microdureza Vickers

Foi realizado o ensaio de microdureza Vickers, quantificando assim a dureza das amostras analisadas, esse ensaio foi realizado através de um equipamento Shimadzu HMV MicroHardness Tester. Foi utilizada uma carga de 0,05 kgf (50 g) e o tempo de carga foi de 15s. As amostras A, B, C e D foram submetidas ao ensaio de microdureza Vickers e para cada amostra, foram realizadas 5 indentações.

3.7. Magnetômetro de Amostra Vibrante

Em relação à caracterização magnética, as curvas de magnetização, em temperatura ambiente, foram medidas por meio de um magnetômetro de amostra vibratória LakeShore 7407 (VSM), como mostrado na Figura 29. Todas as amostras foram submetidas ao ensaio e foi aplicado um campo magnético no plano do disco que variou entre $\pm 1,5$ T.

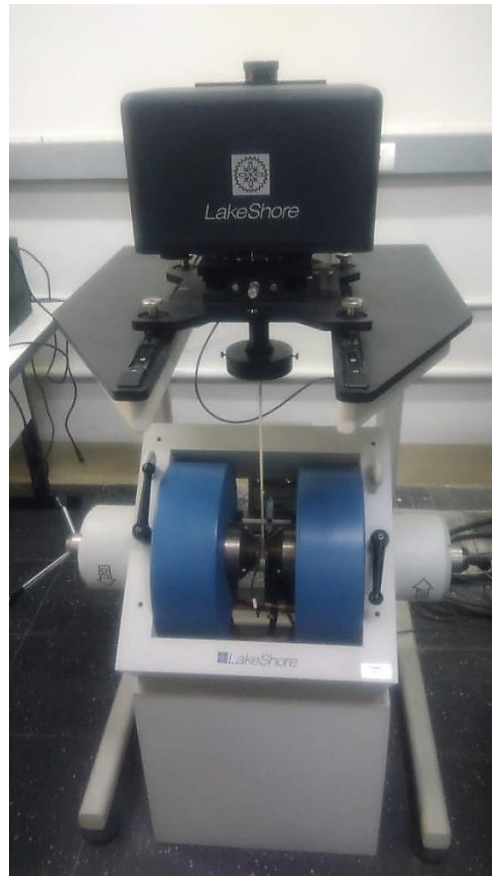


Figura 28. Magnetômetro de amostra vibratória LakeShore 7407.

A figura 30 representa o esquema 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 está fixada a um atuador eletromecânico. São utilizadas quatro 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 é proporcional ao momento magnético da amostra e a relação entre pode ser definida por:

$$V = mGA2\pi f \cos \cos (2\pi ft) \quad (15)$$

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.

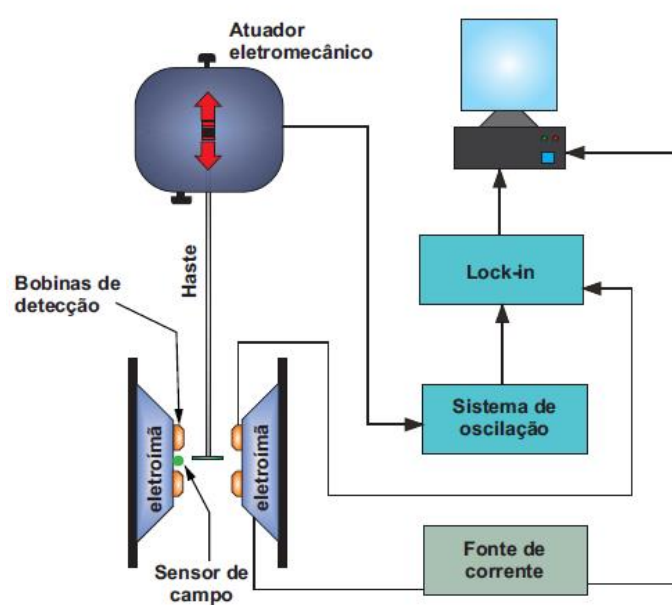


Figura 29. Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante – VSM (Brito, 2021).

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Num primeiro momento foi avaliado a influência da solidificação sem controle de atmosfera nas propriedades térmicas, estruturais e magnéticas de uma liga Heusler NiMnSn. Essa análise foi realizada em função da posição de retirada das amostras do lingote obtido. Após esta análise, foi verificado a dependência das propriedades estruturais, mecânica e magnéticas, em função da adição de Nb ao sistema NiMnSn de modo que 1%at de nióbio substitua 1%at de Sn na primeira liga, substitua 1%at de Ni na segunda liga e 1%at de Mn na terceira liga. Além disso, vale destacar que as ligas do sistema NiMnSnNb foram produzidas com o controle de atmosfera.

4.1. Avaliação das Propriedades Térmicas, Estruturais e Magnéticas de uma Liga Heusler NiMnSn Solidificada Sem Controle de Atmosfera

4.1.1. DRX

A Figura 31 apresenta os resultados da difratometria de raios-x para a liga Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ e na Tabela 1 é possível verificar mais detalhes referente a composição das amostras. Os difratogramas foram indexados considerando os padrões para três fases distintas. O primeiro corresponde a uma estrutura monoclinica e grupo espacial P2/m (ICSD — 230.838) associado à fase NiMnSn. O segundo é uma estrutura cúbica e grupo espacial Fm: 3m (ICSD — 259.663) relacionado à fase de austenita. Finalmente, o último é uma estrutura ortorrômbica e grupo espacial Pnma (ICSD — 105.358) associado à fase Ni₃Sn₂. Os picos identificados para a fase NiMnSn ocorrem em $2\theta \approx 46,62^\circ$, $48,78^\circ$, $61,87^\circ$ e $66,01^\circ$ e correspondem aos planos de martensita (-124), (-116), (224) e (040), respectivamente, todos evidenciando a fase de martensita L1₀. Os picos localizados em $2\theta \approx 43,6^\circ$ e $51,6^\circ$ estão conectados aos planos de austenita (220) e (311) associados à fase de austenita L2₁. Por fim, os picos encontrados em $2\theta \approx 35,06^\circ$ e $64,88^\circ$ correspondem aos planos (103) e (215) da fase Ni₃Sn₂. Em particular, para as amostras de topo (TL, TC e TR), os picos relacionados aos planos de austenita (200) e (311) têm maior intensidade no resultado de DRX. Por outro lado, considerando a amostra de

fundo (BC), verifica-se uma direção de crescimento preferencial nos planos (-116) e (224), sugerindo uma fase de martensita neste caso. A evidência das fases distintas em condições semelhantes já foi verificada na literatura (Ali et al., 2019; Prasanna & Ram, 2013).

Por exemplo, Ali et al., (2019) também observaram a formação das fases austenita e martensita em amostras do tipo $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{In}_{17}$.

A partir do refinamento de Rietveld, pôde-se verificar a contribuição de fase de cada amostra. A Figura 31(b) descreve os resultados estruturais encontrados em nossas amostras em função da posição destas. Observa-se a contribuição significativa da fase de austenita para as amostras de topo, independentemente da posição (TL, TC e TR). Aqui, a fase de austenita $L2_1$ permanece em torno de 60-70%. Por outro lado, para a amostra BC, observa-se um considerável decréscimo na fase de austenita, que ocorre simultaneamente com o aumento das fases martensita e Ni_3Sn_2 .

