

Cristiano da Silva Teixeira

**Síntese de compostos intermetálicos  
à base de  $\text{La(Fe,Si)}_{13}$  para aplicações  
em refrigeração magnética**

Florianópolis – SC

Outubro / 2012



Cristiano da Silva Teixeira

# Síntese de compostos intermetálicos à base de $\text{La(Fe,Si)}_{13}$ para aplicações em refrigeração magnética

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr.-Ing. Paulo Antônio Pereira Wendhausen

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Florianópolis – SC  
Outubro / 2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Teixeira, Cristiano da Silva

Síntese de compostos intermetálicos à base de  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  para aplicações em refrigeração magnética [tese] / Cristiano da Silva Teixeira; orientador, Paulo Antônio Pereira Wendhausen - Florianópolis, SC, 2012.

128 p. ; 21 cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia dos Materiais. 2. Refrigeração Magnética 3. Materiais magnetocalóricos. 4.  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ . I. Wendhausen, Paulo Antônio Pereira. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Documento produzido em L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X com Texmaker.  
Figuras criadas com o Gimp e Inkscape.  
Gráficos gerados com o Grace, QtiPlot e Origin<sup>©</sup> 8

Copyright<sup>©</sup> 2012 por Cristiano da Silva Teixeira  
Florianópolis, Brasil.

Esta Tese foi julgada aprovada para a obtenção do Título de *Doutor* e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMat); sob título *Síntese de compostos intermetálicos à base de La(Fe,Si)<sub>13</sub> para aplicações em refrigeração magnética*, defendida por Cristiano da Silva Teixeira e aprovada em 15 de Outubro de 2012, em Florianópolis, Santa Catarina, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

---

Prof. Dr. Ing. Antônio Pedro Novaes de Oliveira  
Coordenador - PGMat

---

Prof. Dr.-Ing. Paulo Antônio Pereira Wendhausen  
Orientador - PGMat

**Banca examinadora:**

---

Prof. Dr. Sérgio Gama  
Departamento de Ciências Exatas e da Terra - UNIFESP  
Membro externo

---

Prof. Dr. Marcos Flávio de Campos  
Departamento de Eng. Mecânica - EEMVR - UFF  
Membro externo



---

Prof. Dr.-Ing. Aloísio Nelmo Klein  
Departamento de Engenharia Mecânica - UFSC  
Membro

---

Prof. Ph.D. Jader Riso Barbosa Junior  
Departamento de Engenharia Mecânica - UFSC  
Membro

---

Prof. Dr.Eng. João Batista Rodrigues Neto  
Departamento de Engenharia de Energia - UFSC -  
Araranguá  
Membro



*Dedico esta tese à minha esposa Leila, que sempre  
foi a maior incentivadora de minha vida científica,  
e ao nosso filho Cassiano, que trouxe  
um novo sentido para nossas vidas.*



## Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Paulo A. P. Wendhausen, pela confiança que me foi dada para a realização desta pesquisa e por todas as oportunidades que foram geradas durante os anos em que este trabalho foi realizado.

Ao Prof. Ábio Valeriano de Andrades Pinto, por ter me ensinado os fundamentos que foram utilizados nesta pesquisa e por todo seu incentivo.

Ao Prof. Aloísio Nelmo Klein, por sempre ter acreditado nas pesquisas envolvendo os materiais magnéticos e por seu grande apoio no decorrer destes quatro anos.

Ao Prof. Jader Riso Barbosa Jr. e ao Prof. Álvaro Toubes Prata por terem incentivado, desde o início, a pesquisa envolvendo a síntese de materiais com efeito magnetocalórico.

Aos professores do Depto. de Física da UFSC, Prof. João Cardoso de Lima, Prof. Valderes Drago, Prof. André Avelino Pasa, Prof. Alexandre Da Cas Viegas e Prof. Ivan Helmuth Bechtold, pelo apoio dado tanto na forma de discussões como na na disponibilização de equipamentos para caracterização dos materiais aqui sintetizados.

Ao Prof. Sérgio Gama e ao Dr. Adelino Aguiar Coelho, do IFGW–Unicamp, Campinas, pelo apoio na parte inicial deste trabalho.

Ao amigo Jaime Andrés Lozano Cadena, pela parceria e amizade que se firmou no decorrer deste trabalho e principalmente pelo pioneirismo em iniciar a pesquisa em materiais com efeito magnetocalórico na UFSC. Além disso, agradeço também todo o apoio na correção desta tese.

Ao amigo Martin Petrow Kostow, que foi um grande parceiro na realização dos experimentos e companheiro em momentos de “pouca luz” na pesquisa.

Ao amigo Marcos Daniel Vozer Felisberto, por ter me deixado como “herança” um tema tão importante e por todo o auxílio nos primeiros meses do meu período de doutoramento.

Ao amigo Maurício Favier Mastropietro, por ter sido um grande incentivador de meu doutorado sanduíche e ter me recomendado o programa Erasmus Mundus que financiou minha pesquisa na Alemanha.

Aos amigos Daniel Girardi e Rodrigo Castelan Carlson, que foram de grande auxílio na diagramação e edição deste trabalho escrito.

Ao amigo Henrique Neves Bez, por quem tenho grande admiração, gostaria de agradecer todo o apoio na parte experimental e na

parte escrita deste trabalho e também no convívio de grupo.

Ao amigo Rubem Schipmann Eger, por todo o apoio na correção desta tese.

Aos colegas de trabalho do Grupo de Materiais Magnéticos (MAGMA) que de forma indireta ou direta têm suas contribuições nesta tese.

Ao amigo Rogério Antônio Campos, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, por todo apoio durante a minha vida de pós-graduando.

Aos órgãos de fomento do Governo Brasileiro, que possibilitaram o desenvolvimento desta pesquisa, CNPq, CAPES e FAPESC.

Por fim, mas não menos importante, preciso deixar meu agradecimento mais especial à minha esposa Leila Procópio do Nascimento, pelo incondicional apoio durante meu período de doutoramento. Mesmo de forma indireta, sem seu companheirismo eu não teria chegado até aqui. Muito obrigado.

## Acknowledgements

I would like to express all my gratitude to Prof. Oliver Gutfleisch, for his supervision in the IFW Dresden–Germany and for the valuable discussions regarding magnetocaloric materials. The experience in Germany was extremely important to the final result of this work and also to my formation as a researcher.

Besides I am very gratefully to the magnetocaloric materials group members in the IFW Dresden–Germany, Maria Krautz, Dr. Jian Liu, Dr. James D. Moore, Dr. Konstantin Skokov, Konrad Löwe and Tino Gottschall, for their friendship, support and encouragement throughout my stay in Dresden.

I wish to extend my gratitude to Bernhard Gebel, Kerstin Pittruff, Monika Herrich, Katja Berger and Dr. Konstantin Nenkov, from the IFW Dresden–Germany, for their help in the samples preparation and in the structural and magnetic measurements.

I gratefully acknowledge the financial support from the European Community’s 7th Framework Programme under grant agreement No. 214864 (SSEEC) and the European Commission Grant 155679-EM-1-2009-1-PT-ERAMUNDUS-ECW-L15.

