

A influência da pressão de compactação sobre as propriedades magnéticas e estruturais da Liga de $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ obtida por metalurgia do pó

TREVIZOLI, P.V.¹; ALVES, C.S.¹; MENDES, M.A.B.¹; MAGNUS, A.^{II}; GAMA, S.^{II}

^I Universidade Estadual de Maringá – Centro Tecnológico de Maringá.
Rua Cantor Raul Seixas, 501 – CEP 87.053-240, Maringá, PR, Brasil

e-mail: paulo_trevizoli@yahoo.com.br, csalves@uem.br, marcio.andreato@yahoo.com.br

^{II} Instituto de Física Gleb Wataghin – Unicamp.

C. P. 6165 – CEP 13083-970, Campinas, SP, Brasil

e-mail: magnus@ifi.unicamp.br, gama@ifi.unicamp.br

RESUMO

O denominado efeito magnetocalórico (EMC) vem sendo estudado visando sua aplicação em sistemas de refrigeração próximas à temperatura ambiente (uso doméstico). Os refrigeradores magnéticos operam com base em sólidos atóxicos que substituem os gases refrigerantes usados em compressores herméticos, como os CFC's e HCFC's, altamente poluentes. Algumas ligas da família $Gd_5(Ge_xSi_{4-x})$ apresentam o efeito magnetocalórico gigante (EMCG), sendo que a liga $Gd_5Ge_2Si_2$, apresentada em 1997 por Pecharsky e Gschneidner, possui transição magneto-estrutural de primeira ordem na temperatura de Curie ($T_c = 273$ K) e EMC por volta de $30 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$, sendo provável o seu uso nesses sistemas de refrigeração. Entretanto, quando submetida a uma pressão de compactação e posterior sinterização, o material perde suas características iniciais. Assim sendo, este estudo tratará da influência da pressão de compactação sobre as propriedades estruturais e magnéticas na liga de $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$.

Palavras chaves: Efeito magnetocalórico, GdGeSi, metalurgia do pó.

Influence of compacting pressure on the magnetic and structural properties in $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ alloy obtained by powder metallurgy

ABSTRACT

The magnetocaloric effect (MCE) has been studied seeking their application in cooling systems near room temperature (domestic employ). The magnetic refrigerators work with nontoxic solids that substitute the refrigerant gases used in hermetic compressors, without relying on ozone-depleting coolants. Some alloys of $Gd_5(Ge_xSi_{4-x})$ present the giant magnetocaloric effect (GMCE), and the $Gd_5Ge_2Si_2$ alloy, announced in 1997 by Pecharsky e Gschneidner, have a first-order magneto-structural transition at the Curie Temperature ($T_c = 273$ K) and MCE around $30 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$, being probable their use in those cooling systems. However, when that material is sintered, it loses its initial characteristics during the powder metallurgy process. Therefore, this study will treat of the compacting pressure interferences on the structural and magnetic properties of the $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ alloy.

Keywords: Magnetocaloric effect, GdGeSi, powder metallurgy

1 INTRODUÇÃO

O efeito magnetocalórico (EMC) está associado a mudança de temperatura de um material magnético quando sobre ele é aplicado um campo magnético [1]. Em termos termodinâmicos, ao ocorrer a aplicação do campo magnético e estando o material adiabaticamente isolado, a entropia total do sistema se mantém constante, havendo assim um aquecimento do material, o que é conhecido como variação adiabática da temperatura (isso em um processo reversível). Em outra análise, estando o material isotermicamente

isolado, ao se aplicar o campo a entropia total do sistema diminui. Essas duas análises caracterizam o EMC [1, 2].

Esse efeito é mais intenso quando ocorre a mudança magnética simultaneamente com uma mudança estrutural, o que resulta numa variação de entropia magnética (ΔS_M) relativamente alta (aproximadamente 30 J/kgK para as ligas de GdGeSi), na temperatura de transição. Se esta temperatura está próxima da ambiente, então o material é um forte concorrente para a aplicação em refrigeração magnética na chamada “*linha branca*” de equipamentos de condicionamento de ar.