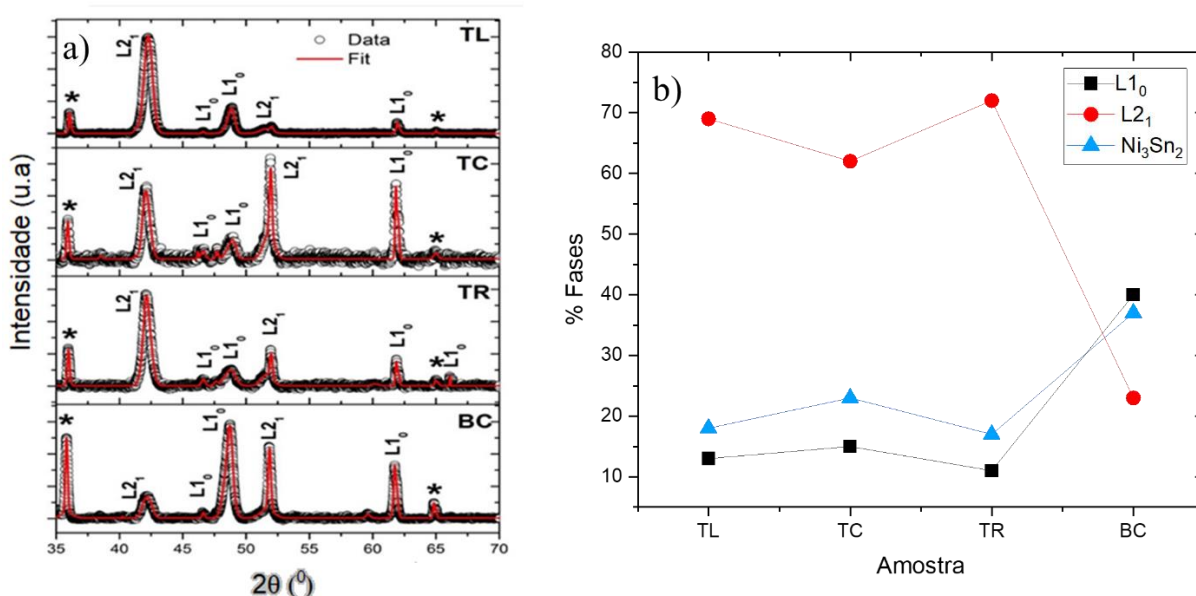


Figura 30. (a) Resultados de DRX para as amostras TL, TC, TR e BC. Os picos foram indexados considerando os padrões ICSD — 230.838, ICSD — 259.663 e ICSD — 105.358. Os planos $L2_1$ estão associados à fase de austenita, os $L1_0$ estão relacionados à fase de martensita, e (*) está conectado à fase Ni_3Sn_2 . (b) Composição de fase das amostras. Esses valores foram obtidos a partir do refinamento de Rietveld das medições de DRX.

Os valores e os parâmetros de rede de cada amostra são apresentados na Tabela 1. Vale ressaltar que foi verificada uma pequena distorção do ângulo β na estrutura monoclinica. Por exemplo, o valor de β para a amostra TR é $\sim 93,011$, enquanto para a amostra BC, esse valor é $\sim 93,020$, os valores também são observados por Yan et al. (2015). Aqui, a modificação na fase predominante para as amostras localizadas nas posições superior e inferior pode ser

associada à taxa de resfriamento empregada durante a rota de processamento. Deve-se ressaltar que as amostras superiores estão em contato com o ar, enquanto a amostra inferior está em contato com o molde metálico. Consequentemente, é razoável que a dinâmica da taxa de resfriamento seja distinta, levando a modificações nas propriedades estruturais. Este recurso é refletido nas propriedades térmicas e magnéticas da amostra, como se apresenta a seguir.

Tabela 1. Parâmetros de rede e peso para as amostras TL, TC, TR e BC.

Amostra	Peso por Fase (%)	Parâmetros de Rede (Å)
TL	Austenita (L₂₁) = 69	a = b = c = 5.996
	Martensita (L₁₀) = 13	a = 4.383 b= 5.633 c=12.975 β = 93.015
	Ni₃Sn₂ = 18	a = 7.113 b= 5.213 c= 8.239
TC	Austenita (L₂₁) = 62	a = b= c = 5.997
	Martensita (L₁₀) = 15	a= 4.383 b=5.634 c= 12.977 β=93.020
	Ni₃Sn₂ = 23	a= 7.113 b=5.213 c=8.238
TR	Austenita (L₂₁) = 72	a =b =c= 5.997
	Martensita (L₁₀) = 11	a = 4.383 b = 5.633 c=12.976 β=93.011
	Ni₃Sn₂ = 17	a= 7.112 b=5.213 c=8.238
BC	Austenita (L₂₁) = 23	a= b=c = 5.995

	Martensita ($L1_0$) = 40	a= 4.384 b=5.633 c=12.976 β=93.020
	Ni_3Sn_2 = 37	a=7.113 b=5.213 c=8.238

4.1.2. DTA

As curvas DTA para o procedimento de aquecimento das amostras são mostradas na Figura. 32. A partir das curvas, observam-se quatro eventos térmicos durante o aquecimento, independentemente da posição da amostra (TL, TC, TR e BC). O primeiro, denominado evento endotérmico E1, corresponde à transição da fase de martensita para a austenita. O segundo, evento endotérmico E2, é devido à transição de fase $L2_1$ para B_2 . A transição de fase de B_2 para A_2 é representada pela terceira ocorrência térmica, o evento endotérmico E3. Finalmente, o evento endotérmico E4 denominado é equivalente à fusão do material. As transições ordem-desordem, representadas pelos eventos endotérmicos E2 e E3, apresentam anomalias que podem estar relacionadas a tensões internas e defeitos decorrentes do processo de solidificação (Das et al., 2013), uma vez que a liga não foi submetida ao recozimento.

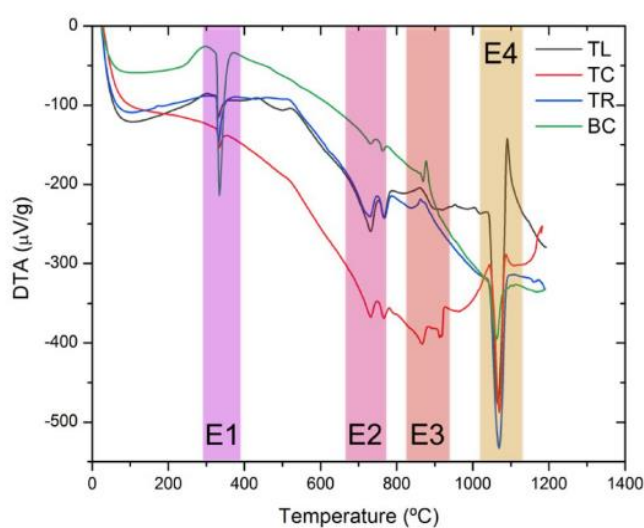


Figura 31. Curvas de análise térmica diferencial, para o procedimento de aquecimento, nas amostras da liga NiMnSn.

As Figuras 33(a, b) mostram os picos de temperatura de fusão (T_{pf}) e a transformação da martensita em austenita ($M \rightarrow A$), respectivamente, ambos em função da posição do lingote.