My gratitude is also extended to Prof. Ekkes Brück, Dra. Luana Caron, Dr. Stephan W. H. Eijt and Anca Middelkoop-Anastasopol, from the Faculty of Applied Science, TUDelft – The Netherlands, for the valuable discussions, magnetic characterization and hydrogen analysis.

During my PhD research, some visits were carried out and some conferences were attended. I would like to thank all the people from the “magnetic cooling community”, specially Kaspar Nielsen, Christian Bahl, Kurt Engelbrecht and Armando Tura, for making these experiences much more enjoyable.

Finally, I would like to thank my friends Christian Geipel, Inge Lindemann, Maria Krautz, Simon Sawatzki, Konrad Güth, Ludwig Reichel, Marko Schmoger, Michael Jähne and André Schön, for making my life in Germany much more delightful and enriching.



*“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido.  
Agora é hora de compreender mais para temer menos.”*

***Marie Curie***



## RESUMO

É proposta uma nova rota para a obtenção do composto intermetálico  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ , tendo em vista a sua aplicação em sistemas de refrigeração magnética. Utilizando princípios da metalurgia do pó, a proposta é reduzir o óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) utilizando o cálcio (Ca) como elemento redutor, seguido de uma difusão *in situ* no estado sólido do lantânio (La) no ferro (Fe) e no silício (Si), processo esse conhecido como redução-difusão (R/D) calciotérmica. Em amostras com a composição  $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$  foi possível atingir aproximadamente 80 % da fase desejada. Observou-se também que após o processo de lavagem, para remoção de fases indesejadas como CaO, as amostras apresentam temperatura de transição magnética ao redor da temperatura ambiente. Este fenômeno é justificado pela presença de H intersticial, proveniente do processo de lavagem, fato ainda não relatado na literatura. Além disso, estudou-se a estabilidade térmica dos átomos de H no sistema La-Fe-Si e possíveis maneiras de aumentar esta estabilidade. Amostras fundidas com pequenas quantidades de carbono ( $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ , onde  $x = 0 - 0,4$ ) e posterior inserção de hidrogênio se mostraram mais estáveis, comparadas àquelas sem a presença de carbono. O aumento na quantidade de carbono, no entanto, reduz o efeito magnetocalórico, diminuindo assim as possibilidades de aplicações. Sugere-se, por fim, o limite de  $x = 0,2$  para um aumento de aproximadamente 100 K na estabilidade térmica do H, sem grandes prejuízos ao efeito magnetocalórico do composto.



## ABSTRACT

A new route to obtain the intermetallic compound  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  is proposed, aiming at the application of this compound in magnetic cooling systems. Making use of powder metallurgy principles, the idea is to reduce the lanthanum oxide  $\text{La}_2\text{O}_3$  using metallic calcium (Ca) as reducing agent, followed by an *in situ* solid state diffusion of lanthanum (La) in iron (Fe) and silicon (Si), a process known as calciothermic reduction-diffusion (R/D). In samples with composition of  $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$  about 80 % of the desired phase was achieved. It was observed also that after the washing process to remove the undesired phases such as CaO, the samples exhibited a magnetic phase transition temperature around room-temperature. This phenomenon was explained by the presence of interstitial H atoms originated during the washing process; an effect not yet reported in the literature. Additionally the thermal stability of the interstitial H in the La-Fe-Si system was studied, as well as a way to increase this stability. Samples obtained by melting with small amounts of carbon ( $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{C}_x$ , where  $x = 0 - 0.4$ ) and posterior hydrogenation shown to be more stable than the samples without carbon. The carbon amount, however, decreases the magnetocaloric effect, reducing the possibilities of applications. It is suggested, at the end, the limit of  $x = 0.2$  for a 100 K increase in the thermal stability of the hydrides, without remarkable harm to the magnetocaloric effect of the compound.



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	p. 1
1.1	Aspectos gerais .....	p. 1
1.2	O efeito magnetocalórico .....	p. 2
1.3	O sistema La-Fe-Si e a fase La(Fe,Si) <sub>13</sub> .....	p. 3
1.4	Objetivos .....	p. 4
1.5	Sobre esta Tese .....	p. 4
2	ASPECTOS TEÓRICOS.....	p. 7
2.1	O efeito magnetocalórico .....	p. 7
2.1.1	Transições de fases e energia livre de Gibbs ..	p. 8
2.1.2	Mensuração do efeito magnetocalórico .....	p. 9
2.1.2.1	Variação da entropia magnética .....	p. 9
2.1.2.2	Variação adiabática da temperatura ..	p. 12
2.2	Materiais com efeito magnetocalórico .....	p. 13
2.2.1	O sistema La-Fe-Si .....	p. 16
2.2.2	Síntese de compostos La(Fe,Si) <sub>13</sub> .....	p. 18
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	p. 23
3.1	Síntese dos materiais .....	p. 24
3.1.1	O processo convencional de fusão e homogenei- zação .....	p. 24
3.1.2	O processo de redução-difusão .....	p. 25
3.1.3	Modificação intersticial .....	p. 28
3.2	Caracterização dos materiais sintetizados .....	p. 29
3.2.1	Detecção e determinação de H .....	p. 29
3.2.2	Caracterização (micro)estrutural .....	p. 30
3.2.2.1	Difratometria de raios x .....	p. 30
3.2.2.2	Microscopia eletrônica de varredura ..	p. 32
3.2.3	Caracterização termo-magnética .....	p. 33
3.2.3.1	Análises térmicas .....	p. 33
3.2.3.2	Medidas de magnetização .....	p. 34
3.2.3.2.1	Preparação de amostras para medições de Squid .....	p. 38
3.2.3.3	Variação adiabática de temperatura ..	p. 44
4	La(Fe,Si) <sub>13</sub> OBTIDO VIA REDUÇÃO-DIFUSÃO.....	p. 47

4.1	Caracterização (micro)estrutural . . . . .	p. 47
4.2	Caracterização magnética . . . . .	p. 51
4.3	Hidrogenação <i>in situ</i> durante o processo de lavagem . . . . .	p. 53
4.4	Variação no percentual de Si como otimização do processo R/D . . . . .	p. 57
5	O EFEITO MAGNETOCALÓRICO DO COMPOSTO La(Fe,Si) <sub>13</sub> C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> . . . . .	p. 63
5.1	Carbono intersticial . . . . .	p. 63
5.2	Estabilidade térmica do H . . . . .	p. 70
6	CONCLUSÕES . . . . .	p. 75
6.1	Sugestões para trabalhos futuros . . . . .	p. 76
	Apêndice A – Refrigeração magnética . . . . .	p. 87
	Apêndice B – Sobre o autor . . . . .	p. 91
	B.1 Publicações resultantes desta pesquisa . . . . .	p. 91
	B.2 Participação em eventos e apresentação de trabalhos . . . . .	p. 93

