



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E
ELETRICAS DAS LIGAS DE HEUSLER DE MÉDIA ENTROPIA -
CuMnAlSn

ISAQUE JERÔNIMO PORTO

Orientador: Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira

JOÃO PESSOA, PB

Dezembro de 2024

**Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
(PPCEM)**

ISAQUE JERÔNIMO PORTO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E
ELETRICAS DAS LIGAS DE HEUSLER DE MÉDIA ENTROPIA -
CuMnAlSn**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPCEM, do Centro de Tecnologia - CT da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira

JOÃO PESSOA, PB

Dezembro de 2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P853e Porto, Isaque Jerônimo.

Estudo das propriedades mecânicas, térmicas e
eletricas das ligas de Heusler de média entropia -
CuMnAlSn / Isaque Jerônimo Porto. - João Pessoa, 2024.
57 f. : il.

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

1. Ligas de Heusler. 2. Media entropia. 3.
Propriedades elétricas. 4. Propriedades magnéticas. I.
Oliveira, Danniel Ferreira de. II. Título.

UFPB/BC

CDU 669.005(043)

**Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
(PPCEM)**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E
ELETRICAS DAS LIGAS DE HEUSLER DE MÉDIA ENTROPIA –
CuMnAlSn**

Por

Isaque Jerônimo Porto

BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



Bruno Alessandro Guedes de Lima – UFPB
(Examinado Externo)



Tibério Andrade dos Passos
(Examinado Interno)



Danniell Ferreira de Oliveira
(Orientador)

DEDICATÓRIA

A minha avó Beatriz, a minha mãe Sandra e minha noiva e futura esposa Paola.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por cada oportunidade recebida e guiar nas minhas escolhas, pois tudo acontece conforme a permissão Dele.

A minha Família, principalmente minha noiva e futura esposa, Paola Ribeiro, e a minha mãe, Sandra Jerônimo, pois sem o apoio e incentivo delas não teria concluído mais esta etapa.

Ao meu orientador professor Danniel Ferreira de Oliveira, pela orientação e todo o suporte para que este trabalho fosse realizado. O apoio e incentivo dele foi fundamental para realização deste trabalho.

Aos professores que compõem a banca Bruno Guedes e Tibério Andrade

Ao professor Bruno Guedes e o laboratório de solidificação rápida - LSR, onde foram realizadas as fundições e algumas análises

A minha grande amiga e colega de trabalho Joelma Balbino que antes mesmo da inscrição no programa incentivou

Ao amigo e colega de trabalho Breno Henrique pelo apoio na usinagem e ensaios mecânicos.

*“A felicidade da sua vida depende da qualidade dos seus
pensamentos.”*

(Marco Aurélio)

RESUMO

As ligas de Heusler foram descobertas em 1903 e são compostos intermetálicos que tradicionalmente são compostas por três elementos com estequiometria X_2YZ e que apresentam propriedades ferromagnéticas embora nenhum dos elementos constituintes fosse individualmente ferromagnético. Estas têm despertado grande interesse devido a sua versatilidade estrutural e funcional, além de características como efeito magnetocalórico, memória de forma magnética, Magnetorresistência, viés de troca. Várias pesquisas tem sido desenvolvidas e demonstrado que a adição de um quarto elemento as ligas de Heusler é uma ferramenta poderosa para ampliar a versatilidade das ligas de Heusler através da manipulação de sua estrutura e propriedades. Este trabalho investigou ligas $Cu_{50}Mn_{25}Al_{25-x}Sn_x$, explorando como a substituição parcial de Al por Sn ($x = 0, 5, 10, 15$ e 20 at.%) influencia suas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e magnéticas. As amostras foram preparadas em um forno de indução à temperatura de $1300^{\circ}C$ sem o controle da atmosfera, fundidas no cadinho de grafite/argila e vertidas em um molde metálico, formando lingotes com 110 mm de comprimento e diâmetro de 12 mm. Para o estudo das amostras, combinou-se o método CALPHAD com técnicas de caracterização experimental como Difração de Raios X (XRD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) e Microdureza. Os dados obtidos demonstram que a substituição parcial do Al por Sn altera o equilíbrio entre as fases, reduz a temperatura de fusão, eleva a microdureza e resistividade elétrica, e reduz a magnetização remanescente. Os resultados deste trabalho ampliam o conhecimento sobre as ligas de Heusler de média entropia, indicando que a modificação das propriedades estruturais, mecânicas, térmica, elétrica e magnéticas da liga $Cu_{50}Mn_{25}Al_{25-x}Sn_x$ é fortemente influenciada pelo teor de Sn que pode ser usada como forma de ajustar as propriedades da liga, abrindo novas perspectivas para aplicações tecnológicas e contribuindo para o avanço na área de Ciência e Engenharia de Materiais.

Palavras Chave: Ligas de Heusler; Media Entropia; Propriedades Elétricas; Propriedades Magnéticas.

ABSTRACT

Heusler alloys were discovered in 1903 and are intermetallic compounds that are traditionally composed of three elements with X_2YZ stoichiometry and that present ferromagnetic properties although none of the constituent elements is individually ferromagnetic. They have aroused great interest due to their structural and functional versatility, in addition to characteristics such as magnetocaloric effect, magnetic shape memory, magnetoresistance, and exchange bias. Several studies have been developed and demonstrated that the addition of a fourth element to Heusler alloys is a powerful tool to increase the versatility of Heusler alloys through the manipulation of their structure and properties. This work investigated $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-x}\text{Sn}_x$ alloys, exploring how the partial replacement of Al by Sn ($x = 0, 5, 10, 15$, and 20 at.%) influences their mechanical, thermal, electrical, and magnetic properties. The samples were prepared in an induction furnace at a temperature of 1300°C without atmosphere control, melted in a graphite/clay crucible and poured into a metal mold, forming ingots with 110 mm in length and 12 mm in diameter. To study the samples, the CALPHAD method was combined with experimental characterization techniques such as X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Vibrating Sample Magnetometry (VSM) and Microhardness. The data obtained demonstrate that the partial replacement of Al by Sn alters the equilibrium between the phases, reduces the melting temperature, increases the microhardness and electrical resistivity, and reduces the remanent magnetization. The results of this work expand the knowledge about medium-entropy Heusler alloys, indicating that the modification of the structural, mechanical, thermal, electrical and magnetic properties of the $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-x}\text{Sn}_x$ alloy is strongly influenced by the Sn content, which can be used as a way to adjust the alloy properties, opening new perspectives for technological applications and contributing to the advancement in the area of Materials Science and Engineering.

Keywords: Heusler alloys; Medium Entropy; Electrical Properties; Magnetic Properties.

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

AFM	Antiferromagnético
Al	Alumínio
CALPHAD	Calculation of Phase Diagrams
CFC	Cubica de Face Centrada
Cu	Cobre
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise térmica diferencial
EB	Exchange Bias
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EMC	Efeito Magnetocalórico
FeO	Óxido de ferro
FM	Ferromagnético
Ga	Gálio
GMR	Magnetorresistência Gigante
H _c	Coercividade
HEAs	Ligas de média e alta entropia
L21	Estrutura
LSR	Laboratório de Solidificação rápida
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mn	Manganês
MR	Magnetorresistência
Mr	Magnetização remanescente
Ms	Magnetização de saturação
MSM	Magnetic Shape Memory – Memória de forma magnética
Ni	Níquel
Sn	Estanho
T _{mp}	Temperatura de pico de fusão
VEC	Concentração média de elétrons de valência
ΔS_{conf}	Entropia configuracional
ρ	Resistividade elétrica
σ	Condutividade elétrica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Elementos comuns para composição das Ligas de Heusler.	6
Figura 2 – Estruturas cristalinas das ligas do tipo Heusler. (a) Full Heusler e (b) Half Heusler.	7
Figura 3 - Ciclo de Refrigeração Magnética.	8
Figura 4- Viés de troca devido acoplamento de um material FM (ferromagnético) com um AFM (antiferromagnético).	9
Figura 5- Representação do processo de deformação associado ao efeito de memória de forma magnética. As setas dentro das variantes indicam a direção correspondente ao eixo de orientação das variantes. A aplicação de um campo magnético provoca a rotação destas variantes (Zapata, 2012). ...	11
Figura 6- Ilustração da Magnetorresistência Gigante	12
Figura 7 – Variação da entropia configuracional de uma liga binária A-B, atingindo o valor máximo na composição equimolar.	13
Figura 8 – Aumento da entropia configuracional com o aumento do número de elementos da liga.	13
Figura 9 – Forno de indução sem atmosfera controlada.....	17
Figura 10 - Molde para obtenção dos lingotes.....	17
Figura 11- Isopleta do diagrama equilíbrio do sistema Cu ₅₀ Al ₂₅ -xMn ₂₅ Sn _x	20
Figura 12 - Fração das fases em função do teor de Sn para ligas Cu ₅₀ Al ₂₅ -xMn ₂₅ Sn _x	21
Figura 13 - Fração das fases em função da temperatura para ligas Cu ₅₀ Al ₂₅ -xMn ₂₅ Sn _x	23
Figura 14 - Micrografia obtida por MEV para as ligas a) Al ₂₅ Sn ₀ , b) Al ₂₀ Sn ₅ , Al ₁₅ Sn ₁₀ e d) Al ₅ Sn ₂₀	24
Figura 15 - Influência da adição de Sn nas ligas Cu ₅₀ Mn ₂₅ Al ₂₅ -xSn _x na entropia configuracional (ΔS_{conf}), na diferença de tamanho atômico (δ) e na concentração média de elétrons de valência (VEC).....	27
Figura 16- – DRX para as ligas a) Al ₂₅ Sn ₀ , b) Al ₂₀ Sn ₅ , Al ₁₅ Sn ₁₀ e d) Al ₅ Sn ₂₀	28
Figura 17 - Evolução dos percentuais das fases presentes à temperatura ambiente para as ligas Al ₂₅ Sn ₀ , Al ₂₀ Sn ₅ , Al ₁₅ Sn ₁₀ e Al ₅ Sn ₂₀	29
Figura 18 - (a) curvas DTA para as ligas Al ₂₅ Sn ₀ , Al ₂₀ Sn ₅ , Al ₁₅ Sn ₁₀ e Al ₅ Sn ₂₀ e (b) variação da temperatura de pico de fusão (T_{mp}) e da entalpia de fusão (ΔH_m) em função do teor de Sn nas ligas.	30
Figura 19 - Influência do teor de Sn na microdureza das ligas Cu ₅₀ Mn ₂₅ Al ₂₅ -xSn _x	31
Figura 20 - Comportamento da resistividade elétrica (ρ), condutividade elétrica (σ) e da componente eletrônica da condutividade térmica (K_e) em função do teor de Sn nas ligas Cu ₅₀ Mn ₂₅ Al ₂₅ -xSn _x	32
Figura 21 - Efeito da adição de Sn (a) nas curvas de magnetização e (b) propriedades magnéticas das ligas Cu ₅₀ Mn ₂₅ Al ₂₅ -xSn _x	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sítios Atômicos da estrutura cristalina da liga de Heusler.....	7
Tabela 2 - Nomenclatura adotada para as ligas analisadas no presente estudo.	16
Tabela 3- Composição química dos materiais estudados verificado por EDS - fase cinza clara.....	25
Tabela 4- Composição química dos materiais estudados verificado por EDS -fase cinza escura.	25
Tabela 5 - Composição química dos materiais estudados verificado por EDS -fase preta.	25
Tabela 6 - Composição química dos materiais estudados verificado por EDS..	26

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivos Gerais	3
2.2. Objetivos Específicos	3
CAPÍTULO II.....	4
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1. Ligas Metálicas	4
3.2. Ligas de Heusler.....	5
3.3. Propriedades e Aplicações das Ligas de Heusler.....	7
3.3.1. Efeito Magnetocalórico	8
3.3.2. Viés de troca	9
3.3.3. Memória de forma magnética.....	10
3.3.4. Magnetorresistência	11
3.4. Entropia das Ligas	12
3.5. Adição de Quarto Elemento.....	14
CAPÍTULO III.....	15
4. MATERIAIS E METODOS	15
CAPÍTULO IV	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
CAPÍTULO V	34
6. CONCLUSÃO.....	34
CAPÍTULO VI	36
7. REFERÊNCIAS	36

ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este presente trabalho está dividido em seis capítulos, dispostos da seguinte forma:

Capítulo I:

Neste capítulo, consta uma breve introdução sobre as ligas de Heusler, suas propriedades e a influência da adição de um quarto elemento, citando a substituição do Al por Ga nas propriedades estruturais e magnéticas de ligas $\text{Cu}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Ga}_x$. Neste trabalho será abordado a síntese e caracterização de compostos intermetálicos de média entropia $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-x}\text{Sn}_x$, até onde sabemos, ainda permanecem inexploradas na literatura. Também estão presentes os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

Capítulo II:

Nesta seção, está presente uma fundamentação teórica sobre as ligas metálicas, as ligas de Heusler com a descrição e explicação dos efeitos que ocorrem nessas ligas, como Efeito magnetocalórico, viés de troca, memória de forma magnética e magnetorresistência. Na sequência aborda a adição de um quarto elemento nas ligas de Heusler

Capítulo III:

Aqui são relatados os materiais e métodos utilizados e realizados na elaboração e caracterização das ligas, bem como uma breve descrição das técnicas de caracterizações empregadas nas avaliações das propriedades da liga estudada neste trabalho.

Capítulo IV:

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões referentes a liga estudada.

Capítulo V:

Consta aqui a conclusão deste trabalho.

Capítulo VI:

Estão localizadas neste capítulo as referências utilizadas como meio de fundamentar este trabalho.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

As ligas full-Heusler são compostos intermetálicos com estequiometria X_2YZ , onde X e Y são diferentes metais de transição, e Z é um elemento com valência do tipo sp, e cristalizam em uma estrutura $L2_1$, formada por quatro sub-redes cúbicas de face centrada (CFC) interpenetrantes (RABIE; GORDANI; GHASEMI, 2017). Elas apresentam propriedades notáveis, como efeito magnetocalórico (LI et al., 2019a; SHARMA; ALAM; SURESH, 2024a), efeito memória de forma magnética (CEJPEK et al., 2023; HECZKO, 2005), efeito termoelétrico (LI et al., 2021; TARACHAND et al., 2024), viés de troca (LI et al., 2019b; SHARMA; ALAM; SURESH, 2024b), entre outras. Na cronologia histórica das ligas de Heusler, as primeiras a apresentaram características ferromagnéticas, foram as ligas Cu_2MnX ($X = Al, In, Sn, Sb, Bi$), apesar de serem composta de elementos não magnéticos (HAO et al., 2020; KHALIKOV et al., 2021; WEDERNI et al., 2024a).

O comportamento magnético das ligas Heusler dependem fortemente de sua composição química (CONG; ROTH; SCHULTZ, 2012). Neste contexto, o estudo dessas ligas multielementares, focado em investigar o impacto da substituição química nas propriedades magnéticas, tem atraído grande interesse da comunidade acadêmica (ISHIKAWA et al., 2008; LIMA et al., 2024; MISHRA et al., 2021, 2022; SINGH; TIWARI; SRIVASTAVA, 2013).

Em particular, a influência da substituição do Al por Ga nas propriedades estruturais e magnéticas de ligas $Cu_2MnAl_{1-x}Ga_x$ (ou $Cu_{50}Mn_{25}Al_{25-x}Ga_x$) tem sido reportado (ISHIKAWA et al., 2008; LIMA et al., 2024; MISHRA et al., 2021; SINGH; TIWARI; SRIVASTAVA, 2013) investigaram o efeito da adição de Ga a ligas $Cu_{50}Mn_{25}Al_{25-x}Ga_x$ e reportaram que fatores com recozimento em tempos elevados e teores de Ga superiores 8 at% promovem o surgimento das fases, devido à decomposição da fase $L2_1$, β -Mn e γ - Cu_9Al_4 o que reduz a magnetização de saturação.