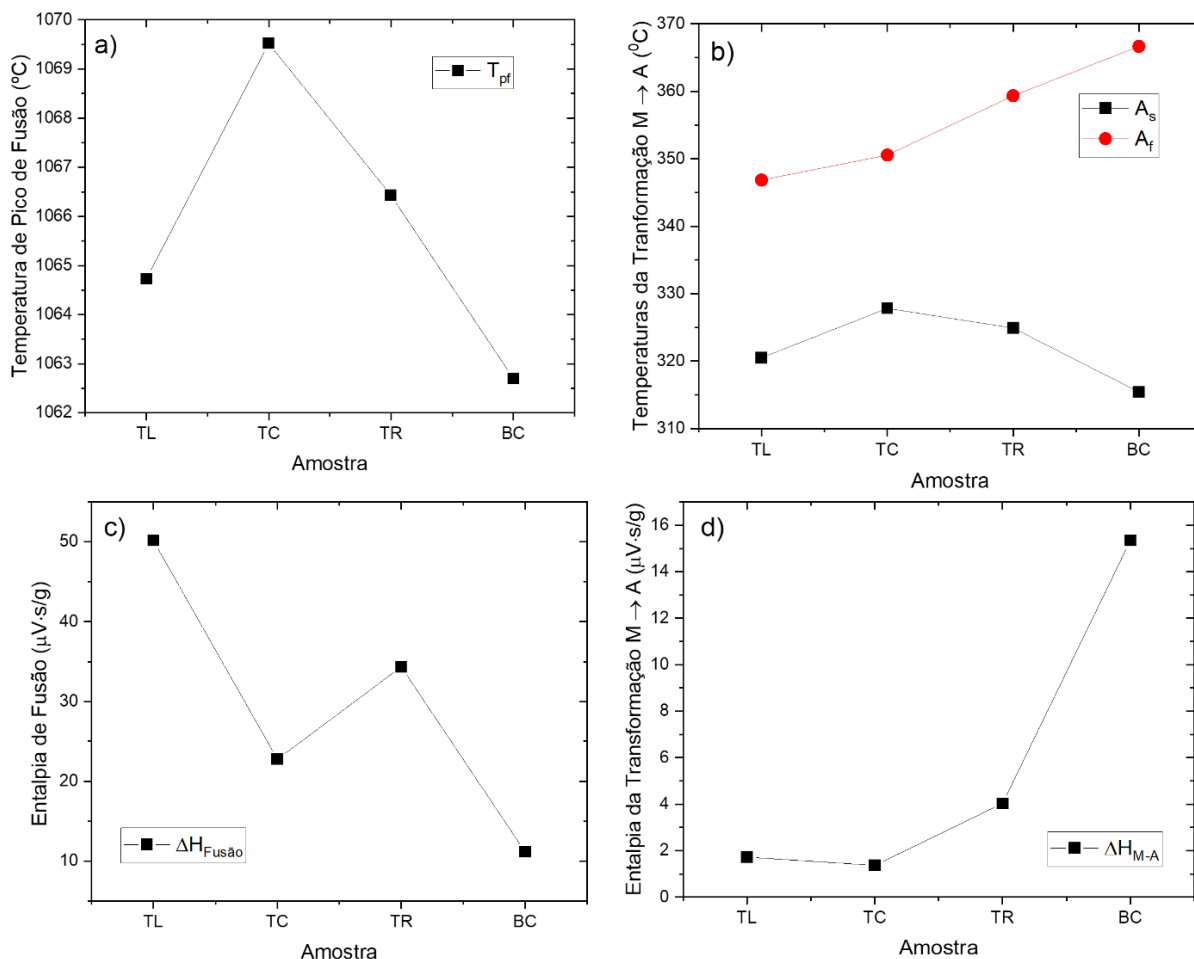


Figura 32. (a) Temperaturas de pico de fusão (T_{pf}), (b) transformação da martensita em austenita, (c) entalpia de fusão em função da posição do lingote e (d) entalpia de transformação da martensita em austenita.

A amostra BC tem a histerese térmica mais alta ($A_f - A_s$), enquanto a amostra TC tem o pico de temperatura de fusão mais alto. Aqui, A_s representa a temperatura inicial da transformação, enquanto A_f é a temperatura final da transformação da martensita para a fase austenita. A maior histerese térmica encontrada para a amostra BC pode ser atribuída à alta concentração da fase de martensita $L1_0$, que tem sua formação em ligas de NiMnSn devido ao estresse interno causado durante o processo de resfriamento rápido (Zheng et al., 2013). Durante a solidificação, a amostra BC apresenta a maior taxa de resfriamento se comparada às demais amostras. Como já discutido, essas amostras estão em contato direto com molde metálico, resfriando mais rapidamente do que as amostras do topo. O pico de temperatura de

fusão apresenta valores aproximadamente constantes, com variações de $\sim 7^\circ\text{C}$ entre as posições TC e BC. Esse resultado pode estar associado à taxa de aquecimento empregada, que foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Nossos resultados estão de acordo com a literatura, por exemplo, Schlagel et al., (2008) relataram uma diferença aproximadamente constante na temperatura de início de fusão, para taxas de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, para ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ com $x \leq 13$.

A Figura 33(c, d) mostra a evolução das entalpias de transformação e fusão em função da posição da amostra. A maior entalpia de transformação da martensita em austenita ($M \rightarrow A$) é observada para a amostra BC. Esse resultado corrobora com os dados de DRX, em que o maior percentual da fase martensita foi obtido para esta amostra. Por outro lado, observa-se que amostras com menor porcentagem de fase Ni_3Sn_2 apresentam maior entalpia de fusão. Schmetterer et al. (2007) relataram que a maior temperatura de fusão para Ni_3Sn_2 com 40,0% Sn foi em torno de 1280°C .

4.1.3. Magnetização

A Figura 34(a) mostra as curvas de magnetização, medidas em temperatura ambiente, para nossas amostras. De um ponto de vista geral, a forma das curvas sugere uma ordem ferromagnética para todas as amostras. A Figura 34(b) mostra os principais parâmetros magnéticos (campo coercivo H_c , magnetização remanescente M_r e magnetização de saturação M_s) obtidos em nossas medições.

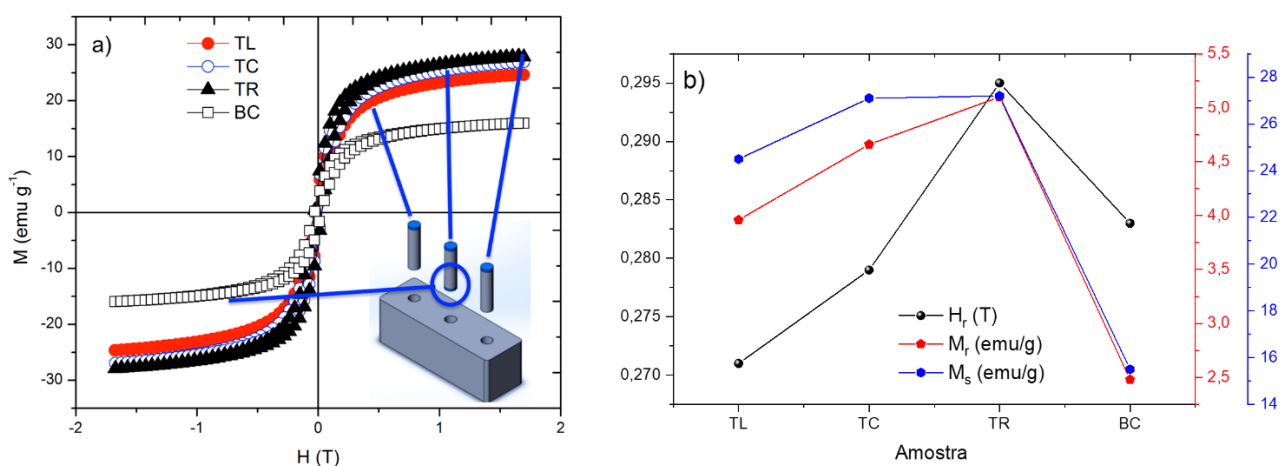


Figura 33. (a) Curvas de magnetização para as amostras estudadas neste trabalho. Em particular, o campo magnético externo é aplicado no plano dos discos. (b) Os parâmetros magnéticos obtidos a partir das curvas de magnetização são mostrados em (a).