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Diagrama ilustrativo representando o comportamento dos momentos magnéticos atômicos durante a aplicação de um campo magnético externo. . . . .	p. 7
2.2	Curva de magnetização em função da temperatura e as diferentes transições magnéticas em um dado material. . . . .	p. 14
2.3	Variação de entropia magnética para diferentes amostras de Gd e Gd <sub>5</sub> Ge <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> em um campo magnético de 2 T. O termo otimizado faz referência ao composto com baixíssimo grau de impurezas. Adaptado de (BRUCK, 2005). . . . .	p. 16
2.4	Variação de entropia magnética para diferentes amostras de La(Fe,Si) <sub>13</sub> em um campo de 2 T (BRUCK, 2005). . . . .	p. 18
2.5	Seção vertical do diagrama de fase de La(Fe <sub>1-x</sub> Si <sub>x</sub> ) <sub>13</sub> ( $0.07 \leq x \leq 0.40$ ) (NIITSU; KAINUMA, 2011). . . . .	p. 20
3.1	Diagrama esquemático das etapas envolvidas no processo de R/D. . . . .	p. 25
3.2	Diagrama esquemático da mistura das matérias-primas utilizadas no processo de R/D. . . . .	p. 26
3.3	Micrografia com os materiais constituintes utilizados no processo R/D. . . . .	p. 28
3.4	Padrão de difração de raios x (Cu-K $\alpha$ ) para a fase La(Fe,Si) <sub>13</sub> (ICSD 173325), os triângulos em vermelho indicam as posições para os picos de Fe- $\alpha$ (ICSD 631724) e os triângulos invertidos, em azul, indicam as posições para os picos da fase 1:1:1 (ICSD 656907). . . . .	p. 31
3.5	Micrografia de elétrons retroespalhados obtida em MEV para uma amostra de La-Fe-Si antes da homogeneização (esquerda) e para uma amostra após a homogeneização (direita). . . . .	p. 33
3.6	MPMS fabricado pela empresa Quantum Design <sup>®</sup> . Fonte: Quantum Design Website. . . . .	p. 35
3.7	Ímã supercondutor, bobinas detectoras, e câmara da amostra (MCELFRESH; SAGER, 1996). . . . .	p. 36
3.8	Variação da magnetização em função da temperatura para uma amostra de LaFe <sub>11,6</sub> Si <sub>1,4</sub> sob um campo magnético externo de 0,01 T. . . . .	p. 37

3.9	Varição da magnetização em função do campo magnético externo aplicado, em diferentes temperaturas, para uma amostra de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ , cuja $T_C = 197$ K.	p. 37
3.10	Varição da entropia magnética em função da temperatura e do campo magnético aplicado, calculada dos resultados obtidos na Figura 3.9. . . . .	p. 38
3.11	Diagrama esquemático representando (a e b) o tubo plástico porta-amostras utilizado no SQUID, com furos distribuídos em toda a sua extensão e (c) a folha de papel Al com a amostra já fixada. . . . .	p. 39
3.12	Diagrama esquemático com geometrias sugeridas para a preparação de amostras para medição em SQUID de amostras na forma (a) densa, (b) pó e (c) fita. . . . .	p. 40
3.13	Varição do momento magnético em função da temperatura de amostras de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ sob um campo magnético de 0,01 T. . . . .	p. 41
3.14	Varição do momento magnético em função o campo magnético aplicado, em 200 K, para amostras de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ , com campo magnético variando de 0 – 2 T. . . . .	p. 42
3.15	Varição da entropia magnética em função da temperatura sob uma variação de campo magnético de 0 – 2 T para amostras de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ . . . . .	p. 43
3.16	Varição do momento magnético em função o campo magnético aplicado, em 200 K, para uma amostra de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ em forma densa. A diferença entre as curvas azul e vermelha (ambas de 5 seg.) está na resolução (quantidade) de pontos medidos. . . . .	p. 43
3.17	Diagrama esquemático da célula de medição da variação adiabática de temperatura. Adaptado de (LIU et al., 2012). . . . .	p. 44
3.18	Curva típica da variação da temperatura adiabática em função do campo magnético aplicado e em função da mudança de temperatura para uma amostra policristalina de Gd (LIU et al., 2012). . . . .	p. 45
4.1	Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ obtida por redução difusão. . . . .	p. 47
4.2	Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ obtida por redução difusão. . . . .	p. 48

4.3	Espectro por energia dispersiva para o composto $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ , onde a) representa a fase 1:13 e b) a fase $\text{Fe-}\alpha$ . . . . .	p. 49
4.4	Difratograma de raios x, utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ , e refinamento Rietveld de uma amostra de $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ obtida por R/D. . . . .	p. 50
4.5	Variação da magnetização em função da temperatura de uma amostra de $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ obtida por R/D, sob a influência de campo magnético externo de 1 T. . . . .	p. 51
4.6	Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado, em $T = 5$ K, de uma amostra de $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ obtida por R/D. . . . .	p. 52
4.7	Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado de uma amostra de $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ , em diferentes temperaturas. . . . .	p. 53
4.8	Perfil de deshidrogenação do $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{H}_y$ em função do tempo, em temperatura constante de 450 K. . . . .	p. 54
4.9	Perfil de deshidrogenação do $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{H}_y$ em função da temperatura. . . . .	p. 54
4.10	Variação da magnetização em função da temperatura em uma amostra de $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ obtida por R/D, e da mesma amostra após o processo de dessorção. . . . .	p. 55
4.11	Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado em uma amostra de $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ obtida por R/D, e da mesma amostra após um processo de dessorção. Ambas as medições foram realizadas em $T = 5$ K. . . . .	p. 56
4.12	Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado para uma amostra de $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ , em diferentes temperaturas. . . . .	p. 56
4.13	Variação da entropia magnética em função da temperatura para $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{H}_y$ antes e após a dessorção do H. . . . .	p. 57
4.14	Quantidade relativa de fases em função da variação do percentual de Si em $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ . . . . .	p. 58
4.15	Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ obtida por R/D. . . . .	p. 59
4.16	Difratometria de raios x para uma amostra de $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ obtida por R/D. . . . .	p. 60

4.17	Diagrama esquemático do processo de separação em duas fases distintas, com diferentes quantidades de H, induzida pela presença de dois diferentes estados magnéticos, PM (paramagnético) e FM (ferromagnético) (KRAUTZ et al., 2012). . . . .	p. 61
5.1	Difratometria de raios x de amostras de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ , onde $x = (0 - 0,4)$ , utilizando radiação $\text{Co-K}\alpha$ . . . . .	p. 64
5.2	a) Percentual relativo das fases em amostras de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ , onde $x = (0 - 0,4)$ , bem como b) o parâmetro de rede em função de $x$ na fase 1:13. . . . .	p. 64
5.3	Micrografias eletrônicas de varredura de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ , onde $x = (0 - 0,4)$ . . . . .	p. 65
5.4	Magnetização em função da temperatura, sob a influência de um campo magnético de 0,01 T, para amostras de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ , onde $x = (0 - 0,4)$ . . . . .	p. 66
5.5	Magnetização em função do campo aplicado, em diferentes temperaturas, para amostras de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ , onde a) $x = 0$ , b) $x = 0,1$ , c) $x = 0,2$ , d) $x = 0,3$ e e) $x = 0,4$ . . . . .	p. 67
5.6	Comparação das figuras de Arrot para as amostras de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ , com $x = 0 - 0,4$ . . . . .	p. 68
5.7	Varição da entropia magnética em função da temperatura e do campo magnético aplicado para amostras de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ . . . . .	p. 69
5.8	Varição da temperatura adiabática em função da temperatura e do campo magnético aplicado em amostras de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ . . . . .	p. 70
5.9	Taxa de transferência de calor em função da temperatura para $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{H}_y$ . . . . .	p. 71
5.10	Taxa de transferência de calor em função da temperatura para amostras de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x\text{H}_y$ , onde $x = 0, 0,1$ e $0,2$ . . . . .	p. 72
5.11	Temperatura de Curie em função da quantidade de C para $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x\text{H}_y$ , onde $x = 0, 0,1$ e $0,2$ . . . . .	p. 73
A.1	Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética que transporta calor da carga térmica para o ambiente (LOZANO, 2009). . . . .	p. 88

