



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
- Mestrado - Doutorado

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE
RECOZIMENTO NAS PROPRIEDADES DA LIGA Ni₅₄Mn₂₁Ga₂₅**

por

Kaline Ventura Batista

*Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba
para obtenção do grau de Doutora.*

KALINE VENTURA BATISTA

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE
RECOZIMENTO NAS PROPRIEDADES DA LIGA $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Cícero da Rocha Souto.
Coorientador: Prof. Dr. Francisco Riccelly Pereira Feitosa.

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

B333a Batista, Kaline Ventura.

Análise da influência do tratamento térmico de recozimento nas propriedades da liga ni54mn21ga25 / Kaline Ventura Batista. - João Pessoa, 2024.
110 f. : il.

Orientação: Cícero da Rocha Souto.

Coorientação: Francisco Riccelly Pereira Feitosa.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. MSMA. 2. Ligas Heusler. 3. Ni-Mn-Ga. I. Souto, Cícero da Rocha. II. Feitosa, Francisco Riccelly Pereira. III. Título.

UFPB/BC

CDU 621(043)

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE
RECOZIMENTO NAS PROPRIEDADES DA LIGA
Ni54Mn21Ga25**

por

KALINE VENTURA BATISTA

Dissertação aprovada em 26 de julho de 2024



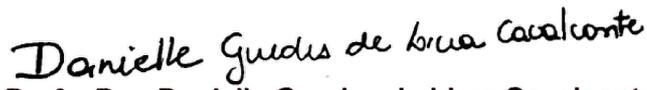
Prof. Dr. Cícero da Rocha Souto
Orientador – UFPB



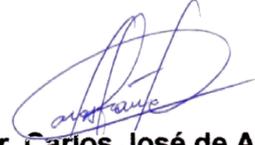
Prof. Dr. Francisco Riccelly Pereira Feitosa
Coorientador – UFPB



Prof. Dr. Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima
Examinador Interno – UFPB



Profa. Dra. Danielle Guedes de Lima Cavalcante
Examinadora Interna – UFPB



Prof. Dr. Carlos José de Araújo
Examinador Externo – UFCG



Prof. Dr. Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo
Examinador Externo – UFCG

Dedico esta conquista aos meus pais, Francisco de Assis e Maria do Socorro (*in memoriam*), e as minhas irmãs, Daniele Ventura e Michele Ventura.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por tudo;

A meu pai, Francisco de Assis Batista, por todo apoio e crença no meu sucesso;

Às minhas irmãs, Daniele Ventura Batista e Michele Ventura Batista, pela paciência e amor diário;

À Patrícia Crispim que por muitas vezes me acolheu e me apoiou com seus abraços;

À minha amiga de laboratório Julyana Maria pelo incentivo e acolhimento;

À Mônica Bispo pelo poder de tornar leve a vida através da psicologia;

Aos professores Cícero Souto e Francisco Riccelly pela orientação e ensinamentos;

Aos órgãos CAPES e CNPq pelo apoio financeiro;

Por fim, agradeço a todos que contribuíram diretamente e indiretamente para o desenvolvimento desta pesquisa.

“Se cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro dos gigantes”.

(Isaac Newton)

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE RECOZIMENTO NAS PROPRIEDADES DA LIGA $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$

RESUMO

O desenvolvimento científico sobre as ligas Heusler pôde constatar a grande versatilidade que essa classe de compostos oferece. As ligas dessa categoria chamam a atenção devido às suas importantes características, como efeito de memória de forma magnética, efeito magnetocalórico e grande efeito de magnetorresistência. Ligas com memória de forma magnética podem ser ativadas não apenas na presença de um estímulo térmico, mas também pela presença de um campo magnético externo. Uma caracterização física e microestrutural adequada é pré-condição essencial para projetar e modelar sistemas de acionamento por campo magnético. Esse contexto motivou o desenvolvimento desta pesquisa, que objetivou determinar a influência do tratamento térmico nas propriedades da liga $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$. A metodologia adotada consistiu na determinação dos parâmetros do recozimento de temperatura (1000 °C e 1050 °C) e tempo (6 horas e 26 horas). Através da variação do tratamento térmico foi avaliado a influência da temperatura e tempo sobre as temperaturas de transformação de fase, microestrutura, composição química, permeabilidade e temperatura de Curie. A partir dos resultados conclui-se que a amostra bruta de fusão apresentou fase austenítica e martensítica em temperatura ambiente, enquanto que as amostras recozidas por 6 horas apresentaram fase martensítica em temperatura ambiente e por fim, as amostras recozidas por 26 horas apresentaram fase martensítica e fase γ em temperatura ambiente. O recozimento realizado em 1000 °C e 1050 °C por 6 horas foi satisfatório para obtenção da fase martensítica em temperatura ambiente. A partir da análise da permeabilidade foi possível obter as curvas com comportamento característico desta propriedade nas ligas Ni-Mn-Ga. A partir da T_c da amostra bruta de fusão foi observado que o recozimento realizado a 1000 °C por 6 horas reduziu a T_c enquanto que o recozimento a 1050 °C por 6 horas aumentou a T_c . O aumento da temperatura do recozimento de 1000 °C para 1050 °C realizado a 26 horas apresentou aumento na T_c , porém pouca variação foi observada.

Palavras-chave: Ligas com memória de forma magnética. MSMA. Ligas Heusler. Ni-Mn-Ga.

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THERMAL ANNEALING TREATMENT ON THE PROPERTIES OF THE Ni₅₄Mn₂₁Ga₂₅ ALLOY

ABSTRACT

The scientific development on Heusler alloys has demonstrated the great innovations that this class of compounds offers. Alloys of this category attract attention due to their important characteristics, such as magnetic shape memory effect, magnetocaloric effect, and large magnetoresistance effect. Magnetic shape memory alloys can be activated not only in the presence of a thermal stimulus, but also by the presence of an external magnetic field. An adequate physical and microstructural characterization is an essential precondition for designing and modeling magnetic field actuation systems. This context motivated the development of this research, which aimed to determine the influence of heat treatment on the properties of the Ni₅₄Mn₂₁Ga₂₅ alloy. The adopted methodology consisted of determining the annealing parameters of temperature (1000 °C and 1050 °C) and time (6 hours and 26 hours). Through the variation of the heat treatment, the influence of temperature and time on the phase transformation temperatures, microstructure, chemical composition, permeability and Curie temperature was evaluated. From the results it is concluded that the raw melt sample presented austenitic and martensitic phases at room temperature, while the samples annealed for 6 hours presented martensitic phases at room temperature and finally, the samples annealed for 26 hours presented martensitic phases and γ phases at room temperature. Annealing performed at 1000 °C and 1050 °C for 6 hours was satisfactory for obtaining the martensitic phase at room temperature. From the permeability analysis it was possible to obtain the curves with characteristic behavior of this property in Ni-Mn-Ga alloys. From the T_c of the raw melt sample it was observed that annealing performed at 1000 °C for 6 hours reduced the T_c while annealing at 1050 °C for 6 hours increased the T_c. Increasing the annealing temperature from 1000 °C to 1050 °C performed for 26 hours showed an increase in T_c, however little variation was observed.

Key words: Magnetic shape memory alloy. MSMA. Heusler alloys. Ni-Mn-Ga.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Elementos possíveis para composição das ligas Heusler.....	19
Figura 2 - Estrutura cristalina das ligas Heusler, (a) completamente ordenadas; (b) semi-ordenadas.....	19
Figura 3 - Estrutura cristalina, (a) estrutura cúbica da fase austenita; (b) estrutura tetragonal da fase martensita. Sendo: círculos cinza claro: Níquel, branco: Manganês, preto: Gálio.	20
Figura 4 - Deformações martensítica do tipo (a) deslizamento e (b) macla.....	22
Figura 5 - Variantes moduladas da fase martensítica; (a) Estrutura cúbica austenítica; (b) Estrutura tetragonal não modulada; (c) Modulação 5M e 7M. Sendo: círculos cinza-claros: Níquel, branco: Manganês, preto: Gálio.....	22
Figura 6 - Mecanismo de ordenamento magnético nas ligas com memória de forma magnética.....	24
Figura 7 - Estrutura cristalina da fase austenita e as variantes tetragonal da martensita em NiMnGa. As setas indicam as possíveis orientações da magnetização de saturação (M^{sat}) de cada variante.....	25
Figura 8 - Curva de histerese para magnetização de uma variante martensita em três direções distintas.....	26
Figura 9 - Fatores que influenciam diretamente as propriedades magnéticas de uma liga Heusler.....	28
Figura 10 - Temperatura de transformação de fase versus teor de Níquel de acordo com as composições químicas (a) $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$ ($x=$ de 0-5) ; (b) $Ni_{50+y}Mn_{25}Ga_{25-y}$ ($y=$ 2-5) ; (c) $Ni_{50+z}Mn_{25-0.5z}Ga_{25-0.5z}$ ($z=$ 2-5) ; onde A_s , A_f , M_s e M_f são Austenita inicial, Austenita final, Martensita inicial e Martensita final respectivamente.	30
Figura 11 – Mapa ternário da liga Ni-Mn-Ga; (a e b) temperatura de transição martensítica teórica e (c) experimental de $Ni_xMn_yGa_z$	32
Figura 12 - Mapa ternário que apresenta a relação entre a composição e a temperatura de início da transformação martensítica.	33
Figura 13 - Variação das temperaturas da fase martensita e decaimento da T_c de acordo com o teor de níquel da liga NiMnGa.	34
Figura 14 - Mapa ternário da composição química $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$	36
Figura 15 - Classificação de acordo com as temperaturas martensíticas (TM) e temperatura de Curie (TC); e/a consiste na concentração eletrônica de cada grupo.	36
Figura 16 - Curvas de histerese (Temperatura de 300K) para amostras recozidas em diferentes temperaturas. Apresenta a mudança de saturação magnética das amostras.	40
Figura 17 - Curva de magnetização de amostra bruta de fusão e de amostra recozida a 700 °C por 20 horas.....	40
Figura 18 - Curvas de magnetização realizadas em microfios recozidos em temperaturas diferentes; (a) curva obtida para recozimento realizado em 973 K; (b) curva obtida para recozimento realizado em 1073 K.	42
Figura 19 - Curva de magnetização de amostra tratada termicamente (curva azul) e amostra não tratada termicamente (curva laranja).	44
Figura 20 - Resultados obtidos de fitas finas com composição química de NiMnGa em diferentes temperaturas de recozimento: Amostra R-300 sem recozimento, R-473 recozimento a 473 K, R-573 recozimento a 573 K, R-773 recozimento a 773 K e R-1100 recozimento a 1100K (a) temperaturas de transformação de fase; (b) curvas de histereses.	45
Figura 21 - Infográfico com as pesquisas que determinam importantes temperaturas das ligas Ni-Mn-Ga.	47

Figura 22 - Temperatura líquido e sólido para as três séries estequiométricas; (a) $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$; (b) $Ni_{100-2x}Mn_xGa_x$; (c) $Ni_{2x}Mn_{100-3x}Ga_x$	48
Figura 23 - Curva de ordenamento da liga $Ni_{51}Mn_{28}Ga_{21}$	49
Figura 24 - Ilustração das fases do sistema ternário Ni-Mn-Ga.....	50
Figura 25 - Sequência de desenvolvimento dos métodos.....	51
Figura 26 - Processo de fundição. Parte 1: Fundição de liga mãe. Parte 2: Fundição da liga ternária.	53
Figura 27 - Amostra policristalina após processo de fundição por indução. (a) Imagem da amostra final fundida; (b) Desenho técnico com as dimensões da amostra.	53
Figura 28 - Ciclos de aquecimento para realização do recozimento.	55
Figura 29 - Dimensões da amostra cortada após fundição.	58
Figura 30 - (a) Diagrama elétrico do gerador; (b) Bobina com o núcleo de Ni-Mn-Ga.	59
Figura 31 - Ilustração da montagem para aquecimento e medição da variação da temperatura.	61
Figura 32 - Curvas de DSC para diferentes parâmetros de recozimento.....	62
Figura 33 - Variação da histerese térmica.	64
Figura 34 - Curvas de DSC (a) curva de DSC para o recozimento de 1000 ° C; (b) curva de DSC para o recozimento de 1050 ° C.....	65
Figura 35- Temperaturas de transformação de fase para temperatura de 1000 ° C e bruta de fusão.	66
Figura 36 - Temperaturas de transformação de fase para temperatura de 1050 ° C e bruta de fusão.	67
Figura 37 - Curvas de DSC (a) curva de DSC para o tempo de 6 horas; (b) curva de DSC para o tempo de 26 horas.....	68
Figura 38 - Temperaturas de transformação de fase para o tempo de 6 horas e temperatura variando.	69
Figura 39 - Temperaturas de transformação de fase para o tempo de 26 horas e temperatura variando.	69
Figura 40 - Ilustração da faixa de trabalho de atuação das ligas com memória de forma magnética.....	70
Figura 41 - Faixa de trabalho das amostras analisadas nesta tese.	71
Figura 42 - Razão c/a para ligas com fase martensítica 5M em temperatura 25 ° C em função da Temperatura de transformação martensítica.....	74
Figura 43 - Curvas de DSC para as amostras do planejamento experimental.....	74
Figura 44 - Curva para os valores obtidos para As e os valores previstos pelo planejamento experimental.	76
Figura 45 - Curva dos dados obtidos versus os dados previstos para a temperatura de transformação martensítica.....	78
Figura 46 - Microestrutura da amostra bruta de fusão.....	79
Figura 47 - Mapeamento por EDS para a amostra bruta de fusão.....	80
Figura 48 - Microestrutura da amostra recozida a 1000 ° C por 6 horas.....	81
Figura 49 - Mapeamento por EDS da amostra recozida em 1000 ° C por 6 horas.	81
Figura 50 - Microestrutura da amostra recozida a 1000 ° C por 26 horas; (a) ampliação em 500x; (b) ampliação 2,5 kx em imagem por elétrons secundários (ES); (c) ampliação 2,5 kx em imagem por elétrons retroespalhados (BSE).	82
Figura 51 - Mapeamento pontual da composição química na amostra recozida a 1000 ° C por 26 horas.	84
Figura 52 - Microestrutura da amostra recozida a 1050 ° C por 6 horas.....	85
Figura 53 - Mapeamento por EDS da amostra recozida a 1050 ° C por 6 horas.....	86

Figura 54 - Microestrutura da amostra recozida a 1050 °C por 26 horas; (a) ampliação em 500x; (b) ampliação 1 kx em imagem por elétrons retroespalhados (BSE); (c) ampliação 2,5 kx em imagem por elétrons secundários (ES).	87
Figura 55 - Mapeamento pontual na amostra recozida a 1050 °C por 26 horas.....	88
Figura 56 - Microestruturas das amostras analisadas de acordo com o recozimento realizado.	89
Figura 57 – Comportamento do aquecimento na vista superior da amostra.	90
Figura 58 - Variação da permeabilidade com o núcleo de Ar na bobina.	91
Figura 59 - Curvas de permeabilidade versus temperature; (a) permeabilidade para amostras recozidas por 6 horas; (b) amostras recozidas por 26 horas.	91
Figura 60 - Mapa com as fases magnéticas e as temperaturas de transformação de fase. ..	92
Figura 61 - Temperatura de Curie das amostras recozidas por 6 horas.....	93
Figura 62 - Temperaturas de Curie das amostras recozidas por 26 horas.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura cristalina, parâmetros de rede, volume da célula unitária e concentração eletrônica de ligas NiMnGa; A e M referem-se a fase austenita e a martensita respectivamente.	30
Tabela 2 - Parâmetros de tempo e temperatura adotados para realização do recozimento nas pesquisas citadas nesta tese.	46
Tabela 3 - Composição e características da liga Ni-Mn-Ga estudada.	52
Tabela 4 - Parâmetros do tratamento térmico de recozimento.	54
Tabela 5 - Sequenciamento de ensaios realizados.	55
Tabela 6 - Parâmetros de temperatura e tempo para análise do efeito nas temperaturas de transformação de fase.	56
Tabela 7 - Níveis dos parâmetros tempo e temperatura determinados.	57
Tabela 8 - Matriz de planejamento experimental utilizada.	57
Tabela 9 - Parâmetros da bobina projetada.	60
Tabela 10 - Valores das temperaturas de transformação de fase, histerese térmica e entalpia de transformação para os tratamentos de recozimento realizados.	63
Tabela 11 - Temperatura de transformação martensítica.	73
Tabela 12 - Dados obtidos a partir das curvas de DSC para as amostras do planejamento experimental.	75
Tabela 13 - Resultados da análise ANOVA obtidos do planejamento experimental linear $2^2 + 3$ para a austenita inicial.	75
Tabela 14 - Valores previstos e obtidos para Austenita inicial.	77
Tabela 15 - Resultados da análise ANOVA obtidos do planejamento experimental linear $2^2 + 3$ para a variação de temperatura martensítica.	77
Tabela 16 - Modelo matemático obtido para a variação da temperatura martensítica.	78

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	15
1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Objetivo geral.....	16
1.2 Objetivos específicos.....	16
1.3 Contribuição científica.....	17
CAPÍTULO II.....	18
2. LIGAS COM MÉMORIA DE FORMA MAGNÉTICA.....	18
2.1 Estrutura cristalina das ligas Heusler.....	20
2.2 Transformações martensíticas.....	21
2.3 Ordenamento magnético nas ligas Heusler.....	23
CAPÍTULO III.....	27
3. LIGA Ni-Mn-Ga.....	27
3.1 Influência da composição química na família Ni-Mn-Ga.....	29
3.2 Processos produtivos e tratamentos térmicos.....	37
3.2 Temperaturas do sistema Ni-Mn-Ga.....	47
CAPÍTULO IV.....	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1 Materiais.....	52
4.2 Caracterização das ligas Ni-Mn-Ga.....	58
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO TERMOMEICÂNICA E CRISTALOGRAFICA.....	58
4.2.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	59
CAPÍTULO V.....	62
5. RESULTADOS.....	62
5.1 Temperaturas de transformação de fase martensítica.....	62
5.2 Influência dos parâmetros do recozimento nas temperaturas de transformação de fase.....	65
5.3 Análise estatística - ANOVA.....	74
5.4 Análises Microestruturais.....	79
5.5 Análise da permeabilidade magnética.....	90
CAPÍTULO VI.....	96
6. CONCLUSÕES.....	96
6.1 Sugestões de Trabalhos futuros.....	97
REFERÊNCIAS.....	98
APÊNDICE A – Publicações.....	106
APÊNDICE B – Quadro com variadas composições da liga Ni-Mn-Ga.....	107

ANEXO A – Conceitos usados na ANOVA	111
-------------------------------------------	-----

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A descoberta das ligas Heusler, no início do século XX, causou um impacto considerável no campo do magnetismo. O desenvolvimento científico sobre as ligas Heusler pôde constatar a grande versatilidade que essa nova classe de compostos oferece. As ligas dessa categoria têm chamado a atenção devido às suas importantes características, como efeito de memória de forma magnética, efeito magnetocalórico e grande efeito de magnetorresistência (M. ACET, L. MAÑOSA, 2011; DAL; DEMIREL; ESKIL, 2020).

Alguns autores, (ENKOVAARA; AYUELA; NIEMINEN, 2002; NESPOLI et al., 2010; GE, 2014; EFFNER; ZAWADA; WEBER, 2020; LAITINEN et al., 2021;), afirmam que as ligas com memória de forma magnética (*magnetic shape memory alloy* – MSMA) apresentam alto potencial como uma classe emergente de materiais inteligentes que podem funcionar tanto como atuadores quanto sensores para uma nova geração de componentes digitais simples e rápidos que produzem alto desempenho mecânico em um espaço limitado possibilitando a obtenção de atuadores miniaturizados leves e compactos, aliado à redução de custos.

A propriedade de memória de forma magnética é a funcionalidades mais conhecida dos compostos Heusler. Grandes deformações dessas ligas são obtidas por meio da reorientação de variantes martensíticas nas quais os contornos de macla são altamente móveis. Essa reorientação pode ser produzida por tensões e/ ou por campo magnético. O comportamento complexo exibido por esses materiais é, principalmente, uma consequência do forte acoplamento entre o magnetismo e a estrutura que é impulsionada pela transição martensítica (ACET; MAÑOSA; PLANES., 2011; MAJI, 2017a; ULLAKKO et al., 2001).

O sistema Ni-Mn-Ga é um dos materiais com memória de forma magnética mais estudado. A deformação induzida por campo magnético nesta liga foi observado pela primeira vez experimentalmente por Ullakko et al., (1996), que relatou uma deformação induzida por campo magnético (MFIS) de 0,2% em liga monocristalina de Ni₂MnGa. É possível desenvolver deformações reversíveis induzidas por campo magnético quando, em resposta a tensão induzida por campo magnético, os domínios cristalográficos (variantes macladas) da fase martensítica

são reorganizados. Uma compreensão refinada da microestrutura e da estrutura cristalina associada à transformação de austenita em martensita é importante, pois as propriedades das ligas de Ni-Mn-Ga são extremamente sensíveis à mudança de composição (ZHOU et al., 2017).

As ligas monocristalinas apresentam a maior deformação já reportada na comunidade científica, porém o alto custo e a dificuldade na produção fortalece o desenvolvimento de ligas policristalinas. As ligas Ni-Mn-Ga policristalinas demonstraram desenvolver MFIS moderado quando as restrições de contorno de grão são suficientemente reduzidas, por exemplo, aumentando a porosidade ou introduzindo uma textura cristalográfica forte. Melhorar as propriedades das ligas pelo processo de produção, composição química e parâmetros de tratamento térmico para fabricação de dispositivos funcionais e o alto custo para produção de ligas monocristais em Ni-Mn-Ga, são os principais focos de pesquisa atualmente (LI et al., 2020; MAJI, 2017).

Uma caracterização física e microestrutural adequada de ligas com memória de forma magnética é uma pré-condição para projetar e modelar sistemas de acionamento por campo magnético. Portanto, esta tese vislumbra investigar a influência do efeito do tratamento térmico nas temperaturas de transformação de fase, permeabilidade, temperatura de Curie e microestrutura dessas ligas.

1.1 Objetivo geral

Projetar e caracterizar liga ternária Ni-Mn-Ga vislumbrando determinar a influência do tratamento térmico nas propriedades do material.

1.2 Objetivos específicos

- * Selecionar composição e método de produção para obtenção de ligas magnéticas da família Ni-Mn-Ga;
- * Determinar os parâmetros de tempo e temperatura para realização do tratamento térmico;
- * Analisar a influência do tratamento térmico nas temperaturas de transformação de fase;
- * Analisar as mudanças na microestrutura da liga devido a variação dos parâmetros do tratamento térmico;
- * Analisar a influência das variáveis temperatura e tempo de tratamento térmico sobre o comportamento da permeabilidade e temperatura de Curie nas ligas estudadas;

1.3 Contribuição científica

A maioria das pesquisas que apresentam a descrição do método produtivo de ligas magnéticas realiza o tratamento térmico, porém poucos estudos apresentam análise da influência dos parâmetros de recozimento, tempo e temperatura, nas propriedades da liga Ni-Mn-Ga. Essas ligas apresentam suas propriedades influenciadas pela composição química, processo produtivo e tratamento térmico, assim para obter um atuador induzido por campo magnético é necessário desenvolver o projeto deste material de forma minuciosa visando à obtenção de um material com propriedades favoráveis para aplicação industrial.

Dentre as pesquisas que apresentam como objeto de estudo a análise da influência do tratamento térmico, em sua maioria analisam filmes finos ou microfios da liga Ni-Mn-Ga para aplicação em refrigeração utilizando as propriedades magnetocalóricas. Ligas magnéticas da família Ni-Mn-Ga são o objeto de estudo desta pesquisa com o intuito de correlacionar os parâmetros do tratamento térmico com as propriedades do material, para tanto foi utilizado planejamento experimental para determinação dos parâmetros de temperatura e tempo. A vasta pesquisa apresentada nesta tese permitiu determinar intervalos de temperaturas favoráveis para analisar e identificar possíveis melhorias das propriedades estudadas. A originalidade do trabalho está baseada, principalmente, na análise da permeabilidade magnética por aparato projetado e desenvolvido nesta pesquisa.

CAPÍTULO II

2. LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA MAGNÉTICA

Após a descoberta de Friedrich Heusler em 1903 que uma liga com a composição Cu_2MnAl se comporta como um ferromagneto, embora nenhum de seus elementos constituintes seja magnético, uma nova classe de compostos intermetálicos ternários, chamadas ligas Heusler tornou-se amplamente estudada, pois são compostos multiferróicos por transformação de fase martensítica mostrando ser uma excelente classe de materiais com uma grande variedade de propriedades diversas, sendo uma delas o efeito memória de forma magnética (GRAF; PARKIN; FELSER, 2011a; KHAN et al., 2018).

O que torna as ligas com memória de forma magnética (*magnetic shape memory alloy* – MSMA) distintas das ligas de memória de forma comum, e o que as torna únicas entre qualquer material, é que a microestrutura da martensita pode ser manipulada quando exposta a um campo magnético. Isto pode levar a deformações macroscópicas induzidas apenas pelo campo magnético. Além disso, essas mudanças podem ser “lembradas” pela microestrutura da martensita. Com a descoberta desta grande deformação, as ligas Heusler deram um segundo impacto à pesquisa quase um século após sua primeira descoberta dando um avanço na busca por atuadores acionados por campo magnético (M. ACET, LL. MANOSA, A. PLANES, 2011).

As possíveis combinações de elementos estudados na composição de ligas Heusler estão ilustrados na Figura 1 segundo a possibilidade de ocupação dos sítios disponíveis. As ligas Heusler são ternárias obtidas da mistura de três elementos metálicos, onde são estabilizadas fases do tipo X_2YZ e/ou XYZ , com X, Y e Z representando respectivamente:

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.

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.

Z - Elementos do tipo $s-p$, ou seja, metais com os orbitais $3d$, $4d$ ou $5d$ completos.

Figura 1 - Elementos possíveis para composição das ligas Heusler.

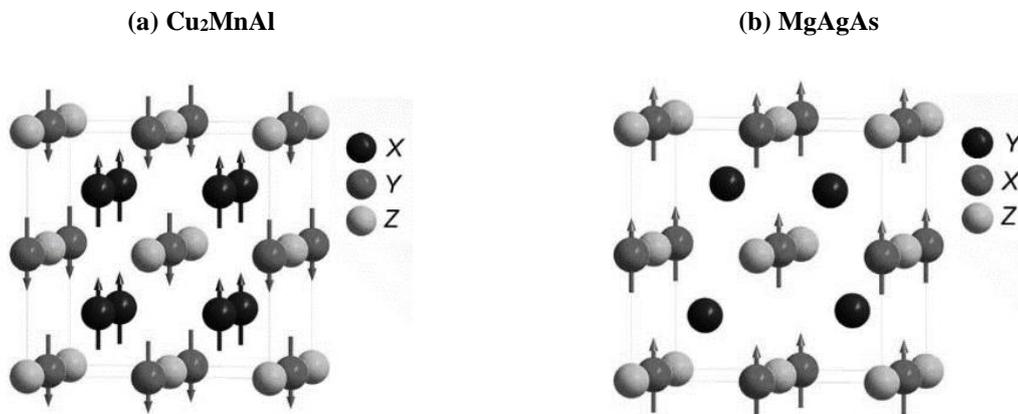
H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00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

Fonte – GRAF; PARKIN; FELSER, 2011.

A partir da Figura 1 é possível perceber que se pode obter uma longa série de ligas diferentes, que possuem propriedades muito distintas e fortemente dependentes da composição. Embora a maioria dessas ligas seja composta apenas por elementos que, quando na forma metálica, são paramagnéticos ou diamagnéticos, em geral, a liga se ordena ferromagneticamente após submetida a um tratamento térmico adequado (BRADLEY, A. J. AND RODGERS, 1934).

Conforme a composição química as ligas Heusler podem ser classificadas como completamente ordenada (Full-Heusler) com fórmula estequiométrica X_2YZ ou semi-ordenada (Half-Heusler) com fórmula estequiométrica XYZ como apresenta a Figura 2.

Figura 2 - Estrutura cristalina das ligas Heusler, (a) completamente ordenadas; (b) semi-ordenadas.



Fonte – GRAF; PARKIN; FELSER, 2011a.

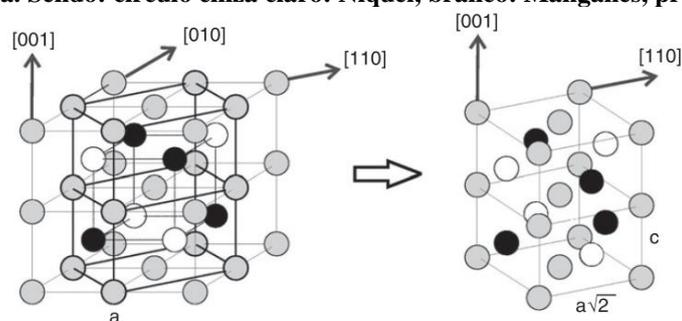
Uma característica comum de ambas as famílias é que cada uma possui quatro sub-redes interpenetrantes. No caso dos compostos completamente ordenados, ver Figura 2 (a), eles estão totalmente ocupados e os átomos que apresentam momento magnético estão situados na posição tetraédrica os quais podem acoplar ferromagneticamente ou antiferromagneticamente, já nos compostos semi-ordenados, ver Figura 2 (b), um deles está vazio, ou seja, exibem apenas uma sub-rede magnética, visto que apenas os átomos nos sítios octaédricos carregam um momento magnético localizado (GRAF et al., 2013; GRAF; PARKIN; FELSER, 2011b).

2.1 Estrutura cristalina das ligas Heusler

Após a descoberta dos compostos Heusler levou-se três décadas até que a estrutura cristalina fosse determinada como ordenada com uma estrutura cúbica de face centrada. Hoje, sabe-se que as propriedades dos compostos de Heusler dependem fortemente da ordem atômica. Cálculos de estrutura de banda mostram que pequenas quantidades de desordem na distribuição dos átomos nos locais da rede causam mudanças distintas em sua estrutura eletrônica e, portanto, também em suas propriedades magnéticas e de transporte. Portanto, uma compreensão profunda e uma análise cuidadosa de sua estrutura cristalina são essenciais para compreender a relação estrutura-propriedade dos compostos de Heusler (GRAF; PARKIN; FELSER, 2011b).

As instabilidades de valência nas estruturas eletrônicas podem forçar uma célula unitária cúbica dos compostos da família Heusler a sofrer uma distorção tetragonal correspondente ao efeito Jahn-Teller. Os compostos de Heusler com uma transição cúbica para tetragonal são bem conhecidos no contexto do efeito de memória de forma magnética. A Figura 3 (a) apresenta a estrutura cúbica presente na fase austenita enquanto a Figura 3 (b) apresenta a estrutura tetragonal após o resfriamento da fase austenita para a fase martensita.

Figura 3 - Estrutura cristalina, (a) estrutura cúbica da fase austenita; (b) estrutura tetragonal da fase martensita. Sendo: círculo cinza claro: Níquel, branco: Manganês, preto: Gálio.



Fonte - M. ACET, L. MAÑOSA, 2011.

2.2 Transformações martensíticas

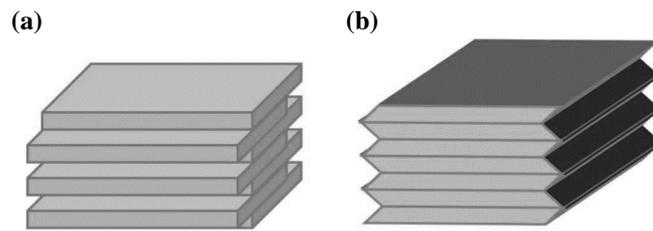
Transformações martensíticas representam o processo em que a variação de energia térmica em determinados sistemas, resulta em uma transformação estrutural, de uma fase com estrutura cúbica de alta simetria para uma fase com estrutura tetragonal ou hexagonal de baixa simetria e vice-versa. A fase com estrutura cúbica, estável somente a altas temperaturas, é chamada fase Austenítica, enquanto a fase com estrutura tetragonal ou hexagonal é conhecida como Martensítica. Ao contrário da maioria das transições de fase estruturais, onde a mudança de fase ocorre por difusão atômica, a transformação martensítica ocorre por um processo de cooperação, onde pequenos deslocamentos de planos atômicos alteram a estrutura cristalina do material (BORN, 2007; XAVIER, 2008; MAJI, 2017).

Quando a martensita é induzida por um carregamento de tensão, existe apenas uma orientação cristalográfica, alinhada com a orientação do carregamento de tensão. Esta é a martensita não-maclada, ou em inglês, “*detwinned*”. A martensita induzida por temperatura é conhecida como martensita maclada, ou em inglês, “*twinned*” ou martensita autoacomodável e pode apresentar diferentes orientações cristalográficas, até vinte e quatro variantes para o caso mais geral e sua estrutura depende do tipo de transformação sofrida pelo material. Essas variantes são diferenciadas pela orientação de seu plano habitual e a direção do corte, este plano se origina na interface austenita-martensita (em escala microscópica), que é um plano invariante. Este grupo de 24 variantes, denominado auto-acomodação, gera uma transformação sem deformação macroscópica significativa. Essas deformações podem assumir a forma de deslizamento duplo ou maclada (Figura 4). A deformação maclada é incapaz de acomodar alterações no volume, mas pode acomodar alterações de formas no modo reversível. Para que a memória de forma ocorra de maneira significativa, a acomodação deve ser totalmente reversível, em outras palavras, a transformação maclada deve ser o processo de acomodação predominante, porém a deformação por deslizamento é um processo permanente e comum na maioria das martensitas (BORN, 2007; ZAPATA, 2012).

As estruturas martensíticas identificadas na literatura são 10M, 14M e a estrutura não modulada (NM) (Figura 5). Na estrutura 10M, o plano da estrutura martensítica sofre um deslocamento periódico, enquanto cada quinto plano permanece em sua posição original. Na estrutura 14M, o plano da estrutura martensítica também sofre um deslocamento periódico enquanto cada sétimo plano permanece em sua posição original. As modulações 10M e 14M são também referidas como 5M e 7M. A martensita NM tem uma estrutura tetragonal, e normalmente existem dois sistemas cristalográficos diferentes que descrevem a célula unitária. A estrutura do

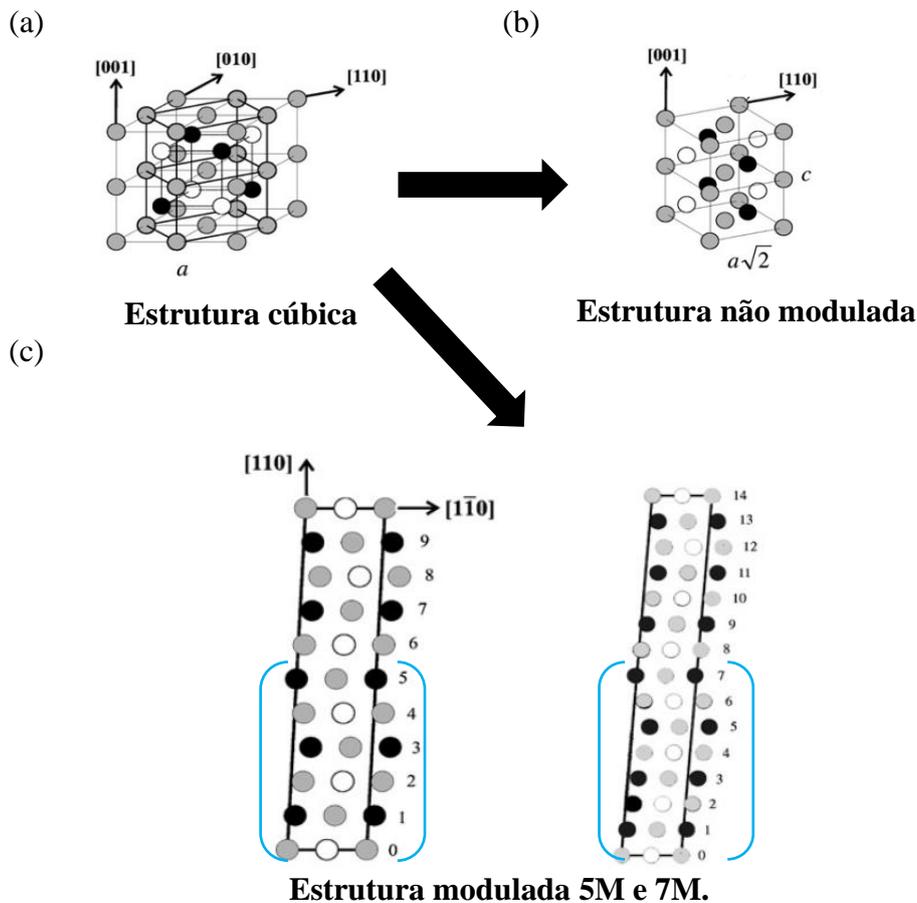
crystal martensítico pode ser correlacionada com a concentração de elétrons de valência (e/a): martensita NM tende a ter uma razão e/a maior que 7,7, enquanto as estruturas martensíticas moduladas estão associadas a uma razão e/a menor que 7,7. Quanto à razão das arestas, é reportado na literatura que a martensita não modulada apresenta $c/a = 1,2$ enquanto que as martensitas moduladas 5M e 7M apresentam $c/a = 0,94$ e $c/a = 0,9$ respectivamente (GAITZSCH et al., 2006; SARDINHA, 2008; ZHOU et al., 2017; TONG et al., 2021).

Figura 4 - Deformações martensítica do tipo (a) deslizamento e (b) macla.



Fonte – Adaptado de SARDINHA, 2008.

Figura 5 - Variantes moduladas da fase martensítica; (a) Estrutura cúbica austenítica; (b) Estrutura tetragonal não modulada; (c) Modulação 5M e 7M. Sendo: círculos cinza-claros: Níquel, branco: Manganês, preto: Gálio.



Fonte - (PLANES; MÃOSA; ACET, 2009).