Uma nova abordagem de estudo, focada em maximizar a entropia configuracional de compostos intermetálicos, tem emergido como uma alternativa promissora à abordagem tradicional de desenvolvimento de ligas, que limita a flexibilidade composicional, para modificar as propriedades estruturais e funcionais desses compostos (TROFIMOV et al., 2023a, 2023b). Essa estratégia utiliza a inclusão de múltiplos elementos principais em proporções

quase equiatômicas, promovendo a formação de soluções sólidas estáveis e ordenadas, como as estruturas do tipo L21 ou B2 e estruturas desordenadas do tipo A2, típicas das ligas Heusler (OSTOVARI MOGHADDAM et al., 2023). Moghaddam et al. (OSTOVARI MOGHADDAM et al., 2023) investigaram três sistemas full-Heusler com composições químicas $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$, $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$ e $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$ e, reportaram a exibição de um comportamento ferromagnético, com saturação magnética relativamente alta e coercividade típica de materiais magnéticos semiduros para esses sistemas.

Quando esses compostos são formados por quatro ou menos elementos são denominados compostos intermetálicos de média entropia (MEICs) (TROFIMOV et al., 2023b). Tendo em vista a enorme quantidade de combinações possíveis de elementos para o desenvolvimento de ligas de média e alta entropia (HEAs) (CARRUTHERS et al., 2021), o uso do método CALPHAD se destaca como uma ferramenta empregada para prever a estabilidade de fases e auxiliar no processo de projeto de ligas em sistemas multicomponentes (HALLSTEDT et al., 2023a, 2023b; OLORUNDAISI et al., 2024).

A síntese e caracterização de compostos intermetálicos de média entropia $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-x}\text{Sn}_x$, até onde sabemos, ainda permanecem inexploradas na literatura. Neste sentido, no presente trabalho, foi investigado a influência do teor de Sn na formação e identificação das fases presentes nessas ligas. As fases previstas foram analisadas por meio de ferramentas baseadas no método CALPHAD, permitindo a seleção de quatro composições para síntese experimental. As ligas produzidas foram caracterizadas quanto às suas propriedades estruturais, mecânica, elétricas, termodinâmicas e magnéticas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Este presente trabalho tem por objetivo geral de avaliar a influência da substituição parcial do Al por Sn nas ligas de Heusler processadas via fundição por forno de indução sem atmosfera controlada.

2.2. Objetivos Específicos

- Elaboração da liga de Heusler $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-x}\text{Sn}_x$ em diferentes proporções através da fundição por forno de indução sem atmosfera controlada;
- Caracterizar a liga usando diferentes técnicas: Microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X;
- Desenvolver diagrama equilíbrio do sistema $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{25-x}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_x$;
- Analisar a proporção de cada fase nas ligas em função da temperatura para as várias composições do sistema $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{25-x}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_x$;
- Avaliar a influência da adição de Sn nas ligas $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{25-x}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_x$ na entropia configuracional;
- Avaliar a estabilidade térmica das ligas estudadas;
- Avaliar a influência do teor de Sn na microdureza das ligas $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-x}\text{Sn}_x$;
- Avaliar o efeito da adição de Sn nas curvas de magnetização e propriedades magnéticas das ligas $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-x}\text{Sn}_x$;
- Descrever os resultados obtidos;

CAPÍTULO II

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Ligas Metálicas

Os materiais metálicos tem desempenhado um papel fundamental no desenvolvimento da civilização, de modo que a história das ligas metálicas está interligada com a evolução da própria civilização humana. O desenvolvimento destes materiais foi essencial para grandes avanços históricos como a idade do bronze e a idade do ferro e continua a ser essencial no desenvolvimento das tecnologias modernas (DALOZ, 2018). Desde os primeiros períodos da história, a combinação de metais para criar ferramentas mais duráveis e versáteis. Sua importância se dá devido as suas inúmeras aplicações que vai desde a construção civil e indústria automotiva até a aeroespacial e eletrônica (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; GUPTA, 2018).

Os materiais metálicos puros como o ferro, alumínio, cobre e ouro apesar de sua importância oferecem propriedades e características que são limitadas de modo a restringir as suas aplicações, sendo a combinação destes metais com outros que foram as ligas metálicas (CHIAVERINI, 1995)(DAVIS, 1990).

As ligas metálicas são formadas pela combinação de dois ou mais elementos químicos, onde pelo menos um deles é metal. O bronze, uma liga de cobre e estanho, revolucionou as primeiras sociedades, permitindo a produção de armas, ferramentas e ornamentos que eram mais fortes e resistentes à corrosão do que o cobre puro. A descoberta do ferro e sua subsequente liga com carbono para produzir aço marcaram outro marco significativo, abrindo caminho para a construção de estruturas e maquinário mais avançados. Essas ligas são formadas para otimizar propriedades químicas e físicas, como dureza, resistência mecânica, condutividade, resistência ao desgaste, resistência a corrosão e magnetismo (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; DALOZ, 2018).

Dentre as propriedades dos materiais metálicos, o magnetismo é uma propriedade física de grande importância pois é fundamental para inúmeras aplicações tecnológicas e industriais. No geral, o magnetismo dos metais está associado a orientação dos momentos magnéticos dos elétrons contidos no material (CHIAVERINI, 1995).

Os metais e suas ligas são classificados com base em seu comportamento magnético

em três categorias: Ferromagnéticos, antiferromagnéticos e paramagnéticos. Os materiais ferromagnéticos, a exemplo do ferro e níquel, possuem um alinhamento espontâneo dos momentos magnéticos dos elétrons que resulta em um campo magnético. Os materiais antiferromagnéticos, a exemplo do óxido de ferro (FeO), apresentam momentos magnéticos em direções opostas que resulta no cancelamento do campo magnético. Os materiais paramagnéticos, que incluem muitos metais não ferrosos como o alumínio e o manganês, apresentam comportamento magnético que é proporcional a intensidade do campo magnético aplicado.

3.2. Ligas de Heusler

As ligas de Heusler foram descobertas no ano de 1903 e receberam este nome em homenagem ao seu descobridor, o engenheiro e químico Friedrich Heusler. Estas ligas são compostos intermetálicos que são compostas por três elementos. Em seu estudo, Friederich concluiu uma liga composta de manganês, cobre e alumínio exibia propriedades ferromagnéticas, embora nenhum dos elementos constituintes fosse individualmente ferromagnético. (SRIVASTAVA; BHATTI, 2012; WANI et al., 2021)

As primeiras ligas identificadas eram compostas por cobre, manganês e alumínio (Cu_2MnAl) e cobre, manganês e estanho (Cu_2MnSn). Devido a relação destas com as teorias gerais do magnetismo e seu comportamento ferromagnético, além de características interessantes como superelasticidade e efeito de memória de forma, desencadeou-se uma onda de pesquisas sobre essas ligas, levando à identificação de sua estrutura cristalina única e à compreensão da interação de elementos que deram origem às suas propriedades. (DIONYSIO DE SOUZA, 1986; WOLLMANN et al., 2017a).

Posterior a estas, várias outras ligas foram descobertas demonstrando uma versatilidade na composição das ligas de Heusler, permitindo que uma ampla gama de elementos seja incorporada em sua estrutura, originando uma diversidade de propriedades e aplicações que despertaram grande interesse científico e tecnológico, principalmente devido relação entre as suas propriedades magnéticas e a estrutura química e ordem magnética dos átomos dentro de uma sub rede cristalina cubica(DIONYSIO DE SOUZA, 1986; WOLLMANN et al., 2017a).

As ligas de Heusler são classificadas em dois grupos distintos devido a sua estequiometria com diferentes padrões cristalográficos: O primeiro possui a seguinte representação estequiométrica X_2YZ , é denominado de full Heusler ou como liga Heusler

Tabela 1 - Sítios Atômicos da estrutura cristalina da liga de Heusler.

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

Na Figura 2 é apresentado a estrutura cristalina das ligas de Heusler. As ligas de Heusler completamente ordenada ou Full Heusler (X_2YZ), em sua grande maioria possui estrutura cristalina L21, esta estrutura pode ser descrita pela correlação de quatro sub-redes cúbicas de face centrada e estão representadas na Figura 2(a), com 8 átomos de X (esferas vermelhas), quatro átomos de Y (esferas azuis) e quatro átomos de Z (esferas verdes). As ligas de Heusler semi ordenada ou Half Heusler ligas (XYZ), em sua grande maioria possui estrutura cristalina C1b e pode ser descrita por três sub-redes CFC e estão representadas na Figura 2(b). (MAHMOUD et al., 2013)

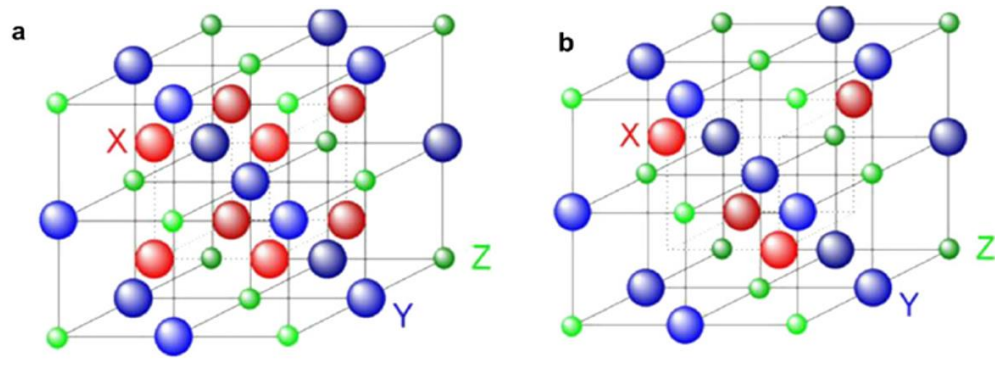


Figura 2 – Estruturas cristalinas das ligas do tipo Heusler. (a) Full Heusler e (b) Half Heusler.

3.3. Propriedades e Aplicações das Ligas de Heusler

Desde a sua descoberta as ligas de Heusler vem ganhando atenção da comunidade científica que objetiva conhecer as suas propriedades e estrutura cristalina. Propriedades como o efeito magnetocalórico, viés de troca e magnetorresistência são observados nestas ligas de

modo a permitir que estas sejam qualificadas para aplicações promissoras como refrigeração magnética, spintrônica e sensores magnéticos.

3.3.1. Efeito Magnetocalórico

Uma das aplicações mais conhecidas das ligas de Heusler está relacionado aos efeitos magnetocalóricos (EMC). Este efeito foi descoberto em 1881 pelo físico alemão Emil Gabriel Warburg que em seu estudo descobriu que quando amostras de ferro eram submetidas a um campo magnético esta começava a absorver calor imediatamente e quando o campo era removido elas passavam a emitir calor (Figura 3), ou seja, o EMC é uma propriedade intrínseca dos materiais magnéticos que refere-se a um fenômeno físico onde ocorre uma variação na temperatura do material quando este é exposto a um campo magnético externo (PANDEY et al., 2017). O físico Paul Langevin foi o primeiro a mostrar que a alteração na magnetização de um material paramagnético poderia resultar em uma mudança reversível na temperatura (TISHIN; SPICHKIN, 2003). A intensidade desse efeito varia significativamente em diferentes materiais e condições, estando diretamente ligada ao grau de variação de entropia magnética, que por sua vez é proporcional a força de interação entre os momentos magnéticos (GAO et al., 2021; MOZHARIVSKYJ, 2023; PANDEY et al., 2017).

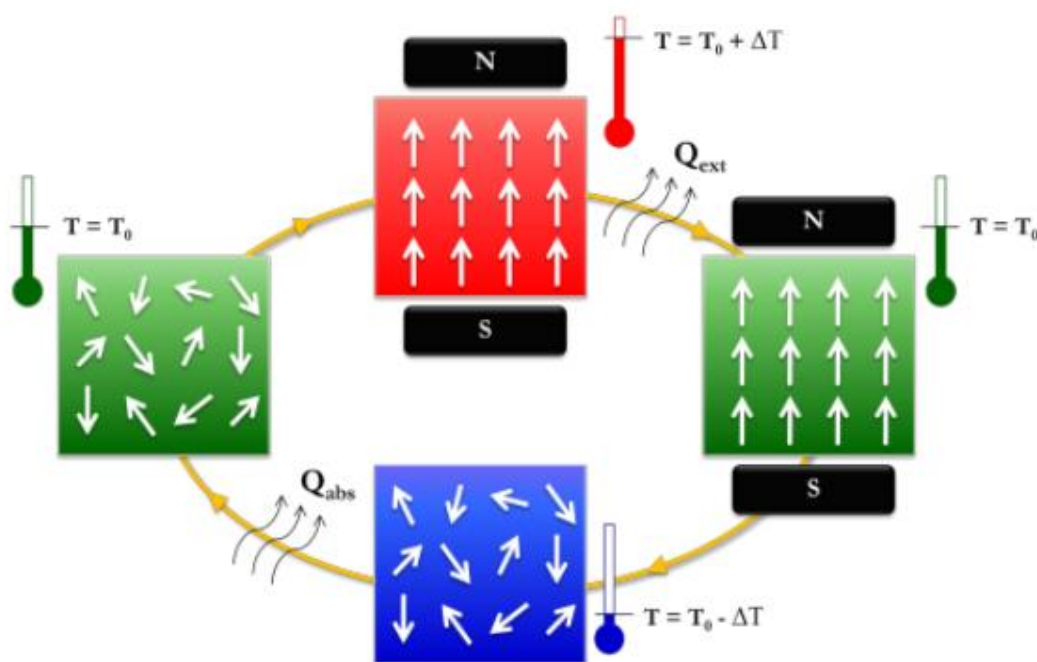


Figura 3 - Ciclo de Refrigeração Magnética.

Quando aplicado um campo magnético externo a uma liga de Heusler, os momentos magnéticos dos átomos se justam na direção do campo. Essa reorientação dos spins provoca em uma mudança da energia interna do sistema. Para que a temperatura se mantenha constante, o sistema troca calor com o ambiente, levando a uma variação de temperatura adiabática. Quando o campo magnético é removido o processo é revertido e o material se resfria (BRÜCK, 2005; XUAN et al., 2012).

A refrigeração magnética, que é baseada no efeito magnetocalórico, pode ser empregada diversas aplicações como sistemas de climatização, geladeiras e congeladores. Quando comparado aos sistemas de refrigeração tradicional, esta tecnologia apresenta uma maior eficiência energética, menor impacto ambiental, pois não necessita de gases refrigerantes, que no geral são nocivos ao meio ambiente e operação mais silenciosa (SAMANTA et al., 2022).

3.3.2. Viés de troca

O Viés de troca, também conhecido como Exchange Bias (EB) foi observado pela primeira vez em 1956 por Meiklejohn e Bean. Este fenômeno é resultado de uma interação interfacial entre materiais ferromagnéticos (FM) e antiferromagnéticos (AFM) que resulta no deslocamento do ciclo de histerese de um material ferromagnético ao longo do eixo do campo magnético aplicado (BLACHOWICZ; EHRMANN; WORTMANN, 2023; KULESH et al., 2022). Esta interação de troca, mediada por elétrons de condução, é fundamental na definição de características magnéticas de um material incluindo a magnetização espontânea, a temperatura de Curie e a anisotropia magnética.

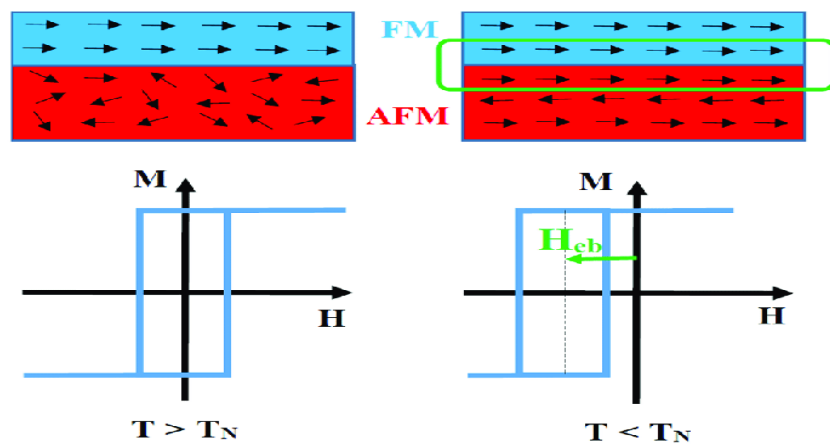


Figura 4- Viés de troca devido acoplamento de um material FM (ferromagnético) com um AFM (antiferromagnético).