A.2 Diagrama esquemático comparando um ciclo de refrigeração magnética com um ciclo de refrigeração por compressão de gases. Adaptado de (FRUCHART, 2009) p. 88



## LISTA DE TABELAS

2.1	Energia livre padrão de formação de óxidos de La e Ca.	p. 21
3.1	Matérias-primas utilizadas na síntese do composto intermetálico . . . . .	p. 28
4.1	Quadro comparativo da quantidade relativa de fases presentes (% em peso) entre diferentes métodos de síntese do composto intermetálico $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ ; bem como o parâmetro de rede “a” da fase 1:13 obtida em cada método de síntese (linha em cinza claro). . . . .	p. 50
4.2	Rendimento de fases (% em peso) para uma amostra de $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ obtida por R/D, bem como o parâmetro de rede “a” das fases 1:13 obtido através de refinamento Rietveld. . . . .	p. 59
5.1	Temperatura de transição magnética, sob a influência de um campo magnético de 0,01 T, para amostras de $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ . . . . .	p. 66



## LISTA DE SÍMBOLOS

$B$	– Campo magnético aplicado [T]
$C_B$	– Calor específico em pressão constante [J/(kgK)]
$G$	– Energia livre de Gibbs [J]
$M$	– Magnetização [Am <sup>2</sup> /kg]
$\mu_0$	– Permeabilidade magnética no vácuo [ $4\pi \times 10^{-7}$ N/A <sup>2</sup> ]
$Q$	– Calor [J]
$Q_{\text{abs}}$	– Calor absorvido por um sistema [J]
$Q_{\text{ext}}$	– Calor cedido por um sistema [J]
$S$	– Entropia total [J/(kgK)]
$S_m$	– Entropia magnética [J/(kgK)]
$S_1$	– Entropia da rede [J/(kgK)]
$S_e$	– Entropia eletrônica [J/(kgK)]
$\Delta S_m$	– Variação da entropia magnética [J/(kgK)]
$T$	– Temperatura [K]
$\Delta T_{\text{ad}}$	– Variação da temperatura adiabática [K]
$T_C$	– Temperatura de Curie [K]
$T_F$	– Temperatura do reservatório frio [K]
$T_f$	– Temperatura final [K]
$T_i$	– Temperatura inicial [K]
$T_N$	– Temperatura de Néel [K]
$T_Q$	– Temperatura do reservatório quente [K]
$T_T$	– Temperatura de transição [K]
$U$	– Energia interna [J]
$V$	– Volume [m <sup>3</sup> ]
$W$	– Trabalho [J]



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Aspectos gerais

Devido ao crescente entendimento de que o desenvolvimento tecnológico deve ter como base principal a eficiência energética, tecnologias alternativas vêm sendo alvo de muitas pesquisas. Um exemplo clássico é o investimento crescente em pesquisas para a busca de tecnologias alternativas à refrigeração convencional por compressão/descompressão de gases, considerados grandes consumidores de energia. Fato este que tem impulsionado a comunidade científica no estudo de alternativas que possam melhorar o desempenho energético dos atuais sistemas de refrigeração, seja no contexto industrial, em aplicações comerciais ou até mesmo em residências, uma vez que sistemas de refrigeração são responsáveis por uma considerável parcela do atual consumo de energia elétrica (COULOMB, 2007).

Neste aspecto, tecnologias alternativas de refrigeração têm sido alvo de muitas pesquisas, e dentre os principais candidatos a substituir os métodos convencionais de refrigeração, está a refrigeração magnética. Refrigeradores magnéticos estão entre os principais candidatos a refrigeradores do futuro, por não utilizarem substâncias nocivas ao meio ambiente e apresentarem um grande potencial para uma maior eficiência energética.

As máquinas de refrigeração magnética ainda estão em fase de desenvolvimento de protótipos e alguns grupos de pesquisa têm mostrado grandes avanços na fabricação destes protótipos, como por exemplo Risø DTU<sup>1</sup>, IESVic<sup>2</sup>, Chubu<sup>3</sup>, Astronautics<sup>4</sup>, POLO<sup>5</sup> dentre outros. No entanto, como o foco principal deste trabalho não é a refrigeração magnética, mas sim os materiais utilizados como refrigerantes magnéticos, mais detalhes sobre o ciclo termodinâmico utilizado nesta

---

<sup>1</sup>**Risø DTU:** [Department of Energy Conversion and Storage](#) - Roskilde, Dinamarca.

<sup>2</sup>**IESVic:** [The Institute for Integrated Energy Systems at the University of Victoria](#) - Victoria, Canadá.

<sup>3</sup>**Chubu:** [Chubu Electric Power Co., Inc. - New Energy and Industrial Technology Development Organization](#) - Chubu, Japão.

<sup>4</sup>**Astronautics:** [Astronautics Corporation of America Technology Center](#) - Madison, EUA.

<sup>5</sup>**POLO:** [Research Laboratories for Emerging Technologies in Cooling and Thermophysics](#) - Florianópolis, Brasil.

tecnologia são apresentados na Seção A do apêndice.

## 1.2 O efeito magnetocalórico

O fenômeno que permite a refrigeração magnética é conhecido como efeito magnetocalórico (EMC) e foi descoberto em 1881 pelo físico alemão Emil Warburg, que percebeu, em determinadas condições, a variação da temperatura no ferro (Fe) quando submetido a um campo magnético. A primeira aplicação prática do EMC só aconteceu em 1933, cinco décadas após a descoberta de Warburg, quando o químico canadense William Giauque conseguiu atingir temperaturas abaixo de 1 K utilizando este efeito (GIAUQUE; MACDOUGALL, 1933), trabalho que lhe concedeu o prêmio Nobel de química em 1949.

Desde então, materiais que apresentam o efeito magnetocalórico têm sido utilizados em escala laboratorial para atingir temperaturas criogênicas, através de processos de desmagnetização adiabática. Dentre as substâncias puras que apresentam o efeito magnetocalórico, o único elemento que apresenta este efeito em sua forma pura e em temperaturas próximas à temperatura ambiente é o gadolínio (Gd). Porém, o EMC é pouco significativo para baixos valores de campos magnéticos, como os campos obtidos por ímãs permanentes. Com isso, iniciaram-se então as pesquisas por novos materiais que supram essa necessidade de apresentar o EMC em temperatura ambiente e com magnitude superior, quando comparada com o Gd.