Notavelmente, a similaridade entre os valores nos permite inferir a uniformidade das rotas de processamento, com uma fase de austenita dominante para as amostras de topo. Em particular, este fato pode ser descoberto a partir da grande magnetização de saturação e do comportamento ferromagnético observado nas curvas de magnetização (Kök & Aydogdu, 2012). Para verificar a existência de alguma contribuição da anisotropia, foram obtidas curvas de magnetização com o campo magnético aplicado ao longo de orientações distintas no plano dos discos (não mostrado aqui). Pelos resultados, não foi observado nenhuma modificação considerável nas curvas, indicando um comportamento magnético isotrópico para nossos sistemas. Esse recurso é importante, pois o gradiente de temperatura entre a parte inferior e superior do lingote pode levar a um comportamento de anisotropia magnética. Os resultados apresentados aqui estão em concordância com relatórios anteriores encontrados na literatura (Kök & Aydogdu, 2012; Nguyen et al., 2018). Esta característica levanta a indicação de que a temperatura e as condições experimentais de nosso arranjo experimental se mostram favoráveis para a produção da liga do sistema NiMnSn.

Comparando os resultados do parâmetro magnético apresentado na Figura 34(b), nota-se que as amostras TL, TC e TR apresentam maior magnetização de saturação e maiores valores de magnetização remanescente do que os verificados para a amostra BC. A redução na magnetização para a amostra BC pode ser atribuída a uma diminuição na fase de austenita (Kök & Aydogdu, 2012). Os valores de M_s observados em nossos resultados são bastante semelhantes aos relatados por Kök & Aydogdu (2012) e Unzueta et al. (2021) para uma liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ produzida em atmosfera de Argônio, onde eles relataram os valores de M_s de 24 e 30 emu/g, respectivamente. Esta característica indica que nossa rota de produção, sem atmosfera controlada, não promove alterações no comportamento magnético.

4.2. Influência da Adição de Nb nas Propriedades Estruturais, Mecânicas e Magnéticas de uma Liga Heusler NiMnSn Solidificada Com Controle de Atmosfera

4.2.1. DRX

A Figura 35 apresenta os resultados da difratometria de raios-x para as ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{12}\text{Nb}_1$, $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$ e $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$. Os difratogramas foram indexados considerando os padrões para duas fases distintas. O primeiro corresponde a

uma estrutura monoclinica e grupo espacial P2/m (ICSD — 230.838) associado à fase NiMnSn. O segundo é uma estrutura cúbica e grupo espacial Fm: 3m (ICSD — 259.663) relacionado à fase de austenita. Os picos identificados para a fase NiMnSn ocorrem em $2\theta \approx 35,6^\circ$; $37,1^\circ$; $42,35^\circ$; $46,62^\circ$; $48,78^\circ$; $61,87^\circ$ e $66,01^\circ$ e correspondem aos planos de martensita (24-5) (40-4), (407) (-124), (-116), (224) e (040), respectivamente, todos evidenciando a fase de martensita L1₀. Os picos localizados em $2\theta \approx 25,8^\circ$; $30,2^\circ$; $42,2^\circ$; $51,6^\circ$; $53,2^\circ$; $62,2^\circ$; $70,2^\circ$ e $78,2^\circ$ estão conectados aos planos de austenita (111), (200), (220), (311), (222), (400), (420) e (422) associados à fase de austenita L2₁. Em particular, para as amostras Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃, e Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₃Nb₁, os picos relacionados aos planos de austenita (220) e (400) têm maior intensidade no resultado de DRX. Por outro lado, considerando as amostras Ni₄₉Mn₃₇Sn₁₃Nb₁ e Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₂Nb₁, verifica-se uma direção de crescimento preferencial nos planos (24-5) (40-4) e (407), sugerindo uma fase martensita neste caso, respectivamente. Cabe destacar que o controle de atmosfera, bem como, a mudança na taxa de resfriamento suprimiu a formação da fase Ni₃Sn₂.

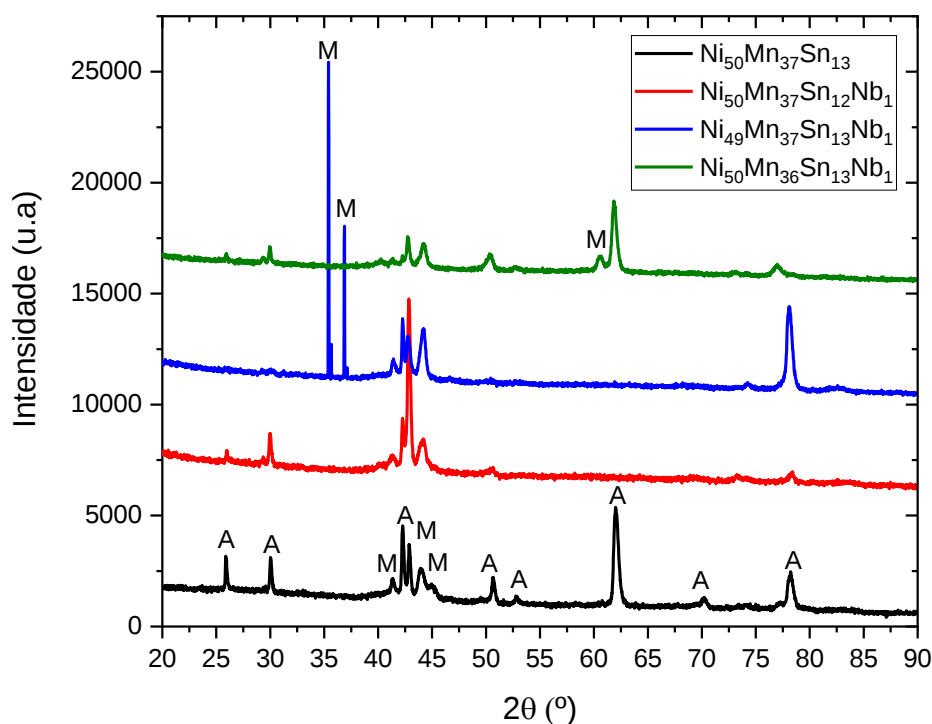


Figura 34. Resultados de DRX para as ligas Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃, Ni₄₉Mn₃₇Sn₁₃Nb₁, Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₃Nb₁ e Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₂Nb₁. Os picos foram indexados considerando os padrões ICSD — 230.838 e ICSD — 259.663. Os planos L2₁ estão associados à fase de austenita e os da L1₀ estão relacionados à fase de martensita.

4.2.2. MEV/EDS

A Figura 36 apresenta as microestruturas obtidas por MEV para as ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{12}\text{Nb}_1$, $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$ e $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$. Foi observado que as ligas apresentaram microestruturas que demonstram um padrão de solidificação dendrítica e apresentam microestrutura multifásica após o processo de solidificação, corroborando os resultados anteriormente relatados por Czaja et al., (2018), de Brito et al., (2022) e Pérez-Sierra et al., (2015). Além da microestrutura também foi avaliado a composição química das ligas, conforme apresentado na Tabela 2. Foi verificada uma dispersão absoluta maior para os percentuais de Mn e Sn. Este resultado indica uma leve heterogeneidade na composição destes dois elementos nas ligas.