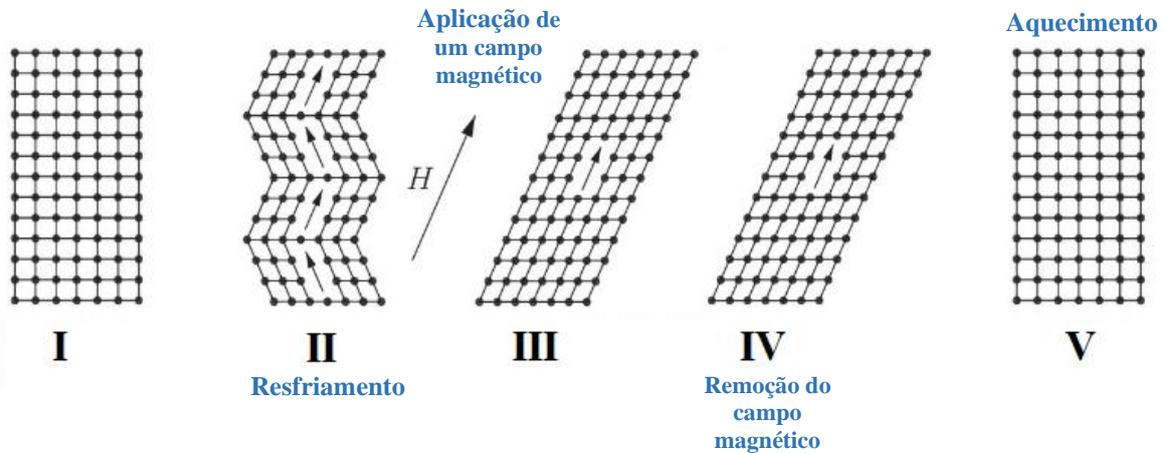
Na aplicação de um atuador como memória de forma magnética, as deformações induzidas por campo magnético (MFIS) podem chegar a 7%, 10% e 12%, respectivamente, para modulação de cinco camadas (5M), modulação de sete camadas (7M) e martensita não modulada (NM). Nas ligas Heusler a transformação para o estado martensítico causa relevantes mudanças nas interações magnéticas do sistema, pois a aproximação ou separação dos átomos promove alterações nas interações magnéticas dessas ligas, e como consequência são observados diferentes comportamentos magnéticos entre os estados austenítico e martensítico (GAUTHIER et al., 2006; XAVIER, 2008; ZHOU et al., 2017).

2.3 Ordenamento magnético nas ligas Heusler

O efeito memória de forma magnética irá ocorrer quando as ligas apresentarem transformações martensíticas, é nesta fase de baixa temperatura que as propriedades são fortemente influenciadas por campos magnéticos. Martensitas, incluindo martensita não modulada (NM), modulada de dez camadas (10M) e de quatorze camadas (14M), contêm contornos de macla que podem ou não serem movidos sob um campo magnético aplicado. O crescimento de uma macla, com movimento de limite de macla necessário, é responsável pela deformação induzida por campo magnético (*Magnetic Field Induced Strain* - MFIS). É importante ressaltar que MFIS só é possível enquanto o material é ferromagnético, ou seja, abaixo de sua temperatura de Curie (T_c). Ainda assim, mesmo que os requisitos acima mencionados sejam satisfeitos, a presença de limites de grão, em amostras policristalinas, reduzirá ou evitará o movimento do contorno de macla (TOMAN; MÜLLNER; CHMIELUS, 2018).

A Figura 6 apresenta o ordenamento magnético que caracteriza o efeito nas ligas com memória de forma magnética que se origina pelo acoplamento magnetoestrutural que ocorre em escala mesoscópica que causa a mudança de forma devido à reorientação das variantes de martensita sob um campo magnético externo aplicado (ZAPATA, 2012).

Figura 6 - Mecanismo de ordenamento magnético nas ligas com memória de forma magnética.



I – Fase mãe – Austenita;

II – Após o resfriamento há a fase martensita;

III – Aplicação de um campo magnético “H” faz com que haja rotação das variantes da martensita apresentando alinhamento na direção do campo H;

IV – Após a remoção do campo magnético H, o material permanece com deformação anteriormente induzida;

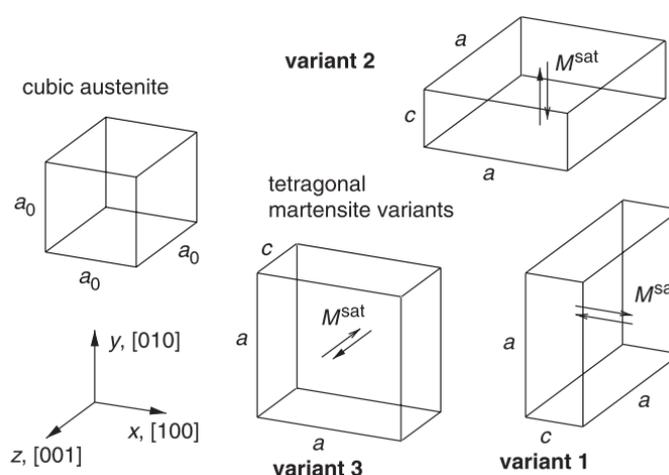
V – Ao aquecer, a estrutura volta para a fase mãe, austenita.

A condição necessária para o movimento de contorno de macla por um campo magnético externo é que a tensão de geminação (ou seja, a tensão para mover uma macla) deve ser menor que a tensão magnética (a tensão que um campo magnético externo pode exercer sobre uma macla). A estrutura martensítica modulada é vantajosa, pois possui menor tensão de geminação do que suas contrapartes não moduladas. A fase não modulada é a fase mais estável, porém apresenta maior tensão de geminação. As martensitas moduladas aparecem como fases adaptativas consistindo em nano maclas. Nano maclas ocorrem em múltiplos sistemas de contornos com uma menor energia elástica que torna desejável alcançar uma melhor resposta magnetomecânica ao estímulo aplicado externamente (campo magnético ou tensão) (POTSCHKE et al., 2009; SATAPATHY; BISWAS; AICH, 2021).

Em cada ponto do material, o comportamento médio é causado por mecanismos que ocorrem na microescala, que é a escala de comprimento das características microestruturais, como domínios magnéticos, paredes de domínio, variantes martensíticas, e contornos de macla. A deformação macroscópica do material está ligada a mudanças microestruturais na distribuição das variantes martensíticas (KIEFER; LAGOUDAS, 2005).

Em relação à anisotropia magnética, Callister (2012) estabelece que para cada material existe uma direção cristalográfica onde a magnetização é mais fácil, ou seja, em que é atingida para o menor campo magnético aplicado, sendo assim denominada uma direção de fácil magnetização. Essa dependência do comportamento magnético em relação à orientação cristalográfica é denominada anisotropia magnética, também chamada anisotropia magnetocristalina. A Figura 7 apresenta a esquematização da magnetização de diferentes variantes da martensita para uma amostra monocristalina de NiMnGa.

Figura 7 - Estrutura cristalina da fase austenita e as variantes tetragonal da martensita em NiMnGa. As setas indicam as possíveis orientações da magnetização de saturação (M^{sat}) de cada variante.



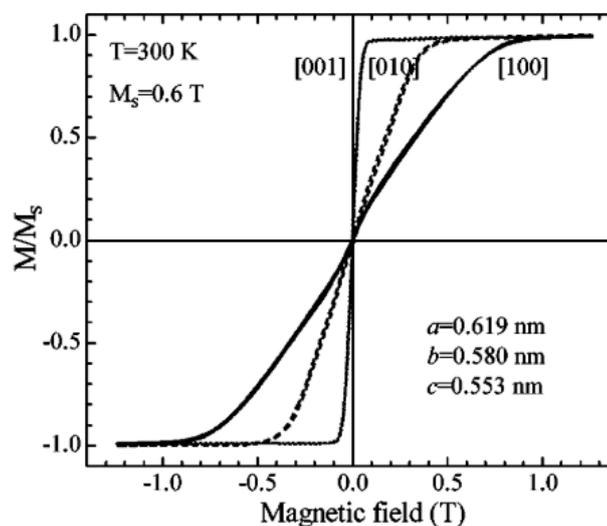
Fonte - (KIEFER; LAGOUDAS, 2005).

Observa-se pela Figura 7 que cada uma das variantes martensíticas é magnetizada ao longo de uma direção cristalográfica preferencial, denominada eixo fácil magnético, que neste caso está alinhado com a borda curta “c” da célula unitária tetragonal, onde deve ser entendido que a magnetização de uma única unidade célula é um conceito idealizado. A magnetização pode ser orientada na direção positiva ou negativa do eixo fácil. Com esta configuração de direções ortogonais preferenciais de magnetização, é evidente que a aplicação de um campo magnético externo pode ser usada para favorecer variantes selecionadas em relação a outras, visto que um alinhamento da magnetização e do campo magnético dentro de um material magnético é energeticamente desejável (KIEFER; LAGOUDAS, 2005).

Uma das primeiras pesquisas sobre o ordenamento magnético em ligas Heusler, especificamente na liga ternária fora da estequiometria $Ni_{51.3}Mn_{24}Ga_{24.7}$, foi publicada por Tickle; James, 1999. Os autores partem da premissa de que a simetria cúbica permite que três estruturas tetragonais possíveis, chamadas variantes, se formem, dependendo de qual eixo se contrai. Uma

microestrutura típica martensita consiste em misturas das três variantes nas quais duas variantes adjacentes se encontram em uma das duas interfaces bem definidas possíveis, chamados planos maclados. Embora cada uma dessas variantes tenha uma orientação única definida por seu eixo *c*, a fase martensítica é essencialmente um estado policristalino composto de frações de volume variável das três variantes. Os resultados obtidos comprovam a teoria inicial de que cada variante tem uma forte anisotropia magnética uniaxial em que o eixo fácil corresponde ao eixo “*c*” das variantes. Resultados semelhantes foram relatadas por Sozinov et al. em 2002 com a liga $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$ (ver Figura 8).

Figura 8 - Curva de histerese para magnetização de uma variante martensita em três direções distintas.



Fonte - SOZINOV et al., 2002.

Nota-se que o eixo mais curto (001), correspondente a direção “*c*”, é o eixo de magnetização mais fácil, o eixo mais longo (100) é o eixo de magnetização difícil e o eixo (010) é o intermediário. Os experimentos demonstram que o pressuposto anteriormente apresentado está correto, ou seja, há forte anisotropia uniaxial nas variantes martensíticas e o eixo de fácil magnetização corresponde ao eixo “*c*” das variantes. A magnetização é considerada fixa ao eixo magnético fácil de cada variante martensítica devido à alta anisotropia magnética. As variantes de martensita que têm seu eixo fácil ao longo da direção do campo aplicado crescem às custas de outras variantes pelo movimento de macla conduzido pelo campo aplicado (GE, 2014; KIEFER; LAGOUDAS, 2005).

CAPÍTULO III

3. LIGA Ni-Mn-Ga

As ligas Heusler são bem conhecidas como candidatas para muitas aplicações devido à sua estrutura eletrônica única e ajustável, que influencia as propriedades físicas peculiares que variam de supercondutividade, magnetocalórica, termoelétrica e efeitos de memória de forma magnética. Entre as ligas Heusler, as de Ni-Mn-Ga têm atraído muita atenção para pesquisa desde os primeiros anos, pois é o principal exemplo de material com memória de forma magnética (ZHANG et al., 2020; KRÁL et al., 2020).

Atualmente, o sistema Ni-Mn-Ga é um dos materiais com memória de forma mais estudado. Pesquisas iniciais foram reportadas por Chernenko et al., (1995a), (1995b) e Chernenko, Kokorin e Vitenko, (1994) sobre o fenômeno memória de forma, propriedades magnéticas e térmicas assim como transformações martensíticas da liga Ni-Mn-Ga. Já a deformação induzida por campo magnético nesta liga foi observado pela primeira vez experimentalmente por Ullakko et al. no ano de 1996, que relatou indução por campo de 0,2% em um monocristal de Ni_2MnGa com um campo magnético de 0,8 T aplicado a 265 K. É possível desenvolver grandes deformações induzidas por campo magnético reversível quando, em resposta a deformação induzida por campo magnético, os domínios cristalográficos da fase martensítica são reorganizados. De acordo com Gabdullin; Khan, (2015), a deformação máxima induzida por campo magnético varia de 6 a 12% do comprimento do elemento, dependendo de sua microestrutura.

Cristais únicos orientados de Ni-Mn-Ga exibem o maior MFIS: até 6% para martensita tetragonal modulada de cinco camadas (10M) e até 9,5% para martensita ortorrômbica modulada de sete camadas (14M). Martensita tetragonal não modulada (NM) não exibe grande MFIS, embora 12% MFIS foi reportado em uma liga Ni-Mn-Ga. Grande MFIS em Ni-Mn-Ga é quase exclusivamente alcançado em ligas monocristalinas (LAITINEN et al., 2019; LI et al., 2020a).

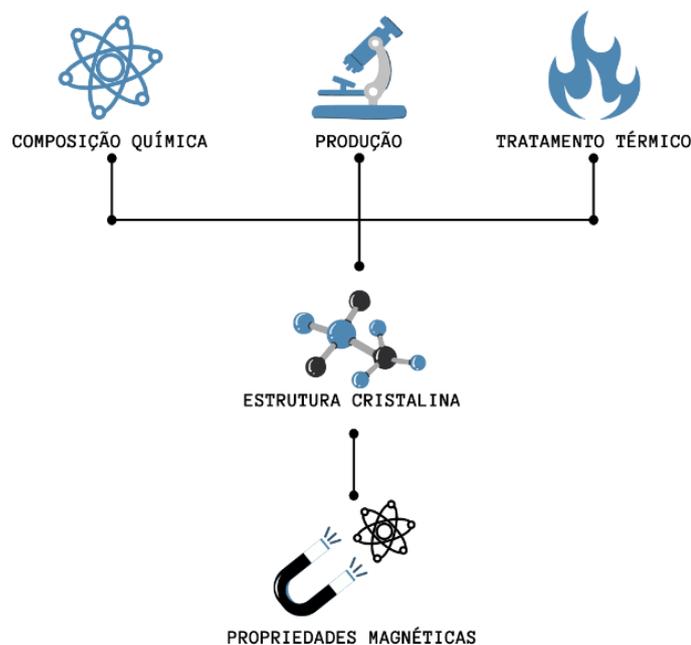
A grande deformação por campo magnético apresenta-se principalmente em monocristais de Ni-Mn-Ga, mas a preparação de ligas monocristais texturizadas é muito complicada para aplicações em larga escala, tem um custo elevado e geralmente é difícil devido à severa segregação da composição química que é desfavorável para a obtenção de propriedades funcionais estáveis. Em comparação, o preparo de ligas policristalinas tem baixo custo e é muito

mais fácil obter composição química homogênea. A deformação induzida por campo magnético ou por tensão depende do tamanho do grão, estrutura cristalina e orientação cristalográfica das ligas Ni–Mn–Ga, sendo assim, MFIS em liga policristalina geralmente é menor por causa das orientações aleatórias dos grãos e da restrição dos contornos dos grãos (KUMAR; RAMUDU; SESHUBAI, 2021a; LIAO et al., 2020).

Nas ligas policristalinas o movimento dos contornos de macla é significativamente dificultado pelos limites dos grãos, portanto, geralmente não desenvolvem qualquer MFIS. No entanto, Ni-Mn-Ga policristalina demonstrou desenvolver MFIS moderado quando as restrições de contorno de grão e incompatibilidades de deformação entre grãos vizinhos são suficientemente reduzidas, por exemplo, aumentando a porosidade ou introduzindo uma textura cristalográfica. Melhorar a capacidade de fabricação e o alto custo para produção de ligas monocristalinas em Ni-Mn-Ga, são os principais motivos para o uso de material policristalino (GAITZSCH et al., 2007; MAJI, 2017; GAO et al., 2020; LI et al., 2020).

Alguns autores, (GAO et al., (2003), TEKGÜL; ŞARLAR; KÜÇÜK (2020), LI et al., (2020b), VILLA et al. (2020) e LAITINEN et al. (2021)), abordam que novos métodos de produção, assim como composição, tratamento térmico, ciclagem térmica e adição de outros elementos são os principais fatores que influenciam diretamente não apenas as temperaturas de transformação, mas também as propriedades magnéticas visto que são altamente dependentes da estrutura cristalina, (Figura 9).

Figura 9 - Fatores que influenciam diretamente as propriedades magnéticas de uma liga Heusler.



Fonte – Autoria própria.

Visando obter uma liga com propriedades magnéticas favoráveis para aplicações diversas, a comunidade científica busca desenvolver uma metodologia que seja promissora na obtenção de ligas que possam ser aplicadas em tecnologias utilizando campo magnético. Diversos estudos focam, principalmente, na caracterização e análise magnética onde a metodologia para determinar a composição química e produção da liga são os fatores que interferem diretamente na atuação magnética da liga.

3.1 Influência da composição química na família Ni-Mn-Ga

Alguns autores, (CHERNENKO et al. (1995), ULLAKKO et al. (2001), RANI et al. (2012), KHAN et al. (2018), LAITINEN et al. (2021) e NATALIA et al. (2021)) alegam que o fator predominante é a composição química da liga que influencia as transformações martensíticas e magnéticas, as temperaturas de transformação, as estruturas cristalinas, a magnetização de saturação e, conseqüentemente, os efeitos magnetoestruturais.

Com relação à composição química da liga Ni-Mn-Ga, especialmente para as combinações fora da estequiometria, há uma grande variedade de proporções possíveis. A quantidade de cada elemento, representado por x, y e z, na liga ternária $Ni_xMn_yGa_z$ descreve as mudanças estruturais e magnéticas. Estudos sistemáticos nos quais analisam a substituição de Níquel por Manganês, ou Gálio, ou ambos Mn e Ga são realizadas para classificar a relação entre as composições e as temperaturas de transformação martensítica.

Jiang et al. (2003) apresentam a análise de três composições da liga não estequiométrica Ni_2MnGa com o objetivo de determinar as temperaturas de transformação martensita e conseqüentemente as temperaturas de operação. Os autores analisaram a influência da variação dos elementos manganês e níquel pela proporção $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$ onde x varia de 0 até 5, em seguida a influência da alteração dos elementos gálio e manganês obedecendo a seguinte composição $Ni_{50+y}Mn_{25}Ga_{25-y}$ onde y varia de 2 até 5, e por fim a atuação da variação dos três elementos níquel, manganês e gálio consoante a seguinte composição $Ni_{50+z}Mn_{25-0.5z}Ga_{25-0.5z}$ onde z varia de 2 até 5. A Tabela 1 apresenta os dados obtidos referente a fase cristalina em temperatura ambiente, parâmetros de rede, volume da célula unitária e a concentração unitária de cada composição obtida.

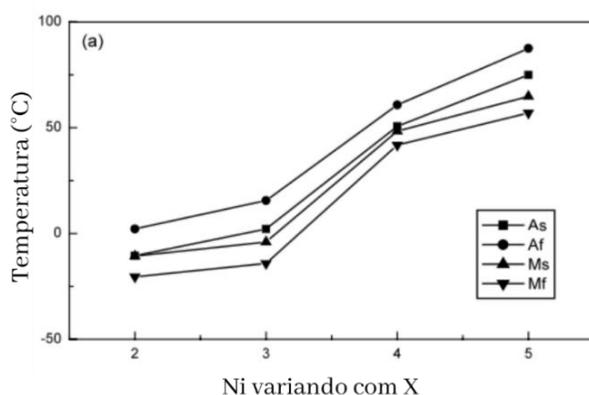
Tabela 1 - Estrutura cristalina, parâmetros de rede, volume da célula unitária e concentração eletrônica de ligas NiMnGa; A e M referem-se à fase austenita e a martensita respectivamente.

Composição	Fase cristalina	Parâmetros de rede		Volume da célula unitária (Å ³)	Concentração eletrônica (e/a)
		a (Å)	c (Å)		
<i>Substituição de Ni por Mn</i>					
Ni ₅₀ Mn ₂₅ Ga ₂₅	A	5.828		197.9	7.50
Ni ₅₁ Mn ₂₄ Ga ₂₅	A	5.825		197.6	7.53
Ni ₅₂ Mn ₂₃ Ga ₂₅	A + M	5.816		196.7	7.56
Ni ₅₃ Mn ₂₂ Ga ₂₅	A + M	5.815		196.6	7.59
Ni ₅₄ Mn ₂₁ Ga ₂₅	M	7.774	6.502	394.0	7.62
Ni ₅₅ Mn ₂₀ Ga ₂₅	M	7.752	6.550	394.0	7.65
<i>Substituição de Ni por Ga</i>					
Ni ₅₂ Mn ₂₅ Ga ₂₃	A + M	7.826	6.483	397.1	7.64
Ni ₅₃ Mn ₂₅ Ga ₂₂	M	7.753	6.598	396.6	7.71
Ni ₅₄ Mn ₂₅ Ga ₂₁	M	7.671	6.689	393.6	7.78
Ni ₅₅ Mn ₂₅ Ga ₂₀	M	7.610	6.771	392.1	7.85
<i>Substituição de Ni por Mn e Ga</i>					
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄	A + M	5.829		198.0	7.60
Ni ₅₃ Mn _{23.5} Ga _{23.5}	A + M	7.794	6.541	397.3	7.65
Ni ₅₄ Mn ₂₃ Ga ₂₃	M	7.742	6.590	395.0	7.70
Ni ₅₅ Mn _{22.5} Ga _{22.5}	M	7.707	6.642	394.5	7.75

Fonte – Traduzido de JIANG et al., 2003.

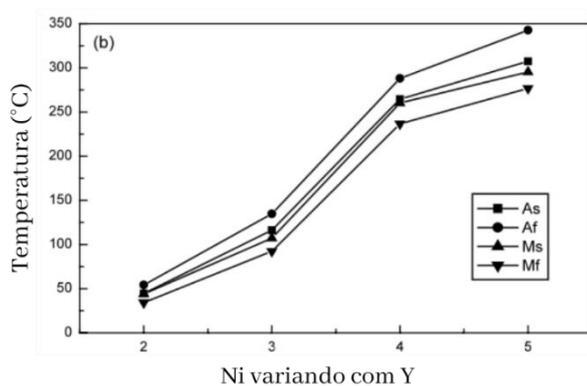
Os resultados obtidos por Jiang et al. (2003) demonstram que, em geral o excesso de níquel estabiliza a estrutura martensítica, resultando no aparecimento da martensita à temperatura ambiente com teor de Ni superior a 52%, enquanto que o Ni₂MnGa apresenta a estrutura austenítica cúbica, também se constatou que a substituição de Ni por Ga é mais eficaz para estabilizar a estrutura martensítica (Tabela 1). Sokolovskaya et al. (2021) após dados teóricos computacionais reportaram a mesma conclusão de que a austenita cúbica tem sua região de estabilidade próxima ao Ni₂MnGa estequiométrico, enquanto que a martensita tetragonal apresenta sua estabilidade por uma faixa mais ampla de teores de manganês e níquel. A Figura 10 apresenta os gráficos das dependências composicionais das temperaturas de transformação martensítica para as três séries de composição da liga Ni-Mn-Ga.

Figura 10 - Temperatura de transformação de fase versus teor de Níquel de acordo com as composições químicas (a) Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga₂₅ (x= de 0-5) ; (b) Ni_{50+y}Mn₂₅Ga_{25-y} (y=2-5) ; (c) Ni_{50+z}Mn_{25-0.5z}Ga_{25-0.5z} (z=2-5) ; onde As, Af, Ms e Mf são Austenita inicial, Austenita final, Martensita inicial e Martensita final respectivamente.

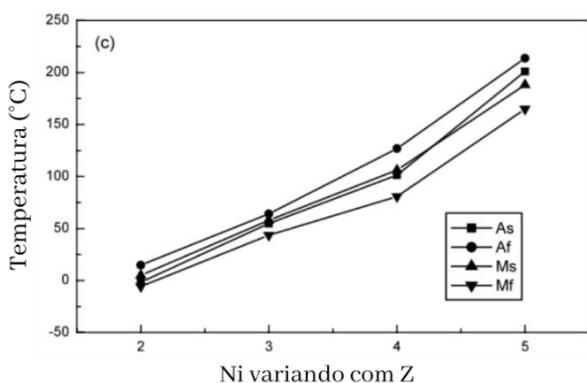
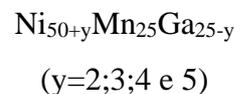


(a)

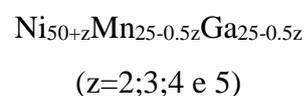
Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga₂₅
(x=0;1;2;3;4 e 5)



(b)



(c)

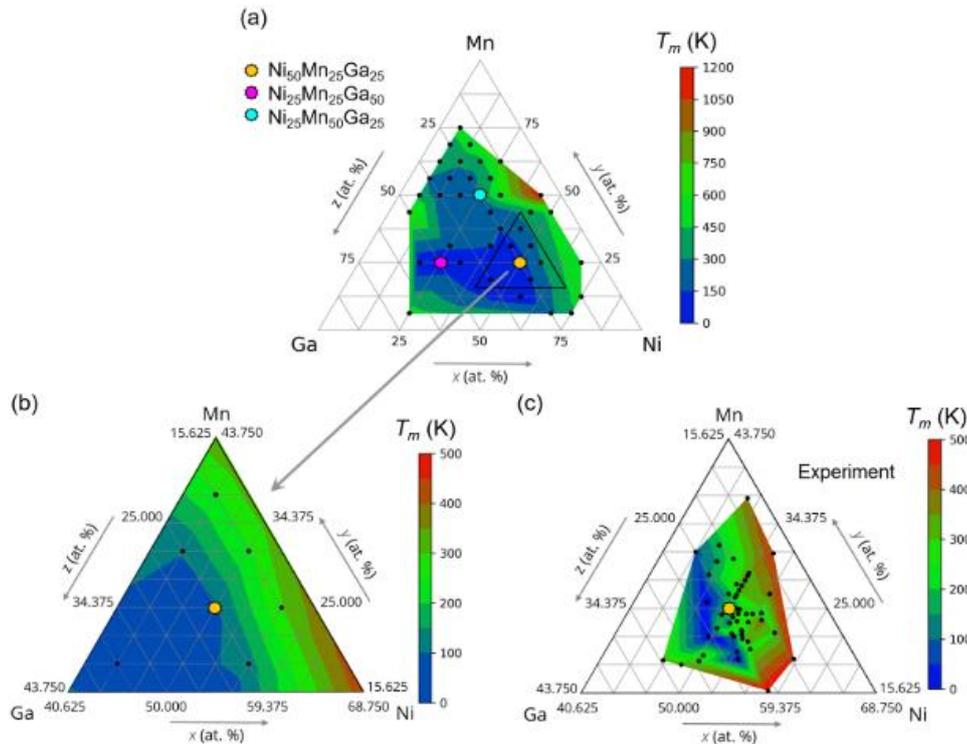


Fonte – Traduzido de JIANG et al., 2003.

Observa-se o aumento das temperaturas de transformação martensítica quase linearmente com o aumento do teor de níquel em todas as três séries (ver Figura 10). Os aumentos na taxa das temperaturas de transformação martensítica diferem para os três casos. Um aumento lento foi encontrado para substituição de Ni por Mn, esse mesmo resultado foi reportado por Rani et al., (2012), enquanto um rápido aumento para Ga, e intermediário para Mn e Ga. A tendência de que as temperaturas de transformação martensítica aumentam com o aumento da concentração eletrônica em todas as três séries é óbvia (JIANG et al., 2003).

Através de cálculo ab initio por simulação computacional Sokolovskaya et al. (2021) obtiveram mapas ternários da liga Ni-Mn-Ga visando obter predições teóricas para experimentalistas que planejam sintetizar compostos estáveis de Ni-Mn-Ga com ordem ferromagnética. A partir de uma malha de 105 composições da família Ni-Mn-Ga os autores estimaram a temperatura martensítica (T_m) para aproximadamente 40 % das composições analisadas. A Figura 11 apresenta o mapa ternário teórico em comparação com o mapa ternário experimental obtido com os dados reportados na literatura.

Figura 11 – Mapa ternário da liga Ni-Mn-Ga; (a e b) temperatura de transição martensítica teórica e (c) experimental de $Ni_xMn_yGa_z$.



Fonte - SOKOLOVSKAYA et al., 2021.

A partir do mapa ternário prevê-se que a menor temperatura martensítica é obtida para composições com $25\% < Ni < 60\%$, $15\% < Mn < 30\%$ e $25 < Ga < 55\%$, enquanto as maiores são encontradas para composições químicas que apresentam alto teor em manganês com um pequeno teor de gálio. As principais estimativas reportadas pelos autores foram:

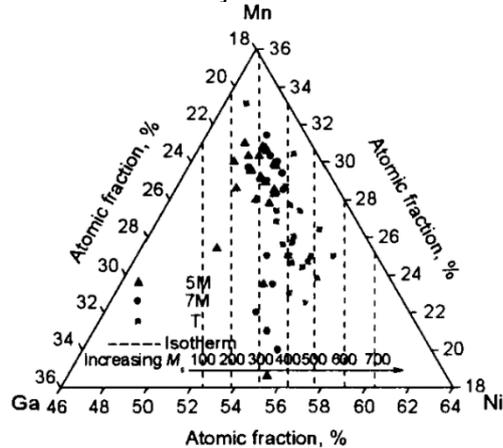
- Para a composição $Ni_{50}Mn_{25\pm x}Ga_{25\mp x}$, a substituição de átomos de Ga por átomos de Mn ocasiona aumento na temperatura martensítica.
- Um aumento também é observado para T_m nas composições $Ni_{50+x}Mn_{25}Ga_{25-x}$ e $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$, mas com uma variação menor da temperatura com x . Por outro lado, um aumento no teor de gálio leva à redução de T_m como sugere mapas ternários teóricos e experimentais.
- A substituição de Mn ou Ni por Ga fornece uma mudança na razão c/a resultando em um aumento de T_m .
- Uma inspeção detalhada do mapa ternário da Figura 11 (b) e (c) sugere que os valores teóricos de T_m são calculados para serem menores que os experimentais.
- Uma alta temperatura de transição martensítica é observada para composições com uma grande tetragonalidade (razão c/a) da martensita.

Uma pesquisa estatística com várias faixas de composições químicas da liga ternária Ni-Mn-Ga foi realizada por Wang et al., (2006) para coletar informações sobre diferentes estruturas cristalinas assim como a variação das temperaturas de transformação martensítica. De acordo com os resultados obtidos, uma fórmula empírica que reflete a relação entre a composição e a temperatura inicial da martensita foi apresentada:

$$M_S = 74.211X_{Ni} + 40.417X_{Mn} - 4536.048 \quad (1)$$

Onde X_{Ni} e X_{Mn} referem-se ao percentual atômico do elemento Níquel e do elemento Manganês respectivamente na faixa de 45% a 64% para o Níquel e 18% a 37% para o Manganês. Utilizando dados de pesquisas da literatura, os autores puderam confirmar a fórmula determinada apresentando erro médio de apenas 4,30 K. Apesar de algum desvio, a fórmula empírica estabelecida a partir de dados próprios deve ser útil para projetar uma liga Ni-Mn-Ga com uma temperatura de transformação martensítica específica. A Figura 12 apresenta o mapa ternário da relação entre a composição e a temperatura de início da martensita obtido a partir da Equação (1) medida de variadas composições Ni-Mn-Ga.

Figura 12 - Mapa ternário que apresenta a relação entre a composição e a temperatura de início da transformação martensítica.



Fonte - WANG et al., 2006.

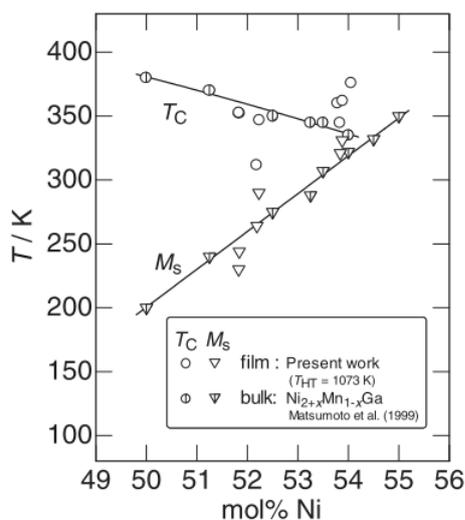
As linhas tracejadas isotérmicas foram deduzidas pela Equação (1) e estão marcadas na figura do triângulo, que correspondem a composições com a mesma temperatura martensítica inicial (M_S). A seta indica a tendência de mudança de M_S , causada pela substituição de Ni por Ga. Com o aumento da substituição de manganês por gálio, a estrutura martensítica transita de tetragonal para ortorrômbico.

Tong et al. (2021) apresentaram a mesma influência do teor de níquel com o aumento nas temperaturas de transformação de fase a partir da análise da variação na composição da liga

policristalina $\text{Ni}_{54+x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21-x}$. Os autores concluíram que a possível razão para tal aumento está atribuída à distorção mais severa da estrutura cristalina causada pela maior quantidade de átomos de níquel e ao incremento da concentração de elétrons de valência e/a da martensita. Quanto aos parâmetros de rede da célula unitária observou-se que o parâmetro de rede “a” da martensita diminui, enquanto “c” aumenta gradualmente com o aumento do teor de Ni, resultando em um aumento da tetragonalidade c/a .

Conclusões semelhantes foram relatadas por Ohtsuka; Itagaki, (2000), os autores observaram em ensaios realizados em filmes finos da liga Ni-Mn-Ga, que enquanto as temperaturas de transformação martensítica aumentam com o teor de níquel a temperatura de Curie, ponto em que a magnetização do material é zero, decresce (Figura 13). Este comportamento está de acordo com a regra de Hume-Rothery que relaciona o aumento da temperatura de transformação de fase a um aumento da concentração de elétrons de valência.

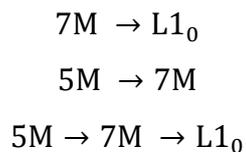
Figura 13 - Variação das temperaturas da fase martensita e decaimento da T_C de acordo com o teor de níquel da liga NiMnGa.



Fonte - OHTSUKA; ITAGAKI, 2000.

A concentração eletrônica, (e/a), influencia qual variante martensítica será estável em temperatura ambiente. De acordo com Kohl et al. (2014) as fases de martensita modulada quase tetragonal 5M e ortorrômbica 7M são estáveis para composições químicas com baixa concentração de elétrons de valência abaixo de 7,7. Para alta concentração de elétrons de valência (maior que 7,7), a fase tetragonal não modulada (NM – $L1_0$) é observada. Esses dados são corroborados pela pesquisa realizada por Jiang et al. (2002) na qual os autores observaram que as ligas de composições químicas $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$ e $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{23}$ apresentaram estrutura martensítica não moduladas com concentração eletrônica de 7,71 e 7,7 respectivamente.

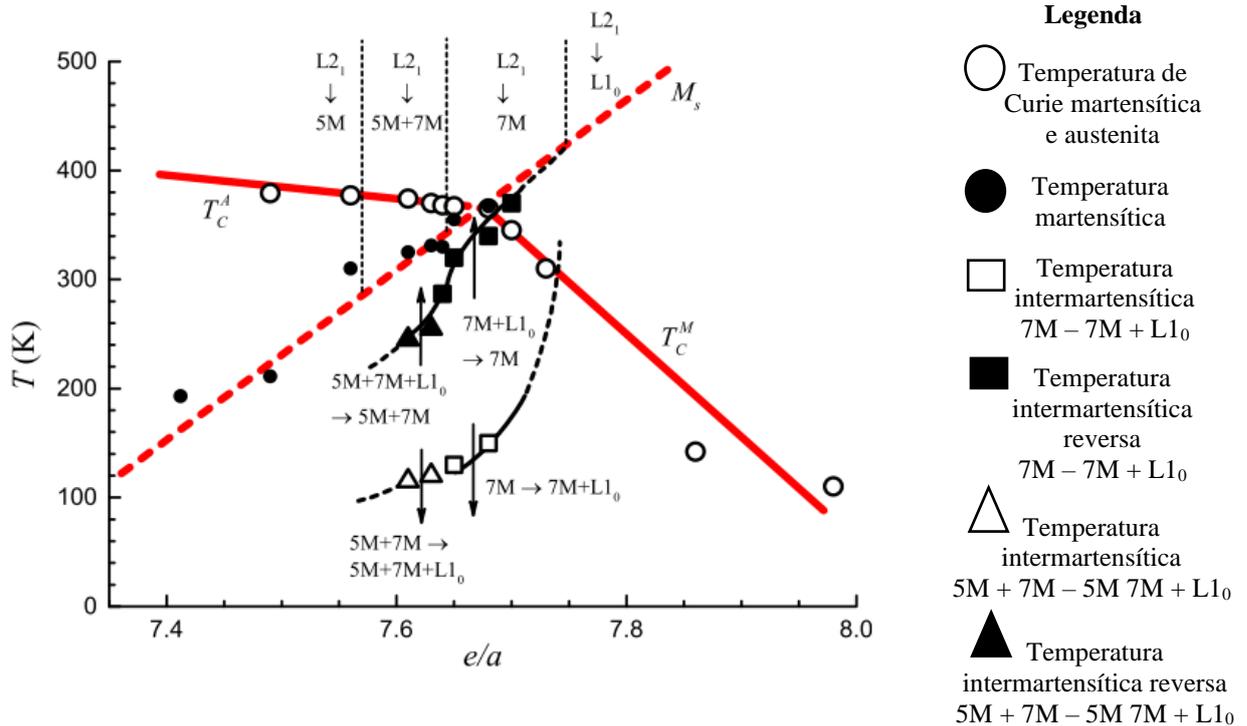
A partir de uma pesquisa experimental os autores Çakir et al., (2013) determinaram um mapa ternário (ver Figura 14) onde é feita a correlação da concentração eletrônica com as transformações intermartensíticas obtidas na análise de 11 composições conforme a proporção $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ com x variando de 12 até 25. As ligas analisadas apresentaram uma variação da concentração eletrônica de $7,5 \leq (e/a) \leq 8,0$. Observou-se com os resultados obtidos que a sequência de transformações intermartensíticas, conforme a temperatura decai, apresenta-se da seguinte maneira:



Em todas as amostras foi observado que a transição intermartensítica, a qual ocorre com a diminuição da temperatura, não foi completa. Os autores correlacionam este fato com as condições microestruturais das amostras, pois no caso de espécimes policristalinos, a transição martensítica e a intermartensítica são particularmente prejudicadas pela presença de contornos de grão estendidos e deslocamentos. Já em um cristal único de Ni-Mn-Ga, onde os limites de grão estão essencialmente ausentes, foi observada uma conversão completa de martensita modulada 7M para $L1_0$ tetragonal. No que se refere às propriedades magnéticas das ligas constatou-se que os momentos magnéticos das ligas também mostraram uma diminuição com o aumento de e/a.

Os elementos de liga mudam a razão 'e / a', que influencia a temperatura de transformação, bem como outras propriedades das ligas com memória de forma magnética. Em geral, um aumento na razão c / a e na temperatura de transformação martensita, M_s , foram correlacionados a um aumento na razão e / a. Além dos elementos de liga que influenciam a relação e / a, o processo de solidificação também desempenha um papel importante na determinação da estrutura (especialmente martensita) e das temperaturas de transformação. Diante desse fato diferentes técnicas de processamento têm sido adotadas para melhorar a aplicabilidade das ligas Heusler baseadas em Ni-Mn-Ga (ZHOU et al., 2017; SATAPATHY; BISWAS; AICH, 2021).