Estas pesquisas culminaram com a descoberta relatada por Pecharsky e Gschneidner, em 1997, sobre o que eles chamaram de efeito magnetocalórico gigante no composto intermetálico  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  (PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1997). Isso foi o suficiente para causar um grande impacto na comunidade científica e a partir de então muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos, experimentais e também teóricos, com a motivação de tornar viável o uso comercial do refrigerador magnético.

Além disso, esta tecnologia de refrigeração só começou a se tornar uma opção viável, a partir de um maior conhecimento dos fenômenos magnéticos da matéria, da obtenção de novos materiais ativos, bem como do desenvolvimento de novos ímãs permanentes. Esses ímãs são capazes de gerar um campo magnético da ordem de 2 T, como no caso dos ímãs comerciais feitos a partir do composto intermetálico  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , dispostos em arranjos do tipo Halbach (HALBACH, 1980).

### 1.3 O sistema La-Fe-Si e a fase La(Fe,Si)<sub>13</sub>

Dentre os compostos mais promissores, destaca-se o composto intermetálico La(Fe,Si)<sub>13</sub> por apresentar o EMC ao redor da temperatura ambiente (após modificação intersticial com hidrogênio (H)) e por esse efeito possuir uma magnitude significativamente maior quando comparado com o Gd. A variação térmica observada no Gd em 298 K é algo em torno de 2 K por Tesla aplicado (DAN'KOV et al., 1997), enquanto que o La(Fe<sub>0,89</sub>Si<sub>0,11</sub>)<sub>13</sub> sofre uma variação térmica de 3 K por Tesla aplicado (FUJIEDA et al., 2004). Além disso, este composto é formado por elementos com baixo custo e com pouco impacto ambiental. Por estas razões, este composto intermetálico está entre os mais promissores e conseqüentemente um dos mais pesquisados na atualidade visando aplicações em refrigeração magnética.

Atualmente, o composto intermetálico La(Fe,Si)<sub>13</sub> tem sido produzido por técnicas convencionais de fusão, além de resfriamento rápido<sup>6</sup>. Porém, estes processos de síntese acarretam em substâncias multifásicas, com uma grande quantidade de fases indesejadas, como ferro livre (Fe- $\alpha$ ) e fases ricas em lantânio (LaFeSi). Para contornar esta dificuldade, tem sido empregado um processo de homogeneização do produto final da síntese, o qual é submetido à temperatura de 1273 K por aproximadamente 10 dias para a obtenção de amostras quase monofásicas (LIU et al., 2009; FUJITA et al., 2003).

Buscando alternativas ao moroso processo de obtenção do composto intermetálico La(Fe,Si)<sub>13</sub>, rotas alternativas de síntese vêm sendo pensadas, possibilitando assim uma produção em grande escala, uma vez que o tempo de síntese afeta diretamente os custos totais do processo de produção destes materiais.

É dentro deste contexto que esse trabalho está inserido, na síntese do composto intermetálico La(Fe,Si)<sub>13</sub>, porém agora com um diferencial, abrindo a possibilidade da síntese do referido composto em tempos reduzidos, da ordem de horas, acarretando numa redução do custo final do processo de síntese.

Além disso, pretende-se também aclarar alguns aspectos com relação à estabilidade térmica dos elementos intersticiais deste composto intermetálico, bem como estudar alternativas para alterar a tempera-

---

<sup>6</sup>Do inglês *Melt spinning*, é um processo utilizado para o resfriamento rápido ( $10^4 - 10^7$  K/s) de fases líquidas, evitando assim o surgimento de fases indesejadas durante o processo de solidificação através de reações peritéticas.

tura de transição magnética do referido composto para ao redor da temperatura ambiente.

#### 1.4 Objetivos

Dentro do contexto acima exposto, o objetivo principal desta pesquisa é sintetizar o composto intermetálico  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  utilizando rotas alternativas às rotas convencionais com compromisso de redução do tempo de síntese e por consequência do custo envolvido nestes processos. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram seguidos:

- Buscar uma solução à morosidade encontrada no processo convencional de produção do referido composto, via técnicas de metalurgia do pó, reduzindo assim o tempo total de síntese;
- Sintetizar o composto  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  através de um processo de redução metalotérmica, utilizando o elemento cálcio (Ca) como agente redutor do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) e uma posterior difusão no estado sólido do lantânio metálico (La) no ferro (Fe) e no silício (Si);
- Contribuir para o esclarecimento da estabilidade térmica dos átomos intersticiais no composto intermetálico  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ , bem como alternativas para alterar a temperatura de transição magnética do referido composto.

#### 1.5 Sobre esta Tese

A apresentação deste trabalho está estruturada em 6 capítulos, além das referências e apêndices, na seguinte sequência:

- Capítulo 1 - Uma breve introdução tratando da refrigeração magnética, dos materiais com efeito magnetocalórico, bem como do estado da arte envolvendo a síntese do composto intermetálico  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ ; seguida dos objetivos que nortearam a execução desta pesquisa;
- Capítulo 2 - Discussão sobre os fundamentos do magnetismo e do efeito magnetocalórico de interesse neste trabalho e também dos processos de caracterização e síntese envolvidos na pesquisa.

Sejam eles, a fusão seguida de homogeneização, redução-difusão e modificação intersticial;

- Capítulo 3 - Apresentação dos principais materiais utilizados nesta pesquisa, bem como da metodologia envolvida nos principais métodos de síntese e caracterização utilizados;
- Capítulo 4 - Como alternativa à produção de  $\text{La(Fe,Si)}_{13}$  via técnicas convencionais de fusão, aqui será abordada a importante contribuição que as técnicas de metalurgia do pó propiciaram à síntese do referido composto, através do processo conhecido como redução-difusão;
- Capítulo 5 - Além disso, para que se possa aplicar o referido composto intermetálico em aplicações ao redor da temperatura ambiente, é preciso um refinado controle da temperatura de transição magnética de  $\text{La(Fe,Si)}_{13}$ . Este capítulo aborda as contribuições que foram feitas para este objetivo. Ainda, com o composto intermetálico agora em sua composição química final, com temperatura de transição magnética ao redor da temperatura ambiente, será abordado então o problema da estabilidade térmica do H no composto intermetálico  $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}_y$  e maneiras de aumentar esta estabilidade;
- Capítulo 6 - Finalmente serão então abordadas as principais e as mais relevantes conclusões obtidas por esta pesquisa, bem como as sugestões para trabalhos futuros;
- Referências bibliográficas utilizadas no trabalho;
- Apêndices.