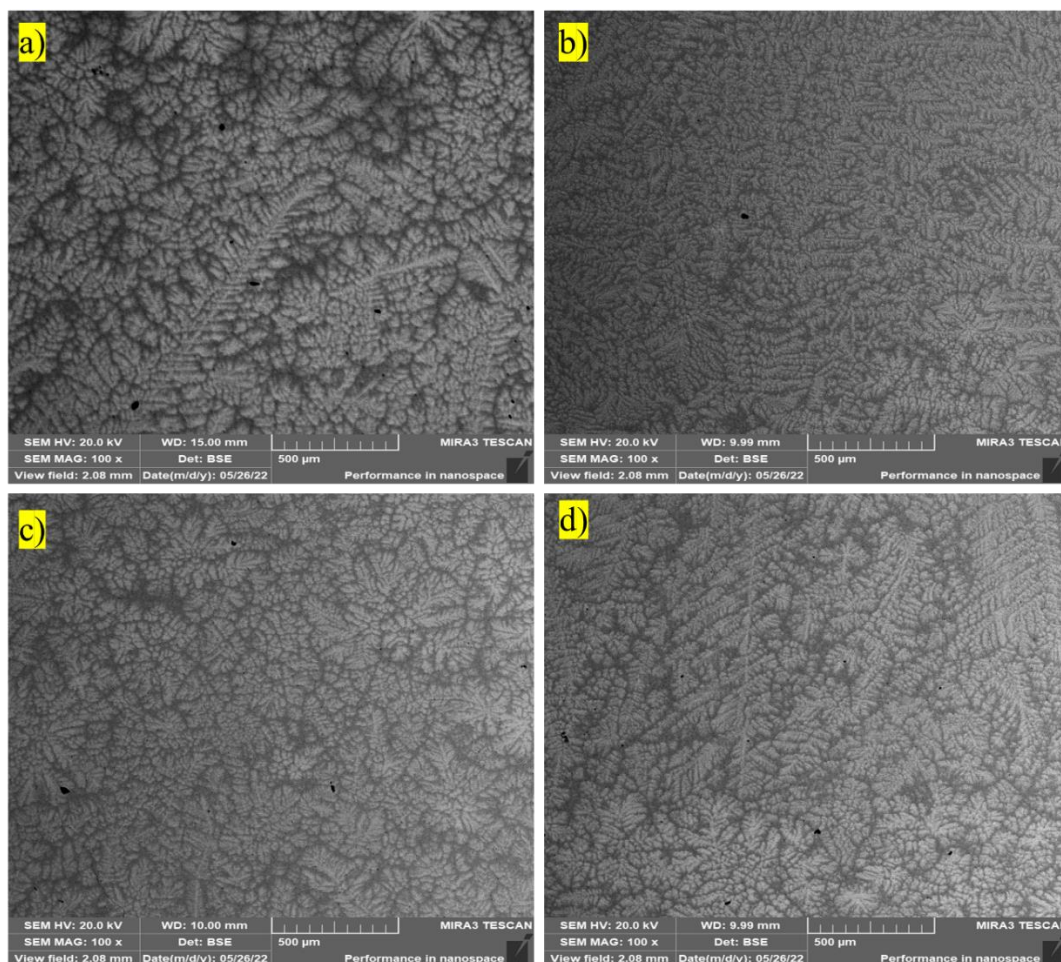


Figura 35. Microestrutura obtido por MEV para as ligas a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{12}\text{Nb}_1$ c) $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$ d) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$

Tabela 2. Composição química das ligas em estudo, em percentual atômico, realizado por EDS.

	COMPOSIÇÃO (%at)				
LIGA	Ni	Mn	Sn	Nb	e/a*
A - Ni ₅₀ Mn ₃₇ Sn ₁₃	49,00	37,90	13,10	-----	8,08
B Ni ₅₀ Mn ₃₇ Sn ₁₂ Nb ₁	49,80	37,20	12,40	0,60	8,11
C Ni ₄₉ Mn ₃₇ Sn ₁₃ Nb ₁	48,20	37,60	13,20	1,00	8,03
D Ni ₅₀ Mn ₃₆ Sn ₁₃ Nb ₁	49,20	37,20	12,60	1,00	8,08

*Concentração de elétrons de valência por átomos (e/a).

4.2.3. Microdureza Vickers

A Figura 37 apresenta os valores de microdureza Vickers para as ligas Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃, Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₂Nb₁, Ni₄₉Mn₃₇Sn₁₃Nb₁ e Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₃Nb₁. Foi verificado que a liga Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₃Nb₁ apresentou o maior valor médio para microdureza Vickers e a liga Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₂Nb₁ apresentou o menor valor médio de microdureza a temperatura ambiente. É bem estabelecido que as temperaturas de transformação martensítica são sensíveis a concentração de elétrons de valência por átomos (e/a), na qual, a redução de e/a provoca uma diminuição na temperatura Ms (JING et al., 2013). No nosso estudo foi verificado que a substituição de Sn por Nb, ocorreu um aumento na razão e/a, conforme mostrado na Tabela 2. Este aumento de e/a indica a possibilidade de aumento da fração de martensita a temperatura ambiente e conseqüentemente uma redução nos valores de dureza da liga. Já quando Ni e Mn foram substituídos por Nb a dureza apresentou valores médios bem mais elevados que o apresentado pelo sistema NiMnSn. No caso da substituição do Ni por Nb o aumento da dureza está associado a redução de e/a. Já o aumento do valor médio de dureza, para substituição do Mn por Nb, pode ser atribuído ao aumento do volume da célula unitária, tendo em vista que o Nb (r = 0,148 nm) apresenta um raio atômico (r) maior que o do Mn (r = 0,135 nm). Conforme reportado por DELTELL et. al. (2021) a redução das temperaturas de transformação martensítica está relacionada à redução da concentração de valência eletrônica (e/a) ou ao incremento do volume da rede.

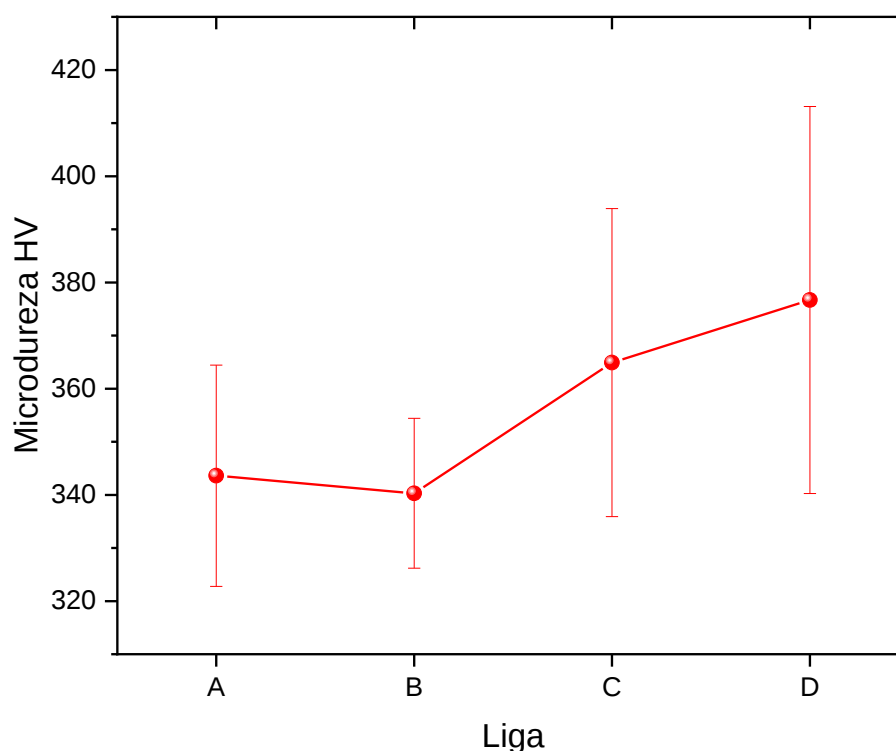


Figura 36. Microdureza para as ligas A - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, B - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{12}\text{Nb}_1$, C - $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$ e D - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$.

4.2.4. Magnetização

As Figuras 38 e 39 apresentam o comportamento de magnetização quase estática e os parâmetros magnéticos obtidos, respectivamente, para as ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{12}\text{Nb}_1$, $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$ e $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$. Foi observado para ambas as ligas uma ordem ferromagnética, com baixos valores de campo coercitivo H_c . As ligas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ e $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$ apresentaram os maiores valores de magnetização de saturação M_s , em torno de 25,27 emu/g e 25,61 emu/g, respectivamente. Este resultado indica uma dependência da magnetização de saturação com o teor médio de Sn. Aydogdu et al., (2016) reportaram uma elevação nos valores de magnetização de saturação da fase martensita com o aumento do teor de Sn. Os autores atribuíram essa alteração da magnetização de saturação à modificação das interações de troca dos átomos na liga. Ainda de acordo Aydogdu et al. (2016) (Apud UMESTSU et al., 2011; Dan et al., 2015) os átomos de Mn podem ser acoplados ferromagneticamente ou antiferromagneticamente alterando a composição, que por sua vez, afeta a magnetização de saturação. Por outro lado, foi verificado que a magnetização remanente M_r sofreu uma diminuição com o aumento médio do teor de Nb. Essa redução

possivelmente está associada a pressão química exercida pelo Nb na liga NiMnSn. Esta pressão química afeta a distância entre os átomos de Mn e Mn e consequentemente modifica a fração relativa entre o ordenamento FM e AFM da liga (Jia et al., 2017).