A compreensão do EB tem avançado consideravelmente nas últimas décadas permitindo maior compreensão e capacidade de controlar fatores que interferem em sua magnitude e direção. Entre estes fatores destacam-se composição química, espessura da camada, temperatura, campo magnético aplicado durante resfriamento, tamanho de grão, cristalinidade dos materiais, rugosidade da interface e espessura as camadas magnéticas(WU et al., 2015; YOO et al., 2021).

Este efeito tem despertado grande interesse por prometer avanços significativos em aplicações de diversas áreas como dispositivos spintrônicos, válvulas de spin, memórias magnéticas e sensores magnéticos, levando ao desenvolvimento de dispositivos com maior densidade de armazenamento, menor consumo de energia e maior velocidade de comutação. (WU et al., 2015).

Devido a sua versatilidade de composição e estrutura, as ligas de Heusler tem se mostrado como um sistema eficiente para estudos envolvendo a manipulação do fenômeno de viés de troca devido sua estrutura cristalina altamente ordenada e ajuste de sua composição química, permitindo assim maior controle das interações de troca e outras propriedades magnéticas específicas(DUBOWIK et al., 2013; NAYAK; SURESH; NIGAM, 2009).

3.3.3. Memória de forma magnética

A memória de forma magnética (MSM – Magnetic Shape Memory) representa uma classe inovadora de materiais funcionais que podem apresentar deformações reversíveis em resposta a aplicação de campos magnéticos. Os mecanismos que regem este efeito estão na capacidade de certas ligas sofrerem transformação martensítica induzidas por um campo magnético. Esta transformação é uma mudança na estrutura cristalina do material, geralmente compostos por ligas ferromagnéticas, como as ligas de Ni-Mn-Ga, unem propriedades de memória de forma com magnetismo, possibilitando seu funcionamento sem contato mecânico direto(TAKHSHA et al., 2023; WEI et al., 2019).

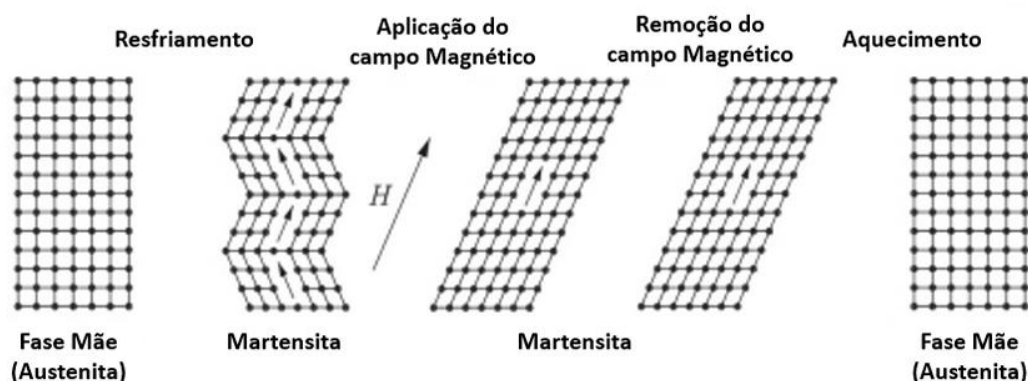


Figura 5- Representação do processo de deformação associado ao efeito de memória de forma magnética. As setas dentro das variantes indicam a direção correspondente ao eixo de orientação das variantes. A aplicação de um campo magnético provoca a rotação destas variantes (Zapata, 2012).

A transformação martensítica é um fenômeno complexo que está intrinsicamente ligado a diversos fatores como estrutura cristalina, temperatura, ordem magnética, tamanho de grão e presença de defeitos destas ligas (GABDULLIN; KHAN, 2016).

A capacidade de manipular de forma precisa a forma de um material a partir da aplicação de um campo magnético externo torna estes materiais bastante atraentes e promissões para diversas aplicações e por esta razão tem despertado um interesse crescente. Estes podem ter variadas aplicações inovadoras em diversas áreas, como por exemplo em atuadores, sensores e equipamentos de armazenamento de dados miniaturizados e de alta precisão (NEHLA et al., 2019; TAKHSHA et al., 2023).

3.3.4. Magnetorresistência

O fenômeno da magnetorresistência (MR) foi descoberto inicialmente em metais puros em 1857 por William Thomson (Lord Kelvin) e refere-se a mudança na resistência elétrica de um material em resposta a aplicação de um campo magnético. Este fenômeno ocorre devido a mudança da estrutura da banda eletrônica durante a transição, alterando a condutividade (GU et al., 2013). No entanto, apenas em 1988 com a descoberta da magnetorresistência gigante (GMR) por Fert e Grünberg que revolucionou o campo do armazenamento de dados, impulsionando o desenvolvimento de dispositivos de alta densidade. A GMR surge da interação entre camadas magnéticas separadas por camadas não magnéticas em multicamadas finas (Figura 6). O alinhamento dos momentos magnéticos nessas camadas influencia significativamente o espalhamento dos elétrons de condução, resultando em variações consideráveis na resistência elétrica (GU et al., 2013; ZABEL, 2010).

scienceblogs.com.br/nightfall

Magnetorresistência Gigante

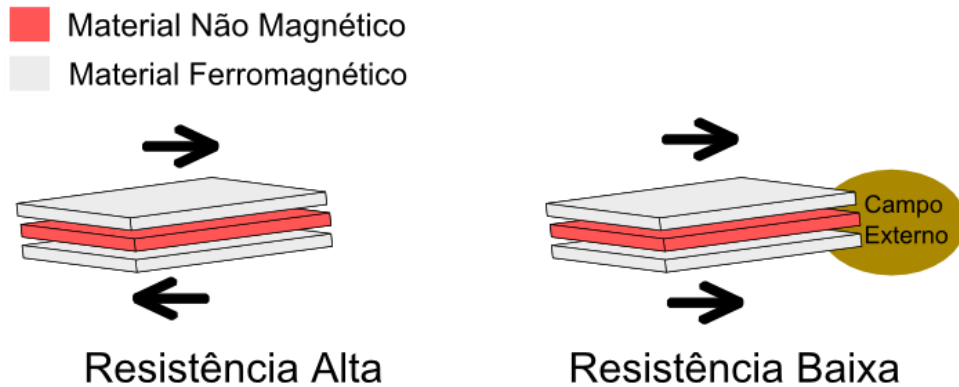


Figura 6- Ilustração da Magnetorresistência Gigante

A magnetorresistência pode apresentar um comportamento tanto positiva quanto negativa, dependendo da composição específica da liga e do tipo de transição envolvida e é influenciado por uma série de fatores relacionado entre si, incluindo a ordem estrutural, a composição química, microestrutura do material e defeitos cristalinos. (DUBOWIK et al., 2008; PAL; MANDAL; GUTFLEISCH, 2010).

A compreensão do efeito de magnetorresistência é fundamental para o desenvolvimento de novas aplicações que vão além dos dispositivos de armazenamento de dados, demonstrando potencial em diversas outras áreas, como sensores magnéticos, memórias não voláteis, dispositivos lógicos e dispositivos de leitura de alta densidade (GU et al., 2013).

3.4. Entropia das Ligas

A entropia em ligas metálicas pode ser entendida como o grau de aleatoriedade ou desordem atômica no arranjo cristalino do material, de modo que, quanto maior a entropia do sistema um maior grau de aleatoriedade, onde átomos de diferentes espécies são distribuídos de forma mais uniforme por toda a rede cristalina (KAMBAROV et al., 2023; SAN; CHING, 2020; SOBIERAJ et al., 2020). Nas ligas metálicas, essa desordem decorre da mistura de múltiplos elementos e desempenha um fator importante na determinação das propriedades e microestruturas desses materiais (LIU et al., 2021; XU et al., 2022; YAN; ZOU; ZHANG,

2022). Nas ligas binárias isomorfa a entropia é máxima quando os elementos estão em proporção equiatômicas (Figura 7). Quando átomos de diferentes elementos são adicionados a estrutura cristalina ocorre uma distribuição aleatória, desta forma, a entropia configuracional em uma solução sólida aumenta com o aumento do número de elementos constituintes (Figura 8).

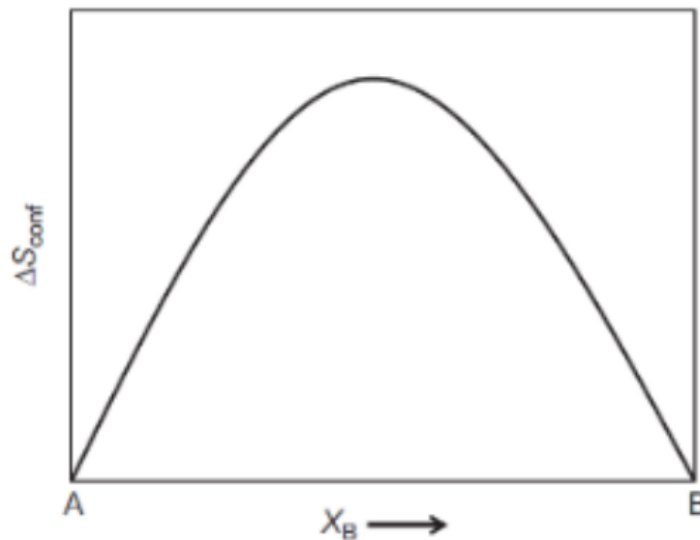


Figura 7 – Variação da entropia configuracional de uma liga binária A-B, atingindo o valor máximo na composição equimolar.

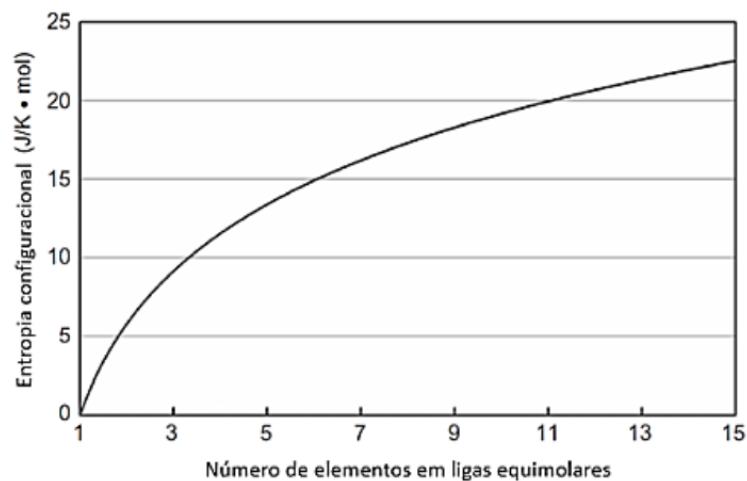


Figura 8 – Aumento da entropia configuracional com o aumento do número de elementos da liga.

As ligas metálicas podem ser classificadas de três formas com base no valor da entropia configuracional. Ligas tradicionais, frequentemente denominadas de ligas de baixa entropia, são compostas por um ou dois elementos principais e com adição de outros elementos em pequenas quantidades para controle e ajuste de propriedades (XU et al., 2022; YAN; ZOU;

ZHANG, 2022). No geral, estas ligas apresentam elevado ordenamento atômico, resultando em uma menor entropia configuracional e estrutura mais previsível o que se traduz em propriedades físicas bem definidas. Esta previsibilidade, entretanto, pode restringir as aplicações das ligas devido as limitações das propriedades (XU et al., 2022; YANG et al., 2023).

As ligas de média entropia (MEAs) geralmente são compostas por três ou quatro elementos principais em concentrações significativas, resultando em um grau de entropia configuracional maior quando comparado com as ligas convencionais (LEVENETS et al., 2021; YAN; ZOU; ZHANG, 2022). Este aumento da entropia possibilita uma interação atômica mais complexa gerando maior possibilidades em relação a possíveis microestruturas e propriedades que são determinadas não apenas por um elemento, mas sim pelo efeito sinérgico dos elementos principais (HSU et al., 2023; JIANG; ZHU; ZHAO, 2022). Esta combinação de múltiplos elementos possibilita que seja feita uma maior manipulação das propriedades como resistência mecânica e a corrosão, tenacidade e estabilidade térmica quando comparado com as ligas tradicionais (QIAO; RAMANUJAN; ZHU, 2022; SHEN et al., 2023).

As ligas da alta entropia (HEAs) são caracterizadas por possuir cinco ou mais elementos principais em sua composição, de forma que cada um dos elementos tenha porcentagem atômica entre 5% e 35% (LEVENETS et al., 2021; YAN; ZOU; ZHANG, 2022). O número de elementos na liga resulta em uma entropia configuracional relativamente elevada. Acredita-se que está elevado grau de entropia seja um fator determinante de várias propriedades que são observadas nestas ligas como a formação de uma solução sólida simples, resistência e ductilidade aprimorada (LEVENETS et al., 2021; LIU et al., 2021). A composição com grande número de elementos possibilita a exploração de diversas composições que conseqüentemente gera propriedades de ligas sem precedentes e com grande versatilidade de aplicações a serem exploradas (LU et al., 2022; YAN; ZOU; ZHANG, 2022).

3.5. Adição de Quarto Elemento

As pesquisas relacionadas as ligas de Heusler evoluiu além das tradicionais que são compostas por três elementos com pesquisas investigando a adição de um quarto elemento. Esta modificação geralmente é feita por dopagem ou substituição parcial de um dos elementos originais, dando origem as ligas de Heusler quaternárias. Estudos envolvendo a adição de um quarto elemento pode apresentar avanços significativos devida capacidade de melhor ajustar suas estruturas e propriedades já conhecidas bem como a descoberta de novas propriedades, e

com isso tem se apresentado bastante promissoras em diversas aplicações, abrindo portas para novas tecnologias como materiais magnéticos, semicondutores e termoelétricos (BACHAGHA; SUÑOL, 2023; ESAKKI MUTHU et al., 2013).

Os efeitos da adição de um quarto elemento nas ligas de Heusler são amplamente atribuídos a mudanças na estrutura cristalina e na densidade de estados eletrônicos e pode variar dependendo de fatores como: elemento adicionado, concentração de cada elemento, formas de processamento e posição ocupada na rede cristalina. Elementos dopantes podem induzir a defeitos ou distorções na rede cristalina, influenciando propriedades como magnetismo e condutividade (BAINSLA; SURESH, 2016; GAO; OPAHLE; ZHANG, 2019).

O ajuste na composição de ligas quaternárias permite os pesquisadores ajustar propriedades magnetocalórico, viés de troca, magnetorresistência e memória de forma magnética (GAO; ZHANG; WANG, 2015; ZHANG et al., 2018) (YAN et al., 2016).

No geral, o desenvolvimento de ligas quaternárias tem se mostrado uma ferramenta poderosa para ampliar a versatilidade das ligas de Heusler, permitindo manipulação das suas propriedades para aplicações específicas como dispositivos eletrônicos e materiais magnéticos para geração de energia (WEDERNI et al., 2024a).

CAPÍTULO III

4. MATERIAIS E METODOS

Este estudo foi conduzido em duas fases: uma teórica e outra experimental, visando investigar como o teor de Sn influencia as propriedades estruturais, termodinâmicas, elétricas e magnéticas das ligas $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-x}\text{Sn}_x$ não tratadas, com o valor de x variando de 0 a 25 em incrementos de 5.