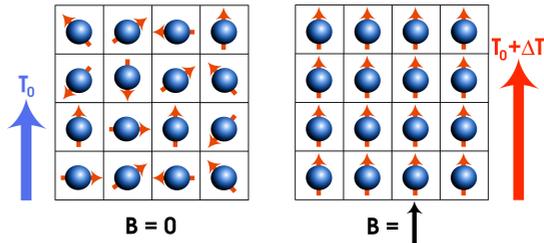
## 2 ASPECTOS TEÓRICOS

Visando clarificar alguns dos conceitos utilizados no decorrer deste trabalho, este capítulo aborda as principais teorias envolvidas no efeito magnetocalórico, bem como os principais materiais que apresentam o efeito magnetocalórico ao redor da temperatura ambiente. Uma atenção maior é dispendida ao composto intermetálico  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ , tema principal desta tese, abordando assim o estado da arte de sua síntese e os conceitos envolvidos nas rotas propostas nesta pesquisa para obtenção destes compostos.

### 2.1 O efeito magnetocalórico

O efeito magnetocalórico (EMC) pode ser definido como uma resposta térmica de um material quando a este é aplicado um campo magnético externo, onde se faz aparente mudança de temperatura neste material.

A natureza do EMC em um sólido resulta da variação da entropia através do acoplamento de sistemas de spins magnéticos com o campo magnético externo que é aplicado (CULLITY; GRAHAM, 2008). A Figura 2.1 mostra, de uma maneira ilustrativa, o comportamento dos momentos magnéticos quando um campo magnético externo é aplicado em um material que apresenta o efeito magnetocalórico.



**Figura 2.1:** Diagrama ilustrativo representando o comportamento dos momentos magnéticos atômicos durante a aplicação de um campo magnético externo.

### 2.1.1 Transições de fases e energia livre de Gibbs

Fisicamente, um sólido sofre uma transição de fase quando uma fase em particular torna-se instável em certas condições termodinâmicas. Durante as transições de fases, apesar da energia livre de Gibbs do sistema permanecer constante, algumas quantidades termodinâmicas, como entropia, volume, calor específico, dentre outras, sofrem mudanças. Sendo a energia livre de Gibbs dada pela Equação 2.1:

$$G = U - TS - pV - MB \quad (2.1)$$

onde  $U$  é a energia interna do sistema,  $S$  a entropia do sistema, e  $M$  é a magnetização. Para um sistema magnético que se encontra em equilíbrio termodinâmico a energia interna é definida através da primeira lei da termodinâmica de acordo com:

$$dU = TdS - pdV + BdM \quad (2.2)$$

Supondo que as variações volumétricas são insignificantes, e os processos são isobáricos, pode-se então definir a energia livre em função da temperatura e do campo magnético, para se obter a seguinte relação:

$$dG = -SdT - MdB \quad (2.3)$$

Desta maneira, pode-se classificar a natureza das transições analisando as ordens das derivadas da energia livre de *Gibbs*. Como no caso de uma transição de fase onde as primeiras derivadas de  $G$  apresentam descontinuidade, ou seja, quando há calor latente de transformação, a transição é de primeira ordem (EHRENFEST, 1933). Sejam elas:

$$M(T, B) = - \left( \frac{\partial G}{\partial B} \right)_T \quad (2.4)$$

$$S(T, B) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_B \quad (2.5)$$

Por outro lado, uma transição de fase de segunda ordem é caracterizada por descontinuidades nas segundas derivadas na função da energia livre de Gibbs, como no caso do calor específico do material, que é dado pela

segunda derivada da energia livre de Gibbs com relação à temperatura:

$$C_B = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_B \quad (2.6)$$

$$C_B = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_B \quad (2.7)$$

Por definição, então, se a primeira derivada da energia livre de Gibbs é descontínua para uma determinada transição de fase, então esta transição de fase é dita de primeira ordem. Porém, se a primeira derivada da energia livre de Gibbs é contínua para uma determinada transição de fase, mas a segunda derivação for descontínua, dizemos então que esta é uma transição de fase de segunda ordem (CALLEN, 1985).

### 2.1.2 Mensuração do efeito magnetocalórico

O EMC pode ser determinado por medições de magnetização, de calor específico, ou ainda, utilizando combinações destas duas medições. Estas medições são consideradas medidas indiretas da variação da entropia magnética ( $\Delta S_m$ ) do material ou do EMC. No entanto, este efeito (EMC) também pode ser caracterizado por medições diretas, como no caso da medição da variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ) sob aplicação de um campo magnético ou ainda, também pode ser caracterizada através da medição direta da variação de entropia magnética isotérmica num calorímetro (BUSCHOW; BOER, 2003).

#### 2.1.2.1 Variação da entropia magnética

A entropia total de um material magnético pode ser representada por:

$$S(T, B, p) = S_1(T, B, p) + S_e(T, B, p) + S_m(T, B, p) \quad (2.8)$$

onde  $S_1$  representa a entropia do subsistema de rede,  $S_e$  a entropia do subsistema da condução eletrônica e  $S_m$  a entropia magnética, por exemplo a entropia do subsistema dos momentos magnéticos (TISHIN; SPICHKIN, 2003). Como a energia livre é um potencial termodinâmico, pode-se então, a partir da Equação 2.3, derivar uma das famosas

relações de Maxwell, conforme mostrado na Equação 2.9:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \quad (2.9)$$

Se for considerado que  $S \sim S_m$ , ou seja, se considerar-se que a variação da  $S_1$  e  $S_e$  em função do campo aplicado é quase nula, tem-se então que a variação de entropia magnética isotérmica,  $\Delta S_m$ , é calculada através da integral da relação de Maxwell, Equação 2.9, em função do campo magnético:

$$\Delta S_m(T, B) = \int_{B_i}^{B_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{B'} dB' \quad (2.10)$$

Por meio de uma aproximação de diferenças finitas, considerando sistemas em equilíbrio termodinâmico e homogêneos (AMARAL; AMARAL, 2010), a variação de entropia magnética, incluso para materiais com transição de fase de primeira ordem (GIGUERE et al., 1999; SUN; HU; SHEN, 2000), pode ser calculada numericamente como:

$$\Delta S_m(T, B) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, B) - M_i(T_i, B)}{T_{i+1} - T_i} \Delta B \quad (2.11)$$

onde, os termos no numerador são correspondentes aos valores das isoterms de magnetização com o campo magnético aplicado  $B$  nas temperaturas  $T_{i+1}$  e  $T_i$ , respectivamente. É possível então concluir que o EMC será mais significativo quanto maior for a variação da magnetização num pequeno intervalo de temperatura, sob a aplicação de um campo magnético. Este valor de variação de entropia magnética de um material é utilizado diretamente para calcular a capacidade de resfriamento,  $q$ , de um material magnético. Em um ciclo termodinâmico, esta capacidade indica quanto de calor é transferido do reservatório frio ( $T_F$ ) para o reservatório quente ( $T_Q$ ). O valor da capacidade de resfriamento de um dado material pode ser calculado por:

$$q = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_m(T', B) dT' \quad (2.12)$$

Porém, este método apresenta uma baixa confiabilidade para a medição do EMC de um material, principalmente pela baixa eficiência na medição da temperatura do material durante o experimento. Para re-

sultados mais precisos, são utilizadas medições de calor específico,  $C_B$ , em pressão e campo magnético constantes, definido por:

$$C_B = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,B} \quad (2.13)$$

Considerando a segunda lei da termodinâmica, para um sistema fechado:

$$dS = \frac{dH}{T} \quad (2.14)$$

Substituindo a Equação 2.13 na Equação 2.14, obtêm-se que:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,B} = \frac{C_B(T,B)}{T} \quad (2.15)$$