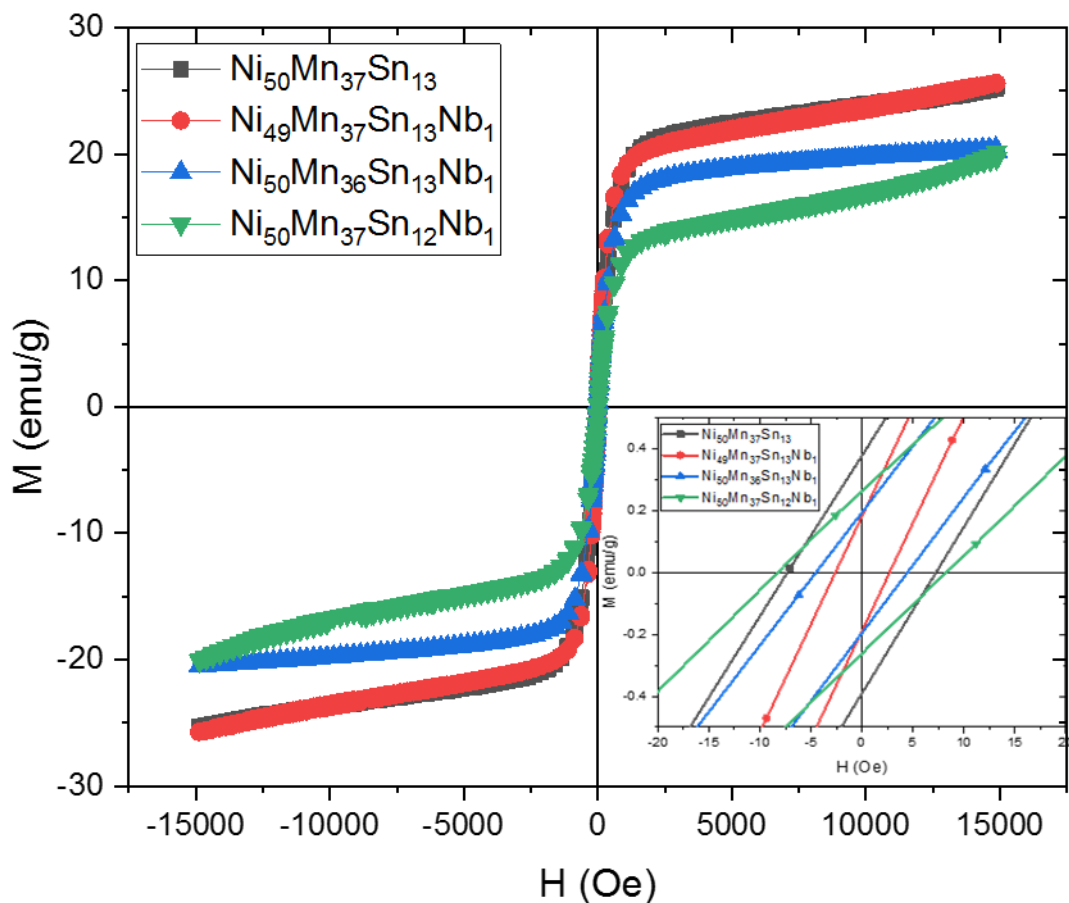


Figura 37. Curvas de magnetização para as amostras A, B, C e D. Em particular, o campo magnético externo é aplicado no plano dos discos.

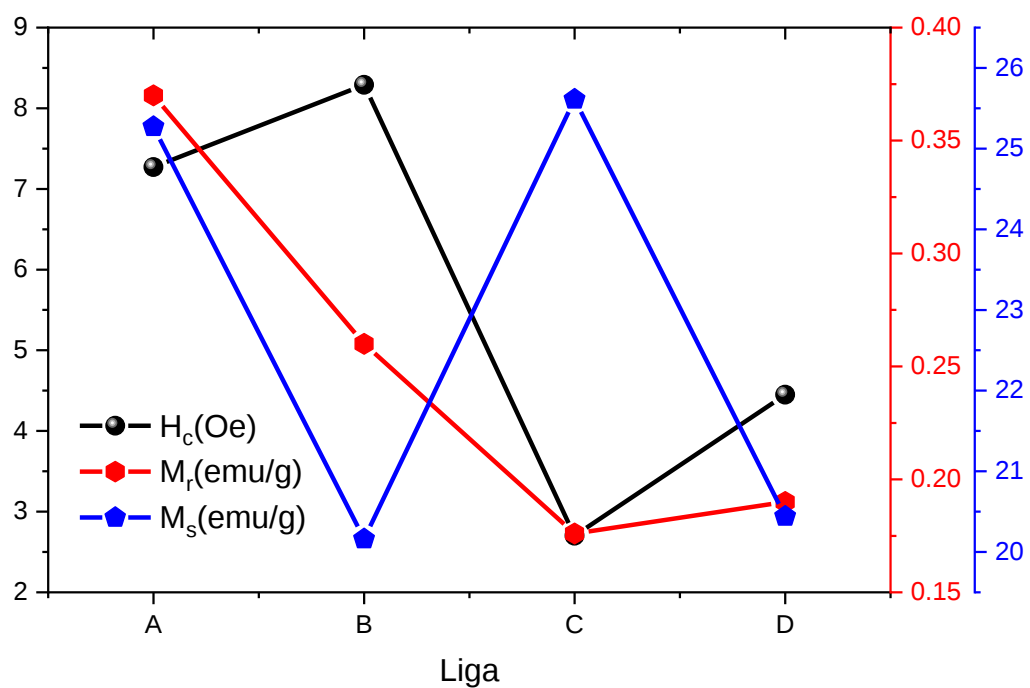


Figura 38. Parâmetros magnéticos obtidos a partir das curvas de magnetização para as amostras A - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, B - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{12}\text{Nb}_1$, C - $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$ e D - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Nb}_1$.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

Foi realizada uma investigação sistemática das propriedades estruturais, térmicas e magnéticas de uma liga de Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ obtida por fusão sem atmosfera controlada e recozimento, onde foi possível se verificar:

- Para as amostras da parte superior do lingote
 - Predomínio da fase austenítica com estrutura L_{21} ;
 - Menor histerese térmica;
 - Maior entalpia de fusão;
 - Maiores valores de magnetização, de coercividade e magnetização remanescente.
- Para a parte inferior do lingote
 - Predomínio das fases martensítica e intermetálica, L_{10} e Ni_3Sn_2 , respectivamente;
 - Maior histerese térmica;
 - Menor entalpia de fusão;
 - Menores valores de magnetização, de coercividade e magnetização remanescente.

Apesar das diferenças nas propriedades estruturais e termomagnéticas entre as regiões superior e inferior do lingote, os valores apresentados para essas propriedades são compatíveis com os verificados na literatura e com a liga de mesma composição produzida em atmosfera controlada.

Com relação a substituição parcial dos elementos Ni, Mn e Sn por Nb:

- Foi preservada a microestrutura dendrítica e o ordenamento ferromagnético para o sistema NiMnSnNb ;
- Foi observado um aumento da microdureza Vickers com a adição de Nb.

