

“Digno és, Jeová, sim, nosso Deus, de receber a glória, e a honra, e o poder, porque criaste todas as coisas e porque elas existiram e foram criadas por tua vontade.” (Revelação 4:11)

“Filho... se você quiser voar siga as águias e não os pavões”. (Nilo Szpak)

Obrigado pai, eu continuo fugindo dos pavões e perseguindo as águias.

## Agradecimentos

- Ao grandioso e soberano Deus Jeová (*YHWH*), por ter criado todas as coisas e em seu infinito amor nos ter dado a oportunidade de viver.
- Ao meu pai Nilo Szpak pela confiança, apoio, compreensão, amor e incentivo em todos os momentos de minha vida, e sobre tudo pelo excelente exemplo em todos os sentidos.
- À minha família, e a família Lopes que me acompanharam nesta jornada, dividindo alegrias, ansiedades e frustrações.
- Aos meus amados irmãos na fé, pela ajuda e apoio espiritual.
- Aos meus amigos, pela compreensão da minha ausência e stress.
- Aos “republicanos” do apt.M-6, pela convivência e às muitas lições aprendidas.
- À minha querida namorada Fernanda Lonardoní, pelo carinho, compreensão e apoio.
- Ao Professor Dr. Antonio Carlos Bento, pela confiança, incentivo e amizade.
- Aos professores Dr. Antonio Medina Neto e Dr. Cleber Santiago Alves, pela co-orientação informal sem a qual não seria possível a realização desta façanha.
- Ao professor Dr. Sergio Gama e ao Dr. Alexandre M. G. Carvalho, pelas discussões e amostras fornecidas;
- Ao professor Dr. Adelino de Aguiar Coelho, pelas medidas de magnetização;
- Ao professor Dr. Fernando Carlos Messias Freire, por emprestar a câmara gasosa.
- Aos doutorandos Vinicius Vaulei Gonçalves Mariucci e Angela Maria Picolloto, pela amizade e estreita colaboração durante o desenvolvimento dos trabalhos.
- À doutoranda Taiana Gabriela Moretti Bonadio, pelas microscopias deste trabalho.
- Aos funcionários do departamento, em especial ao Márcio da Mecânica, ao Serginho da Eletrônica, e a Akiko da Secretaria.
- Às agências de fomento CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.
- E a você que está lendo minha tese de doutorado, o meu sincero agradecimento, MUITO OBRIGADO!

# Sumário

Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Capítulo 1. Apresentação.....	1
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	
Capítulo 2. Efeito magnetocalórico.....	5
2.1. Histórico da desmagnetização adiabática.....	5
2.2. Considerações teóricas do efeito magnetocalórico.....	11
2.3. Eficiência de resfriamento magnético.....	15
2.4. Métodos de medida do EMC.....	17
2.4.1. Medida direta.....	18
2.4.2. Medida indireta através da magnetização.....	19
2.4.3. Medida indireta através do calor específico.....	20
2.4.4. Medida indireta através da resistividade.....	21
2.5. Materiais magnetocalóricos.....	21
2.6. Ciclos termomagnéticos.....	28
2.6.1. Ciclo de Brayton.....	29
2.6.2. Ciclo de Ericsson.....	32
Capítulo 3. Detecção acústica do efeito magnetocalórico.....	36
3.1. Fundamentos da magnetoacústica.....	36
3.2. Nova técnica para a investigação da equação de estado magnética.....	41
3.3. Medida INDIRETA da variação de temperatura total.....	48
3.4. Medida DIRETA da variação de temperatura total.....	55
3.5. Medida DIRETA da variação de temperatura adiabática total e INDIRETA da variação de entropia isotérmica.....	65
3.6. Sinopse magnetoacústica.....	69
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	
Capítulo 4. Materiais e métodos.....	71
4.1. O Gadolínio.....	71
4.2. O composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundido.....	76
4.3. Amostras investigadas.....	82

4.4. Caracterização das amostras.....	86
4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	86
4.4.2. Difractometria de Raios-X.....	89
4.4.3. Magnetometria.....	91
4.4.4. Calorimetria diferencial de varredura.....	94
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	
Capítulo 5. Determinação de um limite mínimo de tamanho de partícula para a liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundida.....	98
5.1. Motivação.....	98
5.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	104
5.3. Difractometria de Raios-X.....	110
5.4. Magnetometria.....	113
5.5. Calorimetria diferencial de varredura.....	118
5.6. Conclusão.....	122
Capítulo 6. Sistema magnetoacústico preliminar e a problemática da ciclagem térmica.....	123
6.1. Montagem preliminar.....	123
6.2. Resultados magnetoacústicos preliminares .....	130
6.3. A problemática da ciclagem térmica.....	142
6.4. A origem da histerese na ciclagem térmica.....	146
6.4. Conclusão.....	154
Capítulo 7. Resultados magnetoacústicos com ciclagem térmica corrigida.....	155
7.1. Célula magnetoacústica final.....	155
7.2. Resultados magnetoacústicos do $Gd$ .....	157
7.3. Resultados magnetoacústicos do composto $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ como fundido.....	167
7.4. Resultados magnetoacústicos do composto $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$ tratado termicamente.....	173
7.5. Conclusão.....	177
<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	
Capítulo 8. Conclusões e perspectivas.....	178
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	
Referências Bibliográficas.....	181