Pode-se ainda considerar a entropia igual a zero em  $T = 0$  K, então, tem-se que:

$$S(T,B) = \int_0^T \frac{C_B(T',B)}{T'} dT' \quad (2.16)$$

Por fim, considerando-se novamente que  $S \sim S_m$ , a variação da entropia magnética em função da variação de um campo magnético aplicado é dada por:

$$\Delta S_m(T,B) = \int_0^T \frac{C_B(T',B) - C_B(T',0)}{T'} dT' \quad (2.17)$$

Em ambos os casos, medição de isotermas de magnetização e de calor específico, são consideradas medições indiretas do EMC. Isso porque os resultados obtidos serão tratados matematicamente para então se inferir a magnitude do EMC. Nos dois casos, equipamentos comerciais estão disponíveis no mercado, seja para medir magnetização, onde é possível utilizar magnetômetros do tipo MPMS<sup>1</sup>, PPMS<sup>2</sup> ou mesmo VSM<sup>3</sup>, seja para medir calor específico, através de calorímetros. No entanto,

<sup>1</sup>**MPMS**: este termo vem do inglês *Magnetic Properties Measurement System*, que pode ser traduzido como sistema de medição de propriedades magnéticas, popularmente conhecido como SQUID.

<sup>2</sup>**PPMS**: do inglês *Physical Properties Measurement System*, ou sistema de medição de propriedades físicas.

<sup>3</sup>**VSM**: vem do inglês *Vibrating Sample Magnetometer*, ou magnetômetro de amostra vibrante.

por se tratar de uma medição indireta, associada ainda à dificuldades operacionais, principalmente em controlar e determinar a real temperatura da amostra, estas medições devem ser utilizadas com ressalva. Para medições mais precisas, é recomendado um método direto de aferição do EMC, como por exemplo a medição da variação adiabática da temperatura, tema abordado na seção seguinte.

### 2.1.2.2 Variação adiabática da temperatura

O EMC de um dado material pode, também, ser determinado pelo valor absoluto da variação adiabática da temperatura,  $\Delta T_{\text{ad}}$ . Sendo a entropia uma função de estado, a derivada completa da entropia total de um sistema fechado é dada por:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,B} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,B} dp + \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_{T,p} dB \quad (2.18)$$

Se o processo for isotérmico e isobárico e se  $\partial S \sim \partial S_m$ ,

$$dS = \left( \frac{\partial S_m}{\partial B} \right)_{T,p} dB \quad (2.19)$$

combinando a relação de Maxwell definida na Equação 2.9, a Equação 2.15, e a Equação 2.19, obtêm-se então a variação infinitesimal da temperatura adiabática como sendo:

$$dT_{\text{ad}}(T, B) = - \frac{T}{C_B(T, B)} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{B,p} dB \quad (2.20)$$

Considerando agora a aplicação de um dado campo  $B$ , e integrando esta equação, resulta que:

$$\Delta T_{\text{ad}}(T, B) = - \int_0^B \frac{T}{c_p(T, B')} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{B'} dB' \quad (2.21)$$

No entanto, esta equação é impossível de ser integrada analiticamente, já que  $M$  e  $C_B$  dependem do material e são funções da temperatura e do campo magnético, e estas variações são desconhecidas na região da transição de fase. Porém, em temperaturas elevadas, o calor específico é fracamente dependente da temperatura, e por isso, a variação de

$\frac{T}{C_B(T,B)}$  com a temperatura é lenta, se comparada com a variação da magnetização com a temperatura, logo:

$$\Delta T_{\text{ad}}(T,B) = -\frac{T}{C_B(T,B)}\Delta S_{\text{m}}(T,B) \quad (2.22)$$

A equação 2.22 representa então a variação adiabática da temperatura de um material com relação ao campo magnético e à temperatura aplicada.

## 2.2 Materiais com efeito magnetocalórico

Da equação 2.21, torna-se claro que para quanto maior for a dependência da magnetização em relação à temperatura, maior será o EMC do material. Isso é verdade para um material paramagnético próximo do zero absoluto (0 K) e também para um material ferromagnético próximo de sua temperatura de Curie ( $T_C$ )<sup>4</sup>.

No entanto, existe também um máximo na magnetização quando ocorre a transição do estado anti-ferromagnético (AFM) para um estado paramagnético (PM), ponto este que é conhecido como temperatura de Néel ( $T_N$ )<sup>5</sup> como ilustra a Figura 2.2.

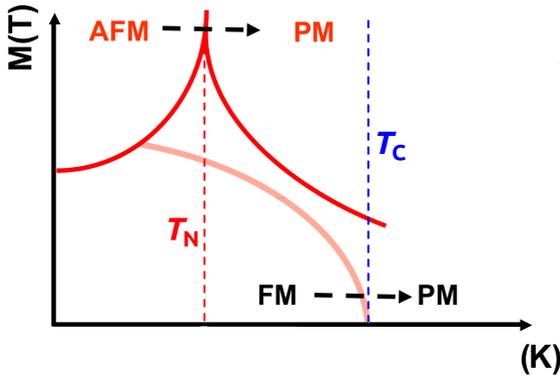
Após essas considerações, é possível dizer que dentre as propriedades necessárias para aplicações em refrigeração magnética, deve-se esperar de um material com EMC as seguintes propriedades (GSCHNEIDNER; PECHARSKY, 2008):

- Transição de fase de primeira ordem associada a uma faixa de temperatura adequada para uma determinada aplicação;
- Alta capacidade de refrigeração, especialmente por unidade de volume;
- Baixa histerese magnética, para maximizar a eficiência do sistema;

---

<sup>4</sup>**Temperatura de Curie ( $T_C$ ):** Chama-se temperatura de Curie o valor da temperatura na qual a energia de agitação térmica supera a energia que tende a manter os dipolos elementares alinhados, perdendo assim a estrutura de domínios magnéticos, tornando-se paramagnético (CULLITY; GRAHAM, 2008).

<sup>5</sup>**Temperatura de Néel ( $T_N$ ):** Temperatura na qual ocorre a transição de um estado anti-ferromagnético para um estado paramagnético em um determinado material. Neste ponto, a energia térmica se torna grande o suficiente para eliminar o ordenamento magnético interno do material (CULLITY; GRAHAM, 2008).



**Figura 2.2:** Curva de magnetização em função da temperatura e as diferentes transições magnéticas em um dado material.

- E por último, que seja ambientalmente correto, ou seja, um material não poluente.

Dentro deste contexto, o Gd é o único elemento ferromagnético que possui  $T_C$  próxima da temperatura ambiente, ao redor de 293 K, e, apesar de apresentar uma transição de fase de segunda ordem, apresenta um EMC notável. Por estes motivos ele tem sido considerado como padrão de referência para pesquisas em novos materiais e também tem sido utilizado como refrigerante magnético em diferentes protótipos de refrigeração magnética (GSCHNEIDNER; PECHARSKY, 2008).