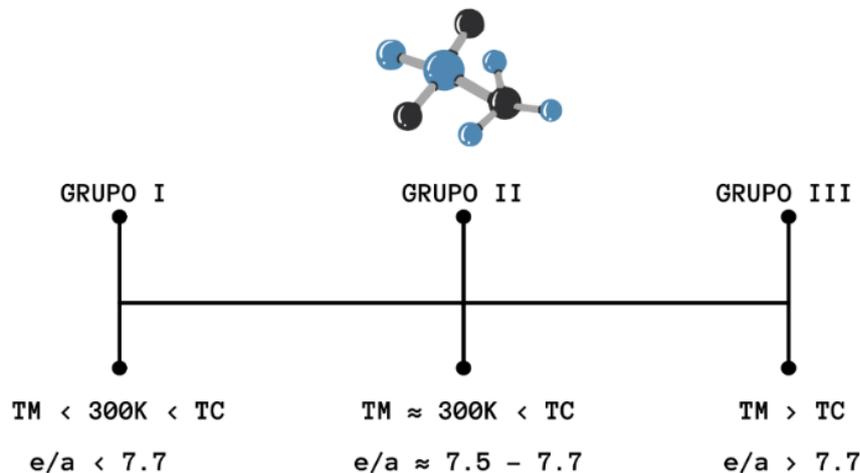
Figura 14 - Mapa ternário da composição química $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$.



Fonte – Adaptado de Çakir et al., 2013.

A partir das propriedades de temperatura de transformação martensítica (TM), temperatura de Curie (T_C) e Concentração eletrônica (e/a), as composições químicas da liga ternária podem ser classificadas em três grupos distintos conforme apresenta a Figura 15 (Chernenko et al., (2000), Lanska et al., (2004) e Gutiérrez et al., (2006)).

Figura 15 - Classificação de acordo com as temperaturas martensíticas (TM) e temperatura de Curie (TC); e/a consiste na concentração eletrônica de cada grupo.



Fonte – (CHERNENKO et al., 2000).

O grupo I diz respeito às ligas com temperatura de transformação martensítica abaixo da temperatura ambiente e, portanto, abaixo da temperatura de Curie. As amostras pertencentes ao Grupo II apresentam uma temperatura de transformação martensítica próxima da temperatura

ambiente e finalmente, as ligas que apresentam temperatura de transformação martensítica acima da temperatura de Curie pertencem ao Grupo III.

Esta classificação condiz com os dados publicados pela comunidade científica apresentados neste capítulo.

3.2 Processos produtivos e tratamentos térmicos

Em relação às técnicas de processamento dos materiais ferromagnéticos da categoria Heusler, o método comumente empregado é a fundição, principalmente devido à homogeneidade composicional obtida após várias refusões, tanto no vácuo como em atmosfera inerte (KHAN et al., 2018). O processo de fundição, é empregado por vários pesquisadores tais como Maji (2017), Konoplyuk et al. (2020), Tekgül; Şarlar; Küçük (2020), e Král et al. (2020) para produção de ligas Heusler. Em contrapartida, o processo de fundição por fusão apresenta microestruturas multifásicas que tendem a encobrir as transições magnetoestruturais, devido a esse fato muitos pesquisadores se concentram em investigar parâmetros de tratamento térmico pretendendo otimizar um método de fabricação simples e de baixo custo.

Outro método produtivo para obtenção da liga Ni-Mn-Ga é a manufatura aditiva. Este método é descrito nas pesquisas desenvolvidas por Laitinen et al., (2019, 2021, 2022). Esta técnica permite obter peças com geometrias complexas e porosidade personalizadas. Já as técnicas de Czochralski e Bridgman-Stockbarger, de acordo com Khan et al., (2018), são as duas técnicas amplamente empregadas de solidificação direcional para sintetizar ligas ferromagnéticas com memória de forma.

O método melt-spinning (fiação por fusão) é uma técnica de solidificação rápida que está ganhando ampla aceitação na síntese ligas de Heusler por motivos variados, como a obtenção de amostras texturizadas adequadas para utilização prática como sensores, atuadores e materiais magnetocalóricos que otimizam a transferência de calor em uma unidade de refrigeração, este processo é usualmente utilizado para produção de filmes finos como apresenta as pesquisas desenvolvidas por Dai et al., (2020) e Kumar; Ramudu; Seshubai, (2021).

Os processos produtivos nem sempre fornecem os materiais com as condições desejadas sendo assim necessário submeter as peças metálicas a determinados tratamentos térmicos que objetivem melhorar suas propriedades. De acordo com Chiaverini, (1986) os objetivos dos tratamentos térmicos podem ser resumidos da seguinte maneira:

- Remoção de tensões internas;
- Aumento ou diminuição da dureza;
- Aumento da resistência mecânica;

- Melhora da ductilidade;
- Melhora da usinabilidade;
- Melhora da resistência ao desgaste;
- Melhora das propriedades de corte;
- Melhora das propriedades à corrosão;
- Melhora da resistência ao calor;
- Modificação das propriedades elétricas e magnéticas.

É comum verificar que a melhora de uma ou mais propriedades mediante um determinado tratamento térmico é conseguido com prejuízo de outras. Assim sendo, se faz necessário que o tratamento térmico seja aplicado criteriosamente, para que as distorções verificadas sejam reduzidas ao mínimo (CHIAVERINI, 1986). É visto nas pesquisas sobre as ligas magnéticas que o tratamento térmico é usualmente realizado com objetivo de melhorar as propriedades magnéticas assim como estabilizar as transformações de fase. As pesquisas apresentadas a seguir enfatizam essa temática.

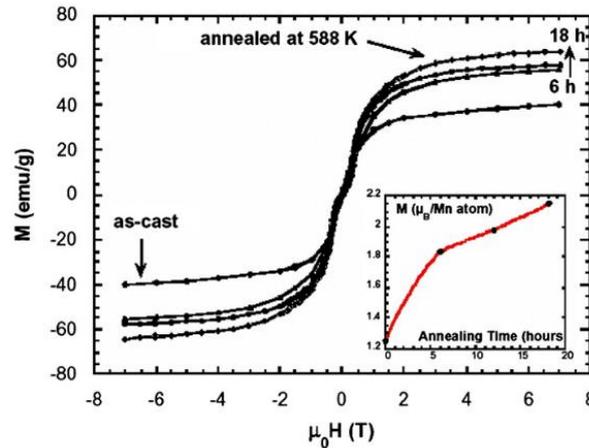
Besseghini et al., (2000, 2001) e Pasquale et al., (2001) publicaram resultados referente a diversos estudos, como a influência do recozimento nas propriedades calorimétricas, ativação magnética e efeito da textura em ligas Ni-Mn-Ga policristalinas fabricadas por fundição. Em todas as pesquisas realizou-se o recozimento na temperatura de 800°C, variando os tempos entre 5, 72 e 128 horas. Sobre a ativação magnética da liga policristalina Ni₅₃Mn_{23,5}Ga_{23,5} observou-se que a amostra recozida de 5 horas apresentou uma deformação maior, quando comparado com a amostra recozida de 72 horas, mas também apresentou grande histerese, semelhante a amostras monocristalinas. Os autores constataram que a homogeneidade é perdida após o recozimento e a deformação foi menor após o recozimento em conexão com o crescimento de grãos, o que reduz a energia necessária para a magnetização. No que se refere a investigação calorimétrica, os autores estudaram duas composições químicas da liga Ni-Mn-Ga: Ni_{51,3}Mn₂₄Ga_{24,7} e Ni₅₃Mn_{23,5}Ga_{23,5}. Pela análise das amostras da liga Ni-Mn-Ga, foi possível confirmar a dependência muito crítica das propriedades transformacionais em relação à composição das amostras. A partir de variações nos parâmetros de tempo (72 e 128 horas) e temperatura (800°C) do tratamento de recozimento realizado nas amostras fundidas foi possível observar que houve aumento das temperaturas de transformação de fase possibilitando desenvolver um material tecnologicamente interessante, visto que um dos principais requisitos é a possibilidade de ter uma temperatura de transformação alta o suficiente para evitar o resfriamento do dispositivo. Os resultados obtidos apontaram que o tratamento térmico realizado a 800°C no tempo de 72 horas foi suficiente para melhorar as propriedades. Do ponto de vista da aplicação, os autores concluem

que a mais interessante das diferentes composições obtidas e analisadas é a liga de composição $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23,5}\text{Ga}_{23,5}$, em que tanto a temperatura de transformação martensítica quanto a de Curie são superiores à temperatura ambiente. Apesar da constatação de resultados satisfatórios, os autores alegam que um trabalho específico é necessário para identificar o menor tempo de tratamento capaz de induzir as propriedades desejadas. Por fim, os autores enfatizam a complexidade do comportamento de amostras submetidas a diferentes tratamentos de recozimento.

Pirge, Hyatt e Altinta (2004) realizaram a caracterização de variadas composições químicas da liga Ni-Mn-Ga produzida pela técnica de Bridgman. Tratamento de recozimento em distintos tempos e temperaturas foi ministrado para análise da influência nas temperaturas de transformações e no ordenamento magnético da liga. Observou-se que apenas as amostras termicamente tratadas mostraram, claramente, curvas de transformação da martensita, porém mais análise é necessária para entender as curvas e sua relação com a microestrutura, composição química e variáveis de processamento. A variação das composições também foi relatada pelos autores, os quais afirmam que as pequenas mudanças na composição da liga podem ter um grande efeito no desempenho, particularmente na temperatura máxima de serviço que é designada pela temperatura de transformação da austenita. Por fim, os testes de DSC (*Differential Scanning Calorimeter*) e dilatométrica mostraram que o tratamento térmico reduziu a faixa de temperatura de transformação. Além disso, a deformação induzida por campo magnético (efeito MSM) só pôde ser produzida em amostras tratadas termicamente.

Gutiérrez et al. (2007) certificam que as temperaturas de transformação mostradas pelas ligas de Ni-Mn-Ga fora da estequiometria podem ser modificadas por mudanças na composição. Outra forma de alterar essas temperaturas de transformação é o recozimento das amostras em condições de temperatura e tempo suficientes para alterar a estrutura interna e/ou ordem magnética das ligas. Partindo dessa premissa, os autores realizaram a análise da influência do processo de recozimento em fitas finas policristalinas com composição ternária $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$. As amostras foram obtidas pelo processo de produção de fundição seguido de solidificação rápida. O tempo de recozimento realizado nas amostras variou entre 5 e 18 horas. Os resultados obtidos indicam claramente a influência do recozimento não apenas na ordem magnética e nas temperaturas de transição martensítica, mas também nos momentos magnéticos medidos (Figura 16).

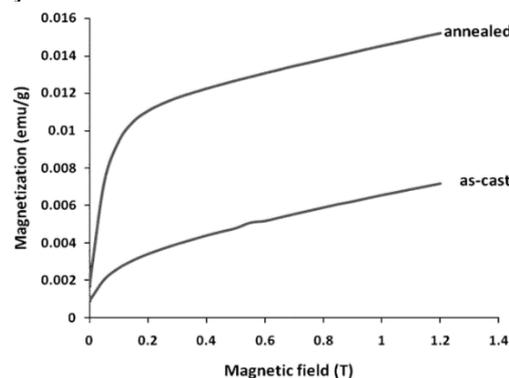
Figura 16 - Curvas de histerese (Temperatura de 300K) para amostras recozidas em diferentes temperaturas. Apresenta a mudança de saturação magnética das amostras.



Fonte - (GUTIÉRREZ et al., 2007).

Resultados semelhantes foram reportados por Pushpanathan et al., (2011), onde através do estudo do efeito do recozimento em filmes finos de composição nominal $\text{Ni}_{52,3}\text{Mn}_{24,6}\text{Ga}_{23,1}$ os autores observaram um aumento significativo na magnetização da amostra recozida quando comparada com a amostra bruta fusão conforme apresenta a Figura 17. A partir do tratamento térmico de recozimento realizado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 horas, os autores concluíram que o recozimento melhora a microestrutura e a propriedade magnética da liga policristalina Ni-Mn-Ga e reduz a histerese térmica.

Figura 17 - Curva de magnetização de amostra bruta de fusão e de amostra recozida a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 horas.



Fonte - (PUSHPANATHAN et al., 2011).

O efeito do recozimento de ordenação química na transformação martensítica e superelasticidade em microfios policristalinos de Ni-Mn-Ga foi estudado por Qian et al., 2015. As ligas foram produzidas pelo método de fundição por indução e posterior processamento de síntese para obtenção dos microfios, a composição nominal estudada foi $\text{Ni}_{50,6}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21,4}$, os microfios extraídos foram selados em uma ampola de quartzo, preenchidos com atmosfera de

argônio e tratados termicamente a 725 °C por 2 horas, 700 °C por 10 horas e 500 °C por 20 horas. Os autores puderam concluir pelas análises realizadas que o processo de recozimento promoveu aumento na temperatura de transformação martensítica, na saturação magnética e na temperatura de Curie. Os microfios recozidos de Ni-Mn-Ga exibem tensões superelásticas mais baixas, menores dependências de temperatura, maior reversibilidade superelástica, maior magnetização (maior T_c) e uma temperatura MT próxima da temperatura ambiente.

Pushin et al. (2017) analisaram as propriedades de fitas finas com composição química $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ pelo método de processamento de solidificação rápida seguido por recozimento homogêneo de longa duração (72 horas). Como resultado, obteve-se amostras finas com 40 μm de espessura. Observou-se que a têmpera rápida influenciou a microestrutura, o estado magnético, as temperaturas críticas e as características específicas das transformações termoelásticas da martensita na liga. A solidificação rápida causou refinamento substancial da microestrutura do grão e levou a um aumento significativo na estabilidade físico-mecânica das amostras. Quase não houveram mudanças irreversíveis nas propriedades na liga de granulação fina e quimicamente mais homogênea rapidamente resfriada.

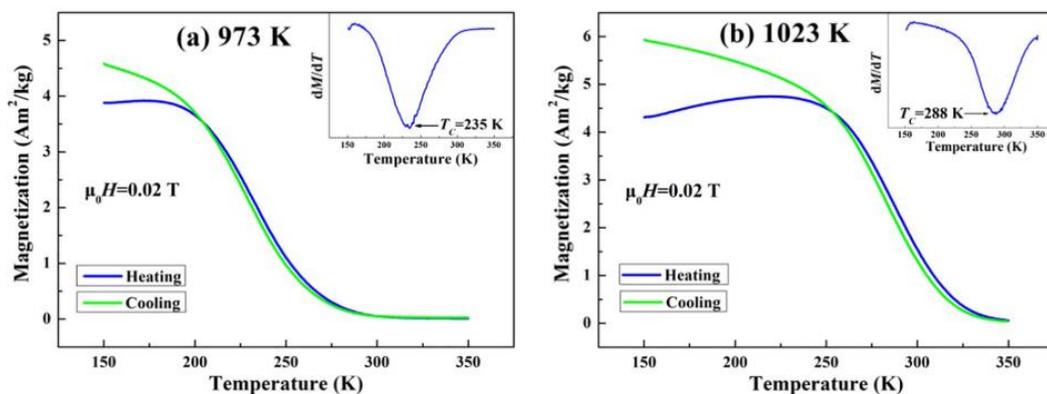
Toman; Müllner; Chmielus (2018) obtiveram a liga policristalina Ni-Mn-Ga pelo processo por deposição de metal a laser, um método de manufatura aditiva de deposição de energia direcionada. A grande vantagem relatada pelos autores desse método de produção é a facilidade de obter variadas formas geométricas. Após a obtenção das amostras ferromagnéticas com composição nominal de $Ni_{51.5}Mn_{26.3}Ga_{22.2}$ realizou-se o tratamento térmico de recozimento. Os autores concluíram que as amostras apresentaram trincas em algumas regiões e grandes vazios, os quais podem afetar o movimento de contorno de macla. Quanto ao processo de homogeneização, esse ocasionou amplitude de transformação típica restaurada, aumento da magnetização de saturação, redução do grau de histerese ferromagnética, mas também causou crescimento de grãos e / ou recristalização. Com base nessas descobertas, os autores alegam que os métodos de manufatura aditiva de deposição de energia direcionada seguidos por pós-processamento otimizado podem ter o potencial de permitir a produção econômica de ligas com memória de forma magnéticas policristalinas funcionais com estruturas de grãos colunares e novos formatos de difícil obtenção.

Mudanças nas propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas devido ao recozimento por homogeneização em $Ni_{54}Mn_{19}Ga_{27}$ foram analisadas por Tekgül; Şarlar; Ük, (2018). Foram produzidas cinco amostras da liga ternária, uma foi estudada como bruta de fusão e as outras foram recozidas na temperatura de 1273 K por 0,5, 1 e 5 horas. À temperatura

ambiente, as estruturas cristalinas apresentaram fase mista. Verificou-se que o tempo de recozimento da liga alterou o comportamento dos momentos magnéticos. A histerese térmica na transição de segunda ordem aumentou inicialmente de 6 para 11 K e depois desapareceu com o tempo de recozimento. A coercividade diminuiu drasticamente de 1,8 para 0,3 mT à temperatura ambiente. O resumo mostra que o recozimento por 5 h proporcionou uma melhoria significativa nas propriedades desta liga.

Pela produção de nanofios os autores Zhang et al., (2020) analisaram a influência do recozimento nas propriedades estruturais e magnéticas da liga Ni_2MnGa visando aplicações em refrigeração magnética. Os parâmetros do recozimento analisados na pesquisa foram: temperatura de 973 K e 1073 K enquanto que o tempo foi de 3 horas. Através dos resultados os autores puderam concluir que as propriedades estruturais e magnéticas dos nanofios de Ni_2MnGa produzidos por eletrofiação são diferentes quando comparadas com amostras e outras formas. É evidenciado na pesquisa o aumento da magnetização e da Temperatura de Curie com o aumento da temperatura de recozimento, conforme apresenta a Figura 18.

Figura 18 - Curvas de magnetização realizadas em microfios recozidos em temperaturas diferentes; (a) curva obtida para recozimento realizado em 973 K; (b) curva obtida para recozimento realizado em 1073 K.



Fonte - (ZHANG et al., 2020).

Javed et al. (2020) pesquisaram o comportamento magnético e propriedades estruturais de nanofios, (diâmetro 200 nm e espessura 60 μm), de liga ternárias Ni-Mn-Ga fabricados por eletrodeposição. Este método foi empregado devido ao seu custo-benefício, simplicidade e controle preciso sobre a composição, diâmetro e comprimento dos nanotubos / nanofios. Através da composição $\text{Ni}_{70+x}\text{Mn}_5\text{Ga}_{25-x}$ (x: 0, 10, 15, 20 e 25) os autores estudaram o efeito da variação na concentração de Gálio e Níquel. Verificou-se que a concentração de Ga diminui à medida que a concentração de Mn aumenta com o aumento do potencial de deposição. Além disso, observou-se que a coercividade (H_c) aumenta à medida que a temperatura diminui. Isso mostra que a co-deposição de Mn e Ga pelo método eletroquímico é complexo. Devido à temperatura martensítica

aumentar rapidamente com o aumento de “x”, pode-se sugerir que ligas com grande concentração de Ni pode ser empregada como SMAs de alta temperatura.

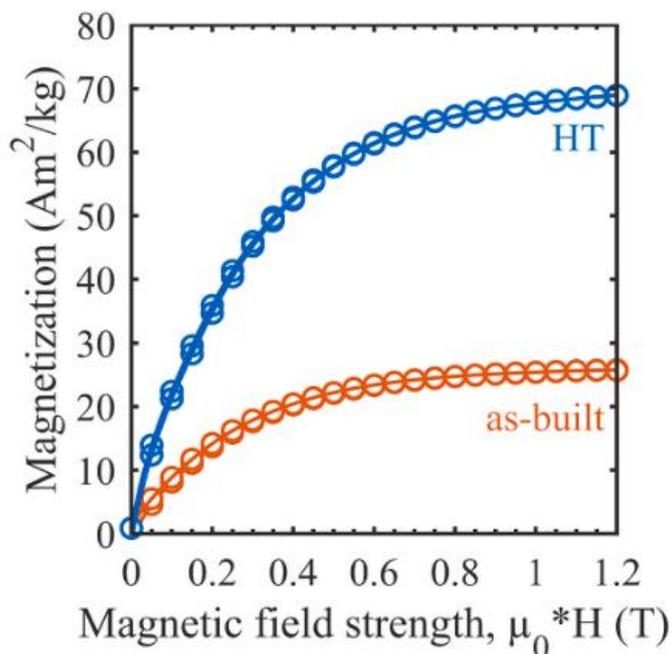
Garcia et al., (2020), realizaram o ajuste de propriedades magnéticas em microfios Ni-Mn-Ga revestidos de vidro por recozimento. Foram preparados microfios com núcleo metálico de Ni₂MnGa composição final e diâmetro do núcleo metálico, $d=13$ mm e diâmetro total, $D=20,4$ mm (amostra 1), $d = 26,7$ mm, $D = 54,6$ mm (amostra 2) e $d = 55$ mm, $D = 76$ mm (amostra 3) revestido por um Casca de vidro usando o método Taylor-Ulitovsky. Os autores estudaram microfios preparados e recozidos (em forno convencional em temperaturas 500 e 750 °C, para tempo de recozimento até 10h). Todas as amostras foram recozidas nas mesmas condições: aquecidas em conjunto com o forno a partir da temperatura ambiente e depois recozidas na temperatura fixa. Após o recozimento, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente. Como conclusão, os autores observaram que as condições de recozimento afetaram fortemente a dependência da magnetização com a temperatura e a temperatura Curie dos microfios preparados.

Na pesquisa realizada pelos autores Satapathy; Biswas; Aich (2021), a técnica de solidificação rápida foi adotada para produzir fitas finas com composição próxima da estequiometria: Ni₅₀Mn₂₈Ga₂₂. Os autores alegam que apesar de muitos trabalhos serem publicados sobre essas ligas, as propriedades microestruturais ainda não são claramente compreendidas em ligas Ni-Mn-Ga. Devido a isso, foram estudados os efeitos da temperatura e do tempo de recozimento na microestrutura e textura das fitas. As fitas produzidas apresentaram 20–30 µm de espessura e largura que variava entre 3 e 4 mm. As conclusões obtidas foram que a técnica de solidificação rápida dá origem a sistemas metaestáveis com aspectos microestruturais interessantes. As fitas do presente estudo continham principalmente fase austenítica que se transformou em fases martensíticas após o recozimento.

Laitinen et al. (2021), relatam detalhadamente a caracterização da liga ternária Ni_{50.5}Mn_{27.5}Ga_{22.0} visando determinar experimentalmente os efeitos dos parâmetros de tratamento de homogeneização química e ordenamento atômico nas propriedades de Ni-Mn-Ga construído via fusão de leito de pó a laser (L-PBF). A estrutura cristalina das amostras à temperatura ambiente apresentou uma mistura de martensitas moduladas ortorrômbicas de sete camadas (14 M) e tetragonais moduladas de cinco camadas (10 M). A homogeneização em temperatura mais alta foi suficiente para obter a transformação de martensita 14M para austenita, temperatura de Curie e magnetização de saturação típica para amostras em massa da mesma composição. Os autores relataram um aumento evidente de quase 170% na magnetização de todas as amostras tratadas termicamente em comparação com a amostra sem tratamento térmico (Figura 19)

corroborando com os resultados obtidos pelos autores (GUTIÉRREZ et al., 2007). Os resultados mostram que o tratamento térmico pós-processo pode melhorar consideravelmente as propriedades magneto-estruturais do Ni-Mn-Ga construído via L-PBF.

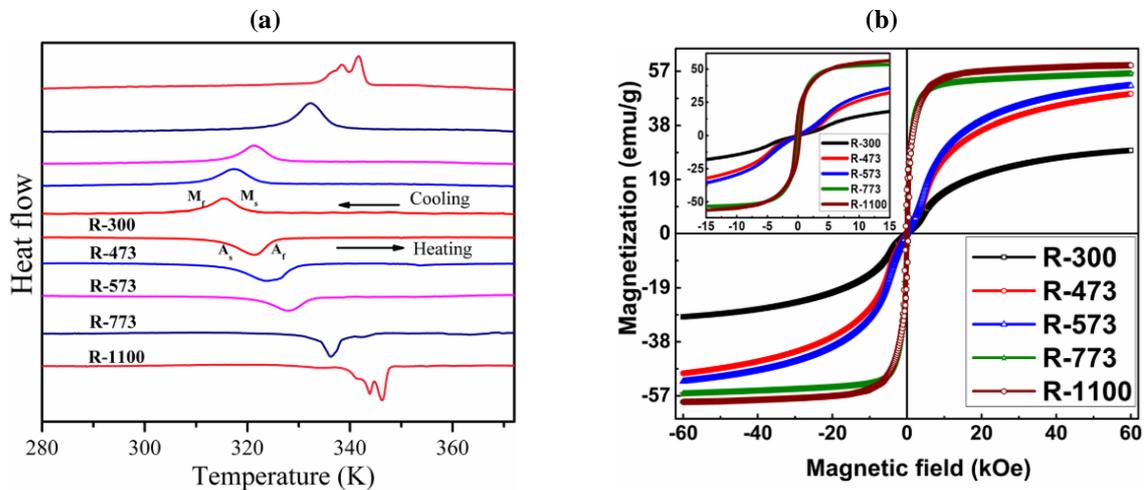
Figura 19 - Curva de magnetização de amostra tratada termicamente (curva azul) e amostra não tratada termicamente (curva laranja).



Fonte - (LAITINEN et al., 2021).

Kumar; Ramudu; Seshubai (2021) apresentam a análise das temperaturas de transformação, estrutura do cristal, aspectos microestruturais e propriedades magnéticas em fitas finas com composição química $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$ recozidas em diferentes temperaturas. De acordo com os resultados reportados pelos autores, além do aumento das temperaturas de transformação com as temperaturas do tratamento térmico (Figura 20 (a)), os valores de magnetização de saturação e o campo necessário para a saturação mostram uma correlação com a ordenação Mn a qual é alterada pelo recozimento das fitas Ni-Mn-Ga em diferentes temperaturas. As fitas recozidas em 773 K, ou acima, indicaram que a saturação magnética foi alcançada em campos muito mais baixos, quando comparada com a fita sem tratamento térmico e também com as amostras recozidas a 473 K e 573 K (Figura 20 (b)). Isso fornece evidência direta de que o recozimento reduz a anisotropia magnética induzida por defeito, causada por têmpera rápida, uma vez que a composição geral de todas as fitas é a mesma.

Figura 20 - Resultados obtidos de fitas finas com composição química de NiMnGa em diferentes temperaturas de recozimento: Amostra R-300 sem recozimento, R-473 recozimento a 473 K, R-573 recozimento a 573 K, R-773 recozimento a 773 K e R-1100 recozimento a 1100K (a) temperaturas de transformação de fase; (b) curvas de histereses.



Fonte - (KUMAR; RAMUDU; SESHUBAI, 2021b).

Em outro estudo, os autores Kumar; Ramudu; Seshubai (2021b) relatam a importância da otimização das propriedades da liga policristalina NiMnGa por meio de modificações no processo produtivo. Foi analisado na pesquisa a desordem causada pela têmpera seguida de homogeneização em corpos de prova e fitas policristalinas de mesma composição $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$. Os resultados apresentados foram que as variações no processo alteraram o grau de ordenação, o que modificou significativamente as temperaturas de transformação, a estrutura cristalina, as microestruturas da fita e as propriedades mecânicas do corpo de prova. Os autores declaram o papel significativo desempenhado pelas condições de processamento em influenciar o grau de desordem que eventualmente controla as propriedades magnéticas e estruturais dos produtos finais, que possuem a mesma composição e razão e/a. Foi demonstrado que através da modificação da ordem atômica e da microestrutura adequadamente, é possível obter MFIS e MCE na mesma composição.

Laitinen et al., (2022) reportaram a deformação induzida por magnetização de 5.8% da liga policristalina $\text{Ni}_{48.7\pm 0.1}\text{Mn}_{30.7\pm 0.4}\text{Ga}_{20.6\pm 0.3}$ obtida pelo método de fusão em leito de pó (L-PBF). Após a produção, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos e homogeneização. Diante dos resultados parciais os autores concluem que a composição, estrutura cristalina resultante e temperaturas de transformação de fase das amostras construídas podem ser alteradas com precisão controlando a evaporação seletiva de manganês. Todas as amostras exibiram uma estrutura de fase de martensita única, o que implica que o tratamento térmico aplicado efetivamente aumentou a homogeneidade química e reduziu as tensões

residuais acumuladas durante a fusão camada a camada em L-PBF. Os autores relacionam o aumento da temperatura de transformação da martensita e a diminuição da temperatura de Curie com a evaporação do manganês durante o processo de obtenção das amostras.

Uma lista destacando os parâmetros de tempo e temperatura do tratamento térmico de recozimento realizado nas pesquisas citadas neste capítulo é apresentada na Tabela 2. É possível verificar a aplicação das ligas produzidas e quais pesquisas apresentam a influência do recozimento como objeto de estudo.

Tabela 2 - Parâmetros de tempo e temperatura adotados para realização do recozimento nas pesquisas citadas nesta tese.

Aplicação	Estudo da influência do recozimento	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Referência
Amostras*	sim	6, 12 e 26	1000 e 1050	Esta pesquisa
Amostras	sim	0,5; 1; 5	1000	(TEKGÜL; ŞARLAR; ÜK, 2018)
Amostras	não	24	900	(QIAN et al., 2018)
Amostras por manufatura aditiva	sim	6; 12; 24	1000; 1040; 1080	(LAITINEN et al., 2021)
Amostras por manufatura aditiva	não	1090 °C por 24 horas com subsequente tratamento de ordenação 800 °C por 4 horas		(LAITINEN et al., 2022)
Pó	não	24; 72; 168	925	(VILLA et al., 2020)
Microfios revestido com vidro	sim	0,5; 1	500; 600; 650	(GARCIA et al., 2020)
Nanofios	sim	3	700; 750	(ZHANG et al., 2020)
Microfios	sim	2; 10; 20	500; 700; 725	(QIAN et al., 2015)
Amostras	não	72	950	(DAI et al., 2020b)
Amostras	não	96	800	(JIANG et al., 2003)
Filmes Finos	sim	20	700	(PUSHPANATHAN et al., 2011)
Filmes finos	não	3,6 ks	1000	(OHTSUKA; ITAGAKI, 2000)
Filmes finos	não	5; 72	800	(PUSHIN et al., 2017)
Filmes finos	sim	6; 12; 18	315	(GUTIÉRREZ et al., 2007)
Filmes finos	sim	120	200; 300; 500; 727	(KUMAR; RAMUDU; SESHUBAI, 2021b)
Amostras	não	5; 72	800	(PASQUALE et al., 2001)
Amostras	não	168	950	(ZHOU et al., 2017)
Amostras	não	1000 °C por 24 horas com subsequente tratamento de ordenação 900 °C por 48 horas		(ULLAKKO et al., 2001)
Pó	não	1000 °C por 24 horas com subsequente tratamento de ordenação 700 °C por 12 horas		(TOMAN; MÜLLNER; CHMIELUS, 2018)

Fonte – Autoria própria.

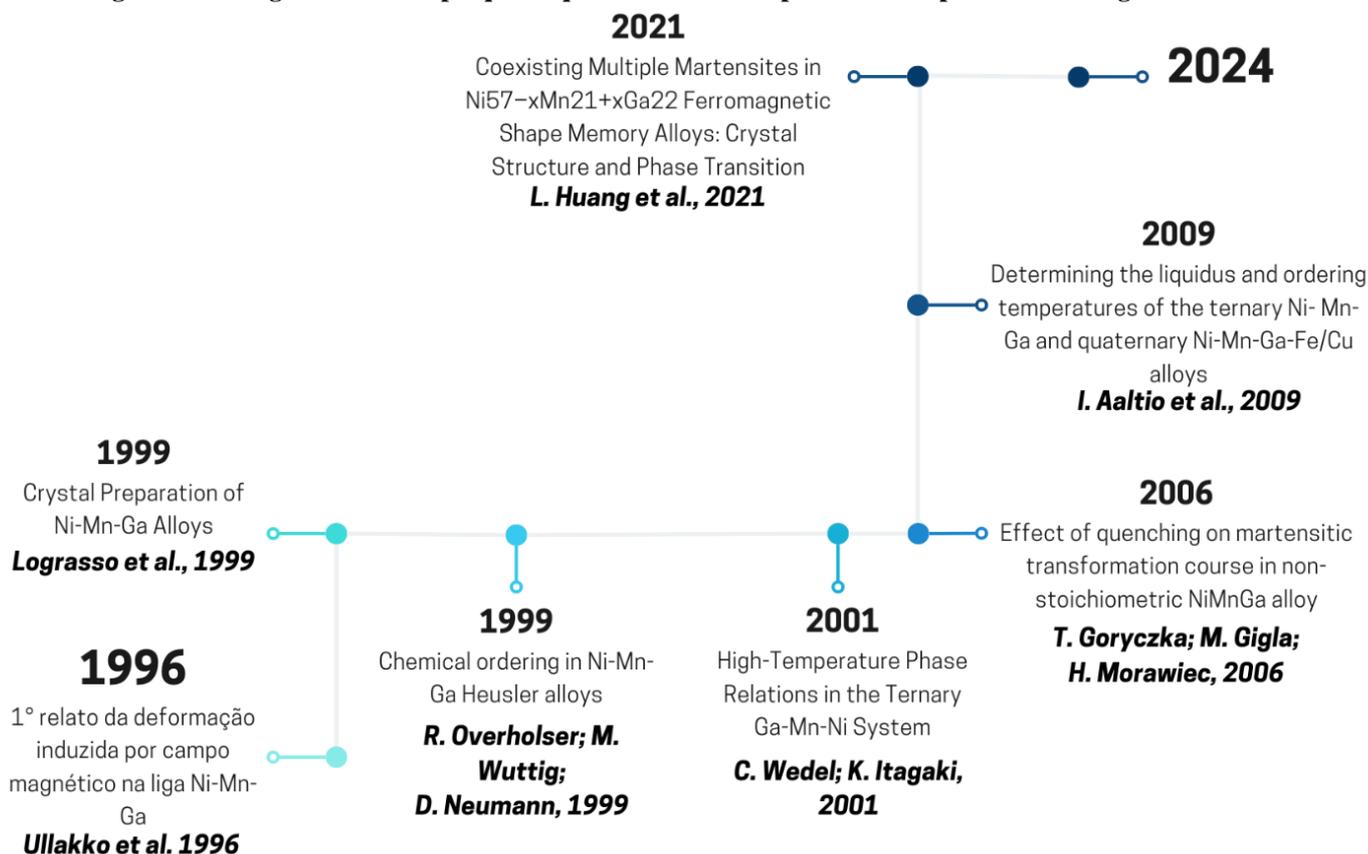
*Amostras se referem à geometria paralelepípedo.

Os trabalhos citados nesse capítulo apresentam o interesse crescente em determinar as propriedades da liga Ni-Mn-Ga com a intenção de futuras aplicações por ordenamento magnético das MSMA. O apêndice A apresenta todas as composições químicas e os métodos produtivos de todas as pesquisas citadas neste capítulo.

3.2 Temperaturas do sistema Ni-Mn-Ga

Percebe-se, pelas pesquisas apresentadas neste capítulo, que há grande variação nos parâmetros de tempo e temperaturas especificadas nas pesquisas reportadas na literatura. Há poucos trabalhos que relatam sobre mapas ternários e temperatura sólido e líquido da liga ternária Ni-Mn-Ga que possam auxiliar na determinação de temperaturas ideais. A Figura 21 apresenta um infográfico contendo referências que fundamentam temperaturas importantes para as ligas Ni-Mn-Ga e que foram consideradas para determinar a variação de tempo e temperatura desta pesquisa.

Figura 21 - Infográfico com as pesquisas que determinam importantes temperaturas das ligas Ni-Mn-Ga.

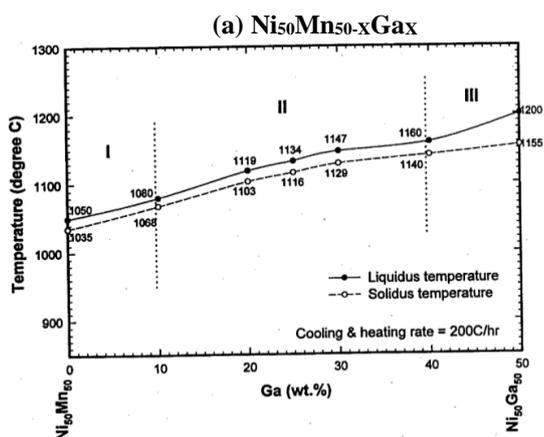


Fonte – Autoria própria.

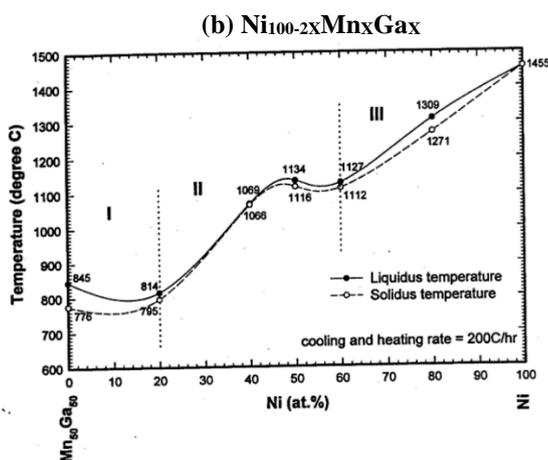
Lograsso et al., (1999) investigaram os dados de análise térmica das temperaturas líquido e sólido para três séries de ligas, Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x, Ni_{100-2x}Mn_xGa_x e Ni_{2x}Mn_{100-3x}Ga_x. Foram

produzidas amostras policristalinas e monocristalinas para o desenvolvimento desta pesquisa. A partir dos dados foram plotados gráficos (Figura 22), um para cada composição química estabelecida, evidenciando a variação das temperaturas com o teor dos elementos Níquel, Manganês e Gálio.

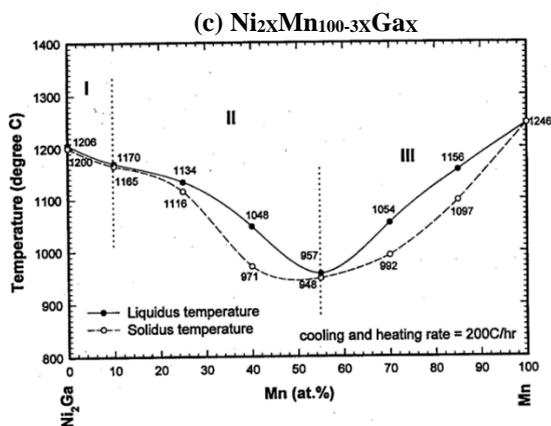
Figura 22 - Temperatura líquido e sólido para as três séries estequiométricas; (a) $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$; (b) $Ni_{100-2x}Mn_xGa_x$; (c) $Ni_{2x}Mn_{100-3x}Ga_x$.