Assim, nossos resultados trazem à tona uma forma interessante de minimizar os custos de processamento da liga do sistema NiMnSn , inerente aos sistemas a vácuo e proteção com gás inerte, bem como, uma nova alternativa à dopagem da liga NiMnSn , como forma de

modificar as propriedades estruturais e magnéticas, parâmetros interessantes para aplicações tecnológicas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahamed, R., Ghomashchi, R., Xie, Z., & Chen, L. (2019). Powder metallurgy synthesis of heusler alloys: Effects of process parameters. *Materials*, 12(10). <https://doi.org/10.3390/ma12101596>
- Ali, T., Gigli, L., Ali, A., & Khan, M. N. (2019). Structural transformation and inverse magnetocaloric effect in Ni₅₀Mn₃₃In₁₇. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 473, 370–375. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.036>
- Allen, P. S. (1976). Internal hyperfine fields in magnetic solids. *Contemporary Physics*, 17(4), 387–402. <https://doi.org/10.1080/00107517608224050>
- Alves, R. F. (2018). *Caracterização Termomecânica e Magnética de uma Liga Ni-Mn-In com Memória de Forma Ferromagnética*. UFPB.
- Aydogdu, Y., Turabi, A. S., Kok, M., Aydogdu, A., Yakinci, Z. D., Aksan, M. A., Yakinci, M. E., & Karaca, H. E. (2016). The effect of Sn content on mechanical, magnetization and shape memory behavior in NiMnSn alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.108>
- Bradley, A. A. J., & Rodgers, J. W. (2011). *The Crystal Structure of the Heusler Alloys*. 144(852), 340–359.
- Braga, G. L. F. (1984). *ESTUDO DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA EM LIGAS DE HEUSLER DO TIPO Ni₂Mn(Sn_{1-X}In_X)**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Brito, M. R. de. (2021). *CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE UMA LIGA Ni-Mn-Sn COM MEMÓRIA DE FORMA MAGNÉTICA*. Universidade Federal da Paraíba.
- Brown, P. J., Crangle, J., Kanomata, T., Matsumoto, M., Neumann, K. U., Ouladdiaf, B., & Ziebeck, K. R. A. (2002). The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni₂MnGa. *Journal of Physics Condensed Matter*, 14(43), 10159–10171. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/43/313>
- Brown, P. J., Gandy, A. P., Ishida, K., Kainuma, R., Kanomata, T., Neumann, K. U., Oikawa, K., Ouladdiaf, B., & Ziebeck, K. R. A. (2006). The magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound Ni₂Mn_{1.44}Sn_{0.56}. *Journal of Physics Condensed Matter*, 18(7), 2249–2259. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/7/012>
- Callister, W. D. (2007). Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução. In *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução*.
- Camarena, M. A. (2007). *Antiferromagnetismo e ponto crítico quântico no composto CeCoGe_{2,1}Si_{0,9} sob pressão*. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- Cherechukin, A. A., Dikshtein, I. E., Ermakov, D. I., Glebov, A. V., Koledov, V. V., Kosolapov, D. A., Shavrov, V. G., Tulaikova, A. A., Krasnoperov, E. P., & Takagi, T. (2001). Shape memory effect due to magnetic field-induced thermoelastic martensitic

- transformation in polycrystalline Ni-Mn-Fe-Ga alloy. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 291(2–3), 175–183. [https://doi.org/10.1016/S0375-9601\(01\)00688-0](https://doi.org/10.1016/S0375-9601(01)00688-0)
- Córdova, C. L. (2009). *O Efeito da Substituição Parcial de Sn por metais 3d na Transição de fase de Primeira Ordem de Ligas Heusler NiMnSn . O Efeito da Substituição Parcial de Sn por metais 3d na Transição de fase de Primeira Ordem de Ligas Heusler NiMnSn .* UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO.
- Czaja, P., Przewoźnik, J., & Fitta, M. (2021). Heat treatment effect on the evolution of magnetic properties of martensite in magnetic shape memory Ni₄₈Mn_{39.5}Sn_{9.5}Al₃ Heusler alloy ribbons. *Materials Research Bulletin*, 135. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111120>
- Czaja, P., Wierzbicka-Miernik, A., & Rogal. (2018). Segregation and microstructure evolution in chill cast and directionally solidified Ni-Mn-Sn metamagnetic shape memory alloys. *Journal of Crystal Growth*, 492, 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.04.006>
- Dan, N. H., Duc, N. H., Yen, N. H., Thanh, P. T., Bau, L. V., An, N. M., Anh, D. T. K., Bang, N. A., Mai, N. T., Anh, P. K., Thanh, T. D., Phan, T. L., & Yu, S. C. (2015). Magnetic properties and magnetocaloric effect in Ni-Mn-Sn alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374, 372–375. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.061>
- Das, R., Saravanan, P., Arvindha Babu, D., Perumal, A., & Srinivasan, A. (2013). Influence of solidification rate and heat treatment on magnetic refrigerant properties of melt spun Ni₅₁Mn₃₄In₁₄Si₁ ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 344, 152–157. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.05.053>
- de Brito, M. R., de Souza Silva, F., Correa, M. A., Bohn, F., da Silva, R. B., dos Passos, T. A., Torquato, R. A., Gomes, R. M., & de Oliveira, D. F. (2022). Disclosing the role of solidification dynamics on the structural features, magnetic properties and dynamic magnetic behavior of a NiMnSn Heusler alloy. *MRS Communications*, 12(1), 62–67. <https://doi.org/10.1557/s43579-021-00141-w>.
- Deltell, A., et. al. Martensitic transformation, magnetic and magnetocaloric properties of Ni–Mn–Fe–Sn Heusler ribbons, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 12, 2021, Pages 1091-1103, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.049>.
- Eriksson, O., Johansson, B., Albers, R. C., Boring, A. M., & Brooks, M. S. S. (1990). Orbital magnetism in Fe, Co, and Ni. *Physical Review B*, 42(4), 2707–2710. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.2707>
- Fernandes, F. M. B. (2003). Ligas com memória de forma. *Universidade Nova Lisboa CENIMAT*, 1–15.
- Ferrari, M., & Lutterotti, L. (1994). Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics*, 76(11), 7246–7255. <https://doi.org/10.1063/1.358006>
- Gomes, P. de A. (2018). *ANALISE ESTRUTURAL DA LIGA HALF-HEUSLER TiNiSn*

PRODUZIDA POR MECHANICAL ALLOYING.

- Jia, L., Shen, J., Li, M., Wang, X., Ma, L., Zhen, C., Hou, D., Liu, E., Wang, W., & Wu, G. (2017). Tuning antiferromagnetic exchange interaction for spontaneous exchange bias in MnNiSnSi system. *APL Materials*, 5(12). <https://doi.org/10.1063/1.5001793>
- Jing, C., Yang, Y. J., Li, Z., Wang, X. L., et. al. "Tuning martensitic transformation and large magnetoresistance in Ni_{50-x}Cu_xMn₃₈Sn₁₂ Heusler alloys", *Journal of Applied Physics* 113, 173902 (2013) <https://doi.org/10.1063/1.4803496>
- Kittel, C. (1996). Introduction to Solid State Physics. In *American Journal of Physics* (Vol. 25, Issue 5). <https://doi.org/10.1119/1.1934457>
- Kök, M., & Aydogdu, Y. (2012). Effect of heat treatment on the physical properties of Ni-Mn-Ga alloy. *Thermochimica Acta*, 548, 51–55. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.08.030>
- Krenke, T., Acet, M., Wassermann, E. F., Moya, X., Mañosa, L., & Planes, A. (2005). Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(1). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014412>
- Krenke, T., Duman, E., Acet, M., Moya, X., Mañosa, L., & Planes, A. (2007). Effect of Co and Fe on the inverse magnetocaloric properties of Ni-Mn-Sn. *Journal of Applied Physics*, 102(3). <https://doi.org/10.1063/1.2761853>
- Kustov, S., Corró, M. L., Pons, J., & Cesari, E. (2009). Entropy change and effect of magnetic field on martensitic transformation in a metamagnetic Ni-Co-Mn-In shape memory alloy. *Applied Physics Letters*, 94(19). <https://doi.org/10.1063/1.3130229>
- Likhachev, A. A., Sozinov, A., & Ullakko, K. (2004). Different modeling concepts of magnetic shape memory and their comparison with some experimental results obtained in Ni-Mn-Ga. *Materials Science and Engineering A*, 378(1-2 SPEC. ISS.), 513–518. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.353>
- Liu, G. D., Liu, Z. H., Dai, X. F., Yu, S. Y., Chen, J. L., & Wu, G. H. (2005). Investigation on ferromagnetic shape memory alloys. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(7),
- Mangalaraja, R. V., Ananthakumar, S., Manohar, P., & Gnanam, F. D. (2002). Magnetic, electrical and dielectric behaviour of Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ prepared through flash combustion technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 253(1–2), 56–64. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00413-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00413-4)
- Migliavacca, A. (2005). *ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE LIGAS T-MnAl, T = Fe, Co, Ni, NA ESTEQUIOMETRIA X₂YZ (TIPO-HEUSLER)*. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.
- Moya, X., Mañosa, L., Planes, A., Krenke, T., Acet, M., & Wassermann, E. F. (2006). Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys. *Materials Science and Engineering A*, 438–440(SPEC. ISS.), 911–915.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.053>

