



## FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE LIGAS MAGNETOCALÓRICAS DE GdGeSi – FASE 2

Yuri Morangoni Longo (PIBIC/CNPq/UEM), William Imamura, Silvia Luciana Fávaro Rosa, Cleber Santiago Alves (Orientador), e-mail: csalves@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Engenharia Mecânica.

**Área: Engenharia. Subárea: Engenharia de Materiais e Metalúrgica.**

**Palavras-chave:** Compósito magnetocalórico, GdGeSi, PANi-CSA.

### Resumo:

As atuais tecnologias utilizadas nos processos de refrigeração são antigas e fazem uso de substâncias as quais podem vir a causar impactos ambientais. Desta forma, busca-se no desenvolvimento de refrigeradores magnéticos uma alternativa tecnológica mais eficiente e com menores riscos ambientais. No entanto, para que se desenvolva um refrigerador magnético, há de serem desenvolvidos materiais com uma determinada propriedade, denominada de efeito magnetocalórico (EMC), em que determinado material demonstra-se suscetível a alterações de temperatura conforme a variação de campo magnético é aplicado adiabaticamente. Neste trabalho, objetivou-se desenvolver um material de considerável efeito magnetocalórico, uma liga composta por gadolínio (Gd), germânio (Ge) e silício (Si) –  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  –, fundida em um forno de arco-voltaico com atmosfera inerte em argônio, transformada em pó, misturada à polianilina canforosulfônica (PANi-CSA, polímero condutor), posteriormente compactada em forma de pastilha para análise quantitativa do EMC da liga, comparando tal composição com as diferentes composições, observando as alterações proporcionadas pela adição do polímero.

### Introdução

A liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  apresenta o chamado efeito magnetocalórico gigante (EMCG) nas faixas de temperaturas próximos a 0°C (Pecharsky e Gschneidner, 1997). Esse fato possibilitou a aplicação desta liga em refrigeradores magnéticos, pois a mesma apresenta manifestação de um efeito de maiores proporções (gigante) em uma temperatura mais próxima a temperatura ambiente (principalmente, quando se comparada a outras ligas com EMC ou EMCG). Entretanto, um fato que se observa nessas ligas é a extrema fragilidade desse material, inviabilizando sua conformação em



geometrias adequadas para uso em trocadores de calor ou em refrigeradores magnéticos. Portanto, assim como na primeira etapa do projeto, o que se busca nesta segunda fase é a modificação adequada da liga para diminuir seu caráter frágil, sem desencadear outras complicações. Desta vez, a estratégia adotada foi a de adicionar um polímero condutor na composição do material, observando fatores tais quais: variações nas resistências mecânicas da liga, alterações de sensibilidade quanto à manifestação do EMC, e capacidade de condução térmica do material após adição do polímero.

### **Materiais e métodos**

#### *Preparação da liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$*

O Gd (pureza 99,5%p), Ge (99,9999%p) e silício (99,9999%p) foram fundidos em um forno a arco-voltaico com uma atmosfera inerte de argônio ultrapuro (99,9999%). As amostras foram maceradas e separadas em tamanhos de grãos entre 38 e 45  $\mu\text{m}$  por um agitador mecânico.

#### *Preparação da polianilina canforosulfônica*

A anilina foi bidestilada para polimerização em reação 1:1:1 de anilina, ácido canforosulfônico (0,1 mol/L) e peróxido disulfato de amônia (0,05 mol/L), sendo empregada a temperatura de polimerização de - 8 °C, gotejamento da solução de peróxido disulfato de amônia, agitação por 24 h, filtragem com água e álcool etílico, secagem em estufa por 12 h e maceração.

#### *Preparação do compósito*

Mistura manual de 10 e 30%p de PANi-CSA com  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ , seguido por compactação a 250 Mpa em matrizes de 5 e 10 mm. Algumas dos compactados-verdes foram sinterizadas a 170 °C por 5 ou 10 h.

#### *Caracterização magnética*

As medidas magnéticas foram realizadas no SQUID, na Unicamp (Campinas), sendo possível avaliar gráficos  $M \times T$  e  $M \times H \times T$ , calculando as transições, a variação da entropia magnética e a capacidade de refrigeração, através de uma série de equações descritas por Mendes (2008). Também se analisou a dureza vickers dos compósitos a uma carga de 300 g.