$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$
 $T_{Líquido} = 1134\text{ }^{\circ}C$
 $T_{Sólido} = 1116\text{ }^{\circ}C$



$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$
 $T_{Líquido} = 1134\text{ }^{\circ}C$
 $T_{Sólido} = 1116\text{ }^{\circ}C$

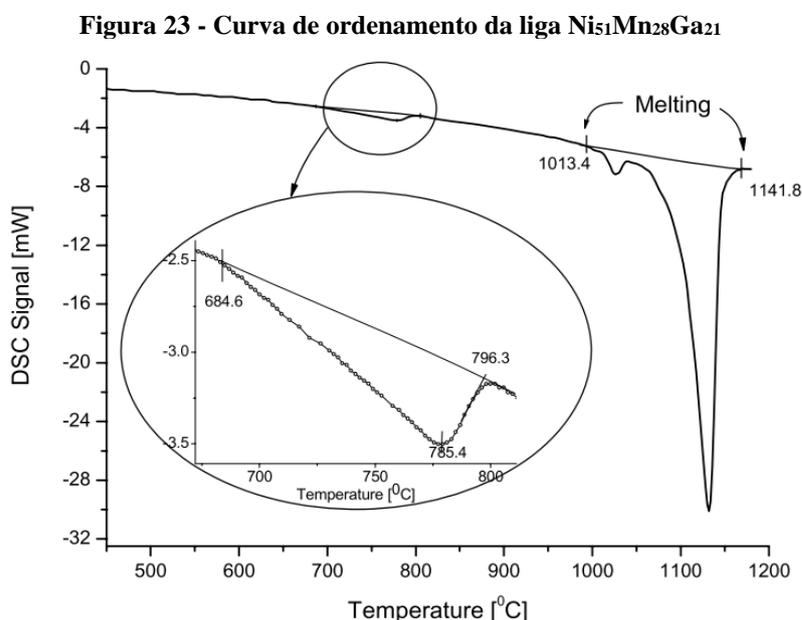


$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$
 $T_{Líquido} = 1134\text{ }^{\circ}C$
 $T_{Sólido} = 1116\text{ }^{\circ}C$

Fonte - (Lograsso et al., 1999)

Estudo semelhante sobre transformação de fase em altas temperaturas foi reportado por Aaltio et al., (2009) para diferentes composições químicas da liga ternária Ni-Mn-Ga. A temperatura líquido e temperatura de ordenamento das ligas $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$, $\text{Ni}_{49.7}\text{Mn}_{28.7}\text{Ga}_{21.6}$ e $\text{Ni}_{49.6}\text{Mn}_{24.0}\text{Ga}_{26.6}$, foram estudadas para fins práticos de fusão e recozimento das temperaturas.

Goryczka; Gigla; Morawiec, (2006) através de tratamento térmico de recozimento nas temperaturas de 700 °C, 800 °C e 900 °C por uma hora em ligas ternárias policristalinas, $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$, seguido de resfriamento em água e gelo. Os autores determinaram as fases de ordenamento da fase austenítica, assim como as temperaturas de fundição para a composição química estudada. A Figura 23 apresenta a curva de ordenamento e o pico térmico referente a fundição.



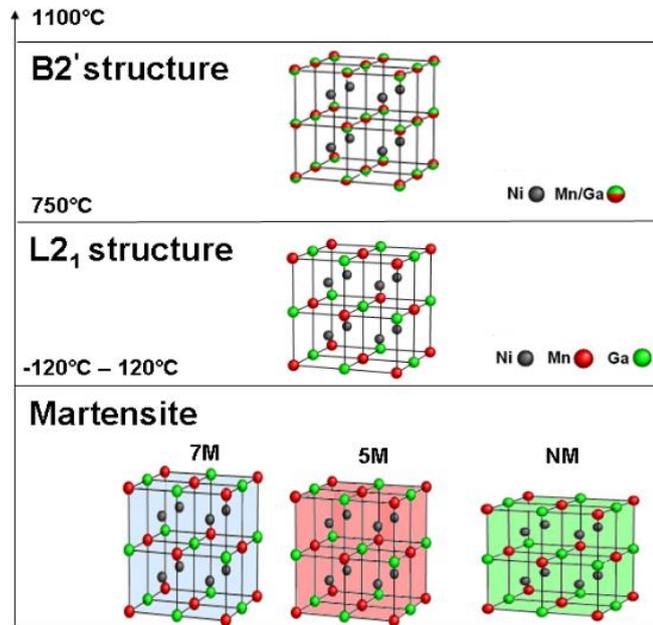
Fonte - (GORYCZKA; GIGLA; MORAWIEC, 2006)

O estado líquido inicia em 1013 °C e termina em 1143 °C para a composição química estudada. Além do pico de fusão, um pequeno pico térmico adicional foi encontrado na região de temperatura entre 700 °C e 800 °C. Sua presença é resultado da ocorrência de uma transição de segunda ordem: da estrutura de Heusler ordenada ($L2_1$) para a fase B2.

As ligas do sistema Ni-Mn-Ga solidificam em um intermediário com estrutura parcialmente desordenada, identificada como fase B2, a uma certa temperatura dependente da composição química. Overholser e Wuttig (1999) observaram a transição da fase ordenada para a fase desordenada através da análise térmica diferencial de varreduras de resfriamento, mostrando os picos exotérmicos representativos da solidificação e transições B2 para $L2_1$. Wedel; Itagaki, (2001), por sua vez, identificaram a fase B2 em mapas ternários isotérmicos da

liga Ni-Mn-Ga para as temperaturas de 800 °C e 1000 °C. Yang; Wang; Liu, (2012), corroboram os dados apresentados através de um estudo detalhado de variadas composições de ligas Ni-Mn-Ga. A Figura 24 apresenta as fases Ni-Mn-Ga de forma simplificada de acordo com a temperatura.

Figura 24 - Ilustração das fases do sistema ternário Ni-Mn-Ga.



Fonte - (CHMIELUS, 2010).

Para determinação dos parâmetros da temperatura para o recozimento a temperatura sólida (~1110 °C) e a temperatura de transição das fases estruturais L2₁→B2' (~750 °C), correspondentes à liga ternária Ni-Mn-Ga, foram utilizadas para determinar as temperaturas críticas correspondentes para a análise da influência do tratamento térmico investigado nesta tese.

CAPÍTULO IV

Esse capítulo destina-se a especificar os métodos realizados para a caracterização do material. O trabalho de pesquisa foi desenvolvido utilizando a infraestrutura de equipamentos e materiais do Laboratório de Sistemas e Estruturas Ativas - LaSEA, com o apoio dos Laboratórios de Instrumentação e Controle - LINC da UFPB, Laboratório de Solidificação Rápida - LSR da UFPB e Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas – LaMMEA da UFCG.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desta tese subdivide-se em dois tópicos: Materiais e Métodos. No primeiro tópico descreve-se a composição química assim como o método produtivo e o processo de recozimento. Em seguida, no tópico dois, é detalhado os métodos para caracterização das propriedades do material. A Figura 25 apresenta a sequência de desenvolvimento desta tese.

Figura 25 - Sequência de desenvolvimento dos métodos.



Fonte – Autoria própria.

4.1 Materiais

Esta tese estuda a liga ternária da família Heusler composta por Níquel, Manganês e Gálio. A composição selecionada para análise foi realizada com base no referencial teórico apresentado no Capítulo III. A Tabela 3 apresenta a composição química da liga estudada assim como características já reportadas na comunidade científica.

Tabela 3 - Composição e características da liga Ni-Mn-Ga estudada.

Composição química (%)	Grupo	Fase em temperatura ambiente após tratamento térmico	Concentração eletrônica
Ni ₅₄ Mn ₂₁ Ga ₂₅	II	Martensita modulada	7.62

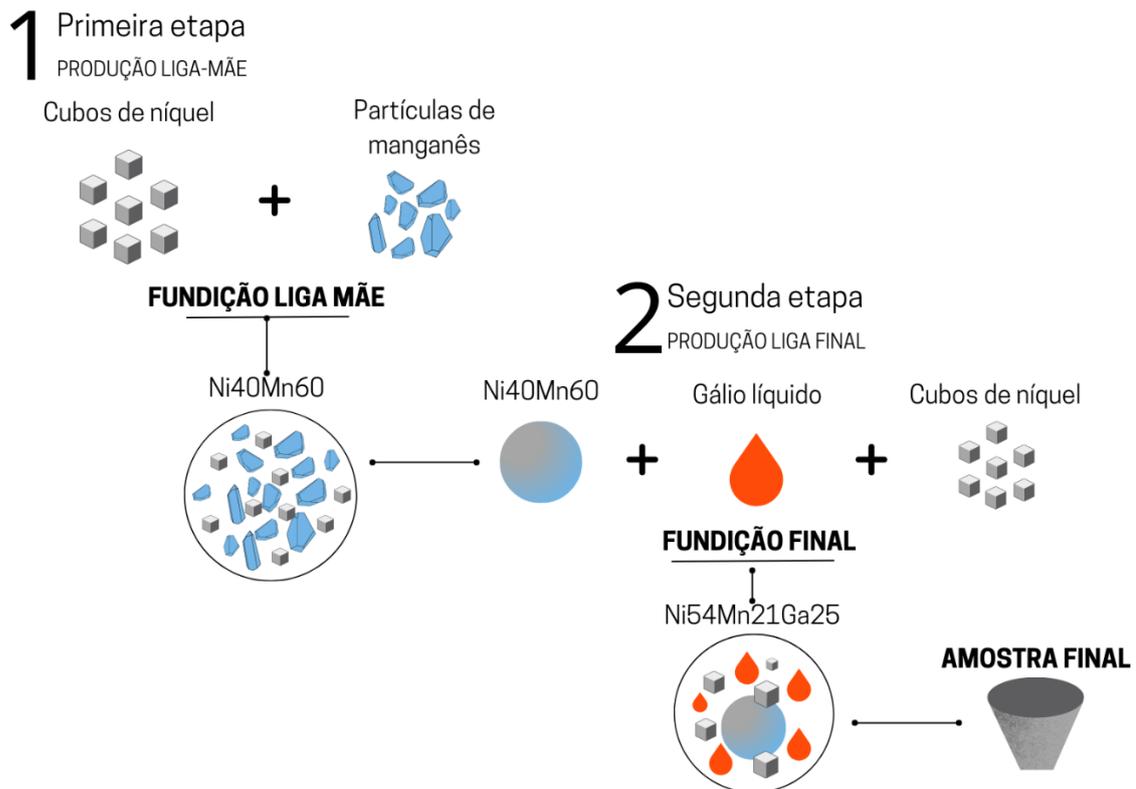
Fonte – Adaptado de Jiang et al., (2003).

As amostras policristalinas foram fabricadas pelo processo de fundição em forno de indução equipado com cadinho de soleira fria com atmosfera de argônio. A produção foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida - LSR do departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba.

O processo produtivo foi realizado em duas etapas conforme definido por Quirino, (2022). Inicialmente foram obtidas ligas-mãe com composição nominal Ni₄₀Mn₆₀, posteriormente a fabricação das ligas finais se fez a partir da adição de níquel e gálio às ligas-mãe (ver Figura 26). Este processo em duas etapas foi adotado após verificar que porções de manganês não entram em solução em fusões iniciais com os três elementos de liga. Foram fabricadas amostras de liga mãe Ni₄₀Mn₆₀, por indução em forno com atmosfera de argônio em cadinho de cobre, e foi adotada a hipótese de que a perda de massa durante a fusão é equivalente à perda da massa de manganês devido à oxidação. Assim, o ajuste na composição das ligas finais foi realizado considerando que a massa de níquel não foi alterada. Após a preparação das ligas-mãe, foram adicionados níquel e gálio para alcançar a composição final desejada (segunda etapa de produção, ver Figura 26).

O forno de fundição por indução apresenta capacidade máxima para fundir aproximadamente 13 gramas, sendo assim todas as amostras foram projetadas para não ultrapassar este valor. Após a fusão inicial realizou-se uma refusão em cada obtenção de liga final.

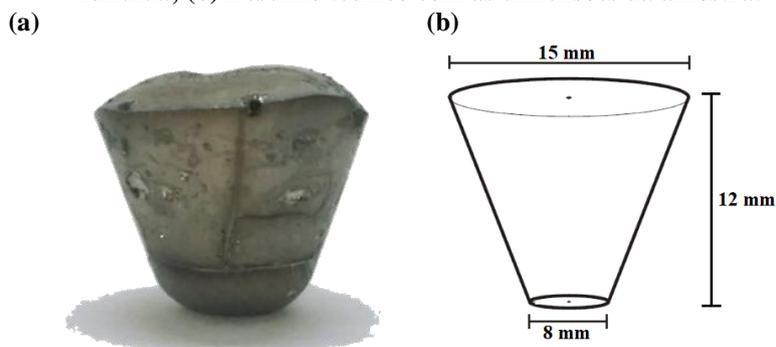
Figura 26 - Processo de fundição. Parte 1: Fundição de liga mãe. Parte 2: Fundição da liga ternária.



Fonte – Autoria própria.

Para a fusão das ligas finais foi adotado um cadinho cônico de alumina fabricado sob encomenda para que o acoplamento ao forno fosse adequado. Estes cadinhos possuem diâmetro menor de 10 milímetros, diâmetro maior de 30 milímetros, altura de 30 milímetros e espessura de 2 milímetros, Figura 27 (b). Este cadinho adicional, que não o presente na estrutura do forno se fez necessário devido à baixa temperatura de fusão do gálio, já que o cadinho de cobre do forno possui rasgos longitudinais. Todas as ligas finais possuem a mesma geometria tronco de cone do cadinho de alumina após a fundição, Figura 27 (a).

Figura 27 - Amostra policristalina após processo de fundição por indução. (a) Imagem da amostra final fundida; (b) Desenho técnico com as dimensões da amostra.



Fonte – Autoria própria.

Após as amostras serem fundidas foi realizado o tratamento térmico de recozimento com parâmetros distintos de tempo e temperatura. A seguir apresenta-se a fundamentação e a descrição do recozimento.

Esta pesquisa possui o objetivo de analisar a influência do tratamento térmico nas propriedades térmicas e magnéticas em ligas policristalinas da família Ni-Mn-Ga. Este estudo foi realizado em três etapas. A primeira consistiu em um estudo preliminar para avaliar o efeito apenas das temperaturas e do tempo de recozimento, de forma isolada, sobre as temperaturas de transformação de fase das ligas. A segunda etapa buscou investigar a variação da temperatura e do tempo de tratamento e, para avaliar os efeitos destas duas variáveis simultaneamente, foi usado um planejamento fatorial. A terceira etapa realizou a análise dos parâmetros de tempo e temperatura nas propriedades de permeabilidade magnética, temperatura de Curie e microestrutura da liga ternária. As subseções seguintes discutirão com mais detalhes sobre as metodologias aplicadas.

Para a realização do recozimento foi utilizado um forno do modelo F3000 a vácuo disponível no Laboratório de Solidificação Rápida - LSR do departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba. Após a obtenção das ligas finais, as mesmas foram homogeneizadas. Cada amostra foi homogeneizada conforme os parâmetros apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros do tratamento térmico.

Parâmetro	Valor
Temperatura, T (°C)	1000, 1050
Tempo, t (h)	6, 26
Taxa de aquecimento (°C/min)	25°C/min
Taxa de resfriamento até a temperatura ambiente	Dentro do forno

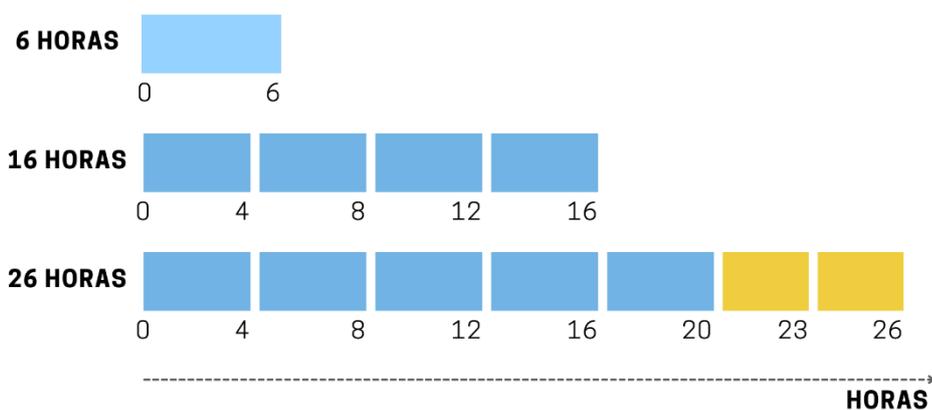
Fonte – Autoria própria.

A cada recozimento, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente a uma taxa aproximada de aquecimento de 25°C/min e mantida na temperatura estipulada. O tempo de recozimento foi dividido por ciclos de no máximo 6 horas de aquecimento. Após o período de aquecimento, a amostra é resfriada dentro do forno. As rampas de aquecimento por ciclos foram programadas para serem realizadas em dias seguidos, sem quebra de vácuo entre o resfriamento e continuidade do recozimento. Esta metodologia de divisão do tratamento térmico foi adotada para evitar a instabilidade da rede elétrica no período noturno e para preservação do maquinário

utilizado. A ilustração apresentada na Figura 28 mostra a divisão por ciclos adotada para realização do recozimento.

Figura 28 - Ciclos de aquecimento para realização do recozimento.

Quantidade de ciclos para o parâmetro tempo do recozimento.



Fonte – Autoria própria.

Conforme apresenta a Figura 28, para o recozimento de 6 horas o ensaio foi realizado em um único ciclo, enquanto que para o recozimento de 26 horas foram realizados cinco ciclos de 4 horas e dois ciclos de 3 horas totalizando as 26 horas.

A Tabela 5 a seguir apresenta a sequência realizada para obtenção das amostras recozidas e posterior resultados para a caracterização da permeabilidade magnética, temperatura de Curie, temperaturas de transformação de fase e microestrutura.

Tabela 5 - Sequenciamento de ensaios realizados.

Análise de caracterização	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
1	0	0
2	1000	6
3	1000	26
4	1050	6
5	1050	26

Fonte – Autoria própria.

- **Análise das temperaturas de transformação de fase martensítica**

A análise inicial consistiu na determinação da influência da temperatura e tempo nas temperaturas de transformação de fase. Após a fundição foi realizado o recozimento nas temperaturas de 1000 °C e 1050 ° C por 6 e 26 horas. Logo, obteve-se quatro análises, duas

análises fixando o parâmetro temperatura e, posterior, duas análises fixando o parâmetro tempo, conforme apresenta Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de temperatura e tempo para análise do efeito nas temperaturas de transformação de fase.

Análise 1 e 2 Efeito da Temperatura	Temperatura fixa	Variação do tempo (horas)
	1000 °C	6 e 26
	1050 °C	6 e 26
Análise 3 e 4 Efeito do tempo	Tempo fixo	Variação de temperatura (°C)
	6 horas	1000 e 1050
	26 horas	1000 e 1050

Fonte – Autoria própria.

A segunda análise foi realizada pelo planejamento fatorial utilizando a metodologia da Análise da Variância para constatar a interação e influência dos parâmetros tempo e temperatura de forma simultânea.

Conforme Calagare (2009) afirma, o experimento fatorial é apropriado quando dois ou mais fatores estão sendo investigados em dois ou mais níveis e a interação entre os fatores pode ser importante. De acordo com Calado; Montgometry, (2003), o planejamento fatorial é a única maneira de prever a interação entre dois fatores. Neste método as variáveis independentes são chamadas de fatores. Os fatores influenciam as variáveis dependentes (propriedades que serão analisadas), denominados respostas. Cada fator assume valores, chamados de níveis. Um tipo de planejamento fatorial bastante comum, que utiliza apenas dois níveis para cada fator, é conhecido como 2^k , onde a base 2 representa o número de níveis estudados e k representa o número de fatores. O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três, pois o uso de mais níveis aumentaria sobremaneira o número de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se propões um planejamento.

Para a avaliação e validação do planejamento fatorial estudado foi utilizado a técnica da Análise de variância. O desenvolvimento da metodologia de análise de variância (ANOVA), por sua vez, influenciou os tipos de pesquisa experimental realizadas em muitos campos. ANOVA é uma das técnicas estatísticas mais utilizadas, com aplicações em todo o espectro de experimentos em agricultura, biologia, química, toxicologia, pesquisa farmacêutica, desenvolvimento clínico, psicologia, ciências sociais e engenharia. O procedimento envolve a separação da variação total observada nos dados em componentes individuais atribuíveis a vários fatores, bem como aqueles causados por flutuações aleatórias ou casuais. Permite realizar testes de hipóteses de significância para determinar quais fatores influenciam o resultado do experimento (Larson-hall, 2012).

A ANOVA parte do princípio que uma hipótese H_0 , denominada hipótese nula, é verdadeira. Esta hipótese assume que os efeitos observados nos experimentos em um conjunto de dados são devidos unicamente aos fatores não controlados. Assim, o objetivo da ANOVA é de provar que a hipótese nula está errada. Isto é equivalente a dizer que a ANOVA busca provar correta a hipótese alternativa (H_1), ou seja, que os efeitos observados são de fato devido a causas conhecidas e controladas. Deste modo esta técnica valida ou não o ajuste de um modelo obtido (Grassi, 2014). Conceitos importantes para análise da ANOVA estão apresentados no Anexo A.

Para o desenvolvimento desta pesquisa foi adotado um modelo linear do tipo 2^2 experimentos mais 3 repetições no ponto central, totalizando 7 ensaios para análise das propriedades do material. Os níveis máximo e mínimo de tempo e temperatura, foram determinados de acordo com o referencial teórico apresentado no capítulo III, limitação do forno para tratamento térmico disponível e a partir das temperaturas líquido e sólido da liga Ni-Mn-Ga reportadas por Aaltio et al., (2009); Goryczka; Gigla; Morawiec, (2006) e Lograsso et al., (1999). A Tabela 7 apresenta os níveis dos parâmetros determinados.

Tabela 7 - Níveis dos parâmetros tempo e temperatura determinados.

Parâmetros	Níveis		
	Mínimo (-1)	Ponto central (0)	Máximo (+1)
Temperatura (°C)	1000	1025	1050
Tempo (h)	6	16	26

Fonte – Autoria própria.

No total foram produzidas sete amostras policristalinas para a análise do planejamento experimental, e mais uma amostra que foi analisada na forma bruta de fusão. O *software* STATISTICA 12 foi utilizado para a obtenção dos modelos, assim como para a realização da ANOVA (obtenção de valores de R^2 , valor-p e $F_{\text{calculado}}$). A Tabela 8 apresenta a matriz de planejamento utilizada.

Tabela 8 - Matriz de planejamento experimental utilizada.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
1	1000 (-1)	6 (-1)
2	1000 (-1)	26 (+1)
3	1050 (+1)	6 (-1)
4	1050 (+1)	26 (+1)
5	1025 (0)	16 (0)

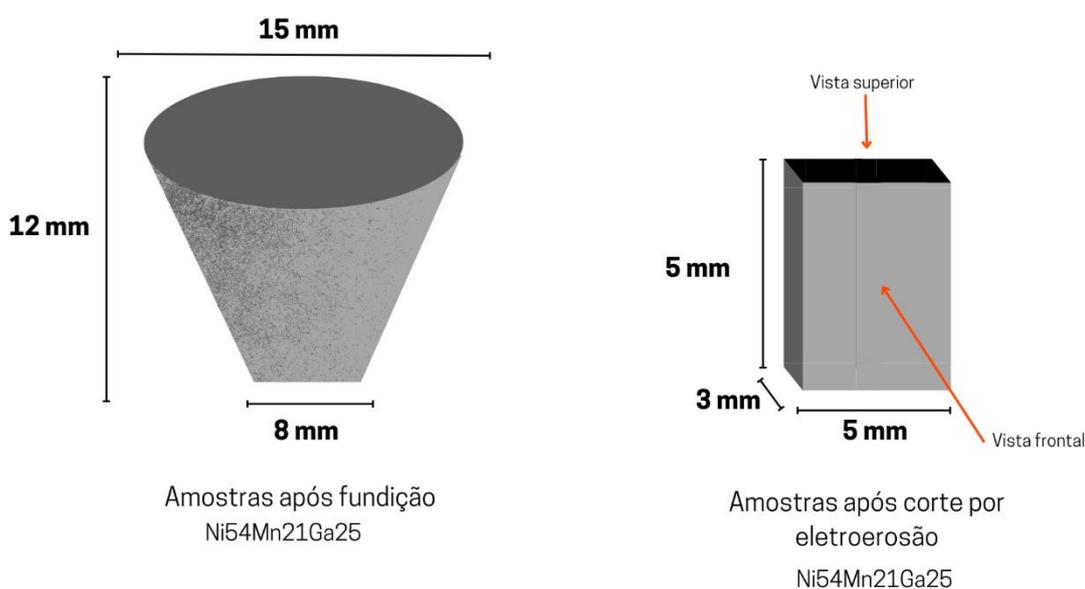
6	1025 (0)	16 (0)
7	1025 (0)	16 (0)

Fonte – Autoria própria.

4.2 Caracterização das ligas Ni-Mn-Ga

Após a fundição das ligas e o processo de recozimento, as amostras foram cortadas pelo processo de eletroerosão na oficina mecânica da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Após o corte as amostras apresentaram formato paralelepípedo, conforme apresenta a Figura 29. Os ensaios para determinar as propriedades magnéticas, térmicas e microestrutura do material estão detalhadas a seguir.

Figura 29 - Dimensões da amostra cortada após fundição.



Fonte – Autoria própria.

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO TERMOMECÂNICA E CRISTALOGRÁFICA

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) na parte frontal das amostras, (Figura 29 (b)), foi realizada para identificar a microestrutura. A espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS) foi realizada para caracterização de elementos químicos na amostra usando um modelo SEM Mira 3 TESCAN. O EDS foi realizado utilizando radiação $K\alpha$ de 20 Kv.

Para obter as temperaturas de transformação de fase foi realizada a análise de calorimetria exploratória diferencial em um analisador térmico Shimadzu no modelo DSC-60, sob atmosfera de nitrogênio com taxa de fluxo de 50ml/min em um intervalo de temperaturas de -50 °C até 180 °C, a uma taxa de 10°C/min para todas as análises. A partir das curvas foram obtidas as

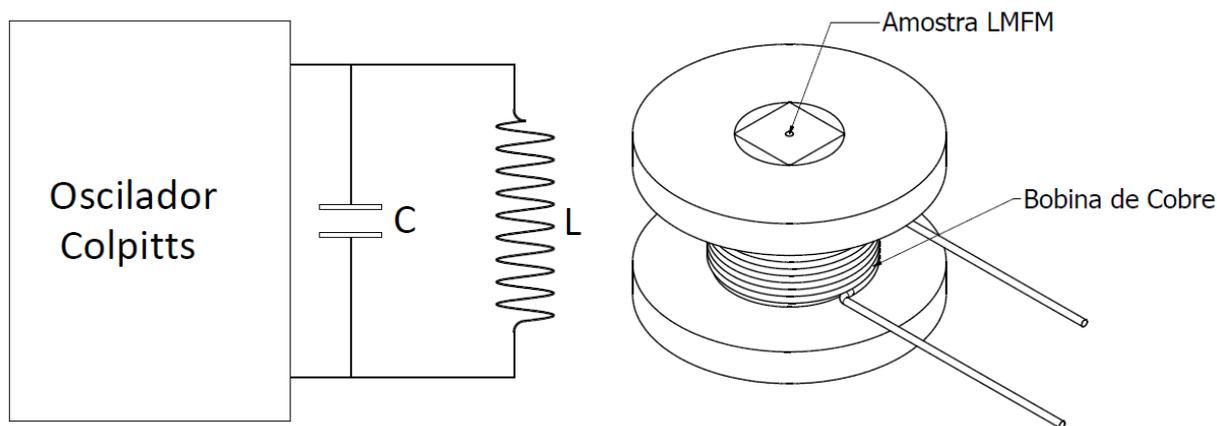
temperaturas de transformação de fase através do traçado das tangentes aos picos; as áreas internas aos picos de transformação de fase serão integradas para obtenção das entalpias de transformação; e a histerese térmica foi obtida pela diferença entre as temperaturas de pico de transformação. Para uma melhor precisão, estas propriedades foram traçadas utilizando o próprio programa do equipamento DSC Q20, o Universal Analysis.

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Esta metodologia foi desenvolvida no Laboratório de Instrumentação e Controle - LINC da UFPB, o objetivo foi determinar o comportamento da permeabilidade e temperatura de Curie em liga magnética de Ni-Mn-Ga baseado no uso direto da liga em um dispositivo eletrônico.

A metodologia consiste na amostra LMFM ser introduzida como núcleo de um indutor fazendo parte da malha ressonadora de um circuito oscilador do tipo Colpitts. O circuito foi calculado de modo que a malha LC determinasse a frequência de oscilação por volta de 13 kHz, com amplitude 2 V aproximadamente. A Figura 30 apresenta o diagrama elétrico e o esquema da bobina com a amostra como núcleo. Na Figura 30 (a) apresenta-se um circuito LC como circuito ressonador (tanque) responsável pela frequência de oscilação.

Figura 30 - (a) Diagrama elétrico do gerador; (b) Bobina com o núcleo de Ni-Mn-Ga.



Fonte – Autoria própria.

A metodologia para determinação da permeabilidade magnética consiste no seguinte mecanismo de funcionamento: Um circuito oscilador tem um capacitor C e um indutor L que são responsáveis pela frequência de oscilação. Sendo assim, se alguns desses componentes apresentarem variações de valores devido a um estímulo externo, a frequência do oscilador varia

proporcionalmente ao estímulo aplicado. Neste caso, foram colocados o capacitor fixo e o indutor com o núcleo de LMFM variável com o calor. Dessa forma, quando o núcleo sofre modificação interna por conta da temperatura, a frequência do oscilador mudará proporcionalmente ao calor aplicado. Pode ser observado na Figura 30 (b) que a amostra LMFM está alocada no interior central da bobina, logo não forma um circuito magnético fechado. Isso significa que a permeabilidade magnética encontrada corresponde à permeabilidade da amostra com a permeabilidade do ar, sendo assim, não é possível determinar o valor exato da permeabilidade da LMFM, porém pode-se determinar o comportamento, ou seja, o perfil da variação da permeabilidade em função da temperatura.

Para maior exatidão dos cálculos teóricos, os capacitores que fazem parte da malha de ressonância foram aferidos com uma ponte RLC. A resposta do oscilador foi capturada através da entrada de sinal analógico do circuito com um sistema de aquisição de dados. Para o cálculo da variação da indutância (L) foi utilizada a Equação 1 substituindo os valores das frequências capturadas e atribuindo o valor constante de C.

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (1)$$

Com os valores de L da Equação (1) atribuídos na Equação (2) foram obtidos os valores da permeabilidade magnética do núcleo de LMFM.

$$\mu = \frac{L \cdot l}{N^2 \cdot A} \quad (2)$$

Onde: L é a indutância com núcleo de LMFM; l é o comprimento da bobina; N o número de espiras da bobina; A corresponde a área transversal do núcleo da bobina.

Para a construção da bobina foram adotados os valores apresentados na Tabela 9.

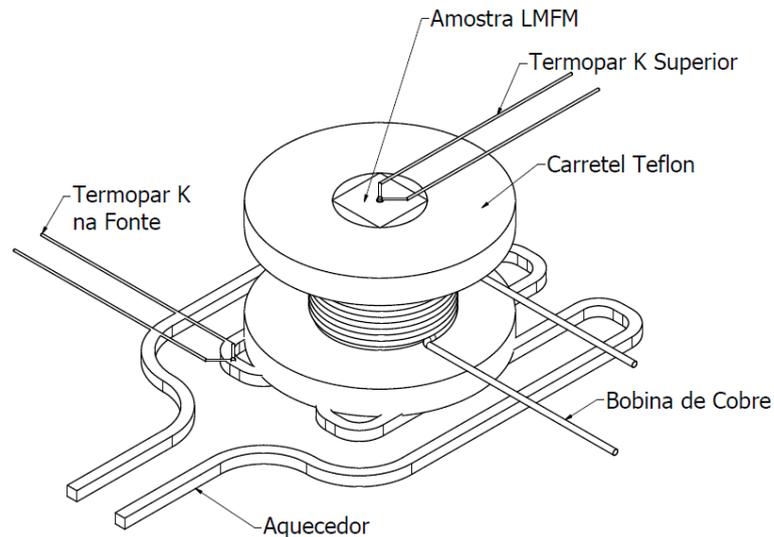
Tabela 9 - Parâmetros da bobina projetada.	
Parâmetro da bobina	Valor
Comprimento da bobina (l)	5 mm
Número de espiras (N)	200
Área transversal do núcleo da bobina (A)	25 mm ²

Fonte – Autoria própria.

Para a aplicação de calor no indutor, foi construído um aparato experimental com uma resistência elétrica de aquecimento. O calor foi aplicado na superfície inferior do núcleo tendo a medição de temperatura nas faces superior da amostra (Termopar K Superior) e inferior (Termopar K na Fonte) conforme apresenta a Figura 31. A medição de temperatura foi realizada

com um termopar do tipo K devidamente condicionado. Foi utilizado um carretel de teflon para a construção do indutor para suportar o calor aplicado

Figura 31 - Ilustração da montagem para aquecimento e medição da variação da temperatura.



Fonte – Autoria própria.

Neste procedimento o aquecedor foi acionado até que a temperatura inferior, ou seja, a temperatura da fonte, chegasse a 200 °C aproximadamente. Nesta temperatura o aquecedor foi desligado e a amostra continuou a aumentar a sua temperatura devido à inércia térmica dos corpos até o valor máximo de 160 °C. Este limite de temperatura foi admitido devido às amostras não apresentarem mais influência na mudança de frequência do oscilador. O procedimento de teste iniciou com a ativação da fonte de calor e coleta dos sinais analógicos de saída do oscilador e a leitura dos termopares. Os dados adquiridos do sinal analógico e das temperaturas estiveram sincronizados e foram armazenados para posterior análise.

Para análise e determinação das permeabilidades magnéticas foram utilizadas cinco amostras policristalinas martensíticas. As amostras variam de acordo com os parâmetros de recozimento adotados e apresentados na seção 4.1.2.

CAPÍTULO V

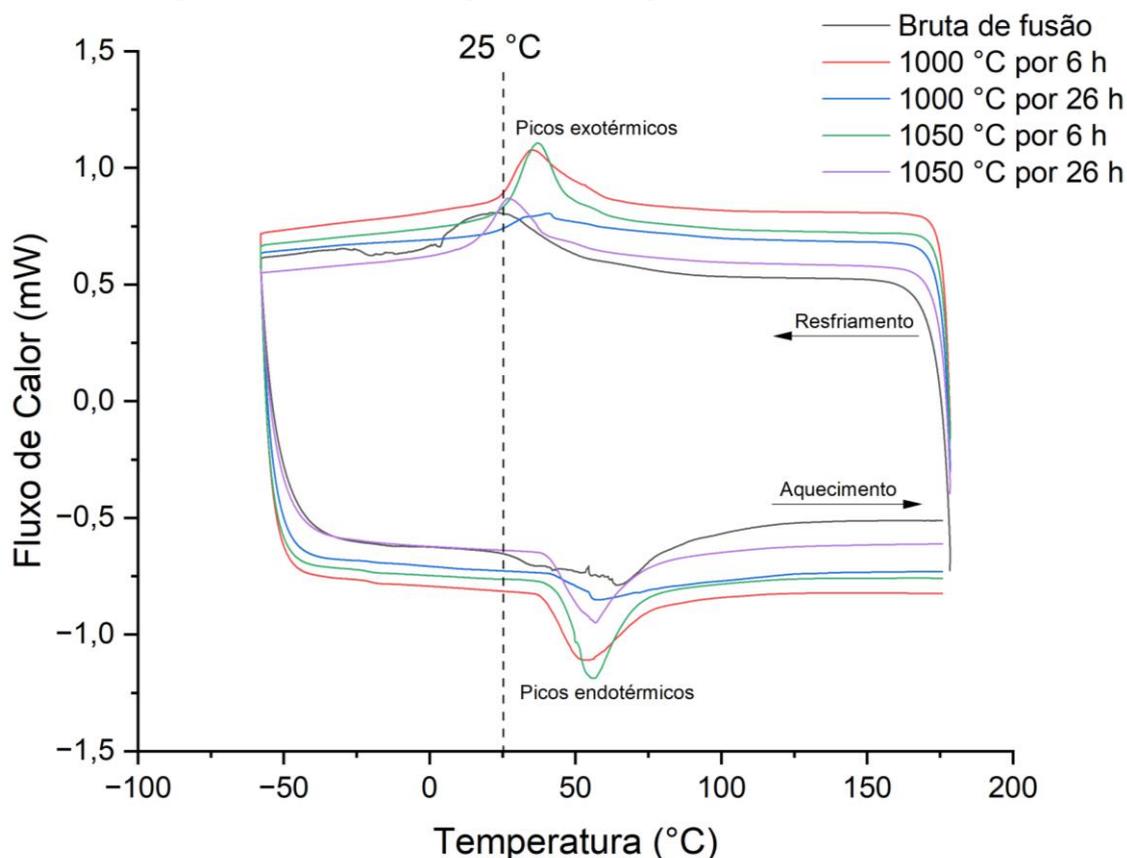
5. RESULTADOS

5.1 Temperaturas de transformação de fase martensítica

A presença da fase martensítica é o critério básico para que a liga classificada como liga com memória de forma magnética possa ser induzida por campo magnético externo. Portanto o valor industrial por trás da seleção da composição para o presente estudo é preservar a martensita à temperatura ambiente.

Para a primeira análise do efeito do recozimento nas temperaturas de transformação de fase foram obtidas as curvas do aquecimento e resfriamento pelo ensaio de DSC para as variações dos parâmetros do recozimento após a fundição. As curvas das cinco amostras analisadas são apresentadas na Figura 32.

Figura 32 - Curvas de DSC para diferentes parâmetros de recozimento.



Fonte – Autoria própria.

Picos exotérmicos e endotérmicos, durante os ciclos de resfriamento e aquecimento, respectivamente, são observados nas curvas de DSC da Figura 32. O pico endotérmico é associado à transformação martensítica reversa de martensita tetragonal em austenita cúbica. Já o pico exotérmico, curva de resfriamento, indica a transformação martensítica direta de austenita em martensita. Essas alterações nas estruturas cristalinas ocorrem de modo adifusional, fazendo com que não tenha movimentação de átomos, e que a composição química não seja alterada. O início da martensita (M_s) e a temperatura da martensita final (M_f) durante o resfriamento e início da austenita (A_s) e a temperatura final da austenita (A_f) durante o aquecimento também são observadas. Destas curvas, foram determinadas a histerese térmica (ΔTh) e a entalpia de transformação de fase (ΔH) e as temperaturas de transformação de fase (M_s , M_f , A_s e A_f). A Tabela 10 apresenta os valores determinados.