No caso da liga metálica de $Gd_5Ge_2Si_2$, a transição magneto-estrutural de primeira ordem, caracterizada pelas mudanças simultâneas da fase magnética ferromagnética para a fase paramagnética e da fase estrutural de ortorrômbica para a monoclinica, ocorre por volta de 273 K. Aproximadamente a 300 K aparece uma transição magnética de segunda ordem, sendo o EMC nessa transição muito menor [1, 2].

Apesar das vantagens citadas, a engenharia do refrigerador e o processo de fabricação do material em geometrias convenientes para a sua aplicação no regenerador do refrigerador, visando a maior área de troca térmica e a menor quantidade de material, ainda são muito complexos e demorados, dificultando assim a implantação da refrigeração magnética em detrimento da refrigeração convencional. A Astronautics Corporation of America [5], por exemplo, construiu um protótipo de refrigerador magnético que utiliza esferas de gadolínio no seu regenerador (2001), que para serem obtidas exigem um processo muito complexo e caro, tendo em vista que o ponto de fusão do gadolínio é de 1586 K e todo o processamento ter que ser realizado em atmosfera inerte, pelo fato do Gd ser quimicamente instável.

Assim, como alternativa para a solução deste problema estudamos a rota da metalurgia do pó para o processamento deste material, pois trata-se de um processo de fabricação economicamente viável, já que é realizado em temperatura menor que a do ponto de fusão do material, além de nos garantir uma variedade de formas que podem ser obtidas para a construção dos regeneradores onde eles serão usados.

2 EXPERIMENTAL

A amostra base de $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ foi preparada com 5 gramas, a partir de materiais com as seguintes purezas em peso: Gd 99,99%, Ge e Si 99,9999%. A amostra foi fundida em forno a arco voltaico, sob atmosfera inerte de argônio, a uma pressão de 0,9 atm e corrente elétrica de 70 A, sendo refundida pelo menos três vezes para garantir uma boa homogeneidade e tomando-se o cuidado de virá-la ao final de cada fusão. Graças à engenharia do forno a arco e da geometria do cadinho é possível que a amostra escorra e se misture durante a fusão, tornando-a mais homogênea. Após a fusão esta amostra foi tratada termicamente por 1823 K por 23 h.

Para a prensagem da liga de $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$, realizou-se previamente uma moagem manual utilizando-se um pistilo de porcelana, a fim de não comprometer a estrutura do material, visto que a utilização de moinhos mecânicos pode proporcionar profundas mudanças de ordem estrutural e magnética. Em seguida, peneirou-se o pó para o controle do tamanho de grão, sendo a granulometria utilizada neste trabalho ao redor de 53 μm .

Com sua granulometria de compactação especificada, o pó obtido foi colocado em uma matriz metálica de 10 milímetros de diâmetro e submetido a diversas pressões. A carga utilizada variou em intervalos de 63,0 MPa, na faixa de 125,0 MPa até 375,0 MPa, tendo sido aplicada através de uma prensa hidráulica uniaxial, cuja carga foi medida por meio de uma célula de pressão. Terminada esta etapa, as pastilhas estão no estado de pré-sinterização, chamadas de compactado verde, mas já proporcionam fácil manipulação.

O compactado verde foi cuidadosamente enrolado em folhas de tântalo e encapsulado em tubo de quartzo com atmosfera controlada de argônio. Realizou-se a sinterização em um forno resistivo a 1373 K durante 20 horas. O resfriamento da amostra foi feito apenas pela exposição do tubo de quartzo ao ambiente.