- Neckel, I. T. (2016). *Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos e de nanomembranas microfabricadas de ligas Ni-Mn-Ga* Itamar Tomio Neckel *Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos e de nanomembranas microfabricadas de ligas Ni-Mn-Ga*. UFPA.
- Nguyen, H. Y., Nguyen, T. M., Vu, M. Q., Pham, T. T., Tran, D. T., Nguyen, H. D., Nguyen, L. T., Nguyen, H. H., Koledov, V., Kamantsev, A., Mashirov, A., & Nguyen, H. D. (2018). Influence of Al on structure, magnetic properties and magnetocaloric effect of Ni₅₀Mn_{37-x}Al_xSn₁₃ ribbons. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 9(2). <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aac1d2>
- Olson, G. B., & Cohen, M. (1981). A Perspective on Martensitic Nucleation. *Annual Review of Materials Science*, 11(1), 1–32. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.11.080181.000245>
- Otubo, J. (1996). *Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma : elaboração e caracterização*. 212. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/263112>
- Pedrosa, M. T. M. A. (2021). *INFLUÊNCIA DA LAMINAÇÃO A QUENTE NAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS, MICROESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE UMA LIGA CuAlBeNbNi*. Universidade Federal da Paraíba.
- Pérez-Sierra, A. M., Pons, J., Santamarta, R., Vermaut, P., & Ochin, P. (2015). Solidification process and effect of thermal treatments on Ni-Co-Mn-Sn metamagnetic shape memory alloys. *Acta Materialia*, 93, 164–174. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.04.027>
- Podgornykh, S. M., Streltsov, S. V., Kazantsev, V. A., & Shreder, E. I. (2007). Heat capacity of Heusler alloys: Ferromagnetic Ni₂MnSb, Ni₂MnSn, NiMnSb and antiferromagnetic CuMnSb. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311(2), 530–534. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.08.024>
- Prasanna, A. A., & Ram, S. (2013). 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*, 14(1). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/1/015004>
- Rogalski, M. S., & Palmer, S. B. (2014). Solid state physics. In *Solid State Physics*. <https://doi.org/10.1201/9781482283037>
- Santos, T. G. (2012). *Caracterização Estrutural e Magnética de Ligas Heusler de Alta Energia* Caracterização Estrutural e Magnética de Ligas Heusler do tipo Ni₅₀ + y (Mn_{25-x} Fe_x) Ga_{25-y} Produzidas por Moagem de Alta Energia.
- Sardinha, F. C. (2008). O Efeito Magnetocalórico nas Ligas Heusler Ni₅₄ [Mn(1-x)Fe_x]₁₉Ga₂₇.
- Schlagel, D. L., McCallum, R. W., & Lograsso, T. A. (2008). Influence of solidification microstructure on the magnetic properties of Ni-Mn-Sn Heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 463(1–2), 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.049>

- Schmetterer, C., Flandorfer, H., Richter, K. W., Saeed, U., Kauffman, M., Roussel, P., & Ipsier, H. (2007). A new investigation of the system Ni-Sn. *Intermetallics*, 15(7), 869–884. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.10.045>
- Smith, W. F., & Hashemi, J. (2012). Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais. In *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais*.
- Srivastava, V. K., Srivastava, S., & Chatterjee, R. (2008). Structural and magnetic properties of off-stoichiometric Ni-Mn-Al heusler alloy thin film. *Solid State Phenomena*, 136, 139–144. <https://doi.org/10.4028/3-908451-50-7.139>
- Tillier, J. (2010). *Films Ni-Mn-Ga et mémoire de forme magnétique : élaboration et étude des propriétés structurales et magnétiques*.
- Unzueta, I., López-García, J., Sánchez-Alarcos, V., Recarte, V., Pérez-Landazábal, J. I., Rodríguez-Velamazán, J. A., Garitaonandia, J. S., García, J. A., & Plazaola, F. (2021). Testing the Applicability of ¹¹⁹Sn Mössbauer Spectroscopy for the Internal Stress Study in Ternary and Co-Doped Ni-Mn-Sn Metamagnetic Alloys. *Metals*, 11(3), 450. <https://doi.org/10.3390/met11030450>
- Wang, W. H., Ren, X., & Wu, G. H. (2006). Martensitic microstructure and its damping behavior in Ni₅₂ Mn₁₆ Fe₈ Ga₂₄ single crystals. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73(9). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.092101>
- Wang, Y., Salas, D., Duong, T. C., Medasani, B., Talapatra, A., Ren, Y., Chumlyakov, Y. I., Karaman, I., & Arróyave, R. (2019). On the fast kinetics of B2–L21 ordering in Ni-Co-Mn-In metamagnetic shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 781, 479–489. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.034>
- Webster, P. J., Ziebeck, K. R. A., Town, S. L., & Peak, M. S. (1984). Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa. *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties*, 49(3), 295–310. <https://doi.org/10.1080/13642817408246515>
- Wirth, S., Leithe-Jasper, A., Vasil'ev, A. N., & Coey, J. M. D. (1997). Structural and magnetic properties of Ni₂MnGa. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 167(1–2). [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00745-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00745-7)
- Wuttig, M., Liu, L., Tsuchiya, K., & James, R. D. (2000). Occurrence of ferromagnetic shape memory alloys (invited). *Journal of Applied Physics*, 87(9 II), 4707–4711. <https://doi.org/10.1063/1.373135>
- Xavier, F. (2008). *INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DE Mn POR Fe SOBRE O EFEITO MAGNETOCALÓRICO INVERSO DE LIGAS DE HEUSLER TIPO Ni-Mn-Sn*. UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO.
- Yan, H., Zhang, Y., Xu, N., Senyshyn, A., Brokmeier, H. G., Esling, C., Zhao, X., & Zuo, L. (2015). Crystal structure determination of incommensurate modulated martensite in Ni-Mn-In Heusler alloys. *Acta Materialia*, 88, 375–388. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.025>

- Zapata, F. M. L. (2012). *Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma Ni_{52.2}Mn_{34.3}In_{13.5} obtenidas por enfriamiento ultrarrápido: transformación martensítica y caracterización magneto-estructural*.
- Zheng, H., Wang, W., Xue, S., Zhai, Q., Frenzel, J., & Luo, Z. (2013). Composition-dependent crystal structure and martensitic transformation in Heusler Ni-Mn-Sn alloys. *Acta Materialia*, 61(12), 4648–4656. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.035>