A nomenclatura adotada na Tabela 2 facilita a distinção entre as amostras de ligas estudadas no presente trabalho. Por exemplo, a liga chamada $\text{Al}_{25}\text{Sn}_0$ representa a liga composta por 50% de cobre, 25% de manganês, 25% de alumínio e 0% de estanho, cuja composição completa é expressa como $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$. De maneira similar, $\text{Al}_{20}\text{Sn}_5$ designa uma liga que contém 50% de cobre, 25% de manganês, 20% de alumínio e 5% de estanho, sendo descrita como $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{20}\text{Sn}_5$. Essa metodologia é aplicada a todas as outras amostras, assegurando uma compreensão clara entre a designação simplificada e a composição química detalhada.

Tabela 2 - Nomenclatura adotada para as ligas analisadas no presente estudo.

<i>Liga</i>	<i>Cu (%at)</i>	<i>Mn (%at)</i>	<i>Al (%at)</i>	<i>Sn (%at)</i>	<i>Composição</i>
<i>Al25Sn0</i>	50	25	25	0	$\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$
<i>Al20Sn5</i>	50	25	20	5	$\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{20}\text{Sn}_5$
<i>Al15Sn10</i>	50	25	15	10	$\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{15}\text{Sn}_{10}$
<i>Al10Sn15</i>	50	25	10	15	$\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{10}\text{Sn}_{15}$
<i>Al5Sn20</i>	50	25	5	20	$\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_5\text{Sn}_{20}$
<i>Al0Sn25</i>	50	25	0	25	$\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_0\text{Sn}_{25}$

Na etapa teórica, foi utilizado o software OPENALPHAD para calcular as fases de equilíbrio e esperadas para as ligas $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}\text{-xSn}_x$ que foram estudadas e as produzidas na etapa experimental. O banco de dados utilizado para os cálculos de fases de equilíbrio foi o COST570. Para investigar o efeito do teor de Sn nas fases de equilíbrio, foi calculada uma isopleta do sistema $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}\text{-xSn}_x$, com composições extremas variando de $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}\text{Sn}_0$ a $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_0\text{Sn}_{25}$, em uma faixa de temperatura de 1200 a 25 °C. Em seguida, foi calculada a fração de fases presentes nas ligas $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}\text{-xSn}_x$ em função do teor de Sn, a uma temperatura de 25 °C. Além disso, foi analisado o efeito da temperatura nas fases de equilíbrio ao longo da faixa de 1250 a 0 °C.

Na parte experimental quatro ligas, selecionados com base nos dados da etapa teórica, com composições nominais $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}\text{Sn}_0$, $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{20}\text{Sn}_5$, $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{15}\text{Sn}_{10}$ e $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_5\text{Sn}_{20}$ foram preparadas em um forno de indução à temperatura de fundição de 1300 °C, sem controle de atmosfera, Figura 9. Para cada composição, uma média de 450 g foi fundida no cadinho de grafite/argila e vertida em um em um molde metálico, Figura 10, com capacidade para cinco lingotes com 110 mm de comprimento e diâmetro de 12 mm.



Figura 9 – Forno de indução sem atmosfera controlada.



Figura 10 - Molde para obtenção dos lingotes.

As propriedades estruturais foram analisadas por difratometria de raios X, utilizando o equipamento BrukerD8 Advance com os seguintes parâmetros: radiação de Cu ($\text{Cu K}\alpha$) ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), na faixa angular de 20° a 100° e passo de $0,02^\circ$. A morfologia foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), ambas realizadas com o modelo TESCAN MIRA3 LMH. Antes dos experimentos, as amostras foram devidamente preparadas e polidas para reduzir a camada de óxido superficial e facilitar a identificação das fases presentes.

O teste de microdureza Vickers foi conduzido com o Shimadzu HMV MicroHardness Tester, aplicando uma carga de 0,05 kgf (50 g) durante 15 segundos. Para cada amostra estudada, foram realizadas 10 indentações como parte da análise.

A análise térmica diferencial (DTA) foi realizada utilizando o analisador térmico Shimadzu DTG-60H. A faixa de temperatura empregada foi de 25/1300 °C durante a etapa de aquecimento, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O gás de proteção utilizado foi o Nitrogênio com vazão de 50.

Para a resistência elétrica, foi adotado o método Kelvin, e foi utilizado um microohmímetro com ponte Kelvin digital 10 A INSTRUM (modelo Microhm 10I). A resistividade elétrica, ρ , foi calculada de acordo com a equação (1):

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad (1)$$

A caracterização magnética foi realizada por meio de curvas de magnetização, utilizando o sistema de medição de propriedades físicas (PPMS, Quantum Design) equipado com o módulo VSM.

CAPÍTULO IV

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 11 mostra a isopleta do diagrama de equilíbrio calculada em função do teor de Sn para ligas Cu50Al25-xMn25Snx, onde a extremidade esquerda corresponde à composição da liga de composição Cu50Al25Mn25 (%at.), enquanto a extremidade direita representa a liga com composição Cu50Sn25Mn25 (%at.). Este diagrama evidencia as regiões de estabilidade das diferentes fases de equilíbrio em função da temperatura e da fração molar de estanho na liga. Em temperaturas elevadas, acima de aproximadamente 1100 °C, a liga Cu50Al25-xMn25Snx permanece na fase líquida, independentemente da quantidade de estanho adicionada. Conforme a temperatura da liga diminui a partir da fase líquida, a fase sólida inicialmente formada pode ser BCC_A2 (menor teor de Sn), FCC_A1#1 (maior teor de Sn) ou uma combinação de BCC_A2 (Austenita) e FCC_A1#1 (Austenita), dependendo do teor de Sn presente. Durante o processo de resfriamento, a partir das fases sólidas inicialmente formadas, diferentes fases sólidas podem ser encontradas na liga Cu50Al25-xMn25Snx quando a temperatura final atinge o valor 25 °C. Para ligas com $0 \leq x < 10$, as fases de equilíbrio presentes em 25 °C são CUB_A13 (β -Mn), FCC_A1#2 (Austenita), BCT_A5 (β -Sn) e GAMMA_D83 (Al4Cu9). Quando $10 < x < 15$, as fases são CUB_A13, BCT_A5 e FCC_A1#2. No intervalo de $15 < x < 16$, as fases incluem CBCC_A12 (α -Mn), CUB_A13, BCT_A5 e FCC_A1#1. Já para composições com $16 < x < 18$, encontram-se as fases CBCC_A12, BCT_A5 e FCC_A1#1. No intervalo de $18 < x < 22$, as fases presentes são CBCC_A12, BCT_A5, FCC_A1#1 e FCC_A1#2. Para $22 < x < 24$, as fases incluem CBCC_A12, FCC_A1#1 e FCC_A1#2. Finalmente, para $24 < x \leq 25$, as fases são CBCC_A12 e FCC_A1#2.

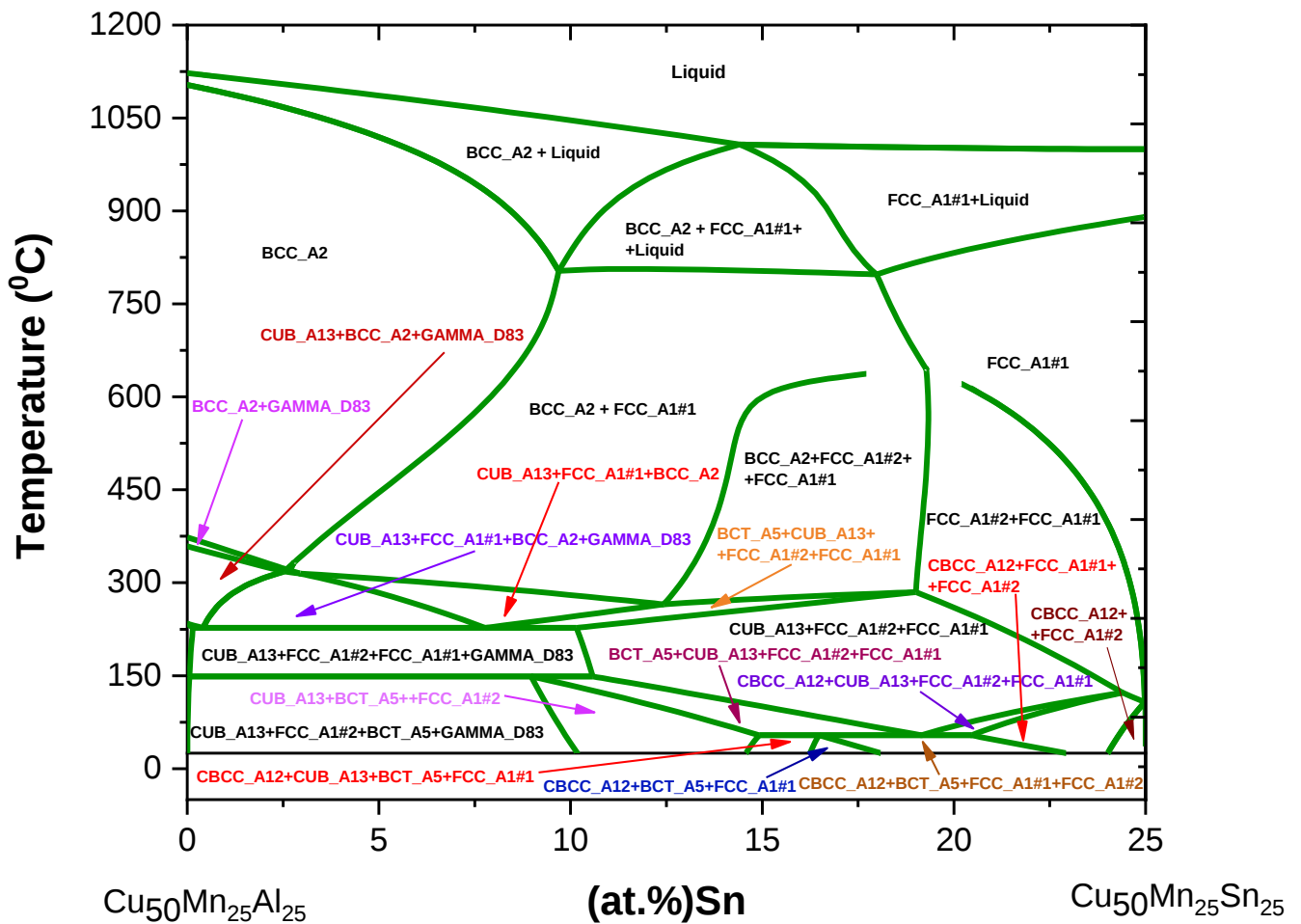


Figura 11- Isopleta do diagrama equilíbrio do sistema Cu50Al25-xMn25Snx.

A Figura 12 apresenta a simulação das frações das fases, presentes à temperatura de 25 0C, BCT_A5, CBCC_A12, CUB_A13, FCC_A1#1, FCC_A1#2 e GAMMA_D83, em função do teor de estanho (Sn) na liga Cu50Al25-xMn25Snx, evidenciando como a fração dessas fases evolui com o aumento da quantidade de Sn. A simulação revela que a fração da fase BCT_A5 cresce gradualmente, atingindo seu valor máximo em $x = 18$. A partir desse ponto, ela começa a diminuir de forma contínua, porém a uma taxa mais rápida do que a observada durante o seu crescimento gradual, até desaparecer completamente em $x = 22,8$. A fase CBCC_A12 surge apenas para $x > 14$, exibindo um aumento repentino e atingindo seu valor máximo em $x = 16,3$. Em seguida, ela começa a diminuir à medida que o valor de x continua a aumentar. A fração da fase CUB_A13 permanece relativamente estável para $0 < x < 14$, com pequenas flutuações, indicando baixa sensibilidade ao teor de Sn nesse intervalo. No entanto, para $x > 14$, ocorre uma queda abrupta na fração dessa fase, até desaparecer completamente em $x = 16,3$. A fase FCC_A1#1 apresenta um crescimento gradual na sua fração para $0 < x < 10$, seguido por um

comportamento estável, sem alterações significativas, para $10 < x < 18$. Em seguida, a fração diminui gradualmente para $x > 18$, desaparecendo completamente em $x = 22$. No entanto, para $x > 22$, essa fase retorna e cresce rapidamente, atingindo um máximo em $x = 25$. A fase FCC_A1#2 surge apenas quando x é maior que 18, apresentando um crescimento abrupto na sua fração, que atinge o valor máximo em $x = 24$ e desaparece a partir desse ponto, onde a austenita se encontra na fase FCC_A1#1. Já a fase GAMMA_D83 inicia em um nível alto, mas rapidamente entra em declínio até desaparecer, para valores de $x > 10$, sugerindo instabilidade.

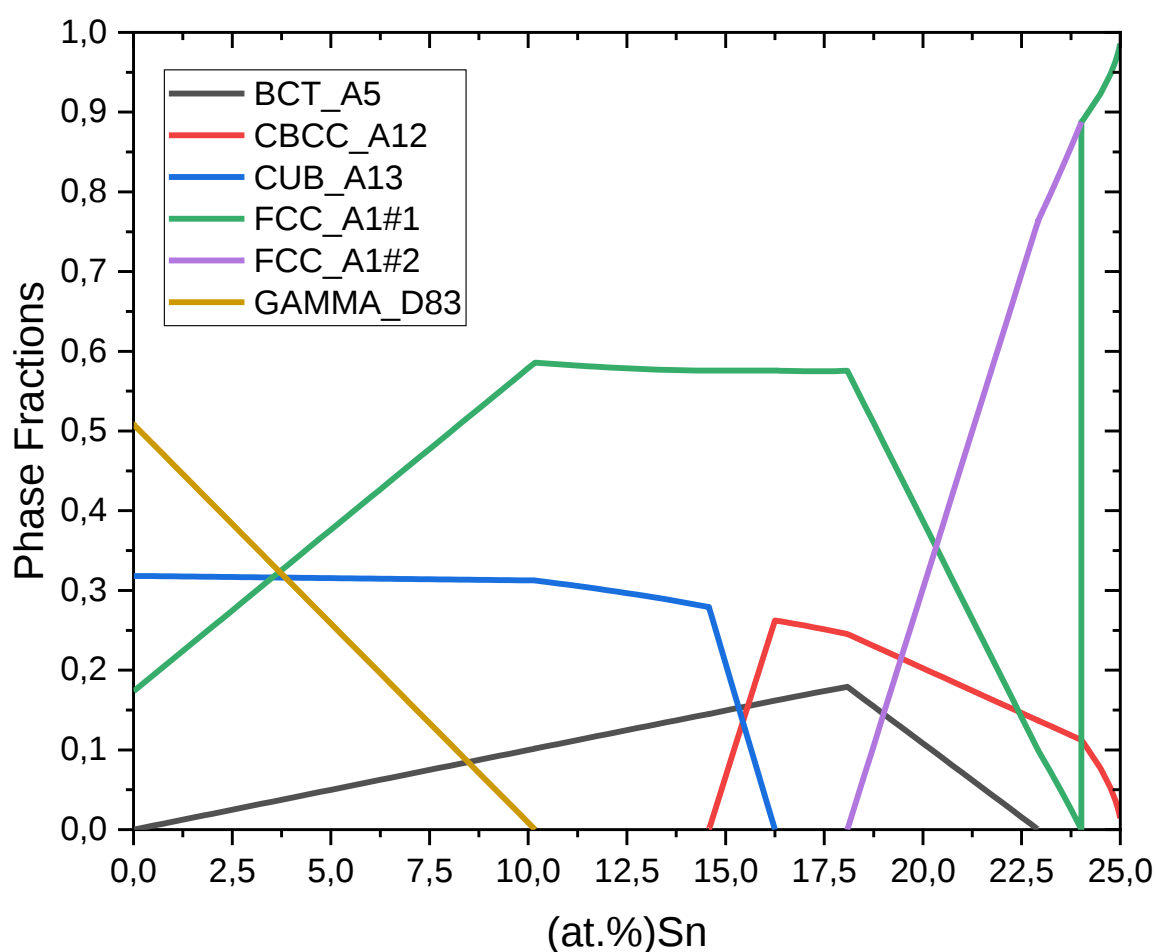


Figura 12 - Fração das fases em função do teor de Sn para ligas Cu50Al25-xMn25Snx.