As curvas de magnetização vs. temperatura (M vs. T) foram obtidas no magnetômetro SQUID da Quantum Design, modelo MPMS XL, sob campo magnético de 200 Oe. As medidas de raios-X foram feitas em um difratômetro da Philips (PW 1710), sendo utilizada radiação de Cu-K α . O passo utilizado foi de 0,03° a cada 3 segundos, num intervalo angular (2θ) entre 10 e 100 graus.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O composto $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ apresenta a transição de primeira ordem ao redor de 250 K, sendo que esta transição tem como característica uma histerese térmica, e a de segunda ordem em torno de 295 K, em que não há histerese (Figura 1). Este resultado mostra que a fase monoclinica, responsável pelo sinal da transição magnetoestrutural de primeira ordem, é majoritária. Do mesmo modo, pela intensidade da transição magnética de segunda ordem, pode-se concluir que a fase ortorrômbica está presente em uma quantidade não desprezível à temperatura ambiente.

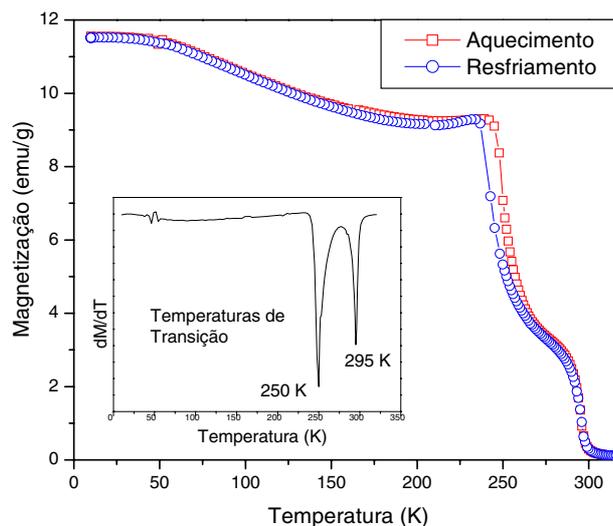


Figura 1: Curva de magnetização em função da temperatura, a campo de 200 Oe, para a amostra de $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ como tratada.

Como pode ser observado na Figura 2, após a sinterização a histerese térmica típica da transição magnetoestrutural de primeira ordem desaparece, enquanto uma transição que tem o mesmo comportamento da transição de segunda ordem observada na liga como tratada, aparece ao redor de 250 K para todas as pressões de compactação.

Já por volta de 50 K, para as pressões de 188 e 250 MPa, aparece uma nova transição magnética, semelhante a observada nas ligas de $GdGeSiSn$ [6]. O pó prensado citado na legenda da Figura 2 é o que comumente denomina-se “compactado verde”, neste caso, uma pastilha resultante da compactação a 250MPa do pó previamente selecionado.

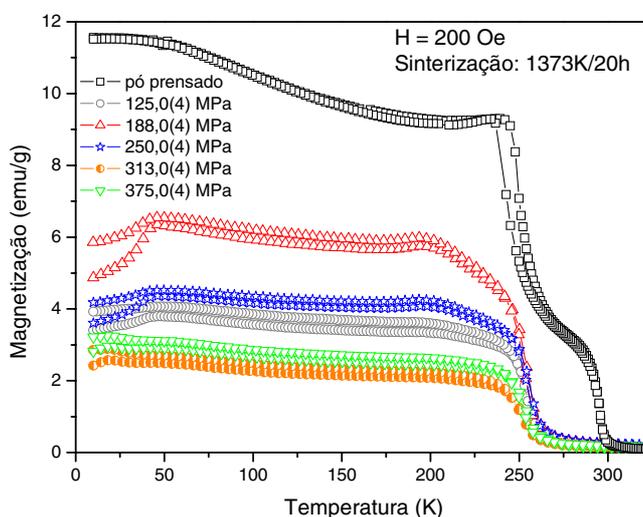


Figura 2: Medidas de magnetização em função da temperatura para o composto $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ sinterizado após ser compactado com cinco diferentes pressões.

A Figura 3 apresenta uma simples comparação dos padrões de raios-X, à temperatura ambiente, da amostra base com as amostras sinterizadas. Observa-se a semelhança da estrutura dessas amostras com o da fase monoclinica apresentada na literatura [3]. Com isso, conclui-se que a fase majoritária apresentada após a sinterização é monoclinica.