## Resumo

Nos últimos anos tem havido uma crescente preocupação com o meio ambiente, impulsionando a comunidade científica mundial a pesquisar tecnologias mais eficientes, bem como buscar alternativas aos principais processos da sociedade moderna que se constituem fontes de degradação ambiental. Um desses processos é o hodierno método de refrigeração. Dentre as possíveis alternativas, a refrigeração magnética tem surgido como a mais promissora. Ela se fundamenta no chamado Efeito Magnetocalórico (EMC), isto é, a correspondente variação de temperatura adiabática ou a variação de entropia isotérmica sofrida por um material magnético quando este é submetido a uma variação de campo magnético. Um dos métodos de investigação e caracterização dos materiais magnetocalóricos (MC) é a técnica de detecção acústica, na qual a variação de temperatura sofrida pela amostra MC ao ser submetido a um campo magnético modulado é captada acusticamente.

Nesta tese, uma montagem magnetoacústica foi construída e aplicada ao estudo da ciclagem térmica em três materiais MC: o *Gd*, a liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  como fundida e um composto ainda não publicado,  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$  tratado termicamente. Amostras tanto em volume como em pó foram analisadas e verificou-se uma diferença significativa entre as curvas de aquecimento e resfriamento, a qual atuava mesmo em transições de segunda ordem. Descobriram-se duas causas: a umidade presente no transdutor acústico quando ar atmosférico é utilizado e uma reorientação das partículas em amostras em pó quando estas transitam de ferro para paramagnética ou vice versa. Se nenhuma cautela for tomada, os erros podem ser superiores a 50 %. Apresenta-se aqui uma metodologia de secagem do sistema magnetoacústico para a completa eliminação da influência da umidade. Solucionando o problema da movimentação das partículas propõem-se pressionar contra a amostra uma haste de fixação vazada tendo em sua extremidade inferior um recorte de tela com trama menor ou da mesma ordem da maioria das partículas. Além disso, determinou-se como distinguir o EMC convencional do inverso mediante uma inversão de 180 graus da fase do sinal observada no composto  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$ .

Um estudo paralelo também desenvolvido nesta tese visou o processamento do material  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  em uma rota de fabricação similar à metalurgia do pó. Seis faixas de tamanho de partícula foram avaliadas e através de duas técnicas completamente distintas foi possível estabelecer um limite mínimo de tamanho de partícula de 40  $\mu m$  em que o EMC não seja drasticamente afetado. Ainda mais, contrastando a capacidade de refrigeração e a entalpia de transição dos pós conclui-se que uma maximização do EMC ocorre em partículas com tamanho entre 45 e 63  $\mu m$ .

## Abstract

In recent years there has been a growing concern with the environment, boosting the global scientific community to search more efficient technologies and seek alternatives to the main processes of modern society that are sources of environmental degradation. One such process is the current method of refrigeration. Among the possible alternatives, the magnetic refrigeration has emerged as the most promising. It is based on the so called magnetocaloric effect (MCE), that is, the adiabatic temperature variation or the isothermal entropy change experimented by a magnetic material when it is submitted to magnetic field variation. One of the methods of investigation and characterization of the magnetocaloric materials is the acoustic detection technique. In this approach, still little explored in the literature, the temperature variation experienced by the magnetocaloric sample under a modulated magnetic field is captured acoustically.

In this thesis, a magnetoacoustic setup was built and applied to the study of thermal cycling in three magnetocaloric materials: the *Gd*, the alloy  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  as cast and an unpublished compound annealed  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$ . Bulk and powder samples were analyzed and it was verified a significant difference between the heating and cooling curves which acted even in second-order transitions. Two causes were discovered: the moisture present in the atmospheric air when it is used as transducer and a reorientation of the particles when the powder samples transits from ferromagnetic to paramagnetic or vice versa. If no precaution is taken, errors can exceed 50 %. Thus, here is presented a methodology to drying the magnetoacoustic system in order to completely eliminate the influence of moisture. Solving the problem of particles movement we propose to use a leaked rod, having on its bottom end a screen clipping of a fine mesh, pressed against the powder sample in order to restrict it. Furthermore, by means of the  $Gd_{4,7}Nd_{0,3}Si_{4,0}$  compound it was determined how to distinguish the conventional MCE of the inverse one through a 180 degrees signal phase inversion.

A parallel study aiming to process the  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  alloy in a manufacturing route similar to powder metallurgy also developed in this thesis. Six ranges of particle size were evaluated and through two completely different techniques were possible to establish a minimum particle size of 40  $\mu m$  where the MCE is not drastically affected. Moreover, contrasting the cooling capacity with the transition enthalpy of the powders we concluded that a maximization of MCE occurs in particle size between 45 and 63  $\mu m$ .