A Figura 13 apresenta as proporções das fases BCT_A5, CBCC_A12, CUB_A13, FCC_A1#1, FCC_A1#2, GAMMA_D83 e Líquida em função da temperatura para várias composições do sistema Cu50Al25-xMn25Snx. Na liga Cu50Al25Mn25, foram identificadas as fases CUB_A13, FCC_A1 e GAMMA_D83 a uma temperatura de 25 °C, sendo a fase GAMMA_D83 a predominante. À medida que a temperatura aumenta, essas fases transformam-se na fase BCC_A2, concluindo suas transformações, respectivamente, a 247 °C

para a fase FCC_A1, 370 °C para a fase CUB_A13 e 375 °C para a fase GAMMA_D83. Com o aumento contínuo da temperatura, a fase BCC_A2 funde-se a 1125 °C. Para ligas Cu50Al25-xMn25Snx com $x > 0$ os resultados da simulação indicam que a substituição do Al por Sn favorece o surgimento das fases de equilíbrio BCT_A5, CBCC_A12 e FCC_A1#2, sendo a fase austenita (FCC_A1#1 e/ou FCC_A1#2) predominante em temperatura ambiente. Para valores de x superiores a 20, a fase austenita, predominante em altas temperaturas, deixa de apresentar uma estrutura BCC_A2 e passa a adotar uma estrutura FCC_A1#1.

Outra característica que se modifica, com a adição de Sn, é a decomposição da fase austenita de alta temperatura durante o resfriamento. Nas ligas Al20Sn5 e Al15Sn10, essa decomposição ocorre de acordo com a sequência: $BCC_A2 \rightarrow GAMMA_D83 + FCC_A1\#2 + CUB_A13$ seguida da decomposição $FCC_A1\#2 \rightarrow FCC_A1\#2$. Já para a liga Al10Sn15, a decomposição segue o padrão: $BCC_A2 + FCC_A1\#1 \rightarrow FCC_A1\#2 + CUB_A13 + BCT_A5 + CBCC_A12$. A liga Al5Sn20 também apresenta a seguinte sequência de decomposição: $FCC_A1\#1 \rightarrow FCC_A1\#2 + CUB_A13 + BCT_A5 + CBCC_A12 + FCC_A1\#1$. Além disso, o aumento do conteúdo de Sn provoca uma diminuição nas temperaturas de transformação de fase, especialmente na temperatura de fusão da liga, o que sugere que as ligas apresentam temperaturas distintas para a solubilização da fase austenita em tratamentos térmicos de têmpera.

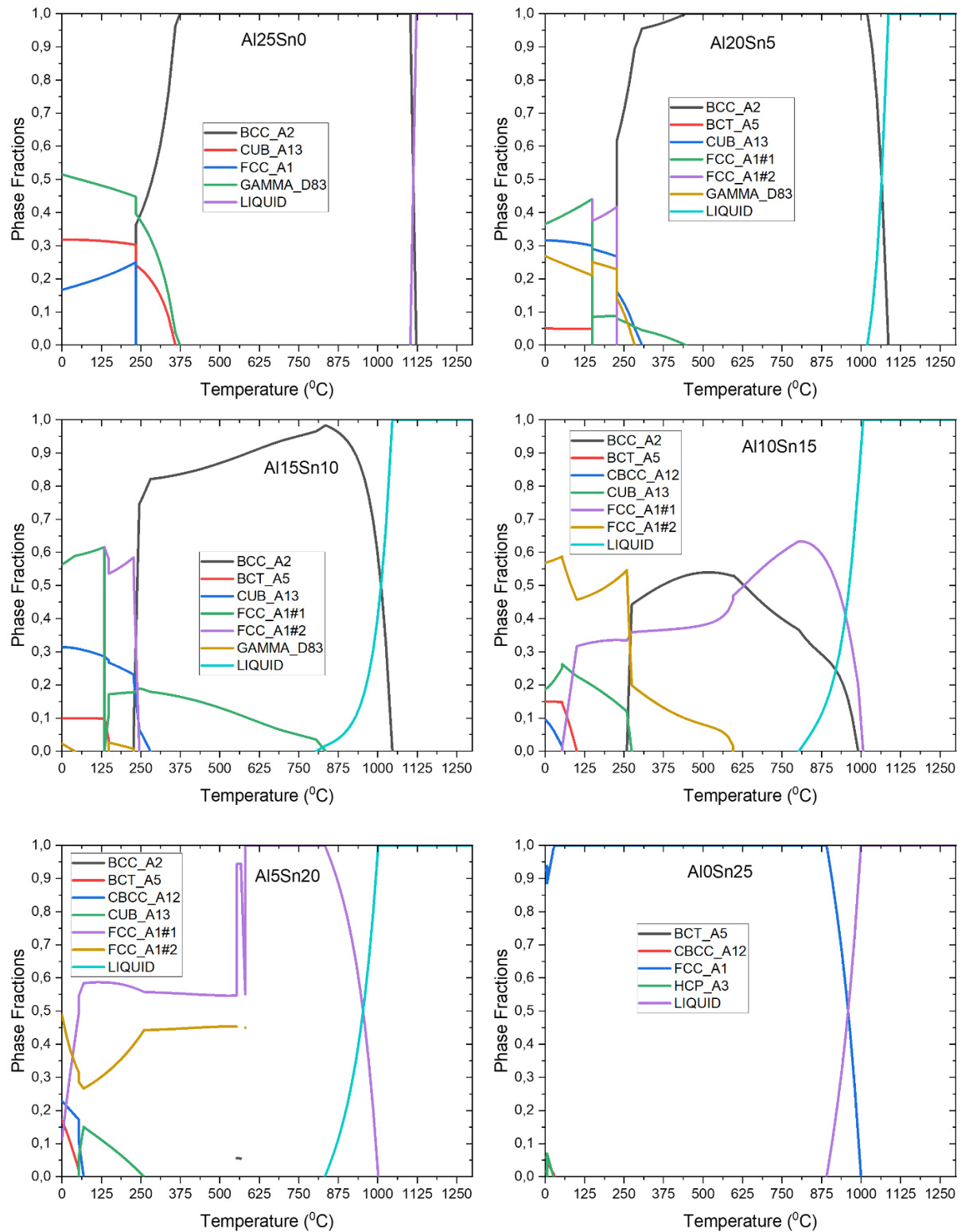


Figura 13 - Fração das fases em função da temperatura para ligas $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{25-x}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_x$.

A Figura 14 ilustra o efeito da substituição de Al por Sn na estrutura de solidificação das ligas $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-x}\text{Sn}_x$, onde, para $x > 0$, foram observadas estruturas dendríticas com fases distintas, identificadas por diferentes contrastes em tons de preto, cinza claro e cinza

escuro. A análise da composição química pontual dessas fases, foi realizada por EDS e estão apresentadas nas Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5, revelou que o aumento do teor de Sn na composição inicial impacta significativamente a distribuição dos elementos nas fases à temperatura ambiente. Na fase cinza clara, observou-se uma redução progressiva dos teores de Al e Mn, acompanhada por um aumento de Cu e Sn. Na fase cinza escura, verificou-se a incorporação de Sn e uma redução no Al. Já na fase preta, o Mn predomina em ligas com baixos teores de Sn, mas sua concentração diminui à medida que o teor de Sn aumenta, acompanhado pela redução do Al e maior presença de Sn. Esses resultados indicam que a adição de Sn altera o equilíbrio de fases, favorecendo a formação de fases enriquecidas em Cu e Sn, modificando assim a microestrutura das ligas.

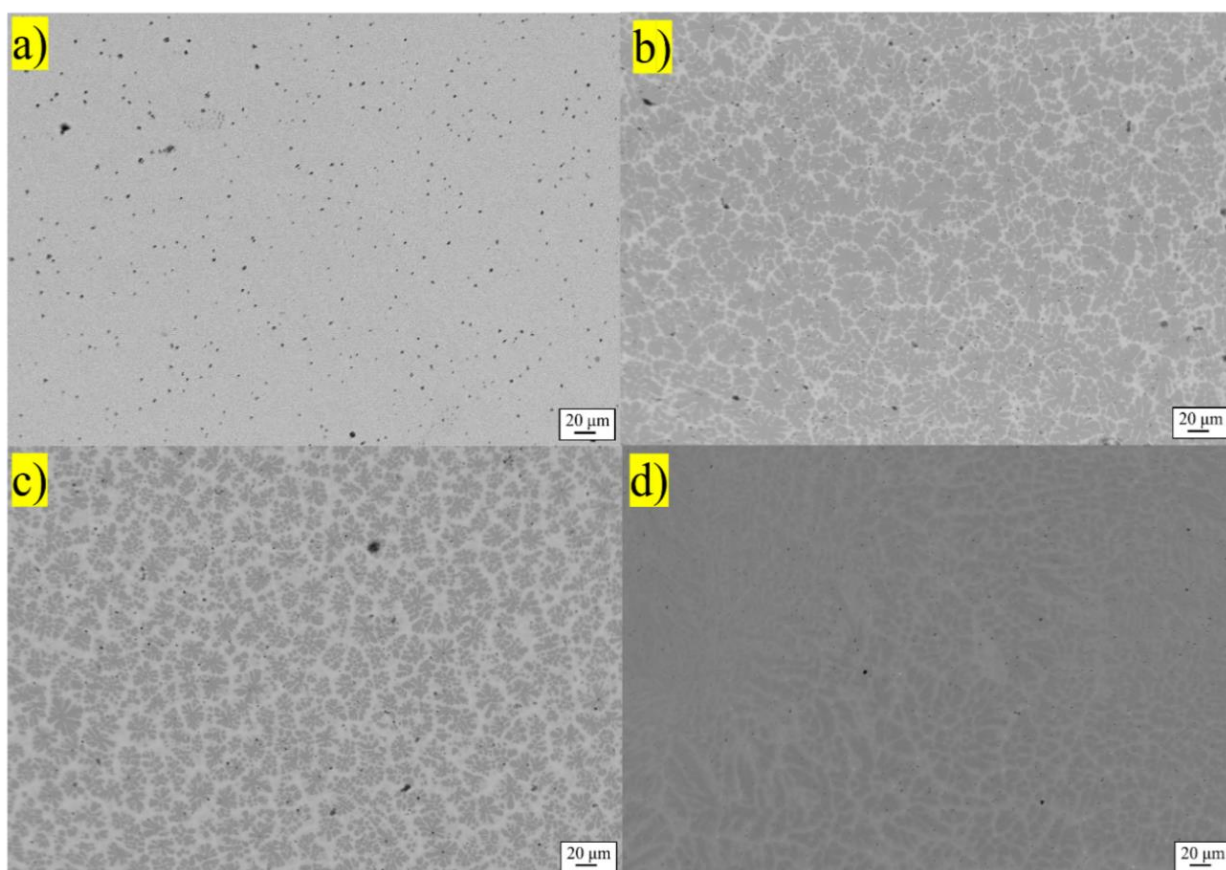


Figura 14 - Micrografia obtida por MEV para as ligas a) Al₂₅Sn₀, b) Al₂₀Sn₅, Al₁₅Sn₁₀ e d) Al₅Sn₂₀.

Tabela 3- Composição química dos materiais estudados verificado por EDS - fase cinza clara.

Liga	Cu (%at)	Mn (%at)	Al (%at)	Sn (%at)
Al25Sn0	-----	-----	-----	-----
Al20Sn5	39.86±3.84	35.32±3.30	10.98±1.55	13.84±1.50
Al15Sn10	42.00±3.53	32.60±3.31	7.22±1.84	18.18±2.09
Al5Sn20	49.12±0.87	25.28±0.50	2.92±0.42	22.68±1.13

Tabela 4- Composição química dos materiais estudados verificado por EDS -fase cinza escura.

Liga	Cu (%at)	Mn (%at)	Al (%at)	Sn (%at)
Al25Sn0	48.88±1.97	25.96±1.01	25.16±1.02	----
Al20Sn5	51.21±0.69	22.86±0.85	24.04±1.19	1.89±0.19
Al15Sn10	55.50±4.41	19.23±4.79	22.63±1.38	2.64±0.82
Al5Sn20	51.40±1.18	23.88±0.67	6.75±0.67	17.97±0.49

Tabela 5 - Composição química dos materiais estudados verificado por EDS -fase preta.

Liga	Cu (%at)	Mn (%at)	Al (%at)	Sn (%at)
Al25Sn0	21.31±4.62	55.37±4.96	24.68±1.50	----
Al20Sn5	22.89±7.02	51.93±7.50	19.25±2.92	5.93±0.40
Al15Sn10	53.90±1.51	17.60±1.05	24.70±0.92	3.80±0.93
Al5Sn20	47.76±3.95	23.75±1.56	8.39±5.40	20.10±0.87

A Tabela 6 apresenta uma análise de mapeamento composicional (EDS Mapping), para avaliar a composição geral das ligas. Foi verificado para liga Al25Sn0 que os valores obtidos para Cu, Al e Mn estão próximos aos teores nominais. No entanto, à medida que o teor de Sn aumenta ($x > 0$) nas ligas Cu50Mn25Al25-xSn_x, foi verificado uma leve discrepância na composição de Cu, Al, Mn e Sn em relação aos valores nominais, especialmente nas ligas com altos teores de Sn. Essa variação pode ser atribuída a possíveis efeitos de oxidação dos elementos Cu e Al durante o processo de fusão, resultando em uma redução nos teores desses elementos. Consequentemente, ocorre um aumento proporcional nos teores de Mn e Sn, refletindo alterações na composição química final das ligas.

Tabela 6 - Composição química dos materiais estudados verificado por EDS..

Liga	Cu (%at)	Mn (%at)	Al (%at)	Sn (%at)
Al25Sn0	49.10	25.80	25.10	0
Al20Sn5	47.34	27.92	18.79	5.95
Al15Sn10	48.09	27.30	13.23	11.38
Al5Sn20	44.75	29.31	4.65	21.29

Com base nos dados da composição geral, foi calculado o efeito da substituição do Al por Sn na entropia configuracional (ΔS_{conf}), na diferença de tamanho atômico (δ) e na concentração média de elétrons de valência (VEC) das ligas Cu50Mn25Al25-xSnx, através das equações (2), (3) e (4) (TIAN et al., 2015),

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (2)$$

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (3)$$

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i \quad (4)$$

onde R é a constante dos gases, c_i é a fração molar do i-ésimo componente, n é o número total de elementos constituintes, e $(VEC)_i$ é a concentração de elétrons de valência do i-ésimo elemento de liga e $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$ com r_i sendo o raio atômico do componente individual da liga.

A Figura 15 mostra a influência da adição de Sn nas ligas Cu50Mn25Al25-xSnx na entropia configuracional (ΔS_{conf}), na diferença de tamanho atômico (δ) e na concentração média de elétrons de valência (VEC). Foi verificado que a entropia configuracional aumenta inicialmente com o aumento do teor de Sn, atingindo um máximo em $x = 11,39$, e diminui para valores de x superiores a este valor. A diferença de raio atômico cresce continuamente para $x > 0$, refletindo o aumento na discrepância de tamanhos atômicos causado pelo menor raio do Sn (141 pm) (FAN et al., 2019) em relação ao Al (143 pm) (HUI et al., 2021). A concentração média de elétrons de valência permanece praticamente constante para valores de $0 < x < 5,95$, mas cresce rapidamente até atingir um valor máximo em $x = 11,39$. Em seguida, ocorre uma queda, indicando mudanças na estabilidade eletrônica da liga.