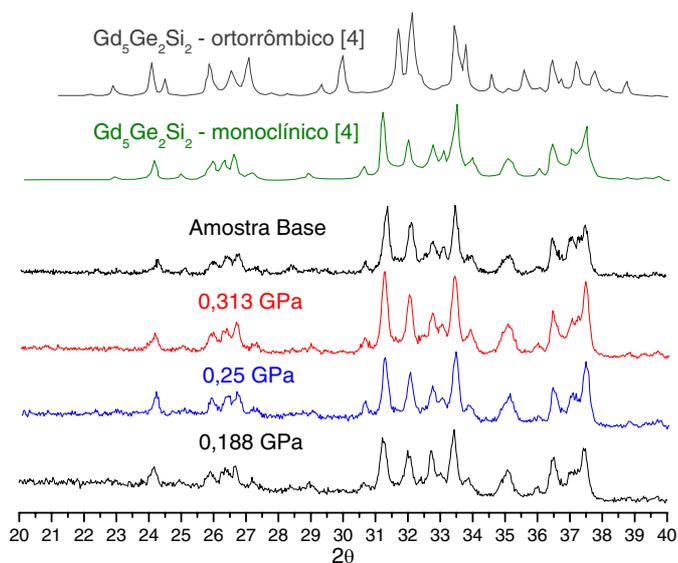


Figura 3: Difração de raios-X para as amostras sinterizadas de $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$, comparando com os picos das fase monoclinica e ortorrômbica da liga $Gd_5Ge_2Si_2$ [3].

Os resultados apresentados nos levam a duas discussões interessantes. Numa primeira interpretação, pode-se concluir que o processo de sinterização favorece a fase monoclinica (logo esta transição seria de primeira ordem) ao mesmo tempo em que histerese térmica desaparece, fato interessante para a aplicação destes materiais em sistemas de refrigeração. Por outro lado, não foram realizadas medidas de difração de raios-X na fase ferromagnética das amostras sinterizadas e assim não é possível concluir se há transição estrutural e se ela ocorre ou não em conjunto com a transição magnética ao redor de 250 K. Mas caso esta transição seja de segunda ordem, como indica a ausência da histerese térmica, a fase ferromagnética será monoclinica, resultado ainda não reportado na literatura.

A Figura 4 mostra a curva de magnetização vs. campo (M vs. H) medido a 4 K. Nota-se que analogamente ao $Gd_5Si_2Ge_2$ a 7 T [2] nenhuma das amostras está saturada. Outro dado interessante refere-se ao fato de, ao se aplicar maior pressão de compactação sobre o material, a magnetização tem um máximo para pressão de 188MPa, que se iguala à pressão de 250MPa para campos superiores a 4T, e tem um mínimo para 313MPa (Figura 5).

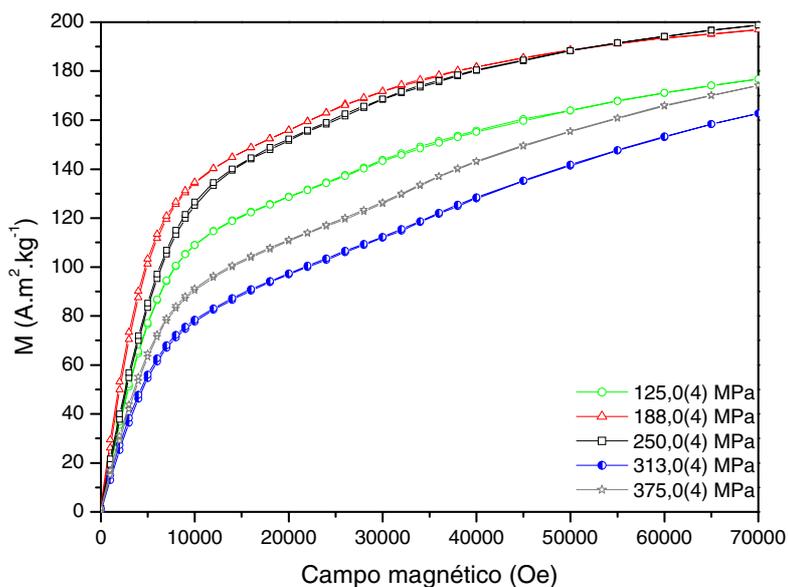


Figura 4: Curva de magnetização em função do campo magnético externo para as amostras de $Gd_5Ge_{2,15}Si_{1,85}$ sinterizadas medidas a 4 K.