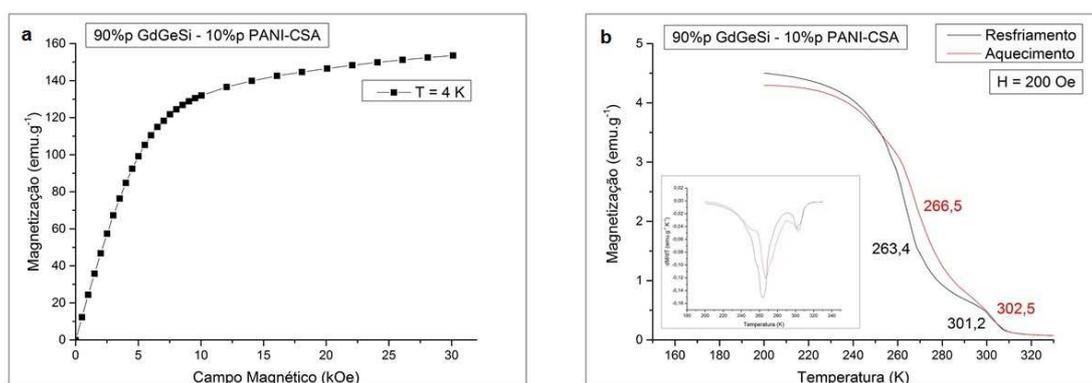
## Resultados e Discussão

Os dados obtidos em relação às propriedades mecânicas estão apresentados na Tabela 1. Nota-se que as amostras sinterizadas apresentaram maior dureza em relação às não sinterizadas, com o resultado mais efetivo sendo obtido para a amostra tratada por 10 h a 170 °C.

**Tabela 1** – Composição das amostras, geometria, tratamentos térmicos e dureza.

Amostra	Diâm. (mm)	Trat. Térm.	Dureza (HV/300g)
70%p GdGeSi – 30%p PANi-CSA	5	Sem tratamento	17,74
70%p GdGeSi – 30%p PANi-CSA	5	170°C/10h	23,73
70%p GdGeSi – 30%p PANi-CSA	10	Sem tratamento	16,75
70%p GdGeSi – 30%p PANi-CSA	10	170°C/5h	22,60

Na Figura 1a, apresenta-se o gráfico  $M \times H$ ; através deste é possível verificar a saturação magnética de uma das amostras confeccionadas, que ocorre em  $130 \text{ emu.g}^{-1}$  com um campo magnético aplicado de 8 kOe. Na Figura 1b, apresenta-se o gráfico  $M \times T$ ; através deste é possível observar as transições de primeira e segunda ordem em  $\sim 265$  e  $\sim 302$  K, respectivamente. Observou-se também a histerese térmica da primeira ordem, característico destes materiais de GdGeSi.

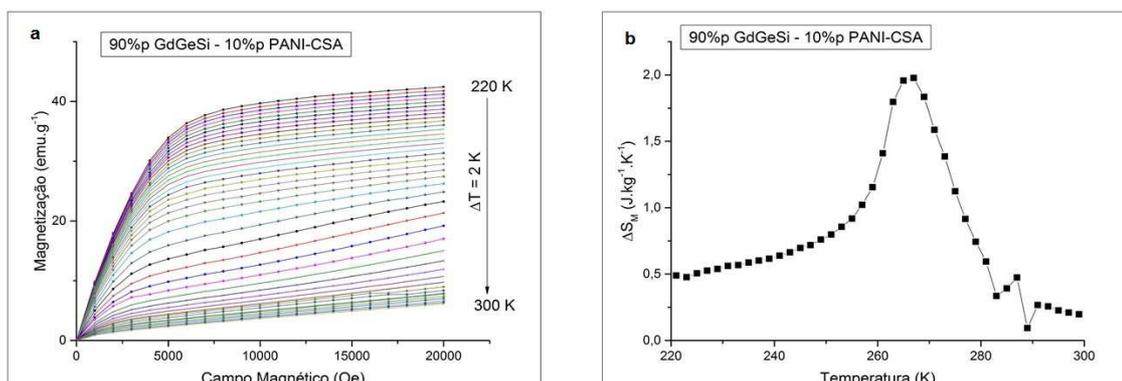


**Figura 1** – (a):  $M \times H$ ; (b):  $M \times T$ .

Na Figura 2a, apresentam-se as curvas isotérmicas (isoT) de magnetização por campo, a qual é possível calcular a curva da Figura 2b. Na Figura 2b, apresenta-se o gráfico  $\Delta S_M \times T$ , neste é possível verificar que o máximo de variação de entropia magnética ( $\Delta S_M \approx 2,0 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) se dá em uma



temperatura (~266 K) próxima à temperatura de histerese observada na Figura 1b. Além disso, na Figura 2b, também se calculou a capacidade de refrigeração de 220 a 300 K, sendo de  $62,24 \text{ J.kg}^{-1}$ .



**Figura 2** – (a):  $M \times H$  (isoT); (b):  $\Delta S_M \times T$ .

## Conclusões

A adição de um polímero condutor PANi-CSA é bastante positiva no desenvolvimento de uma rota de fabricação da liga magnetocalórica, devido ao fato de que a adição desta possibilitou a diminuição a fragilidade do material, sem grandes prejuízos sobre o EMC resultante, além de manter a capacidade de condução térmica no material, fato este não alcançado por nenhum dos procedimentos já reportados na literatura.

## Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida, ao professor Cleber Santiago Alves pelas orientações, ao mestrando William Imamura por todo suporte de execução, e à Unicamp pela disponibilização dos laboratórios para realizar as aferições.

## Referências

- MENDES, M. A. B. **Propriedades magnéticas da liga  $\text{Gd}_{5,09}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$  sinterizada em fase líquida de Sn**. 2008. 121f. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Jr.. **Giant magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$** . Physical Review Letters, v. 78, n. 23, p. 4494-4497, 1997.