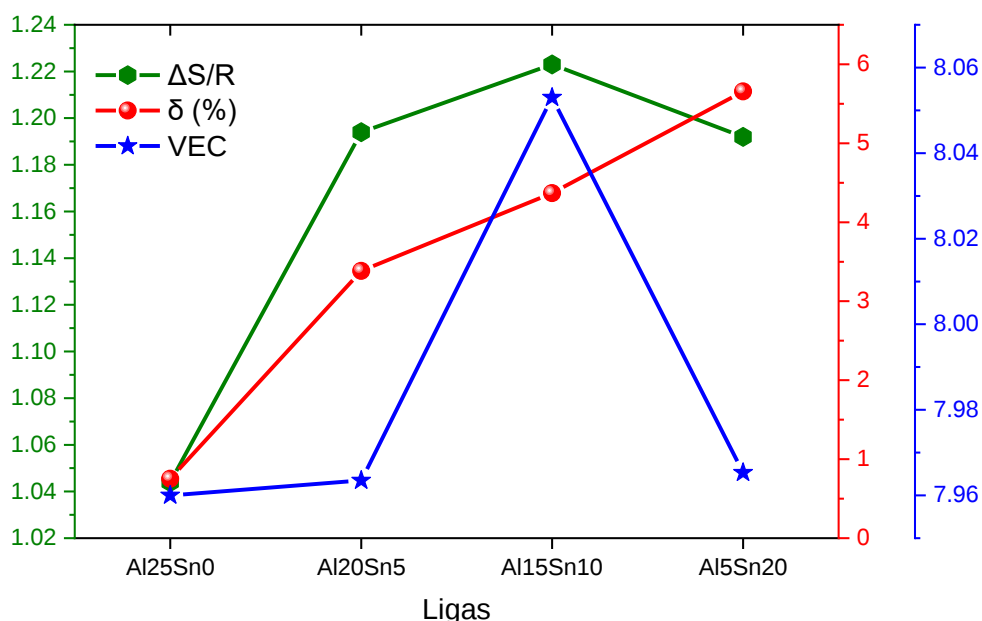


Figura 15 - Influência da adição de Sn nas ligas Cu50Mn25Al25-xSnx na entropia configuracional ($\Delta S/R$), na diferença de tamanho atômico (δ) e na concentração média de elétrons de valência (VEC).

A Figura 16 exibe o impacto da substituição de Al por Sn nos padrões de difração de raios-X, destacando as fases presentes à temperatura ambiente nas ligas Cu50Mn25Al25-xSnx, além de apresentar uma comparação dos padrões experimentais de DRX (Exp.) com os padrões calculados (Cal.), que foram gerados por meio do refinamento de Rietveld. Estes difratogramas foram indexados e refinados com base em dados cristalográficos das fases cristalinas L21 com composição estequiométrica Cu2MnAl, L21 com composição estequiométrica Cu2MnSn, Al4Cu9, β -Mn e Mn3Sn. A fase β -Mn (ICSD-242039) possui uma estrutura cúbica e pertence ao grupo espacial P4132. A fase Al4Cu9 (ICSD-1625) também apresenta uma estrutura cúbica, mas está classificada no grupo espacial P-43m. As fases L21-Cu2MnAl (ICSD-159135) e L21-Cu2MnSn (ICSD-291936) apresentam uma estrutura cúbica e são caracterizadas pelo grupo espacial Fm-3m. Por sua vez, a fase Mn3Sn (ICSD-104978) apresenta uma estrutura hexagonal e é caracterizada pelo grupo espacial P63/mmc. A discrepância entre os resultados experimentais e as simulações pode ser atribuída à solidificação das ligas fora das condições de equilíbrio termodinâmico.

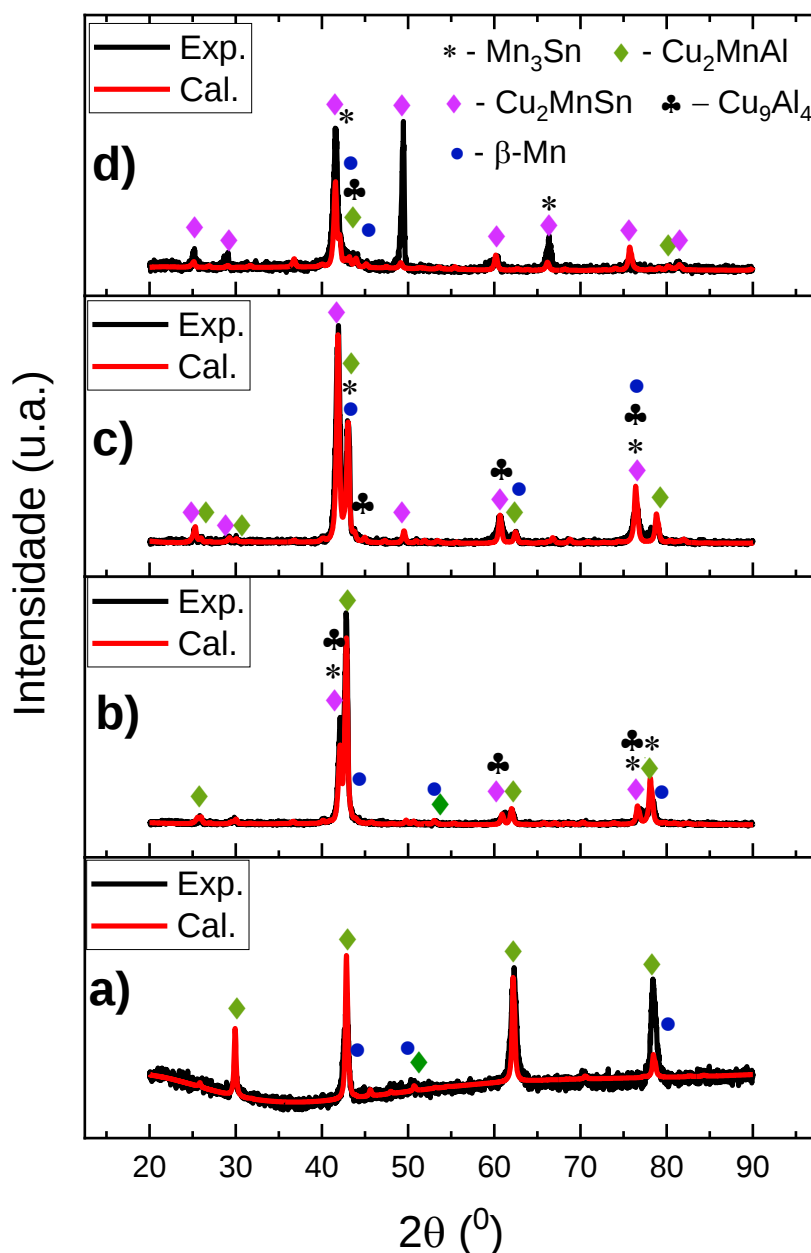


Figura 16- – DRX para as ligas a) $\text{Al}_{25}\text{Sn}_0$, b) $\text{Al}_{20}\text{Sn}_5$, $\text{Al}_{15}\text{Sn}_{10}$ e d) $\text{Al}_5\text{Sn}_{20}$.

A Figura 17 ilustra os resultados obtidos no refinamento de Rietveld, mostrando a contribuição de cada fase presente à temperatura ambiente para as ligas $\text{Al}_{25}\text{Sn}_0$, $\text{Al}_{20}\text{Sn}_5$, $\text{Al}_{15}\text{Sn}_{10}$ e $\text{Al}_5\text{Sn}_{20}$. Foi observado uma redução na contribuição da fase L21 conforme o teor de Sn aumenta. Essa redução é acompanhada por um aumento nos percentuais das fases Al_4Cu_9 e Mn_3Sn , que alcançam seus valores máximos na liga $\text{Al}_5\text{Sn}_{20}$.

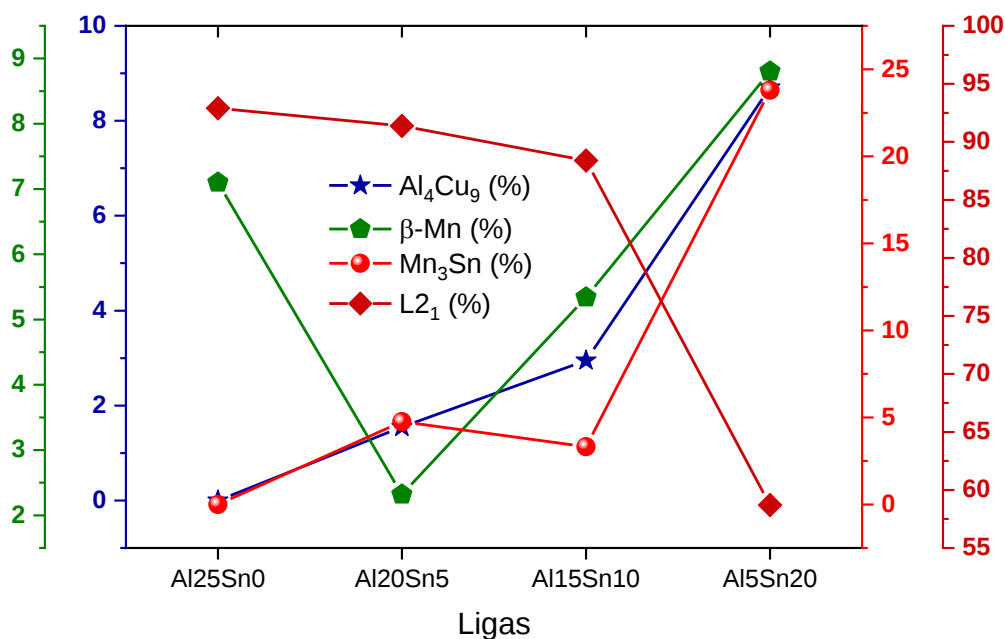


Figura 17 - Evolução dos percentuais das fases presentes à temperatura ambiente para as ligas Al25Sn0, Al20Sn5, Al15Sn10 e Al5Sn20.

A Figura 18 (a) mostra as curvas DTA para as ligas Al25Sn0, Al20Sn5, Al15Sn10 e Al5Sn20. Foi observado que, à medida que o teor de Sn aumenta de Al25Sn0 para Al5Sn20, os picos endotérmicos mudam, refletindo mudanças no comportamento térmico das ligas Cu50Mn25Al25-xSnx. A Figura 18 (b) ilustra a variação da temperatura de pico de fusão (T_{mp}) e da entalpia de fusão (ΔH_m) em função do teor de Sn nas ligas. Foi verificado que o aumento do teor de Sn reduziu a temperatura de pico de fusão, apresentando seu menor valor para liga Al5Sn20. Essa redução pode ser atribuída ao aumento da entropia configuracional, que dificulta o processo de difusão, resultando em uma depressão do ponto de fusão (MIRACLE, 2017; VAIDYA et al., 2016). Já a entalpia de fusão apresenta uma queda inicial para concentrações de Sn de até 5% at, seguida de um aumento sensível com teores de Sn superiores a esse valor.

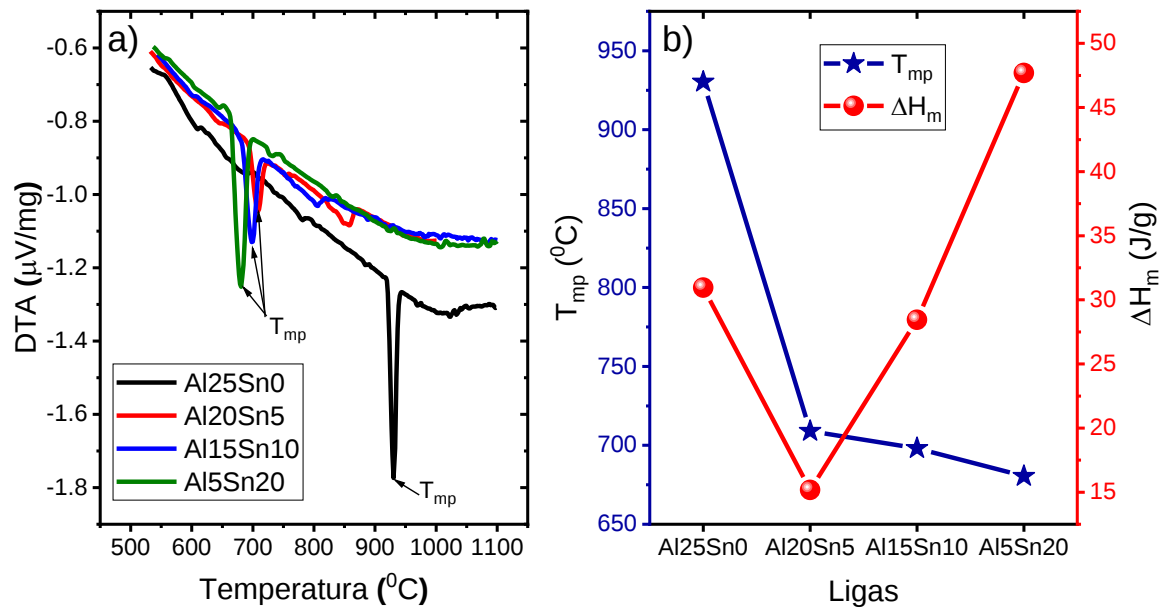


Figura 18 - (a) curvas DTA para as ligas Al25Sn0, Al20Sn5, Al15Sn10 e Al5Sn20 e (b) variação da temperatura de pico de fusão (T_{mp}) e da entalpia de fusão (ΔH_m) em função do teor de Sn nas ligas.

A Figura 19 mostra a influência do teor de Sn na microdureza das ligas Cu50Mn25Al25-xSnx. Foi verificado que, com o aumento do teor de Sn, a microdureza também aumenta de forma aproximadamente linear. O aumento nos valores de microdureza com o incremento do teor de Sn pode ser atribuído à maior presença das fases Cu9Al4 e Mn3Sn, uma vez que a fase Al4Cu9 apresenta uma dureza de 477 HV (MONTECINOS; CUNIBERTI; SIMISON, 2012) e Mn3Sn apresenta uma dureza por volta de 300 HV (NAKAYAMA; MASUMOTO; KIKUCHI, 1986). Outro fator que pode contribuir para a elevação da microdureza é a distorção na rede cristalina provocada pela adição de Sn na liga Cu50Mn25Al25-xSnx. Conforme observado, o aumento contínuo da diferença de raio atômico para valores de $x > 0$ dificulta a mobilidade de discordâncias na fase austenita, promovendo endurecimento por solução sólida (TSAI; YEH, 2014). Esse mecanismo, combinado com a presença de fases duras, Al4Cu9 e Mn3Sn, contribui de maneira significativa para o aumento da microdureza do material.

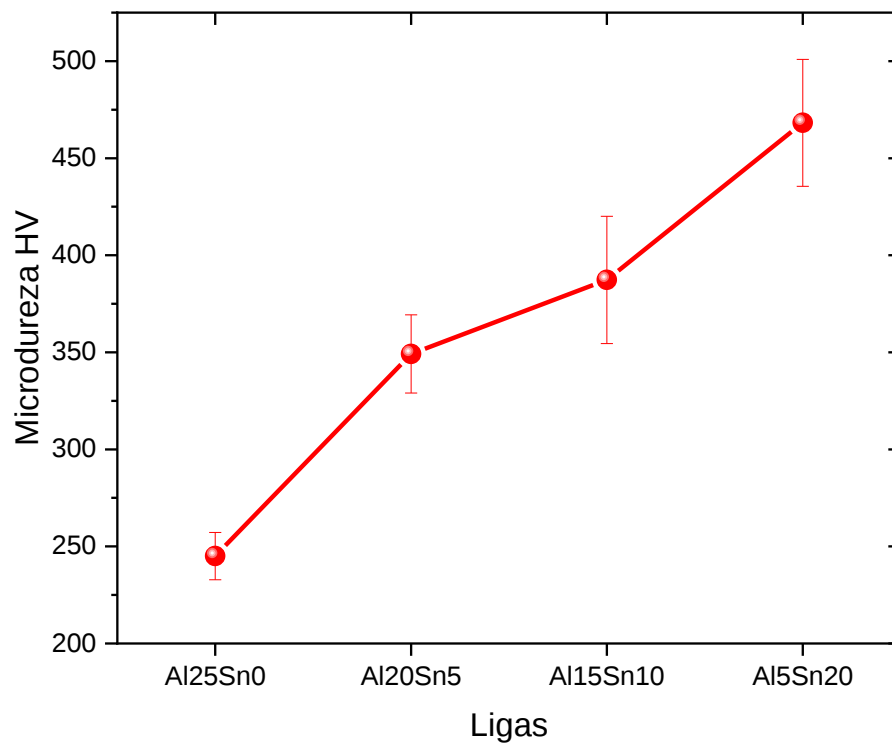


Figura 19 - Influência do teor de Sn na microdureza das ligas Cu50Mn25Al25-xSnx.