Tabela 10 - Valores das temperaturas de transformação de fase, histerese térmica e entalpia de transformação para os tratamentos de recozimento realizados.

Parâmetros de Recozimento	Temperaturas de transformação de fase (°C)				Histerese Térmica (°C)	Entalpia de transformação (J/g)	
	M_s	M_f	A_s	A_f	ΔTh	Direta (resfriamento)	Reversa (aquecimento)
Bruta de fusão	60,6	-1,2	23,9	90,4	27,5	45.60	32.01
1000 ° C por 6 h	64,6	22,0	40,3	79,8	16,7	39.11	39.69
1000 ° C por 26 h	85,6	19,0	43,0	98,9	18,6	19.47	23.11
1050 ° C por 6 h	50,3	24,2	44,5	74,6	22,3	28.58	40.44
1050 ° C por 26 h	46,9	12,9	40,3	77,9	29,1	35.74	40.93

Fonte – Autoria própria.

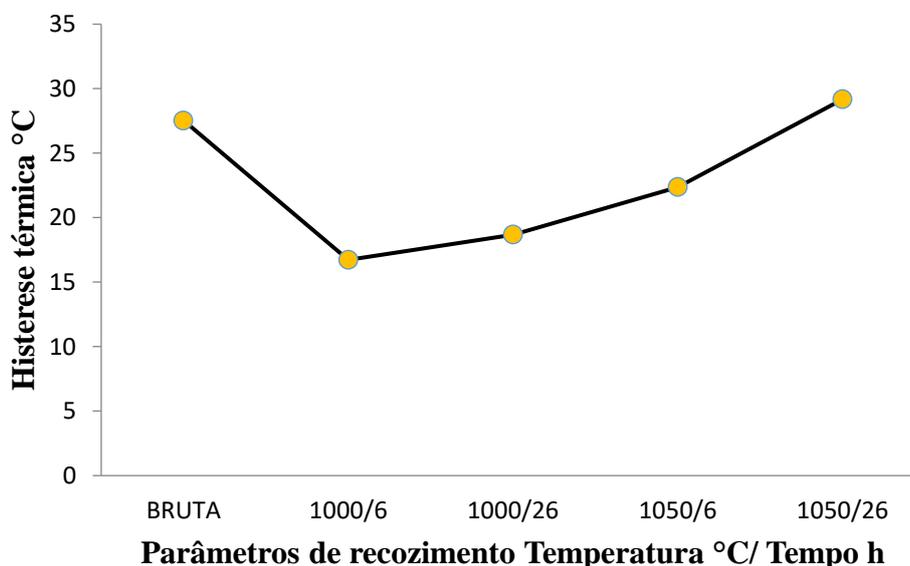
A partir da análise das curvas apresentadas na Figura 32 é possível visualizar que apenas a curva referente a bruta de fusão apresenta as duas fases, austenítica e martensítica, em temperatura ambiente, considerado temperatura ambiente de 25 °C. Para confirmação desta hipótese é necessário realizar o ensaio de difração de raio X (DRX) para determinar as fases com precisão. Também é possível notar que há variação na forma das curvas de DSC. De acordo com Kök; Aydogdu, (2012), a razão para o alargamento das curvas DSC com o tratamento térmico é que a estrutura cristalina passa de desordem para ordem, o que também é denotado em medições de raios X.

É possível notar que os picos de transformação para a liga recozida e a liga fundida são totalmente diferentes um do outro. Os picos das ligas recozidas são claramente definidos, mas os picos de transformação da liga fundida tendem a ser difusos e estendidos em uma faixa de

temperatura mais ampla. Esta mudança na forma do pico é um resultado claro do recozimento destas ligas. De acordo com Pushpanathan et al., 2011, existem duas razões possíveis para esta mudança na temperatura de transformação, podendo ser devido a uma alteração na composição ou ao resultado do recozimento desta liga. Observa-se que as mudanças de entalpia não foram iguais para processos de resfriamento e aquecimento, e a minúscula diferença entre eles foi explicada por Da Silva, (1999), como o surgimento de emissão acústica durante o curso desses processos.

A Figura 33 mostra a variação da histerese térmica em função dos parâmetros de recozimento, os valores estão apresentados na Tabela 10. A histerese térmica apresentou um decaimento da amostra bruta de fusão para a amostra com recozimento realizado em 1000 °C por 6 horas, podemos associar esta redução ao alívio de tensões causado pelo tratamento térmico. É possível notar pelo gráfico que as amostras recozidas apresentaram histerese térmica crescente, apresentando um valor máximo para o recozimento realizado a 1050 °C por 26 horas. A largura da histerese depende das contribuições intrínsecas (ligadas à estrutura eletrônica, magnetismo, ordem química, etc.) e influência extrínseca (relacionada à microestrutura como por exemplo tamanho de grão) conforme enfatiza Gutfleisch et al., (2016).

Figura 33 - Variação da histerese térmica.



Fonte – Autoria própria.

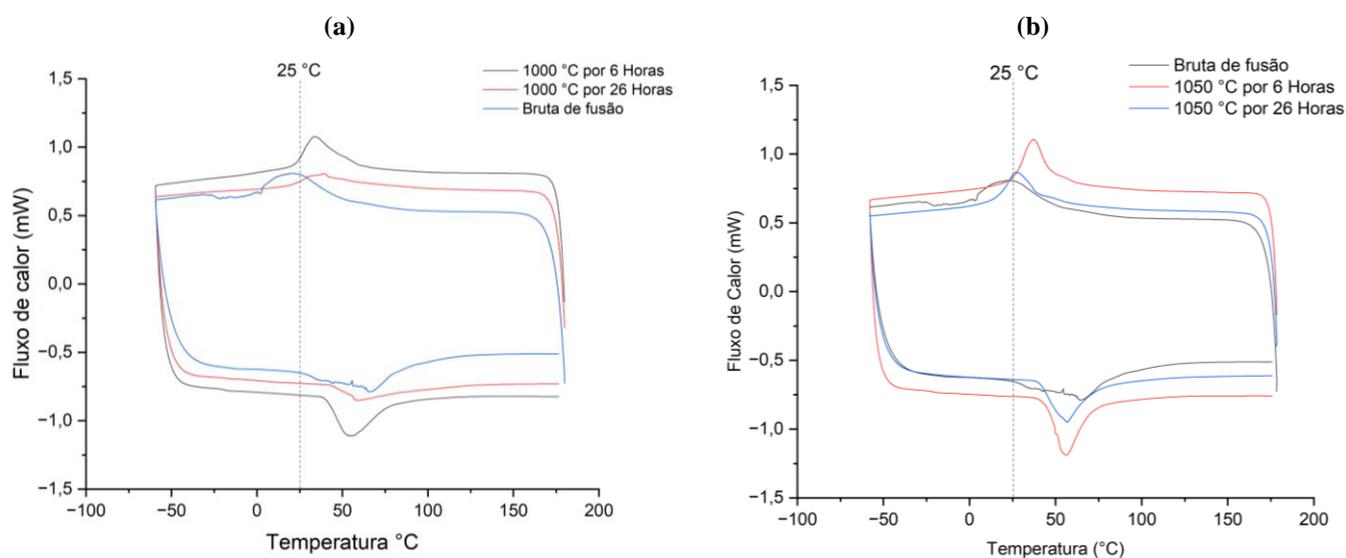
A histerese térmica está intimamente relacionada à facilidade de movimento entre as interfaces cristalográficas durante a transformação de fase (OTSUKA e WAYMAN, 1998). Assim, menores valores de histerese indicam uma mobilidade maior entre as interfaces

cristalinas, permite uma maior coerência de rede dentro das partículas, com uma redução sensível da resistência ao atrito de fronteiras gêmeas orientadas de forma diferente para o movimento frontal de fase (CAVAZZINI et al., 2021). Neste sentido, o crescimento observado da histerese térmica das amostras recozidas se correlaciona com barreiras à mobilidade atômica.

5.2 Influência dos parâmetros do recozimento nas temperaturas de transformação de fase

A Figura 34 apresenta as curvas de DSC para as temperaturas de 1000 °C e 1050 °C. A partir dos dados obtidos das temperaturas de transformação de fase, (ver Tabela 10), foi possível analisar o efeito da temperatura e tempo separadamente.

Figura 34 - Curvas de DSC (a) curva de DSC para o recozimento de 1000 ° C; (b) curva de DSC para o recozimento de 1050 ° C.



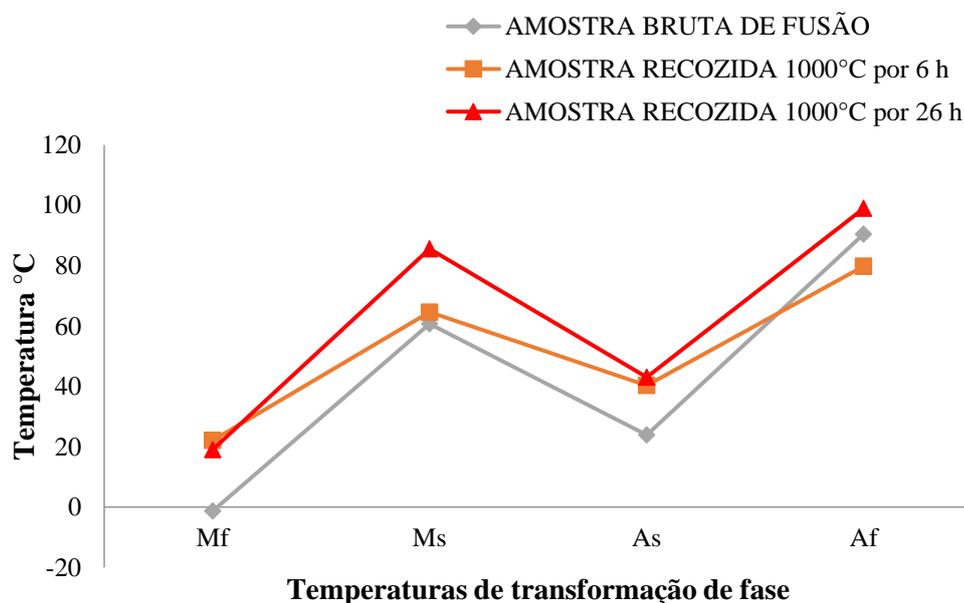
Fonte – Autoria própria.

A Figura 35 apresenta a variação das temperaturas de transformação, M_s , M_f , A_s , e A_f , das amostras recozidas obtidas através dos DSC. As temperaturas martensíticas e austeníticas das amostras recozidas a 1000 °C mudaram para temperaturas mais altas conforme o aumento do tempo de recozimento. A M_f da amostra recozida por 26 horas diminuiu aproximadamente 3 °C quando comparada com a M_f da amostra recozida por 6 horas. Já a A_f da amostra recozida por 6 horas diminuiu aproximadamente 11 °C quando comparada com A_f da amostra bruta de fusão. Não foi possível perceber ou determinar a temperatura de Curie a partir das curvas de DSC.

A faixa de transição da martensita diminui quando recozida por 6 horas a 1000 °C, ou seja, há um estreitamento do pico exotérmico. Este mesmo comportamento de estreitamento é apresentado na faixa de transição austenítica (pico endotérmico). Resultados similares para o

estreitamento do pico exotérmico após o recozimento é reportado por Qian et al., (2015) na análise de microfios de Ni-Mn-Ga. Conforme o tempo de recozimento aumenta de 6 para 26 horas percebe-se o aumento da faixa de transição martensítica.

Figura 35- Temperaturas de transformação de fase para temperatura de 1000 °C e bruta de fusão.

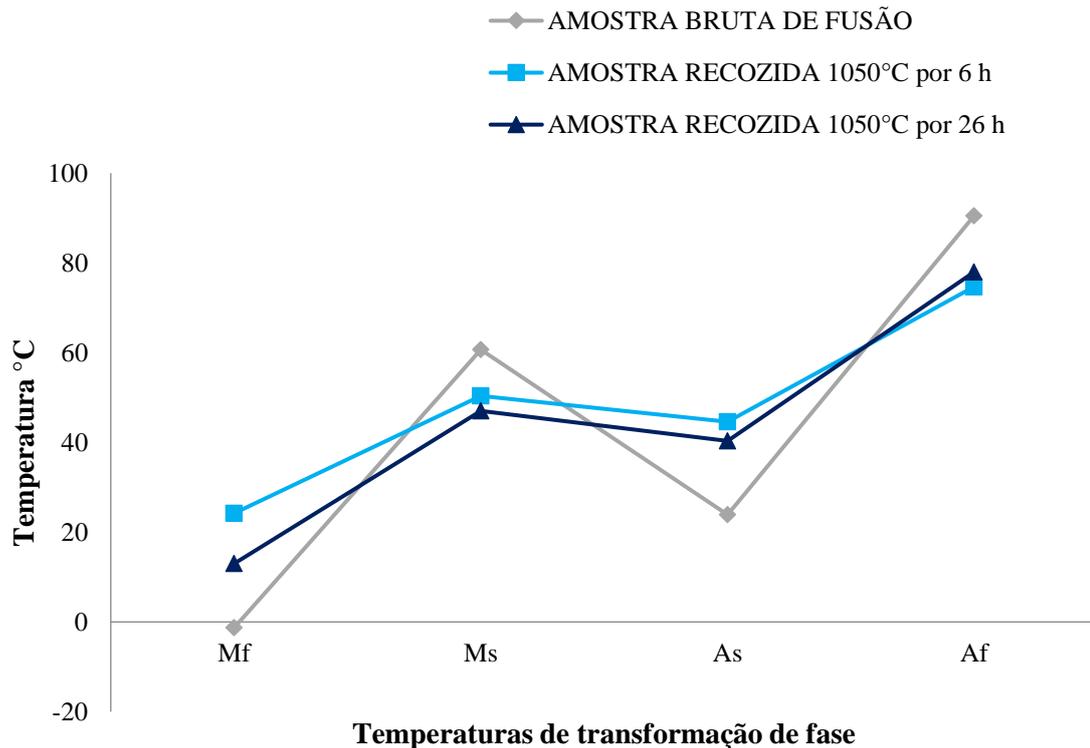


Fonte – Autoria própria.

A partir dos dados obtidos é possível observar que a fase martensítica é estabilizada em temperatura ambiente pelo recozimento realizado por seis horas. A fase austenítica inicia nas amostras recozidas a partir de aproximadamente 40 °C, apresentando aumento de 2,5 °C para o recozimento realizado em 26 horas. Este parâmetro é importante, pois aumenta a faixa de temperatura de trabalho para aplicação dessas ligas em atuadores com memória de forma magnética.

A Figura 36 apresenta a variação das temperaturas de transformação de fase, Mf, Ms, As e Af, para a amostra de bruta de fusão e as amostras recozidas na temperatura de 1050 °C e nos tempos de 6 e 26 horas obtidas a partir das curvas de DSC da Figura 34 (b). Percebe-se pelos dados que a martensita final aumenta com o recozimento de 6 horas e diminui com o recozimento de 26 horas. Ambas amostras recozidas apresentam temperatura martensítica final maior que a Mf da amostra bruta de fusão. A martensita inicial diminui para as amostras recozidas, havendo uma variação positiva de aproximadamente de 5 °C para a amostra recozida em 26 horas. Há um estreitamento da faixa de transformação da fase martensítica nas amostras recozidas, possibilitando estabilizar a fase martensítica em temperatura ambiente.

Figura 36 - Temperaturas de transformação de fase para temperatura de 1050 °C e bruta de fusão.



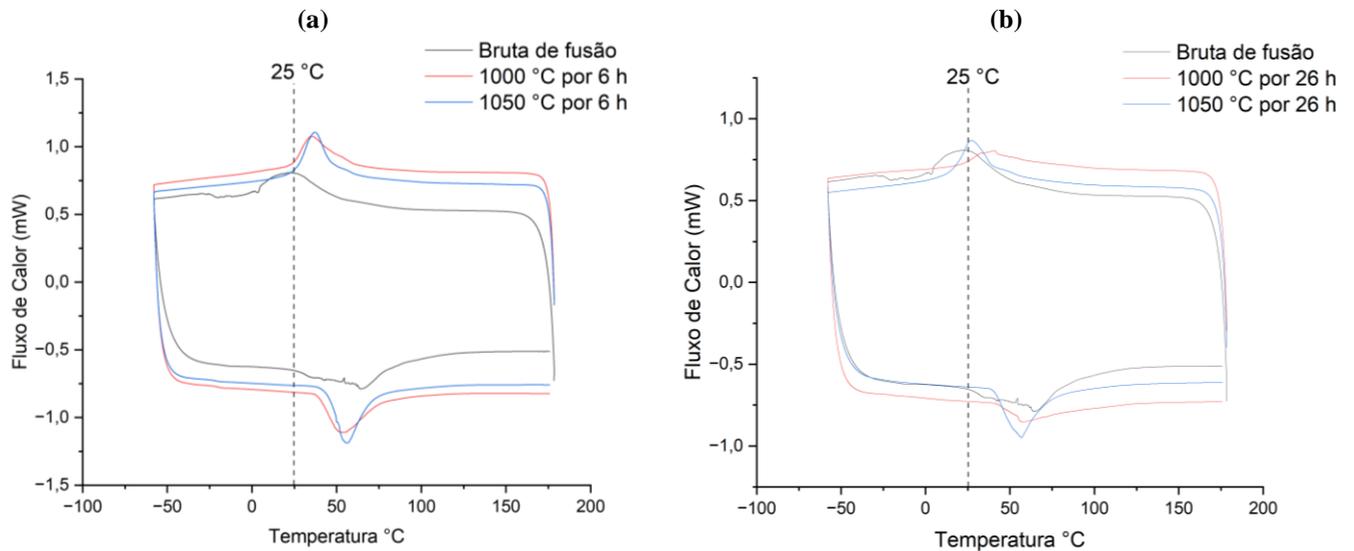
Fonte – Autoria própria.

A temperatura austenítica inicial apresenta o mesmo comportamento da martensita final, ou seja, aumenta com o recozimento de 6 horas e uma redução de aproximadamente 4 °C é observada para o recozimento de 26 horas. As austenitas finais das amostras recozidas apresentam uma redução quando comparadas com a amostra bruta de fusão, ocasionando um estreitamento na faixa de transformação da fase austenítica. A fase austenítica inicia em aproximadamente 40 °C na amostra recozida em 6 horas. É possível notar que há redução de 4 °C na As com o aumento do tempo de recozimento para 26 horas.

Quando analisamos os gráficos de ambas as temperaturas com variação de tempo pode-se afirmar que tanto o recozimento realizado em 1000 °C por 6 horas e 1000 °C por 26 horas quanto o recozimento realizado em 1050 °C por 6 horas e 1050 °C por 26 horas foram satisfatórios para estabilizar a fase martensítica em temperatura ambiente. Apesar do recozimento realizado a 1000 °C estender as temperaturas das martensíticas iniciais a faixa de trabalho, ou seja, o intervalo possível para que as amostras sejam atuadas por campo magnético externo permanece praticamente o mesmo quando comparado com os resultados obtidos no recozimento realizado a 1050 °C.

A partir dos gráficos de DSC da Figura 37 foram determinadas as temperaturas de transformação de fase Ms, Mf, As e Af das análises de recozimento a partir da variação da temperatura com o parâmetro do tempo fixo em 6 e 26 horas.

Figura 37 - Curvas de DSC (a) curva de DSC para o tempo de 6 horas; (b) curva de DSC para o tempo de 26 horas.

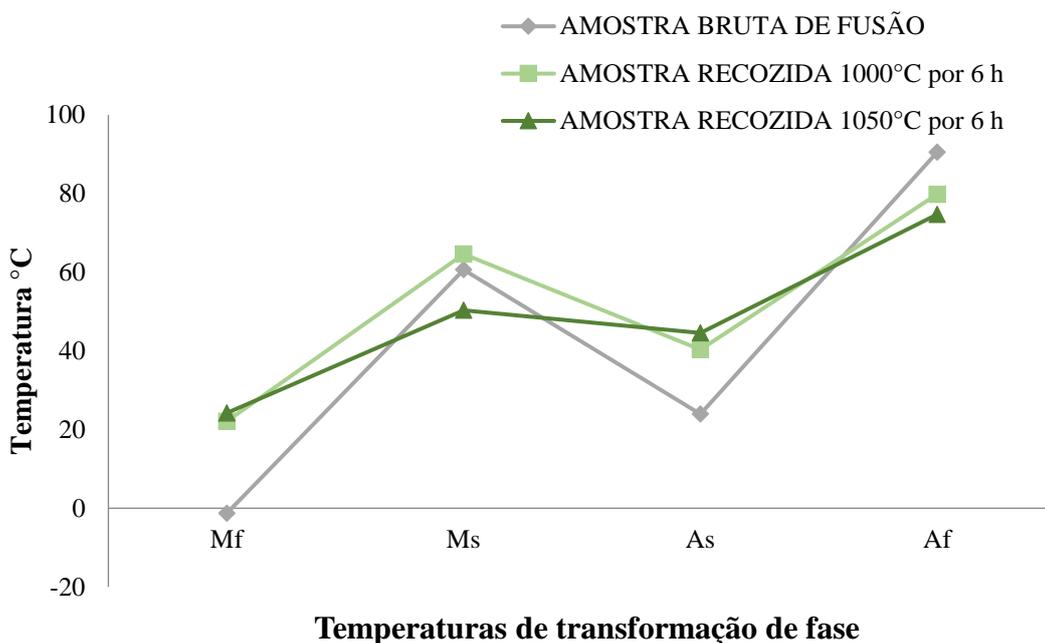


Fonte – Autoria própria.

A partir das curvas apresentadas na Figura 37 (a) é possível notar pequena mudança nas curvas variando a temperatura de 1000 °C e 1050 °C. Ambas temperaturas foram suficientes para estabilizar a fase martensítica em temperatura ambiente. A maior variação das temperaturas foi apresentada entre a amostra bruta de fusão e as amostras recozidas, como pode ser observado no gráfico da Figura 38. A temperatura não apresentou alta influência na Mf das amostras recozidas, a variação entre a Mf do recozimento de 6 horas e a Mf do recozimento de 26 horas foi aproximadamente 2 °C. A Ms variou positivamente apenas 4 °C da amostra bruta de fusão para a amostra recozida em 1000 °C por 6 horas. Conforme aumentou a temperatura de recozimento para 1050 °C, houve um decaimento da Ms de aproximadamente 14 °C. O recozimento em temperatura maior ocasionou maior estreitamento no pico exotérmico.

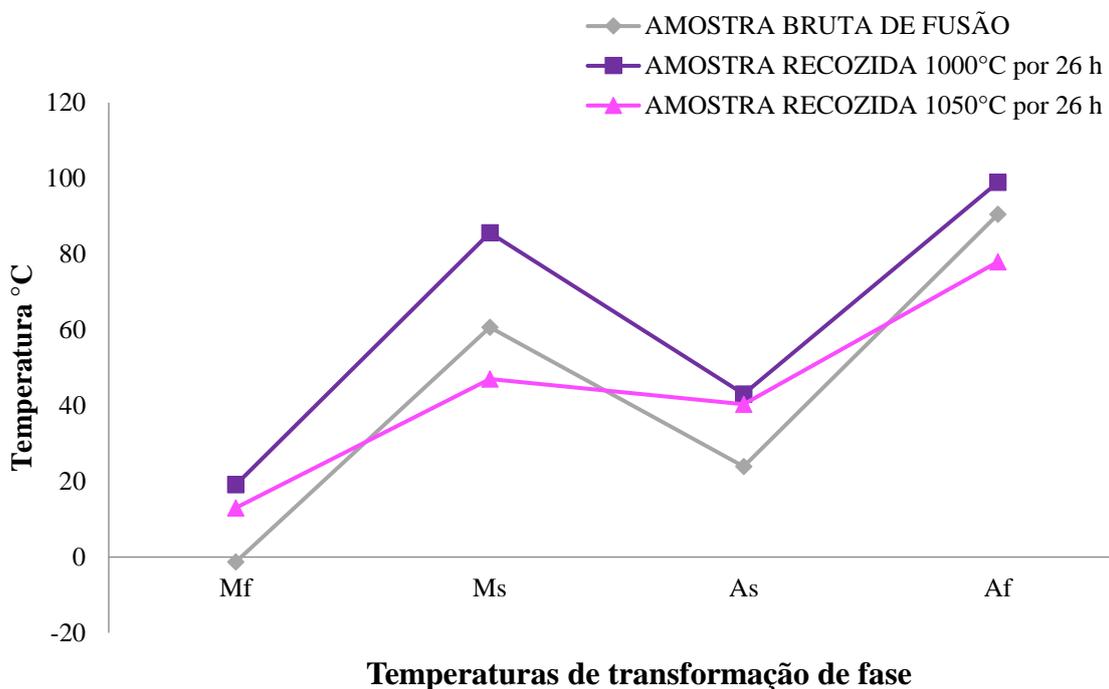
Nas amostras recozidas foi observado pouca variação nas temperaturas da fase austenita (As e Af) com o aumento da temperatura do recozimento, 1000 °C para 1050 °C. A influência da temperatura do recozimento nas temperaturas austenítica inicial e final foi mais significativa na comparação da amostra bruta de fusão com as amostras recozidas. A partir das curvas de DSC da Figura 37 (b) foram determinadas as temperaturas, Ms, Mf, As e Af para o recozimento realizado a 26 horas com variação do parâmetro da temperatura, ver Figura 39.

Figura 38 - Temperaturas de transformação de fase para o tempo de 6 horas e temperatura variando.



Fonte – Autoria própria.

Figura 39 - Temperaturas de transformação de fase para o tempo de 26 horas e temperatura variando.



Fonte – Autoria própria.

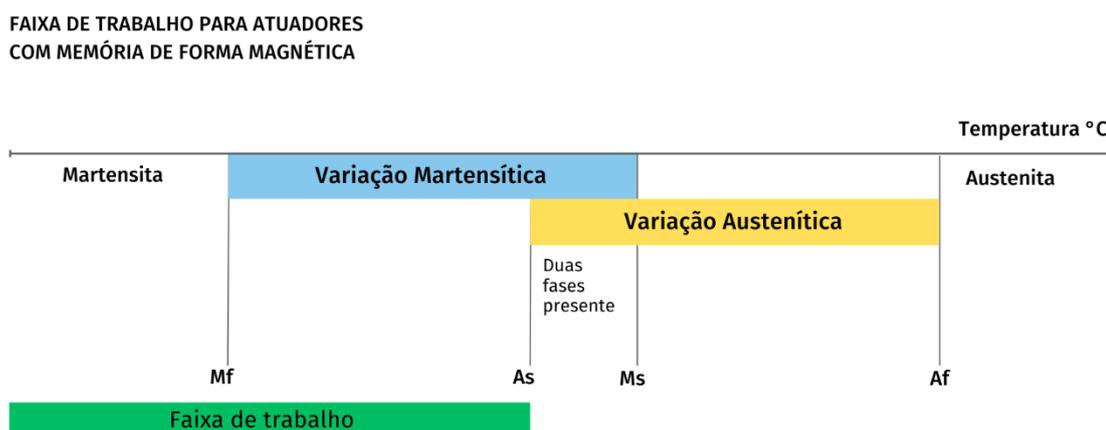
O recozimento realizado em 26 horas foi suficiente para estabilizar a fase martensítica em temperatura ambiente, tanto no recozimento de temperatura de 1000 °C quanto para 1050 °C.

O recozimento realizado a 1000 °C apresentou aumento em todas as temperaturas de transformação da amostra bruta de fusão, apresentando o mesmo comportamento linear, ver Figura 39. O aumento da temperatura do recozimento de 1000 °C para 1050 °C ocasionou redução nas temperaturas de transformação, a única exceção observada foi na As que permaneceu constante.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 39, a maior influência da temperatura de recozimento foi na temperatura da martensita inicial das amostras recozidas. Foi constatado que o aumento da temperatura do recozimento reduziu, de forma significativa, a Ms. Apesar de apresentar forte influência na Ms, a variação da temperatura de recozimento não mostrou nenhuma atuação favorável na temperatura austenítica inicial, sendo assim não houve aumento da faixa de trabalho.

Conforme explica Jugo et al., (2018), para atuar magneticamente as ligas com memória de forma magnética de forma magnética devem ser mantidas em temperaturas abaixo da temperatura inicial da Austenita, (ver Figura 40). Isso ocorre porque o material atua alterando a distribuição de variantes de martensita em um único cristal em resposta a um campo magnético. Uma vez que o material começa a se transformar da Martensita tetragonal em Austenita cúbica, as variantes não podem existir na fase de simetria superior e a porção do material que se transformou em Austenita não pode mais responder a um campo magnético alterando suas dimensões.

Figura 40 - Ilustração da faixa de trabalho de atuação das ligas com memória de forma magnética.

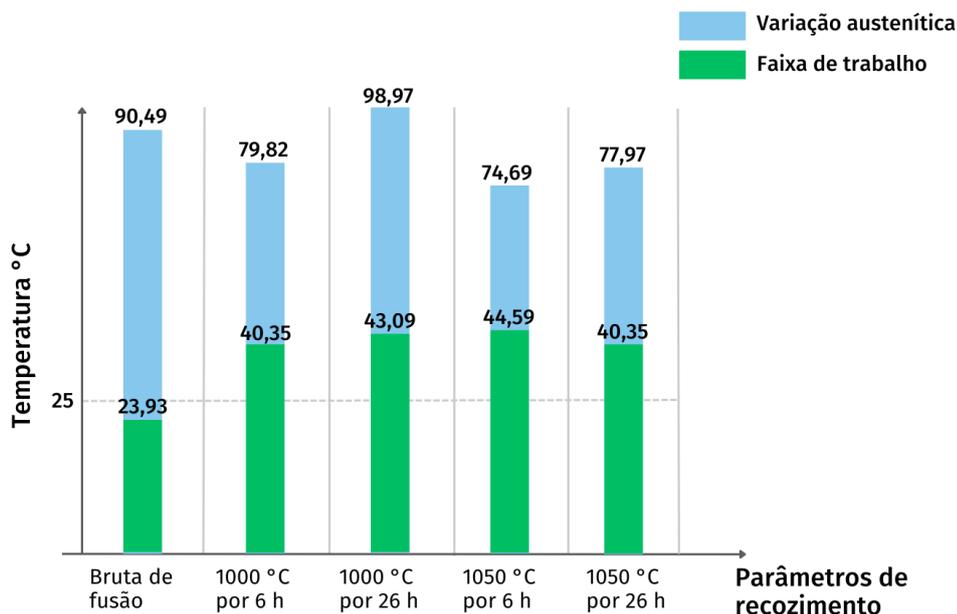


Fonte – Autoria própria.

A partir dos recozimentos analisados nesta tese pode-se notar que tanto o parâmetro do tempo quanto a temperatura do recozimento apresentam influência nas temperaturas de transformação de fase. Uma diretriz importante para determinar os parâmetros do recozimento nas ligas Ni-Mn-Ga, além da resposta de outras propriedades importantes de acordo com a

aplicação da liga, é analisar a influência do tratamento térmico na faixa de trabalho das ligas. A Figura 41 apresenta a faixa de trabalho da amostra bruta de fusão e das amostras recozidas.

Figura 41 - Faixa de trabalho das amostras analisadas nesta tese.



Fonte – Autoria própria.

Todas as amostras recozidas apresentaram aumento na faixa de trabalho, conforme apresenta Figura 41. Percebe que há pouca variação na faixa de trabalho entre uma amostra recozida e outra, a maior variação entre elas é na temperatura austenítica final. Não há menção na literatura sobre a influência da Af na aplicação de atuadores pela propriedade de memória de forma magnética, sendo de pouca relevância utilizar este parâmetro para seleção dos parâmetros de recozimento.

A partir das análises apresentadas pode-se verificar que o aumento da temperatura (1000 °C para 1050 °C) do recozimento realizado em 6 horas influenciou de forma significativa apenas na temperatura martensítica inicial e que no recozimento realizado em 26 horas o aumento da temperatura promoveu a redução das temperaturas de transformação de fase. Chu et al., (2001) relata que o recozimento em alta temperatura torna a amostra mais homogênea em composição e microestrutura. Conforme Gao et al., (2003), isso pode estar relacionado à mudança no tamanho do grão. Com o aumento da temperatura de recozimento, o tamanho do grão aumenta e, portanto, o volume do contorno do grão diminui, diminuindo assim o número de locais de nucleação, como uma zona de concentração de defeitos cristalinos, o limite de grão proporciona fácil nucleação para transformação martensítica. A densidade mais baixa dos locais de nucleação permite que a

transformação comece a uma temperatura mais baixa, o que faz com que a temperatura de transformação martensítica diminua com o aumento da temperatura de recozimento.

Quanto a variação do parâmetro tempo de recozimento, foi observado um comportamento distinto entre as análises realizadas no tratamento térmico em 1000 °C e 1050 °C. O recozimento realizado a 1000 °C apresentou aumento das temperaturas de transformação de fase, com exceção da Mf, de acordo com o aumento do tempo de 6 horas para 26 horas. A análise da variação do tempo do recozimento realizada a 1050 °C mostrou evidente redução das temperaturas de transformação de fase, com exceção da Af. É interessante notar que todas as análises foram satisfatórias para estabilizar a fase austenítica, apresentando “As” a partir de 40 °C. Este comportamento distinto entre as análises acontece supostamente pela variação do tamanho de grão e/ou alteração da orientação dos planos cristalinos, ou seja, transformações nas variantes martensíticas (5M, 7M e NM). Essas hipóteses foram embasadas nos estudos citados a seguir, é importante salientar que para confirmação de tal suposição é necessário maior investigação da microestrutura por meio de DRX e determinação da variação do tamanho de grão de acordo com os parâmetros de recozimento.

Gaiztsch et al., (2006) provam que o recozimento à temperatura apropriada resulta na modificação de estruturas martensíticas tetragonais (5M) para ortorrômicas (7M). Chulist et al., (2014) explica que materiais com tamanho de grão muito grande ou pequeno apresentam algum desvio de tal microestrutura, indicando que o arranjo das variantes martensíticas é significativamente afetado pelo tamanho do grão. Além disso, o material de granulação fina não se transforma completamente em martensita, dando origem a alguma austenita residual. Isto sugere que a microestrutura da martensita 5M e conseqüentemente seu comportamento é fortemente adaptativo e pode ser afetado não apenas pelo tamanho do grão, mas também pelo processamento.

De acordo com Cavazzini et al., (2021) o aumento do tempo de recozimento pode reduzir o número de limites de grãos e heterogeneidades, atuando como barreiras de energia microestruturais para a formação da martensita, e, então, pode aumentar o relaxamento da rede, até a formação de uma microestrutura mais uniforme e irrestrita. Outros autores relacionam esta formação da microestrutura mais uniforme com a fase austenítica, ou seja, um longo tempo de recozimento estabiliza a fase austenítica, conforme foi observado nos resultados apresentados na Figura 41.

Lanska et al., (2004) afirmam que a estrutura cristalina da martensita é um fator importante que afeta tanto a anisotropia magnética quanto as propriedades mecânicas das ligas

ferromagnéticas Ni-Mn-Ga. A estrutura cristalina da fase martensítica depende fortemente da composição e temperatura. A partir das análises dos autores tem-se que a Temperatura de transformação martensítica (T_M) é definida por $T_M = (M_s + M_f) / 2$. A partir dessa formulação, a fase 5M é encontrada nas ligas que apresentam $28\text{ °C} \leq T_M \leq 69\text{ °C}$, enquanto para a fase 7M é dado por $62\text{ °C} \leq T_M \leq 80\text{ °C}$. Conforme Wroblewski et al., (2007) cita, a relação c/a da martensita tetragonal determina o tipo de anisotropia magnética. Nas ligas Ni-Mn-Ga, o eixo mais curto “c” é o eixo magneticamente fácil. O $c/a < 1$ deve ser alcançado para produzir anisotropia uniaxial útil. A relação c/a depende da composição, no entanto, várias estruturas martensíticas podem ser encontradas para a mesma composição, dependendo do tipo de material: a granel ou em pó. A Tabela 11 apresenta a temperatura de transformação martensítica para as amostras estudadas nesta tese.

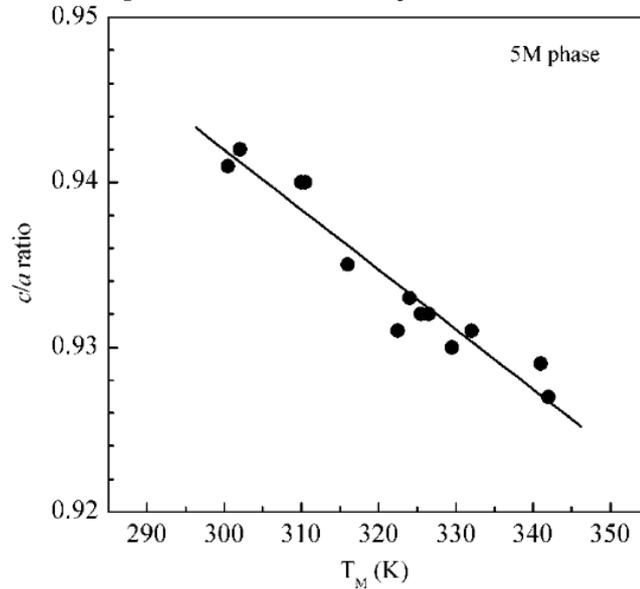
Tabela 11 - Temperatura de transformação martensítica.

Amostras	T_M (°C)		Tetragonabilidade
Bruta de fusão	30,98	↓	Aumento da T_M , ocasionando menor tetragonabilidade
1000 ° C por 6 h	43,36		
1000 ° C por 26 h	52,35		
Bruta de fusão	30,98	↓	Decaimento da T_M , resultando em maior tetragonabilidade
1050 ° C por 6 h	37,27		
1050 ° C por 26 h	29,99		

Fonte – Autoria própria.

Segundo os autores, a diminuição do T_M leva ao aumento linear da tetragonabilidade da martensita (c/a) e, conseqüentemente, a uma diminuição do valor teórico máximo do MFIS, ver Figura 42. A partir deste entendimento, todas as amostras analisadas apresentam martensita 5M com variação na tetragonabilidade das variantes martensíticas. Para validação desta hipótese se faz necessário a determinação dos parâmetros de rede através do DRX.

Figura 42 - Razão c/a para ligas com fase martensítica 5M em temperatura 25 °C em função da Temperatura de transformação martensítica.