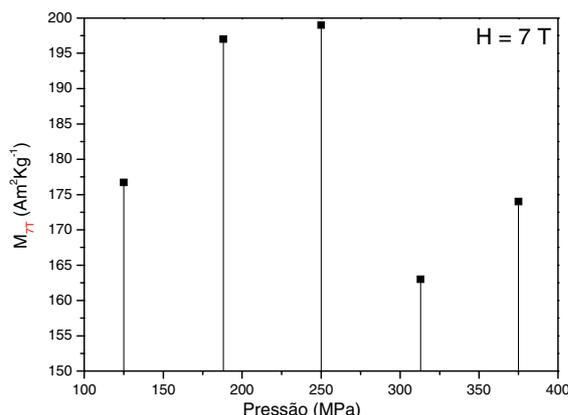


Figura 5: Magnetização à 7T para diversas pressões de compactação.

4 CONCLUSÕES

A metalurgia do pó pode vir a ser uma técnica poderosa para a obtenção de formas complexas para os materiais magnetocalóricos, mas exige um criterioso estudo da interferência de seus parâmetros sobre as características estruturais e magnéticas desses materiais. Os resultados reportados mostraram que a temperatura de sinterização e a pressão de compactação da amostra podem gerar mudanças importantes na microestrutura e no comportamento magnético das ligas de Gd₅Ge_{2,15}Si_{1,85}.

No caso da interferência na microestrutura é observada a degradação da histerese térmica após o processamento. Entretanto, os resultados dos raios-X indicam que a fase monoclinica, responsável pela transição de primeira ordem e pela histerese, é favorecida no processamento, surgindo no material possivelmente como fase única. Esse fato pode ser de grande interesse para aplicação em sistemas de refrigeração magnética, uma vez que, caso ocorra nesta transição uma mudança estrutural juntamente com a magnética tem-se o EMC gigante com ausência de histerese. Mesmo que essa hipótese não seja confirmada, ou seja, caso esta transição seja de segunda ordem, como sugere a ausência da histerese térmica, a fase ferromagnética será monoclinica, resultado ainda não reportado na literatura.

No que se refere as interações magnéticas, o aparecimento de uma transição por volta de 50 K, para as pressões de 188 e 250 MPa pode ter sido favorecida durante o processamento através de defeitos ou tensões embutidos sobre o material e que induziram pequenas diferenças na orientação dos momentos magnéticos do Gd, sendo esta uma transição ferromagnética não colinear ocorrida por interações magneto-elásticas.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] GSCHNEIDNER, K.A., PECHARSKY, V.K., “Magnetocaloric materials”, *Annual Review of Materials Science*, v. 30, pp. 387-429, 2000.
- [2] PECHARSKY, V.K., GSCHNEIDNER, J.R.K.A., “Giant magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂)”, *Physical Review Letters*, v. 78, n. 23, pp. 4494-4497, 1997.
- [3] PECHARSKY, A.O., *et al.*, “The room temperature metastable/stable phase relationship in the pseudo-binary Gd₅Si₄-Gd₅Ge₄ system”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 338, pp. 126-135, 2002.
- [4] PECHARSKY, V.K., “Thermodynamics of the magnetocaloric effect - Part A”, In: *O Efeito Magnetocalórico e Refrigeração Convencional*, Campinas, São Paulo, Brasil, pp. 17-26 Janeiro 2005.
- [5] ASTRONAUTICS CORPORATION OF AMERICA, “Active magnetic regenerator refrigerator”, In: <http://mdatechnology.net/techsearch.asp?articleid=424>, acessado em julho de 2006.
- [6] WANG, H.B., ALTOUNIAN, A., RYAN, D.H., *Physical Review B*, v. 66, pp. 214416, 2002.