A Figura 20 mostra o comportamento da resistividade elétrica (ρ), condutividade elétrica (σ) e da componente eletrônica da condutividade térmica (K_e) em função do teor de Sn nas ligas Cu50Mn25Al25-xSnx. A partir dos valores de resistividade elétrica, foram calculados os correspondentes valores de condutividade elétrica utilizando a Equação (5). Em seguida, com base nesses resultados, foi estimada a componente eletrônica da condutividade térmica de acordo com a Lei de Wiedemann-Franz (Equação 6).

$$\sigma = 1/\rho \quad (5)$$

$$K_e = \sigma \cdot L \cdot T \quad (6)$$

onde L é o número de Lorenz que vale $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ e T é a temperatura em K. Foi observado que a resistividade elétrica aumenta enquanto a condutividade elétrica e a componente eletrônica de condutividade térmica diminuem, indicando que o aumento do teor de Sn promove uma menor mobilidade eletrônica nas ligas Cu50Mn25Al25-xSnx. Estes comportamento sugere que o aumento da distorção da rede, com a adição de Sn, provoca um

aumento da dispersão de elétrons e fônons em propagação, reduzindo a condutividade elétrica e térmica (TSAI; YEH, 2014). Além disso, o aumento da entropia configuracional, associado à elevação da desordem estrutural nas ligas devido à adição de Sn, reduz o caminho livre médio dos elétrons, impactando diretamente na condutividade térmica. Esse aumento na desordem dificulta o transporte eletrônico e térmico, resultando em uma diminuição condutividades térmica(CHOU et al., 2009).

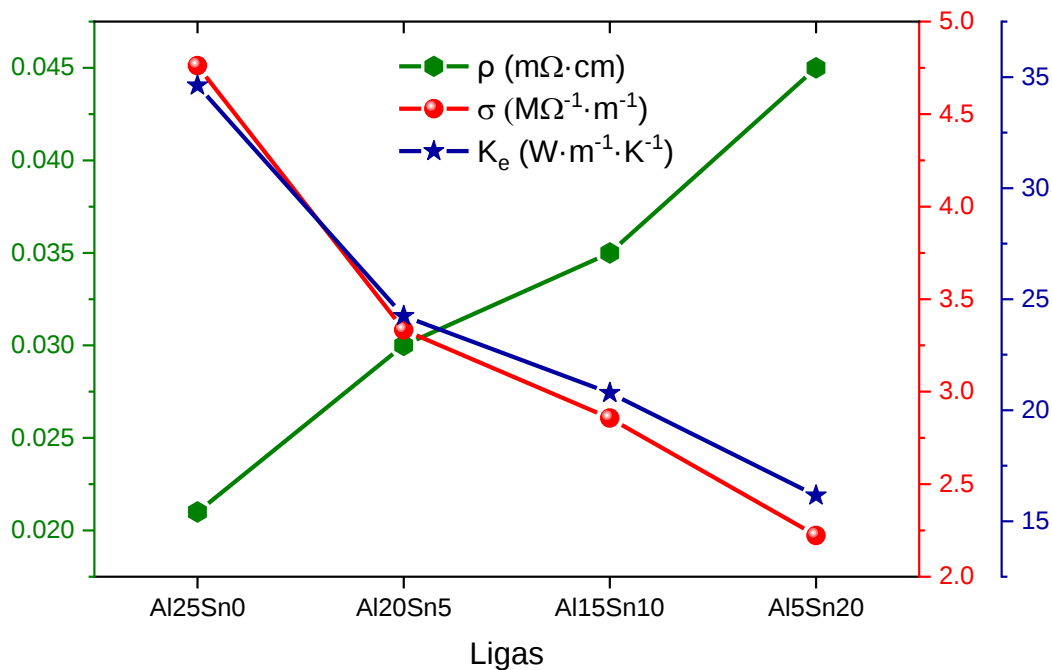


Figura 20 - Comportamento da resistividade elétrica (ρ), condutividade elétrica (σ) e da componente eletrônica da condutividade térmica (K_e) em função do teor de Sn nas ligas $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-x}\text{Sn}_x$.

A Figura 21 (a) ilustra as curvas de magnetização (M vs. H) quase estáticas registradas à temperatura ambiente. As curvas de magnetização, Figura 19(a), revelam um comportamento típico de materiais ferromagnéticos para todas as ligas analisadas, caracterizado por campos coercitivos extremamente baixos. A Figura 21 (b) detalha os parâmetros magnéticos, obtidos a partir da resposta de magnetização, magnetização remanescente (M_r), magnetização de saturação (M_s) e coercividade (H_c). Foi verificado que a magnetização remanescente (M_r), magnetização de saturação (M_s) e coercividade (H_c) diminuem significativamente com o aumento do conteúdo de Sn, apresentando valores mais altos para liga Al25Sn0. Essa redução está associada ao fortalecimento do acoplamento antiferromagnético (AFM) (LIMA et al., 2024), resultante do aumento da porcentagem da fase Mn_3Sn e da contração da rede cristalina da estrutura L21, provocada pelo maior teor de Sn. É bem estabelecido que fase Mn_3Sn que

exibe comportamento antiferromagnético (LOW et al., 2022; ZHAO et al., 2021) e que à contração da rede favorece as interações antiferromagnéticas, uma vez que diminui a distância entre átomos de Mn-Mn (LI et al., 2019b).

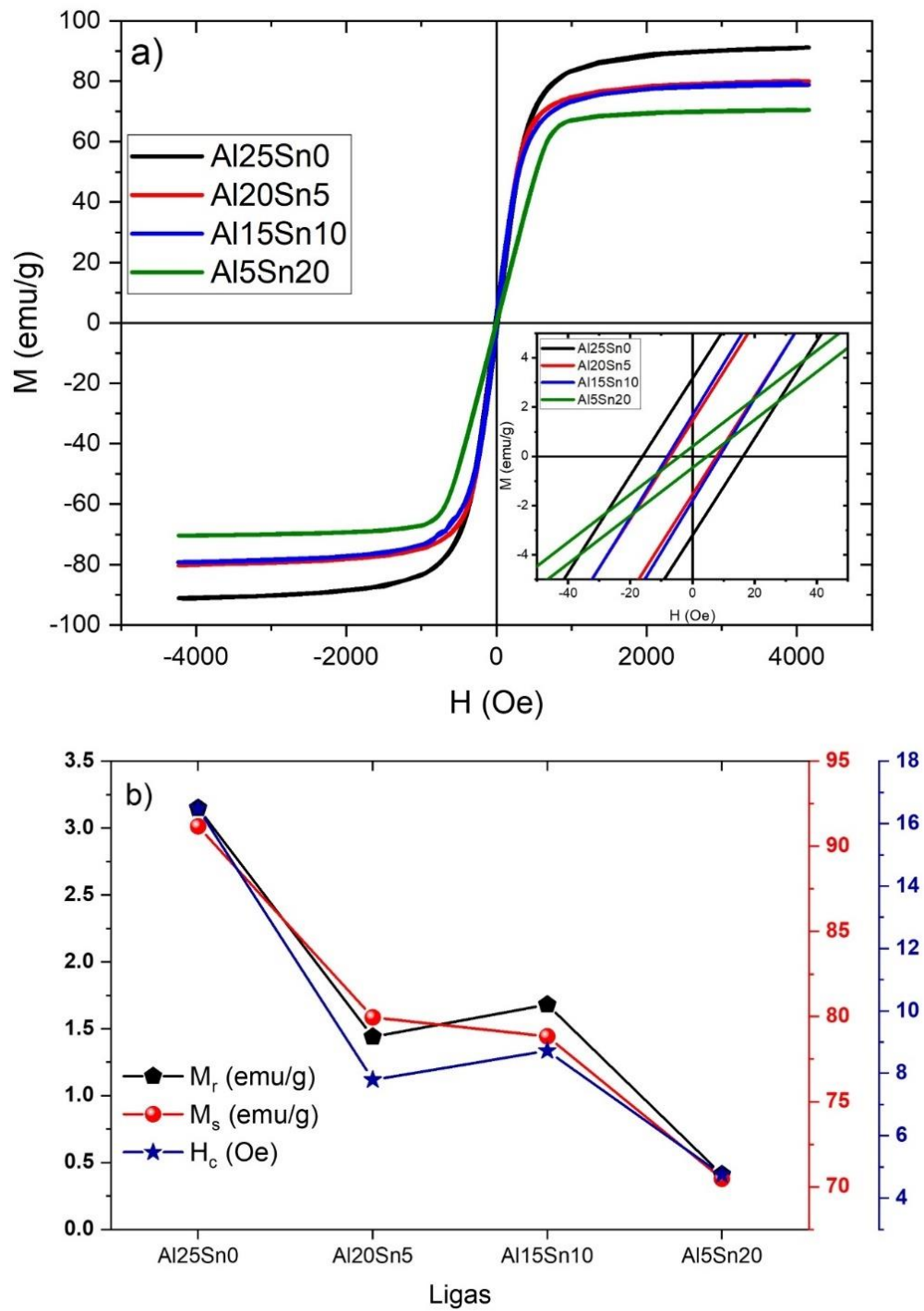


Figura 21 - Efeito da adição de Sn (a) nas curvas de magnetização e (b) propriedades magnéticas das ligas $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-x}\text{Sn}_x$.

CAPÍTULO V

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi investigado a influência do teor de Sn na formação e identificação das fases presentes nessas ligas. As fases previstas foram analisadas por meio de ferramentas baseadas no método CALPHAD, permitindo a seleção de quatro composições para síntese experimental. As ligas produzidas foram caracterizadas quanto às suas propriedades estruturais, mecânica, elétricas, termodinâmicas e magnéticas. As principais conclusões podem ser resumidas da seguinte forma:

- As simulações pelo método CALPHAD para as ligas Cu50Al25-xMn25Snx indicaram a presença, a temperatura de 25 °C, das fases de equilíbrio β -Sn, α -Mn, β -Mn, austenita e γ -Al4Cu9 e, a fração dessas fases são dependentes do teor de estanho na liga;
- Em particular, as fases γ -Al4Cu9 e β -Mn desaparecem para valores de x maiores que 10 e 16,3, respectivamente, enquanto a fase α -Mn surge apenas para valores de x superiores a 14;
- As simulações mostraram que o aumento do teor de Sn reduz as temperaturas de transformação de fase, especialmente a temperatura de fusão, indicando que as ligas possuem temperaturas diferentes para a solubilização da fase austenita durante tratamentos térmicos de têmpera;
- Os resultados experimentais, obtidos via DRX, indicaram a presença das fases austenita, Al4Cu9, β -Mn e Mn3Sn. A discrepância entre os resultados experimentais e as simulações pode ser atribuída à solidificação das ligas fora das condições de equilíbrio termodinâmico;
- A partir do refinamento Rietveld foi verificado um aumento nos percentuais das fases Al4Cu9 e Mn3Sn, que alcançam seus valores máximos na liga Al5Sn20;
- O aumento do teor de Sn reduz a temperatura de pico de fusão, com o menor valor observado para a liga Al5Sn20, o que pode ser atribuído ao aumento da entropia configuracional, que dificulta o processo de difusão e provoca a depressão do ponto de fusão;
- A microdureza também aumenta de forma aproximadamente linear com o aumento do teor de Sn. O aumento nos valores de microdureza com o incremento do teor de Sn pode ser atribuído à maior presença das fases Cu9Al4 e Mn3Sn;

- A resistividade elétrica aumenta enquanto a condutividade elétrica e a componente eletrônica de condutividade térmica diminuem, indicando que o aumento do teor de Sn promove uma menor mobilidade eletrônica nas ligas $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-x}\text{Sn}_x$;
- A magnetização remanescente (M_r), magnetização de saturação (M_s) e coercividade (H_c) diminuem com o aumento do teor de Sn, sendo mais altas na liga $\text{Al}_{25}\text{Sn}_0$. Essa redução está associada ao fortalecimento do acoplamento antiferromagnético (AFM), devido ao aumento da fase Mn_3Sn e à contração da rede cristalina L21 causada pelo maior teor de Sn;
- Nossos resultados indicam que a modificação das propriedades estruturais, mecânicas, térmica, elétrica e magnéticas da liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-x}\text{Sn}_x$ é fortemente influenciada pelo teor de Sn, indicando assim uma forma de ajustar as propriedades de acordo com a aplicação.

CAPÍTULO VI

7. REFERÊNCIAS

BACHAGHA, T.; SUÑOL, J.-J. All-d-Metal Heusler Alloys: A Review. **Metals**, v. 13, n. 1, p. 111, 5 jan. 2023.

BAINSLA, L.; SURESH, K. G. Equiatomic quaternary Heusler alloys: A material perspective for spintronic applications. **Applied Physics Reviews**, v. 3, n. 3, p. 031101, set. 2016.

BLACHOWICZ, T.; EHRMANN, A.; WORTMANN, M. Exchange Bias in Nanostructures: An Update. **Nanomaterials**, v. 13, n. 17, p. 2418, 25 ago. 2023.

BRÜCK, E. Developments in magnetocaloric refrigeration. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 23, p. R381–R391, 7 dez. 2005.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9ª Edição ed. [s.l: s.n.].

CARRUTHERS, A. W. et al. An assessment of the high-entropy alloy system VCrMnFeAlx. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 888, p. 161525, 25 dez. 2021.

CEJPEK, P. et al. Exceptionally small Young modulus in 10M martensite of Ni-Mn-Ga exhibiting magnetic shape memory effect. **Acta Materialia**, v. 257, p. 119133, 15 set. 2023.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica - Estrutura e propriedades das ligas metálicas**. 2ª Edição ed. São Paulo: [s.n.]. v. 1

CHOU, H. P. et al. Microstructure, thermophysical and electrical properties in AlxCoCrFeNi ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys. **Materials Science and Engineering: B**, v. 163, n. 3, p. 184–189, 25 jul. 2009.

CONG, D. Y.; ROTH, S.; SCHULTZ, L. Magnetic properties and structural transformations in Ni–Co–Mn–Sn multifunctional alloys. **Acta Materialia**, v. 60, n. 13–14, p. 5335–5351, 1 ago. 2012.

DALOZ, D. Metals and Alloys: Industrial Applications, ISBN 978-3-11-040784-6. **Journal of Applied Crystallography**, v. 51, n. 1, p. 231–232, 1 fev. 2018.

DAVIS, J. R. **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. 10^o ed. [s.l.] ASM International, 1990. v. 2

DIONYSIO DE SOUZA, S. **MEDIDAS DE CAMPOS HIPERFINOS MAGNÉTICOS EM LIGAS DE HEUSLER DO TIPO C02 YZ (Y = Ti, Zr; Z = Al, Ga, Sn)**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1986.

DUBOWIK, J. et al. ChemInform Abstract: Films of Heusler Alloys. **ChemInform**, v. 39, n. 15, 8 abr. 2008.

DUBOWIK, J. et al. Exchange bias in thin Heusler alloy films in contact with antiferromagnet. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 19, 21 maio 2013.

ESAKKI MUTHU, S. et al. Influence of Si substitution on the structure, magnetism, exchange bias and negative magnetoresistance in Ni₄₈Mn₃₉Sn₁₃ Heusler alloys. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 20, p. 205001, 22 maio 2013.