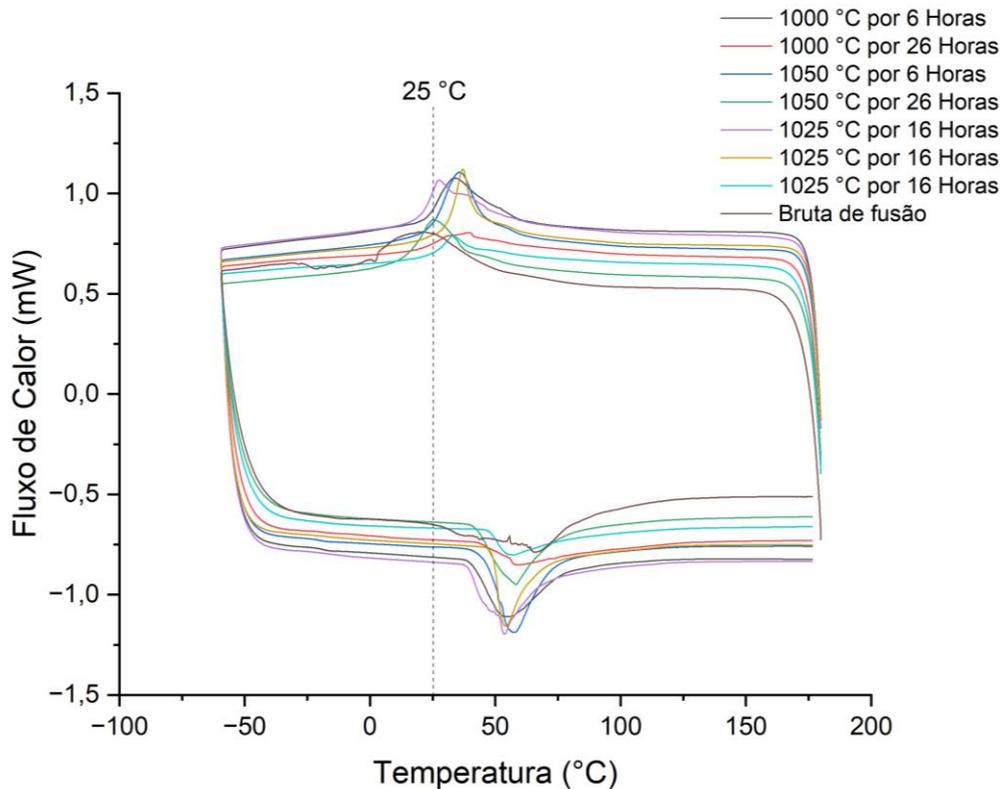


Fonte – Lanska et al., (2004).

5.3 Análise estatística - ANOVA

A Figura 43 apresenta as curvas de DSC para as análises do planejamento experimental adotado e apresentado no Capítulo IV. Ao total foram produzidas oito amostras de mesma composição para determinar a influência dos parâmetros de recozimento (tempo e temperatura).

Figura 43 - Curvas de DSC para as amostras do planejamento experimental.



Fonte – Autoria própria.

A partir dos dados obtidos pelas curvas de DSC foram determinadas as temperaturas de transformação de fase (As, Af, Ms e Mf) e a temperatura de transformação de fase martensítica (T_M), ver Tabela 12. A partir da ANOVA foi analisado o comportamento dos fatores independentes, tempo e temperatura, na temperatura austenítica inicial, visto que é um fator importante para determinar o range de temperatura de trabalho em ligas com memória de forma magnética, e na temperatura de transformação martensítica.

Tabela 12 - Dados obtidos a partir das curvas de DSC para as amostras do planejamento experimental.

Parâmetros de Recozimento	Temperaturas de transformação de fase (°C)				Temperatura de transformação martensítica (°C)
	Ms	Mf	As	Af	T _M
Bruta de fusão	60,6	-1,2	23,9	90,4	30,9
1000 °C por 6 h	64,6	22,0	40,3	79,8	43,3
1000 °C por 26 h	85,6	19,0	43,0	98,9	52,3
1025 °C por 16 h	60,3	19,6	37,6	72,2	40,0
1025 °C por 16 h	45,8	30,3	47,9	66,7	38,0
1025 °C por 16 h	45,4	23,5	46,1	85,2	34,5
1050 °C por 6 h	50,3	24,2	44,5	74,6	37,2
1050 °C por 26 h	46,9	12,9	40,3	77,9	29,9

Fonte – Autoria própria.

A Tabela 13 apresenta a análise da variância (ANOVA) para a temperatura austenita inicial, os valores foram determinados pelo software *Statistica 12*. Na análise, os fatores com valor de $p < 0,05$ foram considerados estatisticamente significativos, enquanto aqueles que ultrapassaram esse limite foram considerados estatisticamente insignificantes. Consideração especial deve ser tomada ao interpretar os valores de p devido ao tamanho relativamente pequeno da amostra utilizada neste estudo.

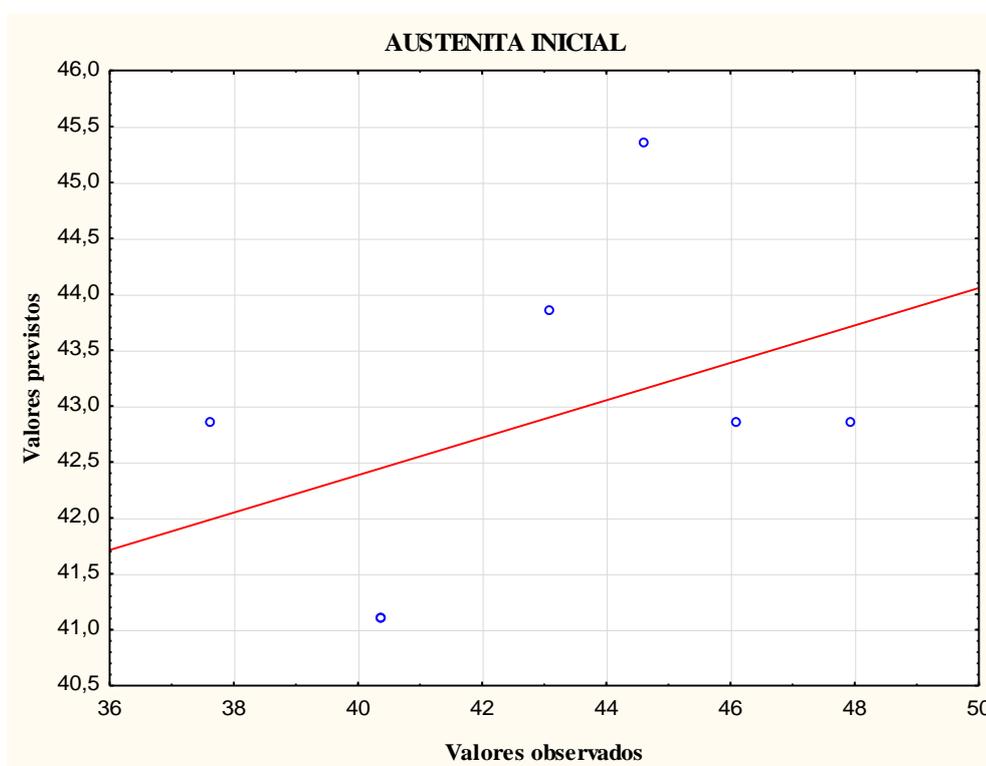
Tabela 13 - Resultados da análise ANOVA obtidos do planejamento experimental linear 2² + 3 para a austenita inicial.

Fatores	Austenita inicial					
	R ²	df	SS	MS	Valor-F	Valor-p
Temperatura (T)		1	0,56250	0,56250	0,02	0,883300
Tempo (t)	0,16733	1	0,56250	0,56250	0,02	0,883300
Interação T*t		1	12,18010	12,18010	0,55	0,511425

Fonte – Autoria própria.

Os valores-p representam a probabilidade de erro em se aceitar que determinado fator tem influência sobre a resposta estudada. A partir dos dados obtidos o modelo linear adotado mostrou que nenhum dos fatores independentes, tempo e temperatura, assim como a interação entre os fatores, apresentam influência sobre o comportamento da temperatura austenítica inicial. O coeficiente de determinação (R^2) é uma medida de ajustamento dos valores observados a um modelo estatístico, este coeficiente varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo adotado consegue explicar os valores observados. A partir da ANOVA obteve-se o gráfico da Figura 44, esse gráfico apresenta os valores obtidos nas análises de DSC e os valores previstos de acordo com o planejamento experimental.

Figura 44 - Curva para os valores obtidos para As e os valores previstos pelo planejamento experimental.



Fonte – Autoria própria.

Percebe-se pela análise da Figura 44 que os pontos que correspondem as temperaturas obtidas não estão em cima da linha vermelha (temperaturas previstas pelo modelo linear), este comportamento indica que o modelo linear obtido inicialmente não foi representativo. Assim, para melhorar os resultados indica-se aprimorar o modelo do planejamento experimental, ou seja, incluir pontos axiais e/ou réplicas. Os valores das temperaturas esperadas para o planejamento adotado estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores previstos e obtidos para Austenita inicial.

Austenitas iniciais obtidas °C	Análise de recozimento	Austenitas iniciais previstas °C
40,35	1000 °C por 6 h	41,11
44,59	1050 °C por 6 h	45,35
43,09	1000 °C por 26 h	43,85
40,35	1050 °C por 26 h	41,11
37,61	1025 °C por 16 h	42,86
47,94	1025 °C por 16 h	42,86
46,10	1025 °C por 16 h	42,86

Fonte – Autoria própria.

A Tabela 15 apresenta a análise da variância (ANOVA) para a variação da temperatura martensítica, os valores foram determinados pelo software *Statistica 12*.

Tabela 15 - Resultados da análise ANOVA obtidos do planejamento experimental linear $2^2 + 3$ para a variação de temperature martensítica.

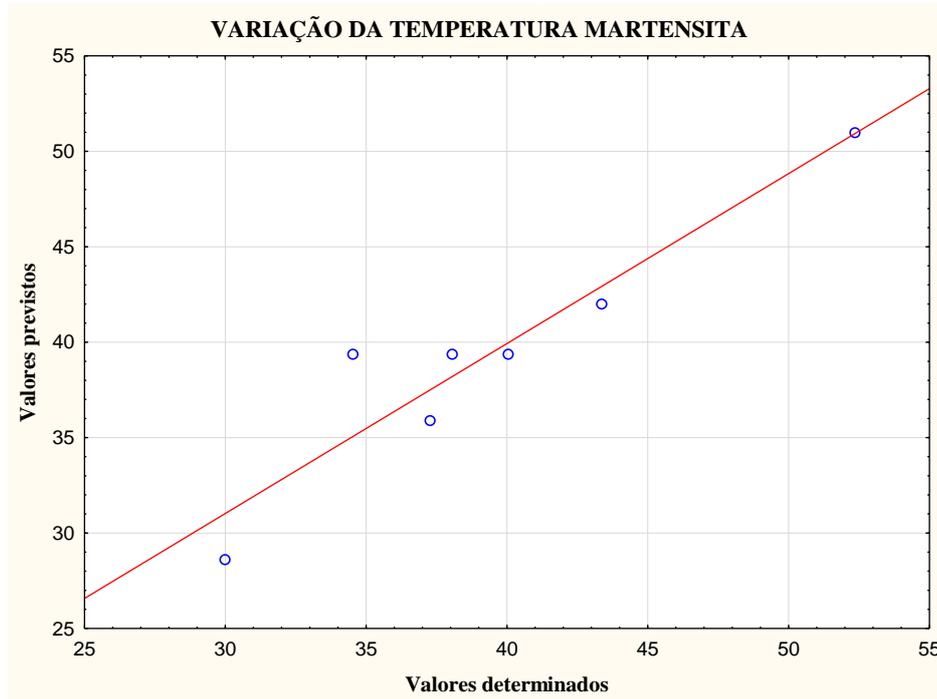
Fatores	Variação da temperatura martensítica					
	R ²	df	SS	MS	Valor-F	Valor-p
Temperatura (T)		1	202,3506	202,3506	18,32	0,023417
Tempo (t)	0,89045	1	0,7310	0,7310	0,06	0,813584
Interação T*t		1	66,1782	66,1782	5,99	0,091831

Fonte – Autoria própria.

O modelo linear usado mostrou que a temperatura de recozimento influencia a variação da temperatura martensita, o parâmetro do tempo do recozimento não apresentou influência pelo valor-p obtido. A interação dos fatores (temperatura + tempo) mesmo apresentado um valor superior a 0,05 optou-se por não ignorar esta influência a partir das análises realizadas separadamente anteriormente. A Figura 45 apresenta os dados observados a partir das curvas do DSC e os dados previstos pelo modelo do planejamento experimental.

Nota-se que os pontos azuis que se referem aos dados obtidos experimentalmente se aproximam da reta vermelha, ou seja, os dados obtidos se aproximam dos resultados esperados. O valor de R² representa o grau de ajuste do modelo obtido e conforme determinado pela ANOVA o modelo representa 89 % da variação nos dados. Apesar do modelo ser significativo estatisticamente é possível obter melhor modelo experimental realizando um ajuste no modelo estudado.

Figura 45 - Curva dos dados obtidos versus os dados previstos para a temperatura de transformação martensítica.



Fonte – Autoria própria.

A partir do planejamento experimental linear estudado foi obtido o modelo matemático para a variação da temperatura martensítica em função dos parâmetros Temperatura (T) e tempo (t), ver Tabela 16. O modelo deve ser alimentado com valores de temperatura em graus Celsius e tempo em horas.

Tabela 16 - Modelo matemático obtido para a variação da temperatura martensítica.

$$T_M = 63,47 - 0,024 * T + 16,72 * t - 0,016 * T * t$$

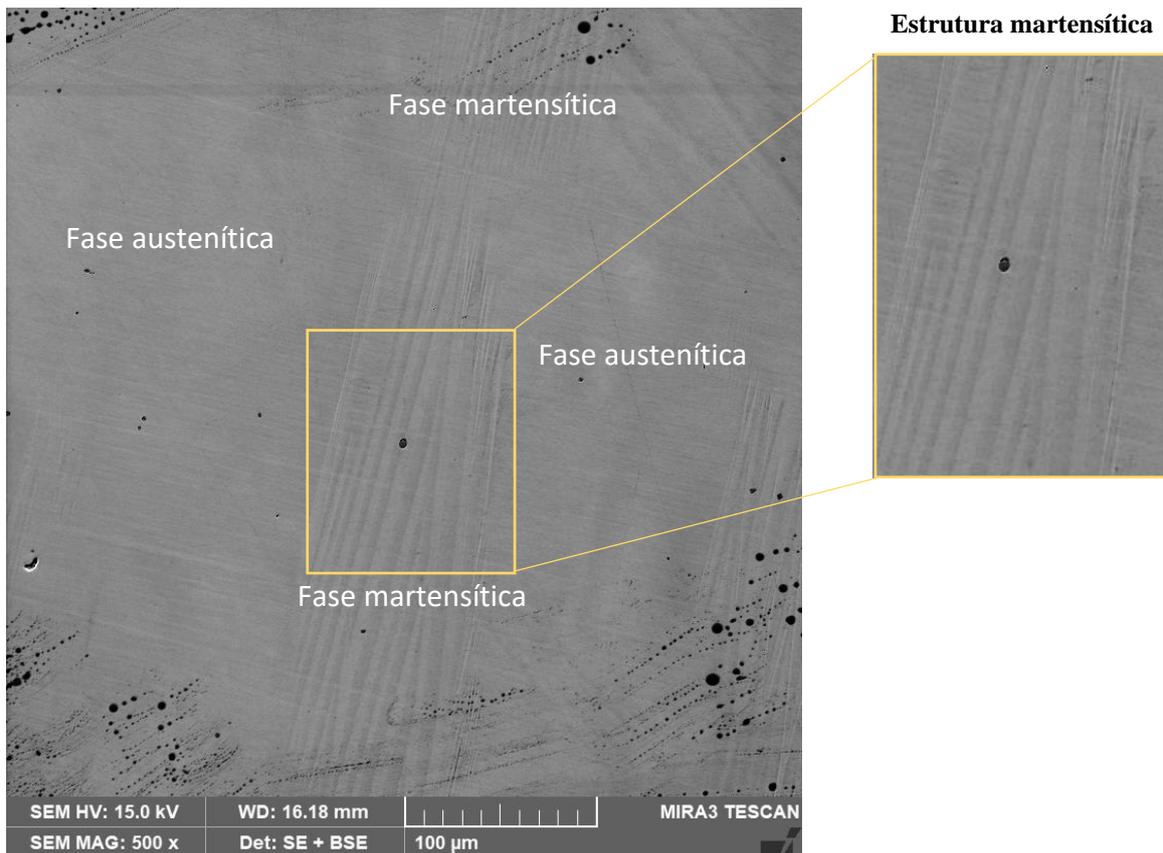
Austenitas iniciais obtidas °C	Análise de recozimento	Austenitas iniciais previstas °C
43,36	1000 °C por 6 h	41,98
37,27	1050 °C por 6 h	35,89
52,35	1000 °C por 26 h	50,97
29,99	1050 °C por 26 h	28,61
40,04	1025 °C por 16 h	39,37
38,06	1025 °C por 16 h	39,37
34,53	1025 °C por 16 h	39,37

Fonte – Autoria própria.

5.4 Análises Microestruturais

A partir da análise de varredura foram obtidas as imagens da microestrutura das amostras estudadas a fim de visualizar a evolução da estrutura após os processos de recozimento. A Figura 46 apresenta a microestrutura da amostra bruta de fusão na ampliação de 500x.

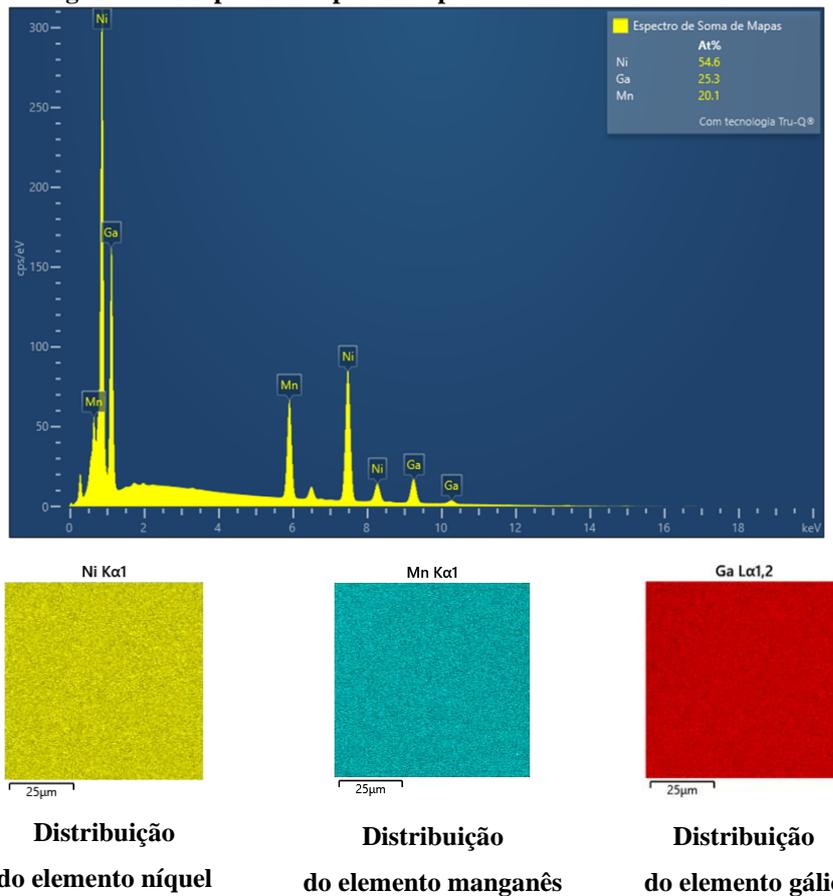
Figura 46 - Microestrutura da amostra bruta de fusão.



Fonte – Autoria própria.

É possível observar na Figura 46 a fase austenítica e a fase martensítica presentes na microestrutura, ambas as fases presentes em temperatura ambiente corroboram com os resultados obtidos no DSC. A região da estrutura martensítica é identificada na literatura específica por ripas, lanças ou agulhas, nas regiões onde não há fase martensita aparente indica a fase austenítica. A fase austenítica da amostra bruta de fusão é similar a microestrutura apresentada por Eto et al., (2021) e Panda et al., (2008) para liga Ni-Mn-Ga. Não é possível detectar a delimitação dos grãos da amostra policristalina. A partir do mapeamento por EDS foi determinada a composição final da amostra bruta de fusão em $\text{Ni}_{54,6}\text{Mn}_{20,1}\text{Ga}_{24,3}$, apresentando uma proximidade com a composição nominal. A distribuição dos elementos ao longo da amostra também foi analisado e apresentou-se de forma uniforme como pode ser observado na Figura 47.

Figura 47 - Mapeamento por EDS para a amostra bruta de fusão.

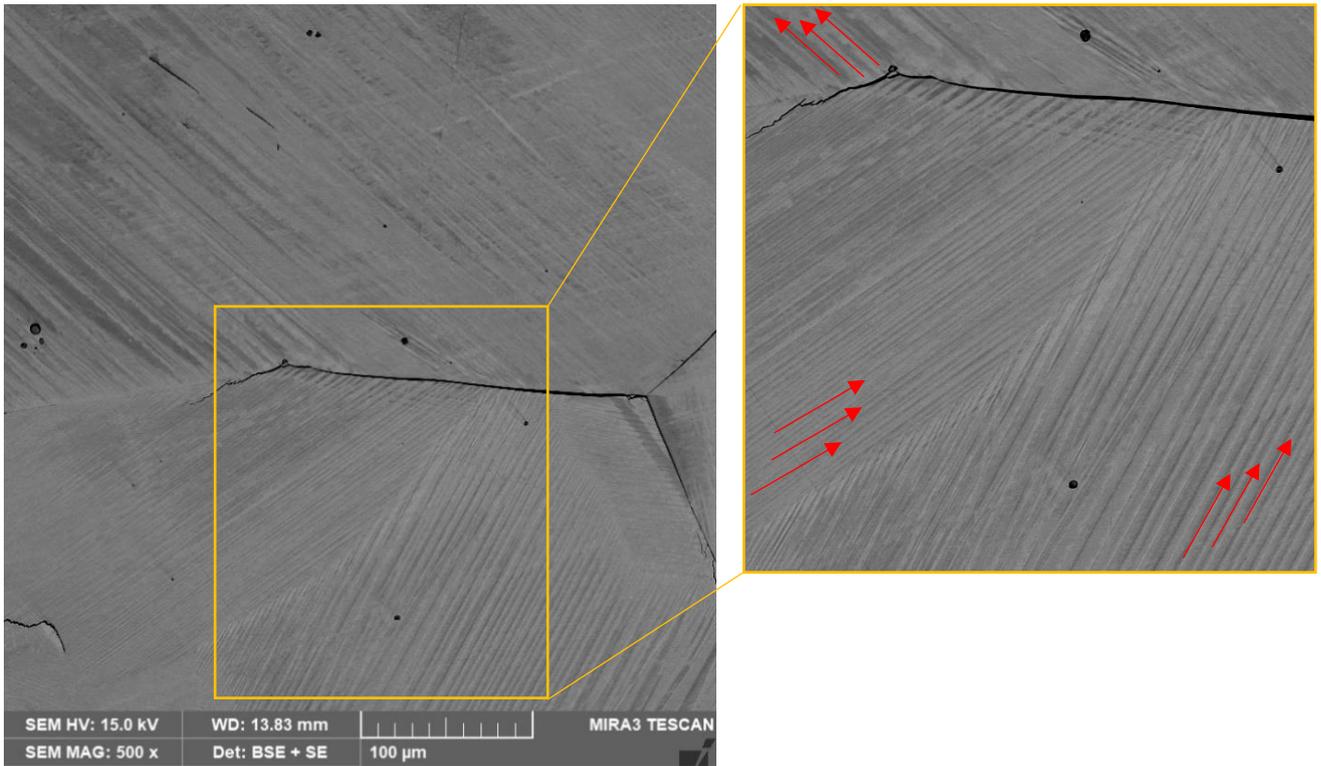


Fonte – Autoria própria.

A amostra bruta de fusão apresenta vazios, este defeito de porosidade influencia nas propriedades da liga. A Figura 48 apresenta a microestrutura da amostra recozida a 1000 °C por 6 horas na ampliação de 500x.

A microestrutura da amostra recozida em 1000 °C por 6 horas apresenta a fase martensita. É possível notar as agulhas bem definidas específicas dessa microestrutura em ligas com memória de forma. Não é observado as delimitações dos grãos policristalinos, mas há as variantes martensíticas com diferentes direções indicando possível delimitação de grão policristalino, conforme apresenta a região ampliada. A partir do mapeamento realizado por EDS a amostra apresentou uma distribuição uniforme dos elementos além de uma composição, $\text{Ni}_{54,3}\text{Mn}_{20,7}\text{Ga}_{24,9}$, muito próxima da composição nominal conforme apresenta a Figura 49.

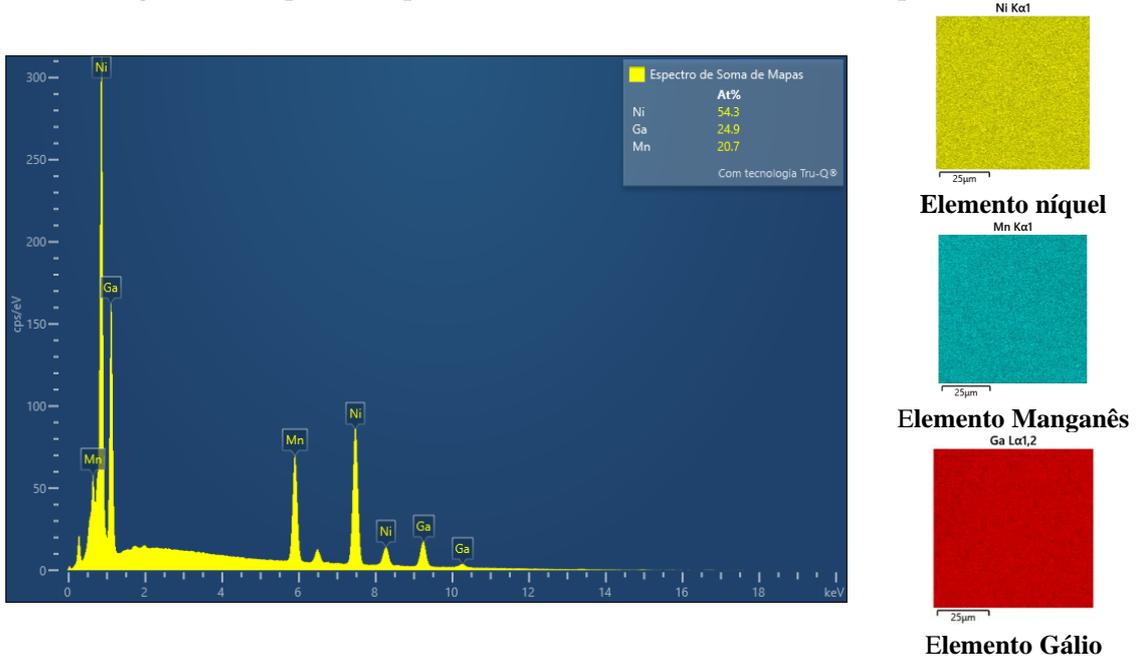
Figura 48 - Microestrutura da amostra recozida a 1000 °C por 6 horas.



Fonte – Autoria própria.

Esta amostra apresentou trincas devido a fragilidade já conhecida dessa liga. Laitinen et al., (2021) explica que, no geral, as ligas com memória de forma magnética à base de Ni-Mn-Ga são extremamente frágeis devido à sua baixa deformabilidade.

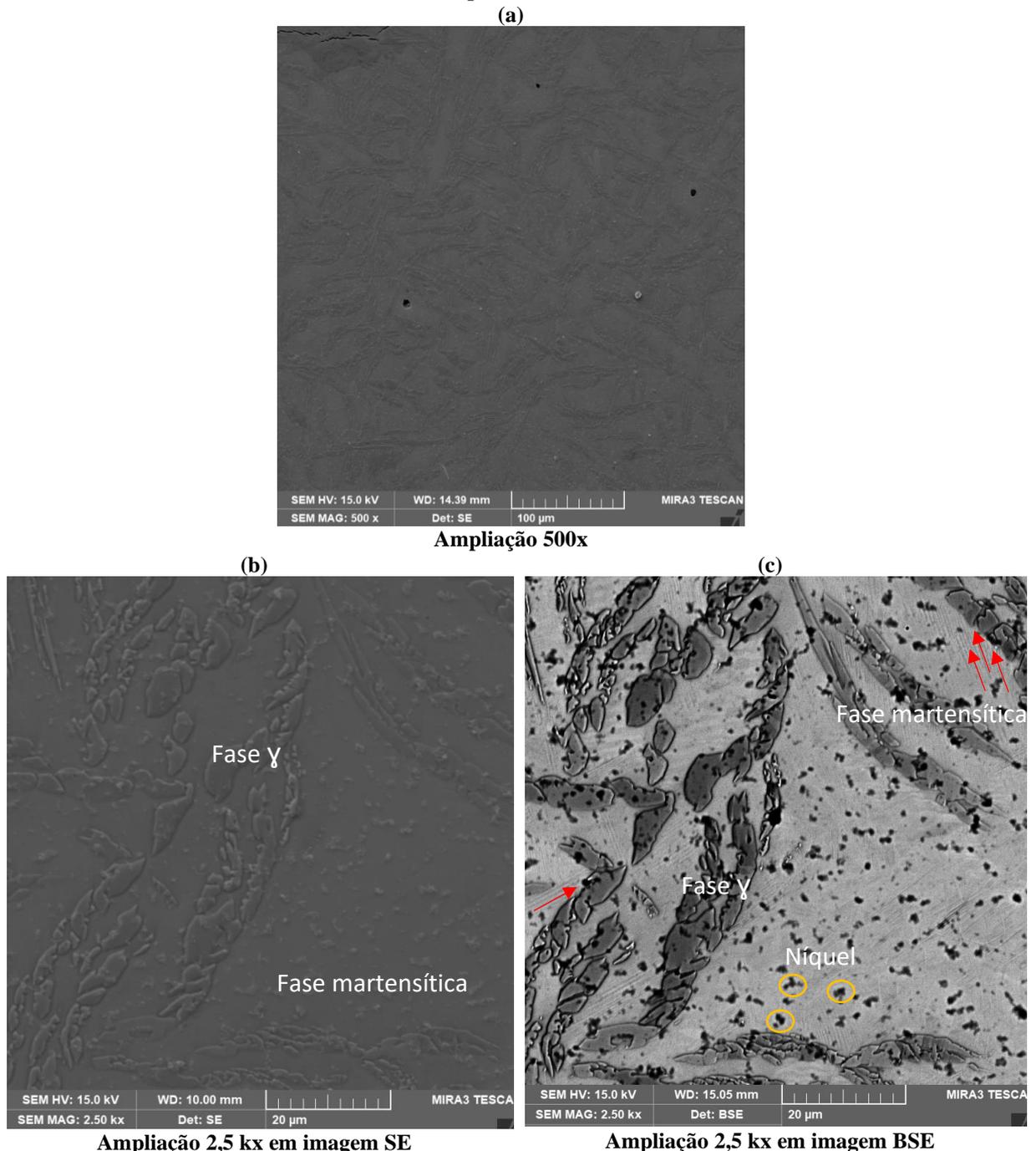
Figura 49 - Mapeamento por EDS da amostrra recozida em 1000 °C por 6 horas.



Fonte – Autoria própria.

Na amostra recozida em 1000 °C por 26 horas foi observada microestrutura diferente quando comparada com a microestrutura martensítica da amostra recozida na mesma temperatura por 6 horas, ver Figura 50. Na Figura 50 (c) nota-se que a amostra apresenta fase martensítica (região clara) com outras regiões mais concentradas e escuras. Não foi visualizado as delimitações dos grãos policristalinos, mas pôde-se observar na região mais clara as ripas características da fase martensita em diferentes direções (setas vermelhas).

Figura 50 - Microestrutura da amostra recozida a 1000 °C por 26 horas; (a) ampliação em 500x; (b) ampliação 2,5 kx em imagem por elétrons secundários (ES); (c) ampliação 2,5 kx em imagem por elétrons retroespalhados (BSE).



(a)

Ampliação 500x

(b)

(c)

Ampliação 2,5 kx em imagem SE

Ampliação 2,5 kx em imagem BSE

Fonte – Autoria própria.

Como mostrado na Figura 50, embora não haja mudança óbvia com as variantes martensíticas, uma nova fase com formas granulares aparece. A aparência destes grânulos está em concordância com microestrutura reportada por Ma et al., (2007). Os autores através do estudo da liga Ni-Mn-Ga em altas temperaturas demonstram que a nova fase se refere a fase γ . Essa fase consiste numa solução sólida desordenada com face centrada de estrutura cúbica, com o aumento adicional do teor de níquel, a quantidade e o tamanho da fase γ aumenta gradualmente. Quando o teor de níquel aumenta, algumas fases γ se unem para formar barras delgadas, e conforme aumenta cada vez mais o teor de níquel, a fase forma uma estrutura com forma de dendríticos, fazendo com que as variantes martensíticas sejam distribuídas entre o quadro. Percebe-se que a fase γ não está distribuída uniformemente, aparecendo apenas em certas áreas, enquanto a martensita pura sem quaisquer precipitados aparece em outros lugares. Para confirmação da presença desta fase é necessário a realização do ensaio de DRX.

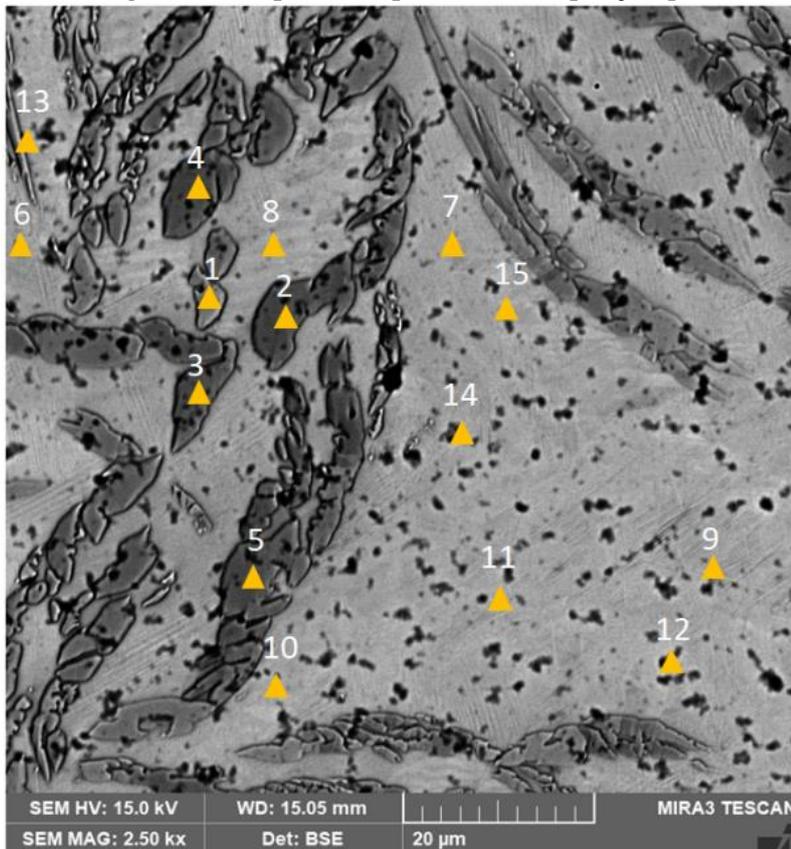
Os resultados reportados por Xin; Li, (2016) sugerem que o limite de solubilidade sólida do Ni na fase martensita é de cerca de 57%, e o Ni excessivo tende a induzir a formação da fase γ rica em Ni. Sabe-se que a fase γ não participa da transformação martensítica e, portanto, sua presença na matriz de Heusler dificulta as atividades das variantes martensíticas e compromete as propriedades de memória de forma. Xu et al., (2006) reporta que a liga bifásica (martensita + fase γ) possui melhor plasticidade, mas propriedades de memória de forma pobres em comparação com a liga monofásica (apenas fase martensita). Isso ocorre porque a fase γ aumenta os limites dos grãos da liga levando ao aumento da plasticidade, mas é um obstáculo para a recuperação da forma durante a transformação reversa. É importante perceber que a fração volumétrica da fase γ será limitada apesar do seu efeito positivo na ductilidade.

Algumas pesquisas focam em obter a fase γ em temperatura ambiente através do tratamento térmico chamado envelhecimento. Geralmente o tratamento de envelhecimento é realizado em temperatura bem mais baixa (aproximadamente 300 °C a 500 °C) quando comparado com a temperatura do recozimento normalmente realizado nas ligas Ni-Mn-Ga. Este processo de envelhecimento é realizado de modo controlado, de tal maneira que os precipitados sejam formados de forma controlada, principalmente no que se refere ao tamanho dos mesmos e conseqüentemente sua coerência com a matriz desejada. Gao et al., (2014) e Xu et al., (2013) apresentam pesquisas com objetivo de análise do envelhecimento em ligas policristalinas de Ni-Mn-Ga.

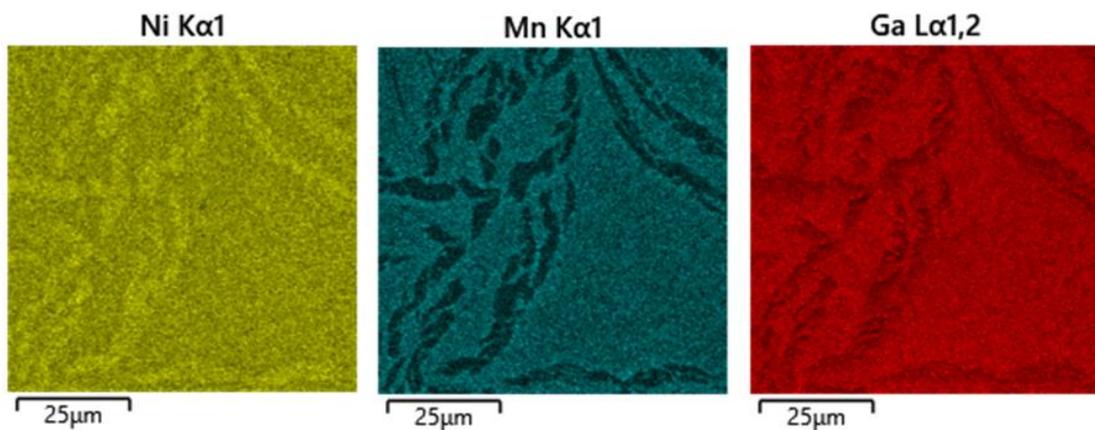
Devido à microestrutura diferenciada foi realizada nesta amostra mapeamento por EDS para verificar a distribuição dos elementos na amostra, assim como determinar a composição

final obtida após o processo de recozimento. A Figura 51 apresenta a região analisada assim como a distribuição dos pontos para verificação da mensuração do teor dos elementos níquel, manganês e gálio.

Figura 51 - Mapeamento pontual da composição química na amostra recozida a 1000 °C por 26 horas.