FAN, Y. et al. Theoretical investigation of lithium ions' nucleation performance on metal-doped Cu surfaces. **Journal of Energy Chemistry**, v. 39, p. 160–169, 1 dez. 2019.

GABDULLIN, N.; KHAN, S. H. Study of Non-Homogeneity of Magnetic Field Distribution in Single-Crystal Ni-Mn-Ga Magnetic Shape Memory Element in Actuators due to its Anisotropic Twinned Microstructure. **IEEE Transactions on Magnetics**, p. 1–1, 2016.

GAO, F. et al. Magnetocaloric effect of an antiferromagnetic ErAl₂Ge₂ single crystal. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 533, p. 168014, 1 set. 2021.

GAO, Q.; OPAHLE, I.; ZHANG, H. High-throughput screening for spin-gapless semiconductors in quaternary Heusler compounds. **Physical Review Materials**, v. 3, n. 2, p. 024410, 27 fev. 2019.

GAO, Y. C.; ZHANG, Y.; WANG, X. T. Phase stability, band gap, and electronic and magnetic properties of quaternary heusler alloys FeMnScZ (Z = Al, Ga, In). **Journal of the Korean Physical Society**, v. 66, n. 6, p. 959–965, 16 mar. 2015.

GU, H. et al. An overview of the magnetoresistance phenomenon in molecular systems. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 13, p. 5907, 2013.

GUPTA, M. Changing Wisdom of Metallic Alloys Development. **Materials Sciences and Applications**, v. 09, n. 13, p. 1021–1035, 2018.

HALLSTEDT, B. et al. Thermodynamic database for multi-principal element alloys within the system Al–Co–Cr–Fe–Mn–Ni–C. **Calphad**, v. 83, p. 102644, 1 dez. 2023a.

HALLSTEDT, B. et al. Thermodynamic database for multi-principal element alloys within the system Al–Co–Cr–Fe–Mn–Ni–C. **Calphad**, v. 83, p. 102644, 1 dez. 2023b.

HAO, Z. P. et al. First-principles calculations of a new half-metallic Heusler alloy FeCrAs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 820, p. 153118, 15 abr. 2020.

HECZKO, O. Magnetic shape memory effect and magnetization reversal. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290–291, p. 787–794, 1 abr. 2005.

HSU, H.-C. et al. Effects of Cold Rolling or Precipitation Hardening Treatment on the Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of Ti-Rich Metastable Medium-Entropy Alloys. **Materials**, v. 16, n. 24, p. 7561, 8 dez. 2023.

HUI, J. et al. First-principles study of de-twinning in a FCC alloy. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 293, p. 121765, 1 jan. 2021.

ISHIKAWA, H. et al. Atomic ordering and magnetic properties in Ni₂Mn(GaxAl_{1-x}) Heusler alloys. **Acta Materialia**, v. 56, n. 17, p. 4789–4797, 1 out. 2008.

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

JIANG, W.; ZHU, Y.; ZHAO, Y. Mechanical Properties and Deformation Mechanisms of Heterostructured High-Entropy and Medium-Entropy Alloys: A Review. **Frontiers in Materials**, v. 8, 3 jan. 2022.

KAMBAROV, YE. YE. et al. OVERVIEW OF THE HIGH-ENTROPY ALLOYS CONCEPT. **NNC RK Bulletin**, n. 1, p. 25–39, 30 mar. 2023.

KHALIKOV, A. R. et al. Structure and energy of planar superstructure defects in X₂YZ Heusler alloys. **Intermetallics**, v. 137, p. 107276, 1 out. 2021.

KULESH, N. et al. Combined Micromagnetic Simulation and Machine Learning Approach to Analysis of Polycrystalline Bilayer With Exchange Bias. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 58, n. 2, p. 1–5, fev. 2022.

LEVENETS, A. V. et al. HIGH-ENTROPY ALLOYS AS A PROSPECTIVE CLASS OF NEW RADIATION-TOLERANT MATERIALS RESEARCH DEVELOPMENT ANALYSIS BASED ON THE INFORMATION DATABASES. **Problems of Atomic Science and Technology**, p. 3–15, 7 abr. 2021.

LI, H. et al. Effects of Disorder on the Electronic Structure and Thermoelectric Properties of an Inverse Full-Heusler Mn₂CoAl Alloy. **Chemistry of Materials**, v. 33, n. 7, p. 2543–2547, 13 abr. 2021.

LI, Y. et al. Magnetic phase diagram, magnetocaloric effect, and exchange bias in Ni₄₃Mn₄₆Sn₁₁–xGa_x Heusler alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 478, p. 161–169, 15 maio 2019a.

LI, Y. et al. Magnetic phase diagram, magnetocaloric effect, and exchange bias in Ni₄₃Mn₄₆Sn₁₁–xGa_x Heusler alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 478, p. 161–169, 15 maio 2019b.

LIMA, A. V. B. et al. Influence of Partial Substitution of Sn by Si on the Electrical, Mechanical, and Magnetic Properties of Ni₄₄Mn₄₄Sn₁₂ Heusler Alloys. **Journal of Electronic Materials**, v. 53, n. 10, p. 6322–6332, 1 out. 2024.

LIU, L. et al. Nanoprecipitate-Strengthened High-Entropy Alloys. **Advanced Science**, v. 8, n. 23, 22 dez. 2021.

LOW, A. et al. Tuning of topological properties in the strongly correlated antiferromagnet Mn₃Sn via Fe doping. **Physical Review B**, v. 106, n. 14, p. 144429, 1 out. 2022.

LU, K. et al. Microstructures, Corrosion Resistance and Wear Resistance of High-Entropy Alloys Coatings with Various Compositions Prepared by Laser Cladding: A Review. **Coatings**, v. 12, n. 7, p. 1023, 19 jul. 2022.

MAHMOUD, N. T. et al. The effect of defects on the electronic and magnetic properties of the Co₂VSn full Heusler alloy: Ab-initio calculations. **Intermetallics**, v. 33, p. 33–37, fev. 2013.

MIRACLE, D. B. High-Entropy Alloys: A Current Evaluation of Founding Ideas and Core Effects and Exploring “Nonlinear Alloys”. **JOM**, v. 69, n. 11, p. 2130–2136, 1 nov. 2017.

MISHRA, S. S. et al. Effect of Ga substitution on structural and magnetic properties of Fe₅₀Mn₂₅Al₂₅-xGa_x Heusler alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 854, p. 156756, 15 fev. 2021.

MISHRA, S. S. et al. An experimental and theoretical investigation on structure-property correlation of Cu₂Mn₁Al₁-xGa_x full-Heusler alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 898, p. 162865, 25 mar. 2022.

MONTECINOS, S.; CUNIBERTI, A.; SIMISON, S. Instrumented indentation of transforming and no-transforming phases in Cu–Al–Be shape-memory alloys. **Intermetallics**, v. 28, p. 58–64, 1 set. 2012.

MOZHARIVSKYJ, Y. Preparation of magnetocaloric materials. **Comprehensive Inorganic Chemistry III, Third Edition**, v. 1–10, p. 178–198, 1 jan. 2023.

NAKAYAMA, T.; MASUMOTO, H.; KIKUCHI, M. Magnetic Properties and Thermal Expansion of Mn–Sn Alloys. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 27, n. 8, p. 632–637, 1986.

NAYAK, A. K.; SURESH, K. G.; NIGAM, A. K. Observation of enhanced exchange bias behaviour in NiCoMnSb Heusler alloys. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 11, p. 115004, 7 jun. 2009.

NEHLA, P. et al. Magnetocaloric properties and critical behavior of Co₂Cr_{1-x}Mn_xAl Heusler alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 126, n. 20, 28 nov. 2019.

OLORUNDAISI, E. et al. Thermo-mechanical and phase prediction of Ni₂₅Al₂₅Co₁₄Fe₁₄Ti₉Mn₈Cr₅ high entropy alloys system using THERMO-CALC. **Manufacturing Letters**, v. 41, p. 160–169, 1 out. 2024.

OSTOVARI MOGHADDAM, A. et al. Synthesis and characterization of novel high entropy Heusler intermetallics. **Intermetallics**, v. 159, p. 107917, 1 ago. 2023.

PAL, D.; MANDAL, K.; GUTFLEISCH, O. Large negative magnetoresistance in nickel-rich Ni–Mn–Ga Heusler alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 9, 1 maio 2010.

PANDEY, S. et al. Large Inverse Magnetocaloric Effects and Giant Magnetoresistance in Ni–Mn–Cr–Sn Heusler Alloys. **Magnetochemistry**, v. 3, n. 1, p. 3, 5 jan. 2017.

QIAO, L.; RAMANUJAN, R. V.; ZHU, J. Effect of Aluminum on the Friction and Wear Behavior of Al_xCrFeNi Medium-Entropy Alloys. **Advanced Engineering Materials**, v. 24, n. 7, 29 jul. 2022.

RABIE, N.; GORDANI, G. R.; GHASEMI, A. Enhancement of magnetic properties of Co₂MnSi Heusler alloy prepared by mechanical alloying method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 434, p. 135–142, 15 jul. 2017.

SAMANTA, S. et al. Large reversible magnetocaloric effect and magnetoresistance by improving crystallographic compatibility condition in Ni(Co)-Mn-Ti all- d -metal Heusler alloys. **Physical Review Materials**, v. 6, n. 9, p. 094411, 22 set. 2022.

SAN, S.; CHING, W.-Y. Subtle Variations of the Electronic Structure and Mechanical Properties of High Entropy Alloys With 50% Carbon Composites. **Frontiers in Materials**, v. 7, 10 nov. 2020.

SARDINHA, F. C. **O Efeito Magnetocalórico nas Ligas Heusler Ni₂[Mn_{1-x}Fe_x]₁₉Ga₂₇**. Dissertação de Mestrado em Física—Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.

SHARMA, J.; ALAM, A.; SURESH, K. G. Large magnetocaloric effect and exchange bias properties in Mn–Ni–Co–Sn full Heusler alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 983, p. 173908, 5 maio 2024a.

SHARMA, J.; ALAM, A.; SURESH, K. G. Large magnetocaloric effect and exchange bias properties in Mn–Ni–Co–Sn full Heusler alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 983, p. 173908, 5 maio 2024b.

SHEN, R. et al. Effects of V Addition on the Deformation Mechanism and Mechanical Properties of Non-Equiatomic CoCrNi Medium-Entropy Alloys. **Materials**, v. 16, n. 14, p. 5167, 22 jul. 2023.

SINGH, D.; TIWARI, R. S.; SRIVASTAVA, O. N. Structural and magnetic properties of Cu₅₀Mn₂₅Al_{25-x}Ga_x Heusler alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 328, p. 72–79, 1 fev. 2013.

SOBIERAJ, D. et al. Chemical short-range order in derivative Cr–Ta–Ti–V–W high entropy alloys from the first-principles thermodynamic study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 41, p. 23929–23951, 2020.

SRIVASTAVA, V.; BHATTI, K. P. Ferromagnetic Shape Memory Heusler Alloys. **Solid State Phenomena**, v. 189, p. 189–208, jun. 2012.

TAKHSHA, M. et al. Magnetic Shape-Memory Heuslers Turn to Bio: Cytocompatibility of Ni–Mn–Ga Films and Biomedical Perspective. **ACS Applied Bio Materials**, v. 6, n. 11, p. 5009–5017, 20 nov. 2023.

TARACHAND et al. Effect of magnetic entropy in the thermoelectric properties of Fe-doped Fe₂VAl full-Heusler alloy. **Materials Today Physics**, v. 48, p. 101568, 1 nov. 2024.

TIAN, F. et al. Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness. **Intermetallics**, v. 58, p. 1–6, mar. 2015.

TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The Magnetocaloric Effect and its Applications**. [s.l.] CRC Press, 2003.

TROFIMOV, E. et al. Microsegregation in high-entropy intermetallic compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 934, p. 168021, 10 fev. 2023a.

TROFIMOV, E. et al. Synthesis and characterization of intermetallic compounds with one medium- or high-entropy sublattice occupied by p-block elements. **Materials Chemistry and Physics**, v. 301, p. 127596, 1 jun. 2023b.

TSAI, M. H.; YEH, J. W. High-Entropy Alloys: A Critical Review. **Materials Research Letters**, v. 2, n. 3, p. 107–123, 2014.

VAIDYA, M. et al. Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 994–1001, 15 dez. 2016.

WANI, I. H. et al. **FIRST PRINCIPLE BASED INVESTIGATION OF HEUSLER ALLOYS: A REVIEW**Peer Reviewed and Refereed Journal. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://ijmer.in/pdf/e-Certificate%20of%20Publication-IJMER.pdf>>.

WEDERNI, A. et al. Crystal Structure and Properties of Heusler Alloys: A Comprehensive Review. **Metals** **2024**, Vol. **14**, Page **688**, v. 14, n. 6, p. 688, 10 jun. 2024a.

WEDERNI, A. et al. Crystal Structure and Properties of Heusler Alloys: A Comprehensive Review. **Metals**, v. 14, n. 6, p. 688, 10 jun. 2024b.

WEI, Z. Y. et al. Elastocaloric effect of all- d -metal Heusler NiMnTi(Co) magnetic shape memory alloys by digital image correlation and infrared thermography. **Applied Physics Letters**, v. 114, n. 10, 11 mar. 2019.

WOLLMANN, L. et al. Heusler 4.0: Tunable Materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 47, n. 1, p. 247–270, 3 jul. 2017a.

WOLLMANN, L. et al. Heusler 4.0: Tunable Materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 47, n. 1, p. 247–270, 3 jul. 2017b.

WU, R. et al. **The shell thickness dependence of the exchange bias of Fe/Fe₃O₄ core-shell nanoparticles**. 2015 IEEE Magnetics Conference (INTERMAG). **Anais...IEEE**, maio 2015.

XAVIER, F. **Influência da substituição de Mn por Fe sobre o efeito magnetocalórico inverso de ligas Heusler tipo Ni-Mn-Sn**. VitóriaUniversidade Federal do Espírito Santo, , 30 maio 2008. Disponível em: <<http://repositorio.ufes.br/handle/10/4761>>. Acesso em: 12 set. 2024

XU, D. et al. A critical review of the mechanical properties of CoCrNi-based medium-entropy alloys. **Microstructures**, 2022.

XUAN, H. C. et al. Magnetic-field-induced reverse martensitic transformation and large magnetoresistance in Ni_{50-x}CoxMn₃₂Al₁₈ Heusler alloys. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 17, 23 abr. 2012.

YAN, P.-L. et al. The structural, electronic, magnetic and mechanical properties of quaternary Heusler alloys ZrTiCrZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}$): a first-principles study. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 25, p. 255002, 29 jun. 2016.

YAN, X.; ZOU, Y.; ZHANG, Y. Properties and processing technologies of high-entropy alloys. **Materials Futures**, v. 1, n. 2, p. 022002, 1 jun. 2022.

YANG, B. et al. Effect of carbon on microstructure and mechanical properties of Co-free medium-entropy alloys. **Materials Science and Technology**, v. 39, n. 10, p. 1237–1244, 1 jul. 2023.

YOO, W. et al. The Azimuthal Dependence of Exchange Bias Effect and its Analysis by Spin Glass Model in $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}/\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ Bilayers. **IEEE Access**, v. 9, p. 21315–21322, 2021.

ZABEL, H. ChemInform Abstract: Progress in Spintronics. **ChemInform**, v. 41, n. 7, 16 fev. 2010.

ZHANG, K. et al. Designing a New Ni-Mn-Sn Ferromagnetic Shape Memory Alloy with Excellent Performance by Cu Addition. **Metals** **2018**, Vol. 8, Page 152, v. 8, n. 3, p. 152, 28 fev. 2018.

ZHAO, Z. et al. Magnetic properties and anomalous Hall effect in antiferromagnetic Mn_3Sn films. **Physica B: Condensed Matter**, v. 604, p. 412692, 1 mar. 2021.