Área analisada	Ni (%)	Mn (%)	Ga (%)
Ponto 1	83,8	4,6	11,6
Ponto 2	86,3	5,3	11,1
Ponto 3	83,5	5,3	11,3
Ponto 4	83,8	5,3	10,9
Ponto 5	83,9	5,1	11,1
Ponto 6	74,5	11,4	14,1
Ponto 7	74,5	11,5	14,0
Ponto 8	73,2	12,7	14,1
Ponto 9	75,6	11,1	13,3
Ponto 10	73,3	12,0	14,6
Ponto 11	75,0	11,1	13,9
Ponto 12	74,2	10,3	15,5
Ponto 13	80,5	6,1	13,4
Ponto 14	75,3	11,0	13,6
Ponto 15	74,6	11,7	13,7
Média	78,13	8,96	13,08

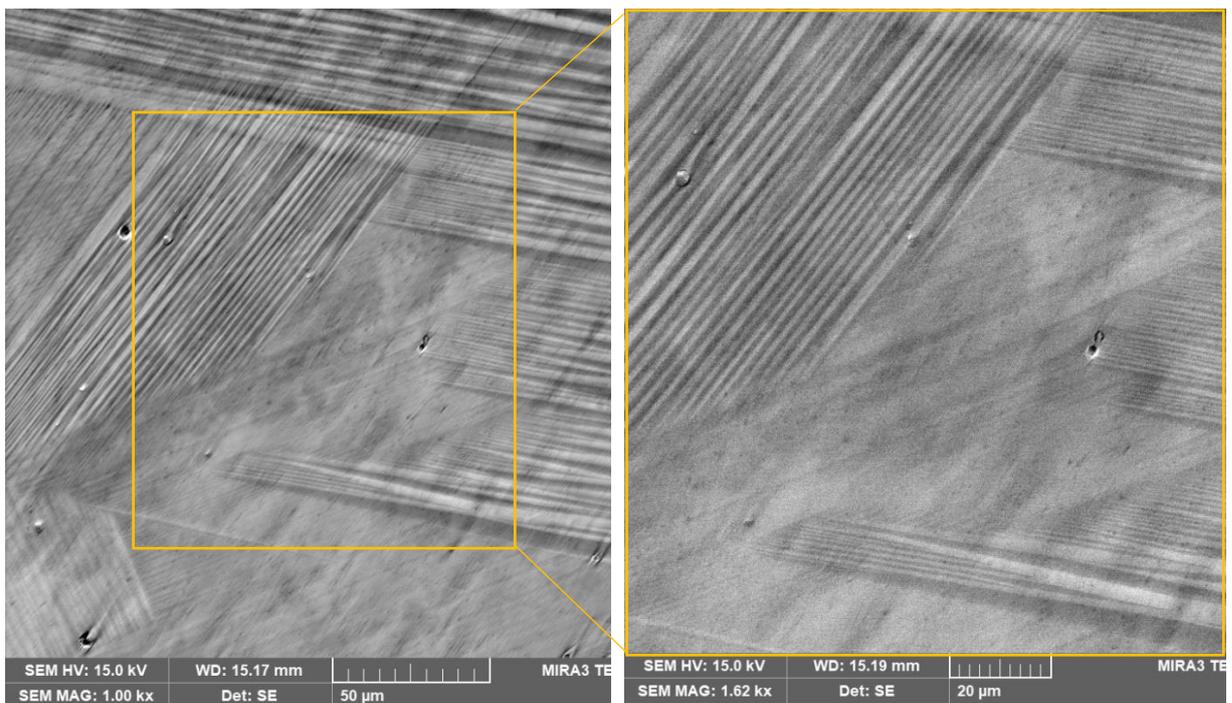
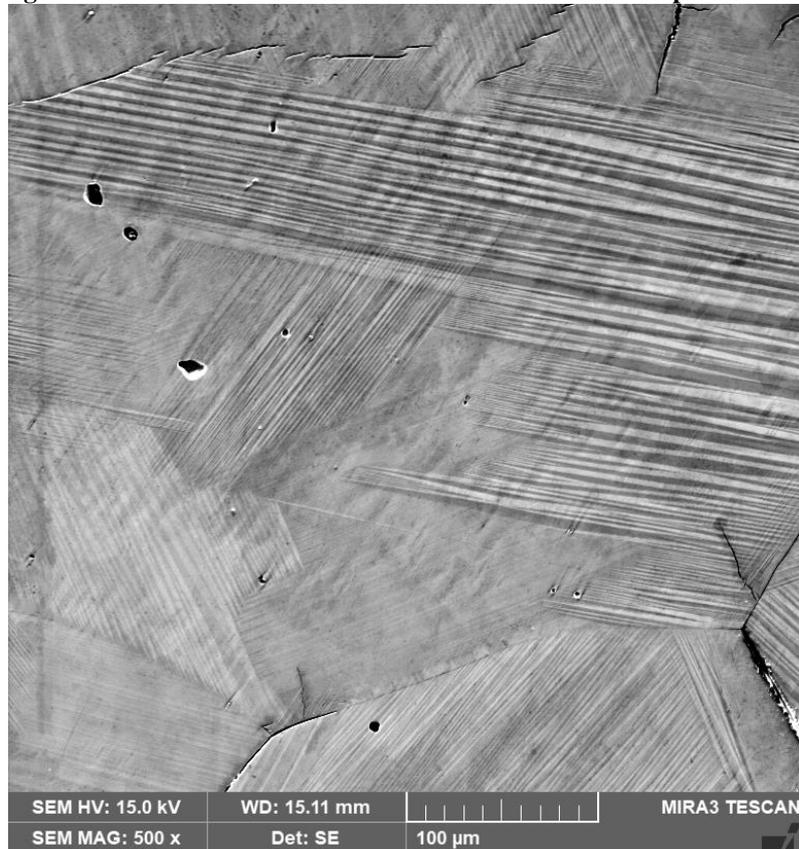


Fonte – Autoria própria.

A partir dos dados apresentados na Figura 51 percebe-se que a determinação da composição química nas regiões mais escuras apresenta um maior teor de níquel, corroborando com a hipótese da presença da fase γ e fase martensítica em temperatura ambiente. A variação disforme na distribuição dos elementos níquel, manganês e gálio também pode ser observada na matriz de cada elemento apresentadas na Figura 51. A composição final da amostra foi determina

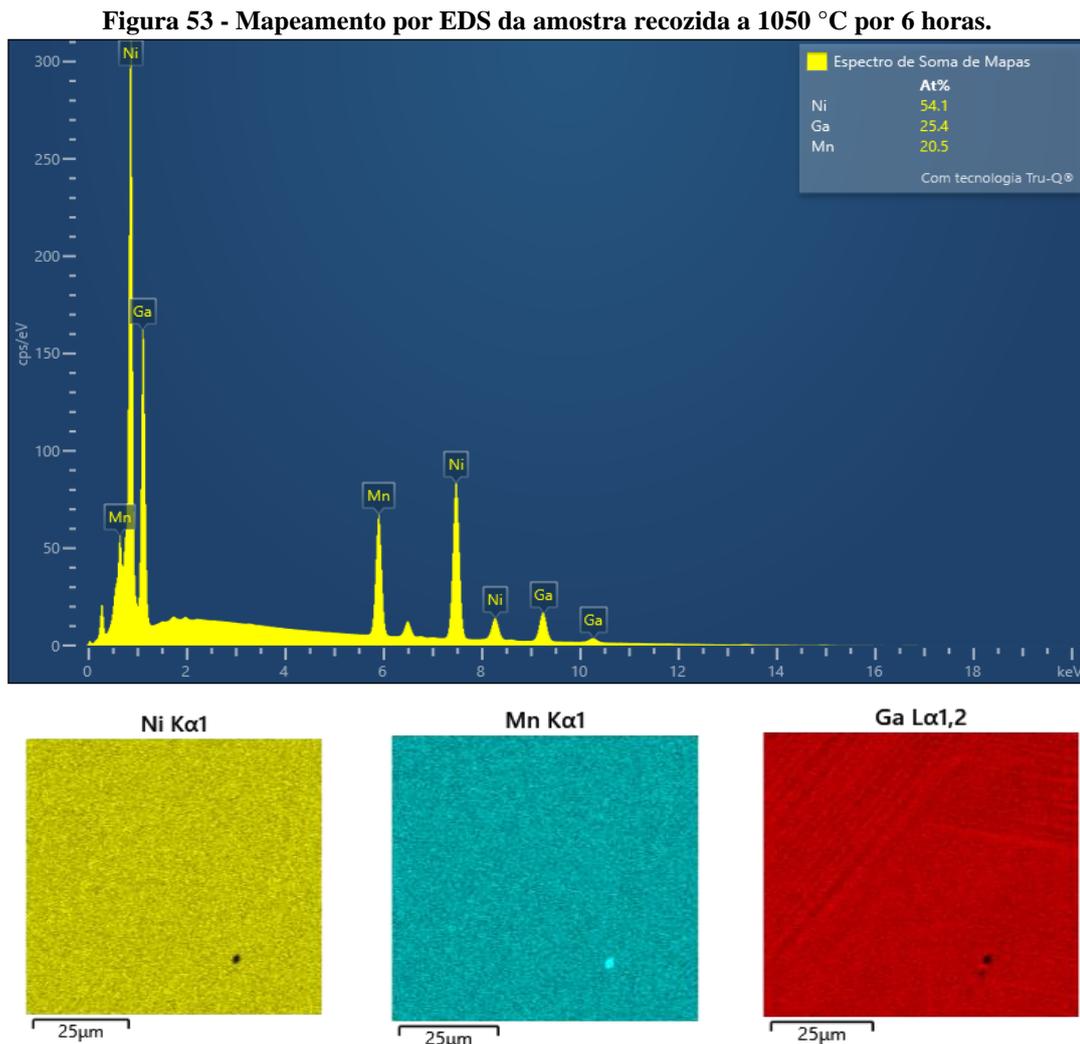
em $\text{Ni}_{75,9}\text{Mn}_{10,8}\text{Ga}_{13,3}$, caracterizando uma liga rica em níquel e deficiente em gálio e manganês. A Figura 52 apresenta a microestrutura da amostra recozida a 1050 °C por 6 h ampliada 500x, 1kx, 1,62 kx.

Figura 52 - Microestrutura da amostra recozida a 1050 °C por 6 horas.



Fonte – Autoria própria.

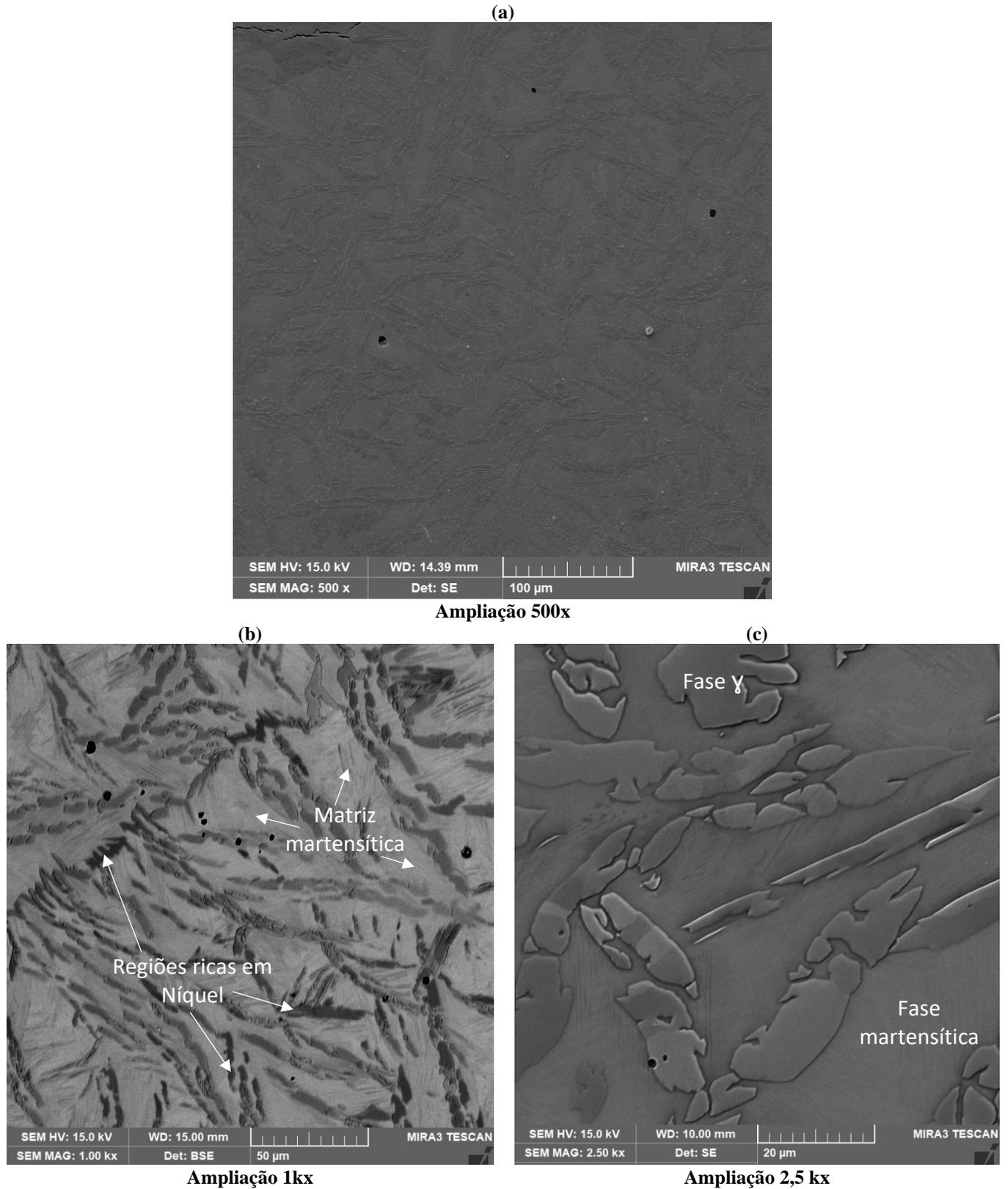
A microestrutura da amostra recozida em 1050 °C por 6 horas apresenta estrutura típica martensítica, similar a microestrutura da amostra recozida em 1000 °C em 6 horas apresentada na Figura 48. Devido a fragilidade da liga, a microestrutura apresenta algumas trincas. A partir do mapeamento do EDS, apresentado na Figura 53, a composição final da liga foi determinada $\text{Ni}_{54,1}\text{Mn}_{20,5}\text{Ga}_{25,4}$, mostrando ser muito próxima da composição nominal. Também foi observado a distribuição uniforme dos elementos níquel, manganês e gálio.



Fonte – Autoria própria.

A Figura 54 apresenta a microestrutura da amostra recozida a 1050 °C por 26 horas. Similar a microestrutura da amostra recozida a 1000 °C por 26 horas, a amostra apresenta uma estrutura com regiões mais escuras e outras mais claras, como já mencionado anteriormente. As regiões escuras são ricas em níquel (setas brancas), enquanto que as regiões claras é a matriz composta pela fase martensítica.

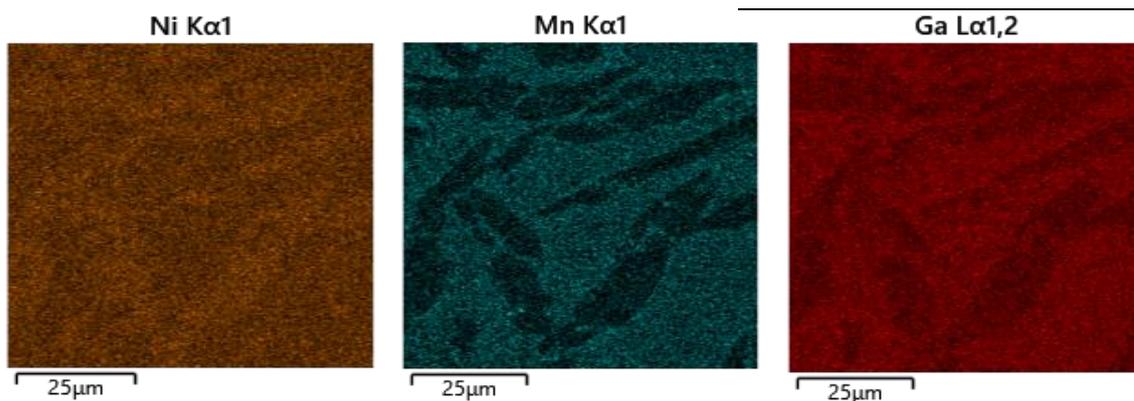
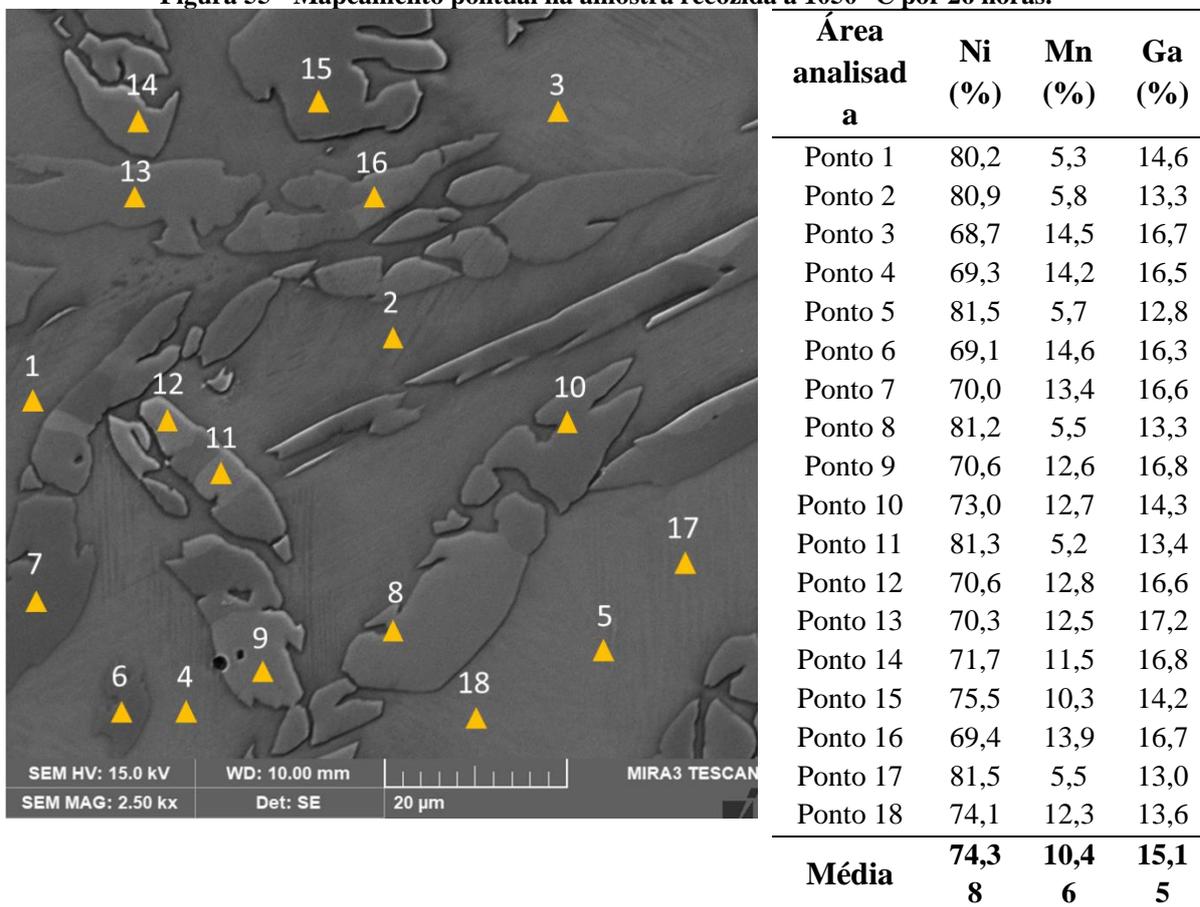
Figura 54 - Microestrutura da amostra recozida a 1050 °C por 26 horas; (a) ampliação em 500x; (b) ampliação 1 kx em imagem por elétrons retroespalhados (BSE); (c) ampliação 2,5 kx em imagem por elétrons secundários (ES).



Fonte – Autoria própria.

A partir do mapeamento do EDS foi possível determinar a composição final da liga em $\text{Ni}_{73,5}\text{Mn}_{10,2}\text{Ga}_{16,3}$, caracterizando uma liga rica em níquel. Uma análise pontual foi realizada para determinar a variação da composição química. A Figura 55 apresenta a região mapeada assim como a distribuição dos pontos analisados.

Figura 55 - Mapeamento pontual na amostra recozida a 1050 °C por 26 horas.

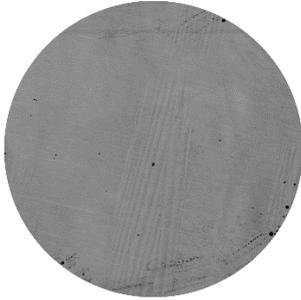


Fonte – Autoria própria.

Por fim, a Figura 56 apresenta as microestruturas das amostras analisadas para melhor visualização da evolução da microestrutura a partir da variação dos parâmetros do recozimento realizado.

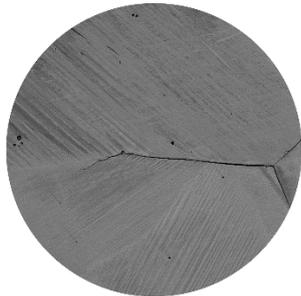
Figura 56 - Microestruturas das amostras analisadas de acordo com o recozimento realizado.

Amostra bruta



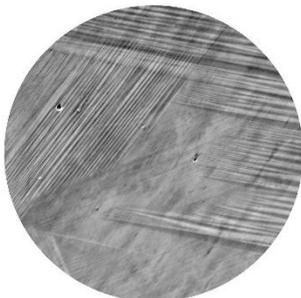
A microestrutura apresenta fase austenítica e martensítica em temperatura ambiente.

Recozida a 1000 °C por 6 h



A microestrutura apresenta fase martensítica em temperatura ambiente.

Recozida a 1050 °C por 6 h



A microestrutura apresenta fase martensítica em temperatura ambiente.

Recozida a 1000 °C por 26 h



A microestrutura apresenta fase martensítica + fase γ em temperatura ambiente.

Recozida a 1050 °C por 6 h



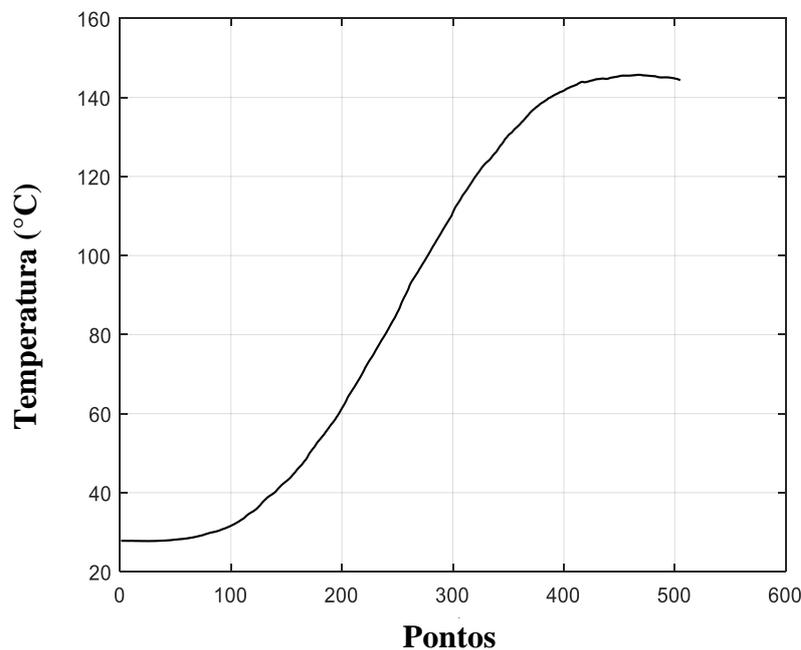
A microestrutura apresenta fase martensítica + fase γ em temperatura ambiente.

Fonte – Autoria própria.

5.5 Análise da permeabilidade magnética

A permeabilidade magnética das amostras foi determinada a partir de equipamento desenvolvido no laboratório de estruturas ativas (LaSEA) na UFPB. A partir do aquecimento das amostras foi possível determinar a Temperatura de Curie. A Figura 57 apresenta o comportamento da propagação da temperatura nas amostras. Todas as amostras foram submetidas ao mesmo padrão de aquecimento para manter a homogeneidade do experimento. As análises foram feitas considerando um pouco acima da temperatura ambiente e abaixo de 140 °C, ou seja, região linear do comportamento térmico de aquecimento.

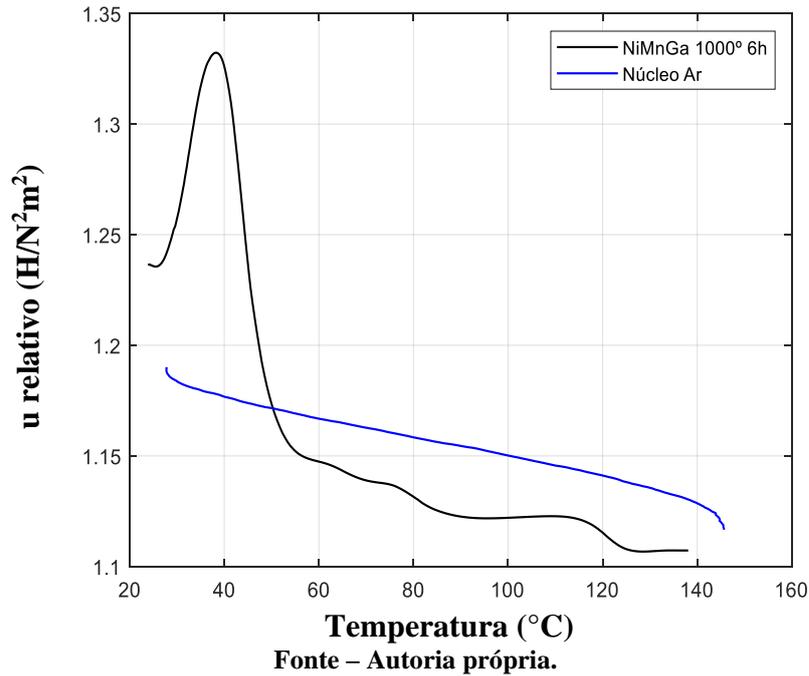
Figura 57 – Comportamento do aquecimento na vista superior da amostra.



Fonte – Autoria própria.

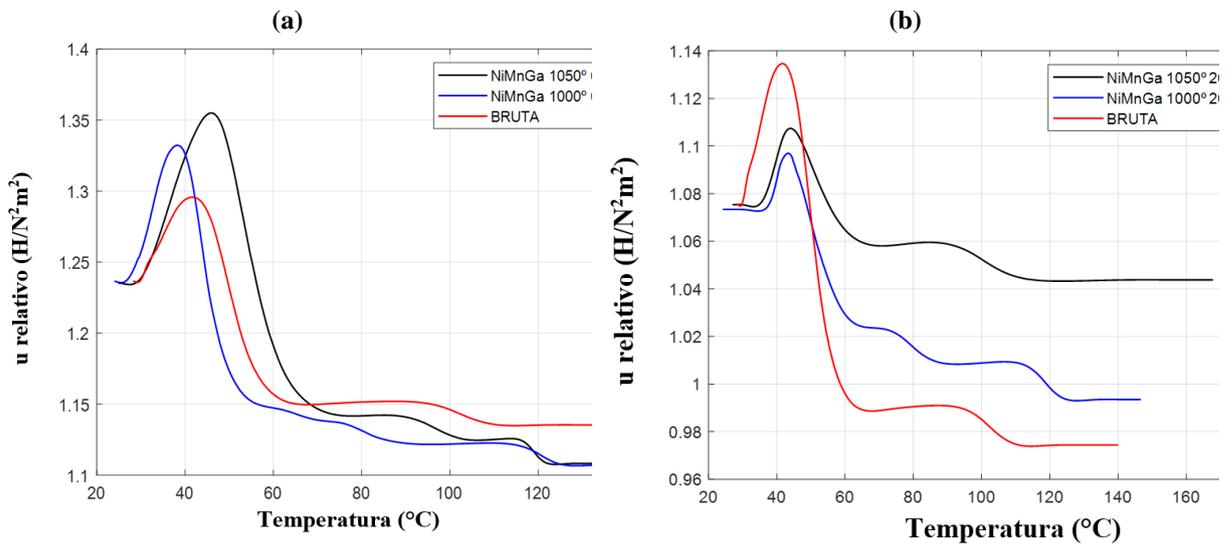
O circuito magnético usado para essa medição se caracteriza como um circuito aberto, assim, foi necessário verificar se o comportamento da permeabilidade do ar estaria de acordo com a literatura, ou seja, variação linear com baixo grau de variação de permeabilidade magnética. A Figura 58 apresenta o gráfico com o comportamento da bobina, submetida à variação de temperatura, sem núcleo, ou seja, com o núcleo de ar. Para efeito comparativo no mesmo gráfico é apresentado também o comportamento de uma das amostras. O gráfico com o núcleo de ar se mostrou linear com uma variação de $0,05 \text{ H/N}^2\text{m}^2$ tomando como base a região logo acima da temperatura ambiente e abaixo de 140 °C. As pequenas regiões de borda não desconsideradas porque consistem no início e final do aquecimento que, normalmente, não apresentam estabilização.

Figura 58 - Variação da permeabilidade com o núcleo de Ar na bobina.



Após esse teste inicial foi determinada a curva da permeabilidade para as amostras estudadas nesta tese. A Figura 59 apresenta as curvas obtidas para as amostras recozidas juntamente com a curva da amostra bruta de fusão.

Figura 59 - Curvas de permeabilidade versus temperature; (a) permeabilidade para amostras recozidas por 6 horas; (b) amostras recozidas por 26 horas.



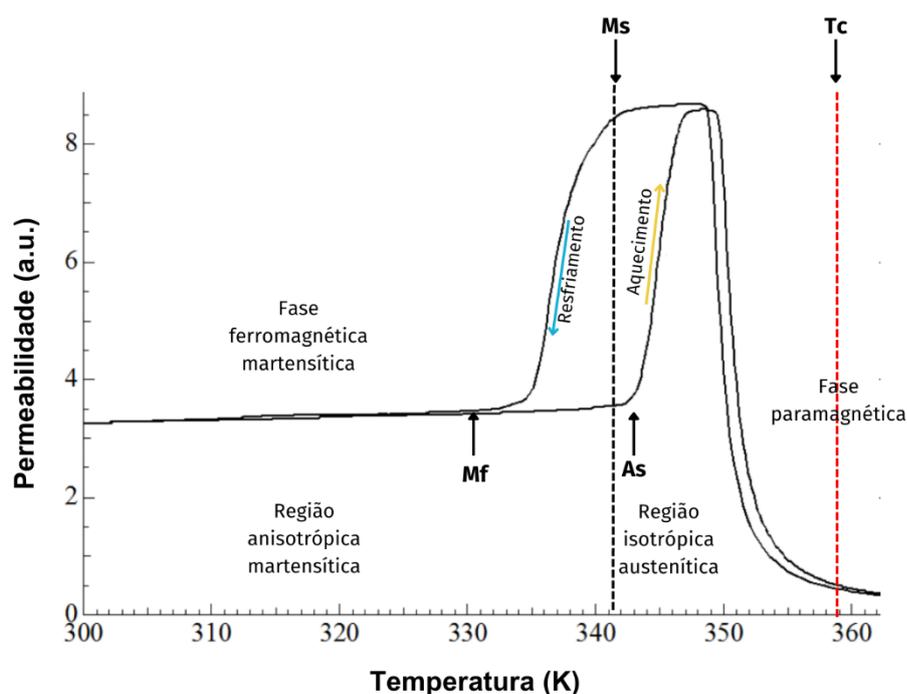
Fonte – Autoria própria.

A partir da análise das curvas nota-se que a permeabilidade das amostras recozidas e bruta de fusão dependem da temperatura, a partir do aumento da temperatura há mudança no comportamento da curva da permeabilidade. Algumas curvas apresentam um valor inicial e permanecem constantes até apresentar um considerável aumento na permeabilidade, de acordo

com o aumento da temperatura a permeabilidade decai até apresentar seu valor mínimo. Este comportamento demonstra que a permeabilidade das amostras não é constante. Este mesmo comportamento foi reportado por Kikuchi et al., (2006). Os autores observaram que a dependência da permeabilidade com a temperatura para ligas Ni-Mn-Ga é semelhante à do Ni-Mn-Fe-Ga, que mostra uma transição de uma fase ferromagnética-martensita (Ferro-M) para uma fase ferromagnética-austenita (Ferro-A).

O comportamento da curva detectado para a permeabilidade magnética das amostras é similar as análises apresentadas por Seguí et al., (2005), Kokorin et al., (2006), Sakon et al., (2014) e Maziarz et al., (2021) para liga Ni-Mn-Ga. A partir destas pesquisas obteve-se o mapa, apresentado na Figura 60, correlacionando as temperaturas de transformação de fase com as fase magnéticas.

Figura 60 - Mapa com as fases magnéticas e as temperaturas de transformação de fase.



Fonte – Autoria própria.

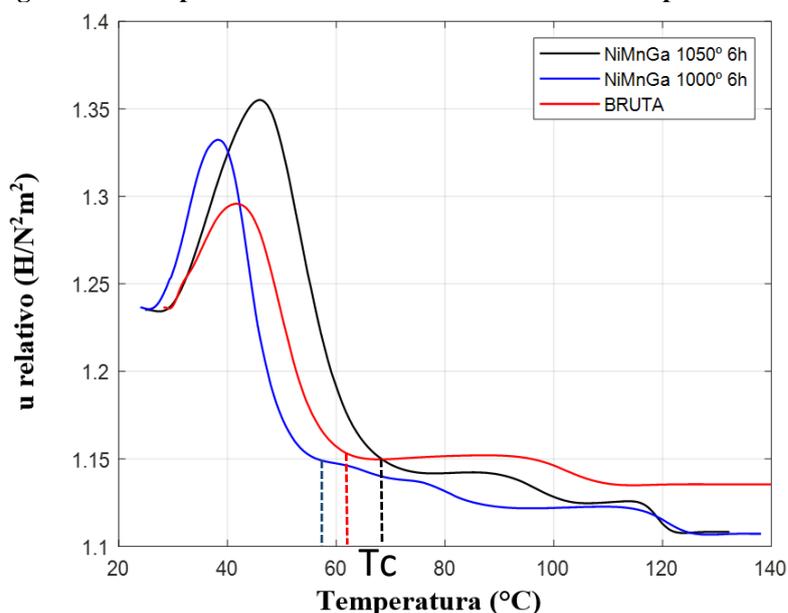
A análise de dados da permeabilidade das ligas Ni-Mn-Ga indica que a permeabilidade é dependente da temperatura, confirmando que este sistema normalmente exhibe transições magnéticas sequenciais em função de temperatura, conforme pode ser observado na Figura 60. A primeira fase consiste na ferromagnética martensítica. Conforme a temperatura aumenta há a transição de fase estrutural de martensita para austenita e assim a mudança para fase ferromagnética isotrópica austenítica. Após a detecção da T_c , há a transição da fase ferromagnética para a fase paramagnética.

Ohtsuka e Itagaki, (2000) relatam que existe forte anisotropia magnética na fase tetragonal em baixa temperatura (fase martensítica) e a fase cúbica do tipo Heusler em alta temperatura (fase austenítica) é magneticamente isotrópica. Considera-se que a permeabilidade magnética é pequena para a fase tetragonal a baixa temperatura e é grande para a fase cúbica a alta temperatura. A permeabilidade magnética diminui abruptamente à temperatura Curie quando a fase ferromagnética desaparece. Zhu et al., (2005) afirmam que, magneticamente, a austenita é mais macia e mais facilmente saturada que a martensita. Os autores perceberam que a repetição das medições magnéticas de baixo campo produziu resultados idênticos. Esta reprodutibilidade da transição estrutural, mesmo após repetidos ciclos térmicos, indica um forte potencial para aplicações

Devido a essa mudança de anisotropia, a magnetização da austenita é muito maior em campos baixos em comparação com a magnetização da martensita, mesmo embora a magnetização de saturação tenha comportamento oposto. Portanto há uma enorme diferença entre a permeabilidade magnética inicial para ambas as fases. Durante a transformação estrutural, a permeabilidade varia em 1200%, o que permite muito monitoramento preciso da transição estrutural (JURC et al., 2020).

A Figura 61 apresenta as estimativas da temperatura de Curie (T_c) obtidas a partir das curvas (linhas tracejadas) das amostras recozidas por 6 horas em temperaturas distintas. A determinação da T_c foi considerada no ponto mínimo após o decaimento da curva, quando a curva inicia o decaimento, indicando a transição da fase ferromagnética para a fase paramagnética.

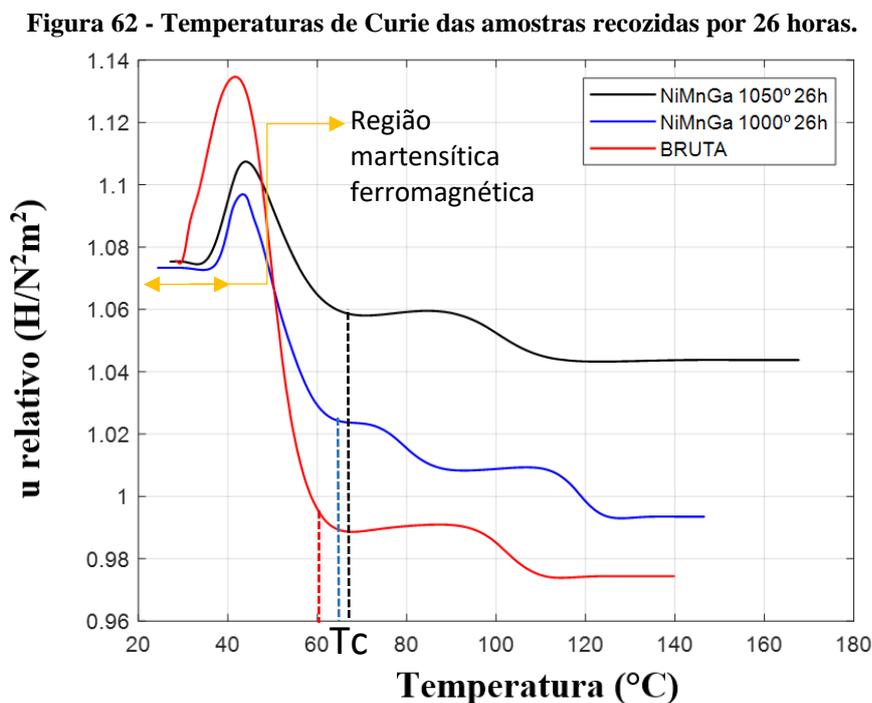
Figura 61 - Temperatura de Curie das amostras recozidas por 6 horas.



Fonte – Autoria própria.

A análise qualitativa apresenta que houve redução da T_c da amostra bruta de fusão para a amostra recozida a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas. Este comportamento condiz com os relatos da comunidade científica. Normalmente, amostras de Ni-Mn-Ga recozidas apresentam diminuição da T_c , diferente do comportamento que é observado em amostras de Ni-Mn-Ga em formato de pó, onde o recozimento aumenta a T_c . Conforme aumenta a temperatura do recozimento ($1000\text{ }^\circ\text{C}$ para $1050\text{ }^\circ\text{C}$) observa-se aumento da T_c .

Não foi possível observar a fase martensítica anisotrópica nas curvas da permeabilidade. As temperaturas de transição de fase determinadas a partir da permeabilidade não condizem com as temperaturas obtidas a partir dos DSC's. As variações observadas podem estar relacionadas com a incerteza de medição, ou seja, é indicado realizar um número superior de análises para se obter dados mais precisos. A Figura 62 apresenta as Temperaturas de Curie das amostras recozidas por 26 horas.



Fonte – Autoria própria.

As amostras apresentaram pequena variação da temperatura de Curie, conforme apresentam as linhas tracejadas da Figura 62. As amostras recozidas apresentam maior T_c , mesmo que pequena variação seja detectada, quando comparado com a amostra bruta de fusão. Nas curvas das amostras recozidas é possível visualizar a região que se refere a fase martensita ferromagnética, as temperaturas de transformação de fase não se assemelham com as temperaturas detectadas pelos DSC's, portanto é necessário realizar maior investigação a partir da repetibilidade das análises.

A partir dos dados apresentados, nota-se que as temperaturas de Curie das amostras se encontram dentro da faixa de temperatura esperada para ligas Ni-Mn-Ga, ou seja, menor que 100 °C. É necessário maior investigação para obter maior precisão nas temperaturas detectadas pelo aparato desenvolvido, no entanto as curvas são representativas quando comparadas com resultados reportados na literatura para a permeabilidade das ligas Ni-Mn-Ga.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES

Nesta pesquisa, foram produzidas por fundição por indução ligas ternárias de níquel, manganês e gálio, com composição nominal $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$. Caracterização estrutural e magnética foram realizadas para averiguar a influência do tratamento térmico.

Os parâmetros de tempo e temperatura para realização do recozimento foram determinados a partir de intensa investigação na literatura específica. O tratamento térmico foi realizado em duas temperaturas distintas (1000 °C e 1050 °C) e dois tempos diferentes (6 h e 26 h).

A análise microestrutural na amostra bruta de fusão apresentou fase austenítica e martensítica em temperatura ambiente, enquanto que as amostras recozidas por 6 horas apresentaram fase martensítica em temperatura ambiente e por fim, as amostras recozidas por 26 horas apresentaram fase martensítica e fase γ em temperatura ambiente.

As temperaturas de transformação de fase provaram ser influenciadas de acordo com os parâmetros de recozimento adotados. O recozimento realizado em 1000 °C e 1050 °C por 6 horas foi satisfatório para obtenção da fase martensítica em temperatura ambiente. O tempo de recozimento de 26 horas em ambas temperaturas estudadas apresentou influência no aparecimento da fase γ em temperatura ambiente, e, portanto, apresentou microestrutura típica de ligas ricas em níquel.

A variação da temperatura martensítica mostrou comportamento distinto de acordo com a temperatura do recozimento. Para as amostras recozidas a 1000 °C foi observado aumento da T_M conforme aumentou o tempo de recozimento, enquanto que as amostras recozidas a 1050 °C foi verificado que houve decaimento da T_M de acordo com o aumento do tempo de recozimento.

A variação do recozimento nas ligas Ni-Mn-Ga apresentou pouca influência quanto a estabilização da temperatura austenítica inicial, a variação da A_s para as quatro amostras recozidas foi de aproximadamente 4 °C. Todas as amostras recozidas apresentaram aumento na faixa de trabalho.

O modelo linear adotado no planejamento experimental para a temperatura austenítica inicial, importante fator para determinar a faixa de atuação das ligas com memória de forma

magnética, não foi representativo. Enquanto que o modelo linear adotado para a análise da variação da temperatura martensítica mostrou-se efetivo, apresentado 89 % de significância. A formulação dada para explicação da T_M foi: $T_M = 63,47 - 0,024 * T + 16,72 * t - 0,016 * T * t$.

A partir da análise da permeabilidade foi possível obter as curvas com comportamento característico desta propriedade nas ligas Ni-Mn-Ga. A partir da T_c da amostra bruta de fusão foi observado que o recozimento realizado a 1000 °C por 6 horas reduziu a T_c enquanto que o recozimento a 1050 °C por 6 horas aumentou a T_c . O aumento da temperatura do recozimento de 1000 °C para 1050 °C realizado a 26 horas apresentou aumento na T_c , porém pouca variação foi observada.

Finalmente, conclui-se que o tratamento térmico de recozimento apresenta influência na liga Ni-Mn-Ga, tanto nas propriedades microestruturais quanto em propriedades magnéticas. Assim, a partir da pesquisa realizada, ficou demonstrado que o recozimento pode ser utilizado para estabilizar a fase martensítica em temperatura ambiente e prever a temperatura austenítica inicial, possibilitando determinar a faixa de trabalho para aplicação de atuadores com memória de forma magnética.

6.1 Sugestões de Trabalhos futuros

- Aprofundar a análise microestrutural, para determinação precisa das fases em temperatura ambiente assim como determinar a correlação dos parâmetros de rede com a variação do recozimento;
- Refinar o planejamento experimental fazendo réplicas para melhoria do grau de confiança do modelo formulado. Realizar um estudo teórico com modelos físico-matemáticos alimentados pelos dados experimentais obtidos neste trabalho;
- Realizar estudo de histerese magnética das amostras recozidas para correlacionar com os parâmetros de tratamento térmico;
- Realizar repetibilidade das curvas de permeabilidade magnética para obter melhor acuracidade.

REFERÊNCIAS

- AALTIO, I. et al. Determining the liquidus and ordering temperatures of the ternary NiMn-Ga and quaternary Ni-Mn-Ga-Fe/Cu alloys. **8th European Symposium on Martensitic Transformations**, v. 04001, 2009.
- ACET, M.; MAÑOSA, L.; PLANES., A. Magnetic-Field-Induced Effects in Martensitic Heusler-Based Magnetic Shape Memory Alloys. In: **The Handbook series Magnetic Materials**. [s.l: s.n.]. v. 19p. 10–14.
- BESSEGHINI, S. et al. NiMnGa polycrystalline magnetically activated shape memory alloys. **IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS**, v. 36, n. 5, p. HD-8, 2000.
- BESSEGHINI, S. et al. NiMnGa POLYCRYSTALLINE MAGNETICALLY ACTIVATED SHAPE MEMORY ALLOY : A CALORIMETRIC INVESTIGATION. **Scripta materialia**, v. 44, p. 2681–2687, 2001.
- BORN, R. M. **APLICAÇÃO DE LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA MAGNÉTICAS EM ATUADORES LINEARES**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2007.
- BRADLEY, A. J. AND RODGERS, J. W. Crystal structure of the Heusler alloys. **Nature**, v. 133, n. 3371, p. 877, 1934.
- ÇAKIR, A. et al. Extended investigation of intermartensitic transitions in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys: A detailed phase diagram determination. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 18, 2013.
- CALLISTER. **Ciência dos materiais - Callister 8ªEd - Português.pdf**. 8 edição ed. [s.l: s.n.].
- CAVAZZINI, G. et al. Multifunctional Ni-Mn-Ga and Ni-Mn-Cu-Ga Heusler particles towards the nanoscale by ball-milling technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 872, p. 159747, 2021.
- CHERNENKO, V. A. et al. Thermal and Magnetic Properties of Stress-Induced Martensites in Ni-Mn-Ga Alloys. **Le Journal de Physique IV**, v. 05, n. C2, p. C2-95-C2-98, 1995a.
- CHERNENKO, V. A. et al. The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system. **Scripta Metallurgica et Materiala**, v. 33, n. 8, p. 1239–1244, 1995b.
- CHERNENKO, V. A. et al. Phase transformations in rapidly quenched Ni–Mn–Ga alloys. **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 7, p. 1496–1504, 2000.
- CHERNENKO, V. A.; KOKORIN, V. V.; VITENKO, I. N. Properties of ribbon made from shape memory alloy Ni₂MnGa by quenching from the liquid state. **Smart Materials and Structures**, v. 3, n. 1, p. 80–82, 1994.
- CHIAVERINI, V. - **Tecnologia Mecânica - Processos de Fabricação e Tratamento - Volume II**. , 1986.

CHMIELUS, M. **Composition, Structure and Magneto-Mechanical Properties of Ni-Mn-Ga Magnetic Shape-Memory Alloys.** [s.l: s.n.].

CHU, S. Y. et al. Structural and magnetic phase transitions in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape-memory crystals. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 37, n. 4 I, p. 2666–2668, 2001.

CHULIST, R. et al. Self-accommodation in polycrystalline 10M Ni-Mn-Ga martensite. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 11, p. 3951–3955, 2014.

DA SILVA, E. P. Calorimetric observations on an NiTi alloy exhibiting two-way memory effect. **Materials Letters**, v. 38, n. 5, p. 341–343, 1999.

DAI, Y. et al. Suppression of γ phase and its effect on mechanical behavior of melt-spun and annealed Ni–Mn–Ga high-temperature shape memory alloys. **Materials Today Communications**, v. 24, n. January, 2020a.

DAI, Y. et al. Suppression of γ phase and its effect on mechanical behavior of melt-spun and annealed Ni–Mn–Ga high-temperature shape memory alloys. **Materials Today Communications**, v. 24, n. April, 2020b.

DAL, S.; DEMIREL, B.; ESKIL, M. The effects of homogenization time on the crystal structure and hardness of NiMnGaMo alloy. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, n. xxxx, 2020.

EFFNER, A.; ZAWADA, T.; WEBER, J. A Design Approach for a Valve Based on a Magnetic Shape Memory Actuator. **Shape Memory and Superelasticity**, v. 6, n. 1, p. 107–114, 2020.

ENKOVAARA, J.; AYUELA, A.; NIEMINEN, R. M. Structural , thermal , and magnetic properties of Ni₂MnGa. n. May, p. 2–5, 2002.

ETO, T. et al. Martensitic and magnetic transitions in Ni_{2+x}MnGa_{1-x} ferromagnetic shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 871, p. 1–10, 2021.

GABDULLIN, N.; KHAN, S. H. Effects of Varying Permeability of Magnetic Shape Memory (MSM) Alloys on Design and Performance of Actuators. **Compumag**, n. October, p. 1–3, 2015.

GAITZSCH, U. et al. Adjusting the crystal structure of NiMnGa shape memory ferromagnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 305, n. 1, p. 275–277, 2006.

GAITZSCH, U. et al. Mechanical training of polycrystalline 7 M Ni₅₀Mn₃₀Ga₂₀ magnetic shape memory alloy. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 6, p. 493–495, 2007.

GAO, P. et al. Microstructure, phase transformation and mechanical property of porous NiMnGa alloys prepared by one-step sintering. **Materials Science and Engineering A**, v. 788, n. December 2019, 2020.

GAO, Z. Y. et al. Effect of annealing and thermal cycling on phase transformation behaviour of Ni - Mn - Ga alloy. **Materials Science and Technology**, v. 19, n. 6, p. 691–694, 2003.

GAO, Z. Y. et al. Effect of aging on phase transformation, thermoelastic and fracture behavior

of Mn₅₃Ni₂₅Ga₂₂ ferromagnetic shape memory alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 594, p. 1–6, 2014.

GARCIA, C. et al. Tuning of magnetic properties in Ni-Mn-Ga Heusler-type glass-coated microwires by annealing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 838, p. 155481, 2020.

GAUTHIER, J. et al. **Magnetic Shape Memory Alloy and Actuator Design**. Proceedings of the 5th International Workshop on Microfactories, IWMF'06. **Anais...Besançon, France: 2006**.

GE, Y. **The Crystal and Magnetic Microstructure of Ni-Mn-Ga Alloys**. [s.l.] Helsinki University of Technology, 2014.

GORYCZKA, T.; GIGLA, M.; MORAWIEC, H. Effect of quenching on martensitic transformation course in non-stoichiometric NiMnGa alloy. **International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics**, v. 23, n. 1–2, p. 81–88, 2006.

GRAF, T. et al. **Magnetic Heusler Compounds**. [s.l.: s.n.]. v. 21

GRAF, T.; PARKIN, S. S. P.; FELSER, C. Advances in Magnetism Heusler Compounds — A Material Class With Exceptional Properties. **IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS**, v. 47, n. 2, p. 367–373, 2011a.

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

GRASSI, E. N. D. COMPORTAMENTO TERMOMECÂNICO DE MINIMOLAS SUPERELÁSTICAS DE NiTi: INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS. p. 114, 2014.

GUTFLEISCH, O. et al. Mastering hysteresis in magnetocaloric materials. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 374, n. 2074, 2016.

GUTIÉRREZ, J. et al. Magnetic properties of a rapidly quenched Ni-Mn-Ga shape memory alloy. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 129, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 163–166, 2006.

GUTIÉRREZ, J. et al. Annealing influence on the atomic ordering and magnetic moment in a Ni – Mn – Ga alloy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 316, p. 610–613, 2007.

HECZKO, O.; SOZINOV, A.; ULLAKKO, K. Giant Field-Induced Reversible Strain in Magnetic Shape Memory NiMnGa Alloy. **IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS**, v. 36, n. 5, p. 3266–3268, 2000.

JAVED, K. et al. Magnetization behavior of NiMnGa alloy nanowires prepared by DC electrodeposition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 498, p. 166232, 2020.

JIANG, C. et al. Superhigh strains by variant reorientation in the nonmodulated ferromagnetic NiMnGa alloys. **APPLIED PHYSICS LETTERS**, v. 2818, n. 81, p. 52–55, 2002.

JIANG, C. et al. Effect of Ni excess on phase transformation temperatures of NiMnGa alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 342, n. 1–2, p. 231–235, 2003.

JUGO, J. et al. Analysis of temperature effects in high accuracy ferromagnetic shape memory alloy actuators. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 271, p. 174–181, 2018.

JULYANA MARIA DE MEDEIROS QUIRINO. **Desenvolvimento e Caracterização de Liga com Memória de Forma Magnética**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2022.

JURC, R. et al. **Sensoric application of glass-coated magnetic microwires**. 2. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2020.

KHAN, R. A. A. et al. Ferromagnetic shape memory Heusler materials: Synthesis, microstructure characterization and magnetostructural properties. **Materials**, v. 11, n. 6, 2018.

KIEFER, B.; LAGOUDAS, D. C. Magnetic field-induced martensitic variant reorientation in magnetic shape memory alloys. **Philosophical Magazine**, v. 85, n. 33–35, p. 4289–4329, 2005.

KIKUCHI, D. et al. Magnetic properties of ferromagnetic shape memory alloys Ni_{50+x}Mn_{12.5}Fe_{12.5}Ga_{25-x}. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 426, n. 1–2, p. 223–227, 2006.

KOHL, M. et al. Magnetic Shape Memory Microactuators. **micromachines**, p. 1135–1160, 2014.

KÖK, M.; AYDOGDU, Y. Effect of heat treatment on the physical properties of Ni-Mn-Ga alloy. **Thermochimica Acta**, v. 548, p. 51–55, 2012.

KOKORIN, V. V. et al. Intermartensitic phase transitions in Ni-Mn-Ga alloy, magnetic field effect. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 302, n. 1, p. 34–39, 2006.

KONOPLYUK, S. M. et al. Order and Temperatures of Magnetic Transitions in a Ni_{51.9}Mn_{27.0}Ga_{21.1} Alloy. v. 56, n. 7, 2020.

KRÁL, D. et al. Magnetic and Magneto-Optical Properties of Fe_{75-x}Mn₂₅Ga_x Heusler-like Compounds. **Materials**, v. 13, n. 3, p. 1–12, 2020.

KUMAR, A. S.; RAMUDU, M.; SESHUBAI, V. The role of quenched-in disorder in polycrystalline bulk and melt-spun ribbons of Ni₅₀Mn₂₉Ga₂₁. **Phase Transitions**, v. 94, n. 3–4, p. 183–191, 2021a.

KUMAR, A. S.; RAMUDU, M.; SESHUBAI, V. Microstructural Evolution on Annealing and its Correlation to Structural and Magnetic Properties of Melt-Spun Ni₅₀Mn₂₉Ga₂₁ Ribbons. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 34, n. 2, p. 479–487, 2021b.

LAITINEN, V. et al. Laser powder bed fusion of Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy. **Additive Manufacturing**, v. 30, p. 100891, 2019.

LAITINEN, V. et al. Characterization of as-built and heat-treated Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy manufactured via laser powder bed fusion. **Additive Manufacturing**, v. 39, p. 101854, 2021.

- LAITINEN, V. et al. Giant 5.8% magnetic-field-induced strain in additive manufactured Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy. **Scripta Materialia**, v. 208, p. 114324, 2022.
- LANSKA, N. et al. Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 12, p. 8074–8078, 2004.
- LARSON-HALL, J. Analysis of variance (ANOVA). **The Routledge Encyclopedia of Second Language Acquisition**, p. 22–23, 2012.
- LI, Z. et al. Crossing twin of Ni–Mn–Ga 7M martensite induced by thermo-mechanical treatment. **Acta Materialia**, v. 185, p. 28–37, 2020a.
- LI, Z. et al. Over 2% magnetic-field-induced strain in a polycrystalline Ni₅₀Mn_{28.5}Ga_{21.5} alloy prepared by directional solidification. **Materials Science and Engineering A**, v. 780, n. February, p. 139170, 2020b.
- LIAO, X. et al. Influence of annealing on the damping behavior of Ni-Cu-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys. **Materials**, v. 13, n. 2, 2020.
- LOGRASSO, T. A. et al. **Crystal Preparation of Ni-Mn-Ga Alloys**. [s.l.: s.n.].
- MA, Y. et al. Study of Ni_{50+x}Mn₂₅Ga_{25-x} (x = 2-11) as high-temperature shape-memory alloys. **Acta Materialia**, v. 55, n. 5, p. 1533–1541, 2007.
- MAJI, C. Properties of magnetic shape memory alloys in martensitic phase. **Current Science**, v. 112, n. 7, p. 1390–1401, 2017a.
- MAJI, C. Properties of magnetic shape memory alloys in martensitic phase. v. 112, n. 7, 2017b.
- MAZIARZ, W. et al. Microstructure and magnetic properties of selected laser melted Ni-Mn-Ga and Ni-Mn-Ga-Fe powders derived from as melt-spun ribbons precursors. **Metals**, v. 11, n. 6, 2021.
- NATALIA, A. R. et al. Neutron Scattering as a Powerful Tool to Investigate Magnetic Shape Memory Alloys : A Review. **Metals**, p. 1–21, 2021.
- NESPOLI, A. et al. The high potential of shape memory alloys in developing miniature mechanical devices: A review on shape memory alloy mini-actuators. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 158, n. 1, p. 149–160, 2010.
- O. HECZKO, L. STRAKA, N. LANSKA, K. ULLAKKO, AND J. E. Temperature dependence of magnetic anisotropy in Ni–Mn–Ga alloys exhibiting giant field-induced strain. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 91, p. 8228–8230, 2002.
- OHTSUKA, M.; ITAGAKI, K. Effect of heat treatment on properties of Ni-Mn-Ga films prepared by a sputtering method. **International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics**, v. 12, p. 49–59, 2000.
- OVERHOLSER, R. W.; WUTTIG, M.; NEUMANN, D. A. Chemical ordering in Ni-Mn-Ga Heusler alloys. **Scripta Materialia**, v. 40, n. 10, p. 1095–1102, 1999.

- PANDA, A. K. et al. Magnetic transitions and structure of a NiMnGa ferromagnetic shape memory alloy prepared by melt spinning technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 17, p. 116–120, 2008.
- PASQUALE, M. et al. Effect of texturing on the magnetically activated properties of polycrystalline NiMnGa alloys. **EDP Sciences**, v. 11, p. 305–309, 2001.
- PERUMAN, K. V.; CHOKKALINGAM, R.; MAHENDRAN, M. Annealing effect on phase transformation in nano structured Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloy. **Phase Transitions**, v. 83, n. 7, p. 509–517, 2010.
- PIRGE, G.; HYATT, C. V; ALTINTA, S. Characterization of NiMnGa magnetic shape memory alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 156, p. 1266–1272, 2004.
- PLANES, A.; MÃOSA, L.; ACET, M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 21, n. 23, 2009.
- POTSCHKE, M. et al. A 1 % magnetostrain in polycrystalline 5M Ni – Mn – Ga. **Acta Materialia**, v. 57, p. 365–370, 2009.
- PUSHIN, V. G. et al. Magnetically Controlled Thermoelastic Martensite Transformations and Properties of a Fine-Grained Ni 54 Mn 21 Ga 25 Alloy. **MAGNETISM**, v. 59, n. 7, p. 1321–1331, 2017.
- PUSHPANATHAN, K. et al. Effect of annealing on transformation temperature and magnetization in the Ni-Mn-Ga alloy. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 26, n. 2, p. 223–229, 2011.
- QIAN, M. et al. Enhanced magnetic refrigeration capacity in Ni-Mn-Ga micro-particles. **Materials and Design**, v. 148, n. 2017, p. 115–123, 2018.
- QIAN, M. F. et al. Effect of chemical ordering annealing on martensitic transformation and superelasticity in polycrystalline Ni-Mn-Ga microwires. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 645, p. 335–343, 2015.
- RANI, R. J. et al. Structural, Thermal and Magnetic Characterization of Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys. **American Journal of Condensed Matter Physics**, v. 1, n. 1, p. 1–7, 2012.
- SAKON, T. et al. Magnetic properties of the ferromagnetic shape memory alloys Ni_{50+x}Mn_{27-x}Ga₂₃ in magnetic fields. **Materials**, v. 7, n. 5, p. 3715–3734, 2014.
- SARDINHA, F. C. **O Efeito Magnetocalórico nas Ligas Heusler Ni 54 [Mn(1-x)Fex]19Ga27**. [s.l.] Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.
- SATAPATHY, D. K.; BISWAS, S.; AICH, S. Microstructure and micro-texture evolution in rapidly solidified melt-spun Ni₅₀Mn₂₈Ga₂₂ ribbons. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 527, n. October 2020, 2021.
- SEGUÍ, C. et al. Low temperature-induced intermartensitic phase transformations in Ni-Mn-

Ga single crystal. **Acta Materialia**, v. 53, n. 1, p. 111–120, 2005.

SOFRONIE, M. et al. Microstructure, magnetic and magnetostrictive behaviour in rapidly quenched off-stoichiometric ni- mn-ga ferromagnetic shape memory alloys. **Romanian Reports in Physics**, v. 74, p. 1–12, 2022.

SOKOLOVSKAYA, Y. et al. A ternary map of ni–mn–ga heusler alloys from ab initio calculations. **Metals**, v. 11, n. 6, p. 1–14, 2021.

SOZINOV, A. et al. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase. **APPLIED PHYSICS LETTERS**, v. 1746, n. May, p. 1–4, 2002.

TEKGÜL, A.; ŞARLAR, K.; KÜÇÜK, İ. Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Ni₅₄Mn₁₄Ga₂₇Fe₅: the impact of annealing time. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 0123456789, p. 1–6, 2020.

TEKGÜL, A.; ŞARLAR, K.; ÜK, İ. K. Ç. Changes in structural , magnetic and magnetocaloric properties due to homogenization annealing in Ni₅₄Mn₁₉Ga₂₇. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2018.

TICKLE, R.; JAMES, R. D. Magnetic and magnetomechanical properties of Ni₂ MnGa. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 195, n. 3, p. 627–638, 1999.

TOMAN, J.; MÜLLNER, P.; CHMIELUS, M. Properties of as-deposited and heat-treated Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy processed by directed energy deposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 752, p. 455–463, 2018.

TONG, W. et al. Stress-induced crystallographic and microstructural evolution for hierarchically twinned martensite in single- and dual-phase Ni-Mn-Ga alloys. **Materials Characterization**, v. 177, n. January, 2021.

ULLAKKO, K. et al. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 13, p. 1966–1968, 1996.

ULLAKKO, K. et al. MAGNETIC-FIELD-INDUCED STRAINS IN POLYCRYSTALLINE Ni-Mn-Ga AT ROOM TEMPERATURE. **Scripta materialia**, v. 44, p. 475–480, 2001.

VILLA, F. et al. Physical Characterization of Sintered NiMnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloy. **Materials**, 2020.

WANG, Y. F. et al. COMPOSITION TRIANGLE DIAGRAMS OF Ni-Mn-Ga MAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOYS. **ACTA METALLURGICA SINICA**, v. 19, n. 3, p. 171–175, 2006.

WEDEL, C.; ITAGAKI, K. High-temperature phase relations in the ternary Ga-Mn-Ni system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 22, n. 3, p. 324–330, 2001.

WROBLEWSKI, R. et al. Structure and properties of Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys containing minor addition of terbium. **Journal of Magnetism and Magnetic**

Materials, v. 316, n. 2 SPEC. ISS., p. 595–598, 2007.

XAVIER, F. **INVERSO DE LIGAS DE HEUSLER TIPO Ni-Mn-Sn INVERSO DE LIGAS DE HEUSLER TIPO Ni-Mn-Sn**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO, 2008.

XIN, Y.; LI, Y. Microstructure, mechanical and shape memory properties of polycrystalline Ni-Mn-Ga High temperature shape memory alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 649, p. 254–262, 2016.

XU, H. B.; LI, Y.; JIANG, C. B. Ni-Mn-Ga high-temperature shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 438–440, n. SPEC. ISS., p. 1065–1070, 2006.

XU, X. et al. Magnetic properties and phase diagram of Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x ferromagnetic shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. 61, n. 18, p. 6712–6723, 2013.

YANG, S.; WANG, C.; LIU, X. Phase equilibria and composition dependence of martensitic transformation in Ni-Mn-Ga ternary system. **Intermetallics**, v. 25, p. 101–108, 2012.

ZAPATA, F. M. L. 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. p. 61, 2012.

ZHANG, Y. C. et al. Structure, magnetic and magnetocaloric properties of Ni₂MnGa Heusler alloy nanowires. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 513, n. April, p. 167100, 2020.

ZHOU, L. et al. Microstructural and crystallographic characteristics of modulated martensite, non-modulated martensite, and pre-martensitic tweed austenite in Ni-Mn-Ga alloys. **Acta Materialia**, v. 134, p. 93–103, 2017.

ZHU, F. Q. et al. Magnetic and thermal properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloy with Martensitic transition near room temperature. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 288, p. 79–83, 2005.

APÊNDICE A – Publicações

1. *12º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação – COBEF - Maio 2023*

EFEITO DE RECOZIMENTO NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE NA LIGA $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$

2. *Journal Materials Research – Novembro de 2023*
DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2023-0201>

STRUCTURAL, THERMAL AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF POLYCRYSTALLINE NI-MN-GA FERROMAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOYS

3. *27º Congresso internacional de Engenharia Mecânica – COBEM - Dezembro de 2023*

REVIEW OF NI-MN-GA HEUSLER ALLOY: PROPERTIES AND APPLICATIONS OF ACTUATORS WITH MAGNETIC SHAPE MEMORY

APÊNDICE B – Quadro com variadas composições da liga Ni-Mn-Ga.

Composição da liga	Fase em temperatura ambiente	Método de produção	Referência
Ni ₅₀ Mn ₂₅ Ga ₂₅	A	Fundição	(JIANG et al., 2003)
Ni ₅₁ Mn ₂₄ Ga ₂₅	A		
Ni ₅₂ Mn ₂₃ Ga ₂₅	A + M		
Ni ₅₃ Mn ₂₂ Ga ₂₅	A + M		
Ni ₅₄ Mn ₂₁ Ga ₂₅	M		
Ni ₅₅ Mn ₂₀ Ga ₂₅	M		
Ni ₅₂ Mn ₂₅ Ga ₂₃	A + M		
Ni ₅₃ Mn ₂₅ Ga ₂₂	M		
Ni ₅₄ Mn ₂₅ Ga ₂₁	M		
Ni ₅₅ Mn ₂₅ Ga ₂₀	M		
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄	A + M		
Ni ₅₃ Mn _{23.5} Ga _{23.3}	A + M		
Ni ₅₄ Mn ₂₃ Ga ₂₃	M		
Ni ₅₅ Mn _{22.5} Ga _{22.5}	M		
Ni ₅₃ Mn ₂₅ Ga ₂₂	M (NM)	(JIANG et al., 2002)	
Ni ₅₄ Mn ₂₃ Ga ₂₃	M (NM)		
Ni _{51.9} Mn ₂₇ Ga _{21.1}	M (14M) + M (NM)	(KONOPLYUK et al., 2020)	
Ni ₅₀ Mn ₃₀ Ga ₂₀	M (14M)	Solidificação direcionada	(LI et al., 2020a)
Ni ₄₈ Mn ₃₁ Ga ₂₁	M (10M)	Solidificação direcionada	(HECZKO; SOZINOV; ULLAKKO, 2000)

$\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{28.6}\text{Ga}_{22.6}$	M (10M)	-	(O. HECZKO, L. STRAKA, N. LANSKA, K. ULLAKKO, 2002)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$	M (10M) + M (14M)	Fundição	(SATAPATHY; BISWAS; AICH, 2021)
$\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$	M (14M)	melt-spinning	(GUTIÉRREZ et al., 2007)
$\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$	M (14M)	Fundição	(SOZINOV et al., 2002)
$\text{Ni}_{51.3}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24.7}$	-	-	(TICKLE; JAMES, 1999)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$	M	Fundição	(VILLA et al., 2020)
$\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17}$	M (14M)	melt-spinning	(DAI et al., 2020b)
$\text{Ni}_{60}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}$	M (14M)	melt-spinning	
$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$	M (NM)	Fundição	(TONG et al., 2021)
$\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}$			
$\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}$			
$\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{18}$			
$\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17}$			
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$	M (10M)	Solidificação direcionada	(LI et al., 2020b)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$	M (14M)	Solidificação direcionada	(GAITZSCH et al., 2007)
$\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{19.8}\text{Ga}_{25.8}$	-	Fundição	(GAO et al., 2003)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$	M (14M)	melt-spinning	(KUMAR; RAMUDU; SESHUBAI, 2021a)
$\text{Ni}_{48.7}\text{Mn}_{30.7}\text{Ga}_{20.6}$	M (10M)	Manufatura aditiva	(LAITINEN et al., 2022)
$\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{27.5}\text{Ga}_{22.0}$	M (14M) + M (10M)	Manufatura aditiva	(LAITINEN et al., 2021)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$	A	Fundição	(WANG et al., 2006)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$	M (10M)		
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$	M (14M)		
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$	M (14M)		
$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$	A	Fundição	(PASQUALE et al., 2001)

$\text{Ni}_{51.3}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24.7}$	A	Fundição	(BESSEGHINI et al., 2001)
$\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5}$	M		
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$	A	melt-spining	(CHERNENKO et al., 2000)
$\text{Ni}_{54.3}\text{Mn}_{20.5}\text{Ga}_{25.2}$	A	melt-spining	(CHERNENKO et al., 2000)
$\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{26.0}\text{Ga}_{23.7}$	A		
$\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{23.6}\text{Ga}_{24.9}$	A		
$\text{Ni}_{45.7}\text{Mn}_{37.2}\text{Ga}_{17.1}$	M (10M)		
$\text{Ni}_{58.3}\text{Mn}_{15.9}\text{Ga}_{25.8}$	M (NM)		
$\text{Ni}_{53.1}\text{Mn}_{26.6}\text{Ga}_{20.3}$	M (NM)		
$\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$	M (14M)	melt-spining	(GUTIÉRREZ et al., 2006)
$\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{23.7}\text{Ga}_{24.3}$	A + M	Fundição + processo de moagem	(PERUMAN; CHOKKALINGAM; MAHENDRAN, 2010)
$\text{Ni}_{51.9}\text{Mn}_{27.0}\text{Ga}_{21.1}$	M (14M) + M (NM)	Fundição	(KONOPLYUK et al., 2020)
$\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$	M	Deposição de energia direcionada/ Manufatura aditiva	(OHTSUKA; ITAGAKI, 2000)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$	A		
$\text{Ni}_{50.6}\text{Mn}_{27.2}\text{Ga}_{22.2}$	M (14M)	Deposição de energia direcionada/ Manufatura aditiva	(TOMAN; MÜLLNER; CHMIELUS, 2018)
$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{19}\text{Ga}_{27}$	A + M	Fundição	(TEKGÜL; ŞARLAR; ÜK, 2018)
$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$	A + M	melt-spining	(PUSHIN et al., 2017)
$\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$	M (10M)	Fundição	(GORYCZKA; GIGLA; MORAWIEC, 2006)
$\text{Ni}_{49.8}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25.2}$	A	Fundição a arco	(ÇAKIR et al., 2013)
$\text{Ni}_{49.8}\text{Mn}_{27.1}\text{Ga}_{23.1}$	A		
$\text{Ni}_{49.5}\text{Mn}_{28.6}\text{Ga}_{21.9}$	M (10M)		
$\text{Ni}_{49.4}\text{Mn}_{29.2}\text{Ga}_{21.4}$	M (10M + 14M)		
$\text{Ni}_{49.4}\text{Mn}_{29.5}\text{Ga}_{21.1}$	M (14M)		

$\text{Ni}_{49,7}\text{Mn}_{29,8}\text{Ga}_{20,5}$	M (14M)	Fundição a arco	(ÇAKIR et al., 2013)
$\text{Ni}_{49,7}\text{Mn}_{30,1}\text{Ga}_{20,2}$	M (14M)		
$\text{Ni}_{49,6}\text{Mn}_{30,8}\text{Ga}_{19,6}$	M (14M + NM)		
$\text{Ni}_{49,3}\text{Mn}_{32,1}\text{Ga}_{18,6}$	M (14M + NM)		
$\text{Ni}_{49,7}\text{Mn}_{34,8}\text{Ga}_{15,5}$	M (NM)		
$\text{Ni}_{49,8}\text{Mn}_{39,1}\text{Ga}_{12,1}$	M (NM)		
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$	A	Fundição a arco	(MAJI, 2017)
$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$	M		
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$	A	Eletrofiação	(ZHANG et al., 2020)
$\text{Ni}_{52,3}\text{Mn}_{24,6}\text{Ga}_{23,1}$	M	Fundição	(PUSHPANATHAN et al., 2011)
$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21,2}\text{Ga}_{24,8}$	M (14M)	Fundição por indução	(QIAN et al., 2018)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$	M (14M)	Fundição por indução	(GAITZSCH et al., 2006)
$\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{20}$	M (NM + 14M)	Melt-spinning	(SOFRONIE et al., 2022)
$\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$			

Fonte – Autoria própria.

ANEXO A – Conceitos usados na ANOVA

Esta seção explicativa com a descrição dos parâmetros utilizados na metodologia ANOVA consiste na transcrição direta da seguinte referência (GRASSI, 2014).

A ANOVA parte do princípio que uma hipótese H_0 , denominada hipótese nula, é verdadeira. Esta hipótese assume que os efeitos observados nos experimentos em um conjunto de dados são devidos unicamente aos fatores não controlados. Assim, o objetivo da ANOVA é de provar que a hipótese nula está errada. Isto é equivalente a dizer que a ANOVA busca provar correta a hipótese alternativa (H_1), ou seja, que os efeitos observados são de fato devido a causas conhecidas e controladas. Deste modo esta técnica valida ou não o ajuste de um modelo obtido.

A seguir serão apresentados alguns conceitos da teoria da probabilidade e estatística usados na ANOVA, que servirão de base para avaliar os resultados deste trabalho. A exposição que segue busca a compreensão do significado de cada conceito e o cálculo de cada medida apresentada não é objetivo desta seção.

- Variância: a variância é uma medida de dispersão que mede o quão espalhado um conjunto de dados está em relação a um valor esperado, que no caso da ANOVA é a média. Uma variância sempre terá um valor positivo e quanto menor, mais próximo o conjunto de dados estará da média. A variância é calculada como o quadrado do desvio padrão;
- Grau de liberdade: na estatística, o grau de liberdade de uma variável pode ser entendido como o número mínimo de dados necessário para avaliar a quantidade de informação contida na análise estatística. Uma maneira simples para compreender este conceito é entendê-lo como o número de dados independentes disponível para estimar dados dependentes;
- R^2 (Coeficiente de Determinação): O coeficiente de determinação é uma medida de ajustamento dos valores observados a um modelo estatístico. O R^2 varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o R^2 , mais explicativo é o modelo, melhor ele se ajusta à amostra;
- Valor-p: é um valor utilizado para tirar conclusões sobre um resultado de um teste estatístico. O procedimento consiste em comparar o valor-p de um fator a um valor prédefinido (geralmente 0,05). Se o valor-p da variável em questão for menor que o valor prédefinido, a hipótese nula é rejeitada em detrimento da hipótese alternativa. Assim, o resultado é declarado estatisticamente

significativo. No caso contrário a hipótese nula não é rejeitada e os efeitos aleatórios são considerados predominantes, e assim, nada se pode concluir. O valor-p pode ser entendido como a probabilidade de erro em se admitir que um dado fator tenha influência sobre determinada resposta e seu valor considerado máximo é geralmente de 5%;

- Teste F: o teste F tem a finalidade de comparar as parcelas das estimativas de variâncias (ou graus de liberdade) calculados pela ANOVA. Como já discutido, esta técnica decompõe as variâncias (ou graus de liberdade) em duas parcelas: uma devido a causas conhecidas e controladas (fatores) e outra devido a causas desconhecidas e incontroláveis (resíduos). O teste F consiste em calcular a razão entre estas duas parcelas, onde no denominador sempre estará a variância (ou graus de liberdade) dos resíduos. Calculado o valor de F para a variável em questão, busca-se em tabelas de distribuição F (disponíveis nos níveis 1%, 5% e 10% de rejeição) os valores limites de F. Prossegue-se então com a comparação do valor de F calculado e F tabelado. Se $F_{\text{calc}} \geq F_{\text{tab}}$, o teste é significativo no nível testado (1%, 5% ou 10%, dependendo da tabela de F usada). Conclui-se então que os efeitos dos tratamentos diferem de forma não aleatória, mas devido às diferenças entre os níveis usados. Se $F_{\text{calc}} \leq F_{\text{tab}}$ o teste não é significativo no nível testado e neste caso não é possível comprovar diferenças entre os efeitos dos níveis dos fatores neste nível de probabilidade. Assim, o teste F é usado para determinar a aceitação ou rejeição de um modelo obtido pelo planejamento experimental.