Conforme salientado por Dankov (DAN'KOV et al., 1998), a  $T_C$  e as propriedades magnetocalóricas do Gd dependem fortemente da presença de impurezas. Elementos leves como hidrogênio (H), carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou flúor (F), que comumente são encontrados como impurezas intersticiais, enfraquecem as interações de troca, o que leva a uma redução na  $T_C$  do material (DAN'KOV et al., 1998).

A importância de se conhecer o tipo de impurezas é ainda demonstrada pelos mesmos autores quando é estudada a dependência do tempo do EMC. Para amostras que apresentam elevado grau de pureza, a mudança de temperatura adiabática é a mesma quando medida em condição quase-estática ou em campos pulsados, com duração de 0,2 s, simulando um refrigerador magnético funcionando em uma frequência

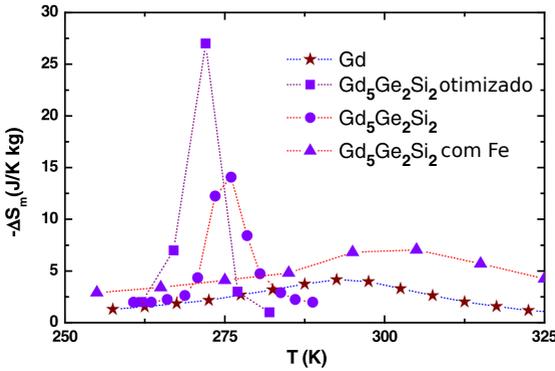
de 5 Hz. No entanto, Gd comerciais com um elevado teor de C exibem em medições em campo pulsado cerca de 60 % da variação máxima da temperatura adiabática em comparação com Gd de alta pureza. Adicionalmente à diminuição da variação adiabática da temperatura, todo o efeito é deslocado em alguns Kelvin para temperaturas mais baixas em amostras com impurezas (DAN'KOV et al., 1998).

Diante do exposto, pode-se então afirmar que o EMC de um material é grande apenas nas proximidades da temperatura de sua transição de fase magnética,  $T_C$  ou  $T_N$ . Por isto, é mais do que necessário que o material apresente uma temperatura de transição na região de temperaturas que se pretende operar. Outros elementos terras-raras têm temperaturas de ordenamento (transição) mais baixas e o efeito magnetocalórico associado muitas vezes não é muito grande, quando comparados com o Gd.

A busca por materiais com EMC ao redor da temperatura ambiente tem se concentrado fortemente em compostos contendo o Gd, devido à sua alta temperatura de ordenamento, e também em outros elementos terras-raras, devido aos seus altos valores de momento magnético. Pesquisas estas que levaram ao descobrimento, dentre outros, do composto  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  (PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1997). Nestes compostos, a  $T_C$  pode ser modificada pela variação do conteúdo de germânio (Ge) e silício (Si), com  $x$  entre 0,35 e 0,55, sendo que as temperatura de ordenamento variam entre 190 K e 300 K.

O efeito magnetocalórico encontrado nestes compostos foi considerado como efeito magnetocalórico gigante (EMCG), pelo fato de ser muito mais significativo do que o efeito encontrado no Gd, conforme pode ser visto na Figura 2.3 (BRUCK, 2005). Por isso, considera-se que um material apresenta o EMCG sempre que a magnitude do efeito for maior do que a do Gd (PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1997).

Estes compostos apresentam limitações que devem ser consideradas se a intenção for a aplicação dos mesmos em sistemas de refrigeração utilizando este composto como refrigerante magnético. Se for considerado que um regenerador trabalha com uma temperatura aproximada de 320 K, de modo a trocar o calor com o ambiente, estes compostos apresentam o EMC em temperaturas abaixo disto, como citado anteriormente. Além disso, a presença de impurezas no composto promove uma deterioração de suas propriedades magnetocalóricas, o que requer cuidados durante o processo de síntese destes compostos que podem afetar fortemente o seu custo de produção. Por fim, uma outra limitação



**Figura 2.3:** Variação de entropia magnética para diferentes amostras de Gd e  $Gd_5Ge_2Si_2$  em um campo magnético de 2 T. O termo otimizado faz referência ao composto com baixíssimo grau de impurezas. Adaptado de (BRUCK, 2005).

seria a disponibilidade dos elementos constituintes, ou matérias-primas, pois é sabido que o Ge é produzido em pequena escala, com valores próximos de 90 toneladas anuais, o que costuma elevar muito o seu preço em relação aos elementos mais abundantes.

### 2.2.1 O sistema La-Fe-Si

Além do  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ , um outro composto desponta como promissor para aplicações em refrigeração magnética em temperatura ambiente. Trata-se do composto terra-rara-metal de transição que cristaliza em uma estrutura cúbica do tipo  $NaZn_{13}$ , que por simplificação será indicada ao longo do texto como fase 1:13. O composto  $LaCo_{13}$  é o único composto binário, de 45 possíveis combinações de elementos terras-raras e Fe, cobalto (Co) ou níquel (Ni), que cristaliza neste tipo de estrutura. Porém, com a substituição do metal de transição por Si ou alumínio (Al), em pequenas quantidades ( $< 10\%$  em peso), esta estrutura do tipo 1:13 é estabilizada com Fe ou Ni (PALSTRA et al., 1984).

Os compostos à base de  $LaFe_{13-x}Si_x$  apresentam temperaturas de ordenamento magnético ao redor de 195 K para  $x = 1,4$ ; valores que podem ser aumentados até  $\sim 240$  K, promovendo o aumento da substituição de Fe por Si, ou seja com  $x$  variando até  $\sim 2,5$  (FUJITA; AKAMATSU; FUKAMICHI, 1999; HU et al., 2001). O aumento de  $x$  traz

o benefício de aumentar os valores de  $T_C$  para valores mais próximos da temperatura ambiente, mas traz consigo, no entanto, uma mudança na natureza da transição de fase magnética de primeira para segunda ordem. Este fato reduz os valores do EMC e, por consequência, torna o composto menos atrativo do ponto de vista da aplicação. Porém, estes compostos apresentam uma transição magnética itinerante (IEM<sup>6</sup>) de primeira-ordem ao redor de 195 K. Isso significa que na região da  $T_C$  essa transição pode ser induzida pela aplicação de modestos campos magnéticos externos (FUJITA; AKAMATSU; FUKAMICHI, 1999).

O fato de a  $T_C$  destes compostos ser tão baixa, em torno de 195 K, não os torna tão atrativos para pesquisas em refrigeração magnética comercial. No entanto, esta  $T_C$  pode ser aumentada para temperaturas próximas da temperatura ambiente pela inclusão de átomos intersticiais de H, C e boro (B) (FUJIEDA; FUJITA; FUKAMICHI, 2002; FUJITA et al., 2003; CHEN et al., 2003a; CHEN et al., 2003b; CHEN; CHEN; TANG, 2011) e também por uma adicional e pequena substituição de átomos de Fe por átomos de Co (YAN; MÜLLER; GUTFLEISCH, 2008; JASINSKI et al., 2010). A Figura 2.4 compara a variação da entropia magnética de algumas das possíveis composições do sistema La-Fe-Si.

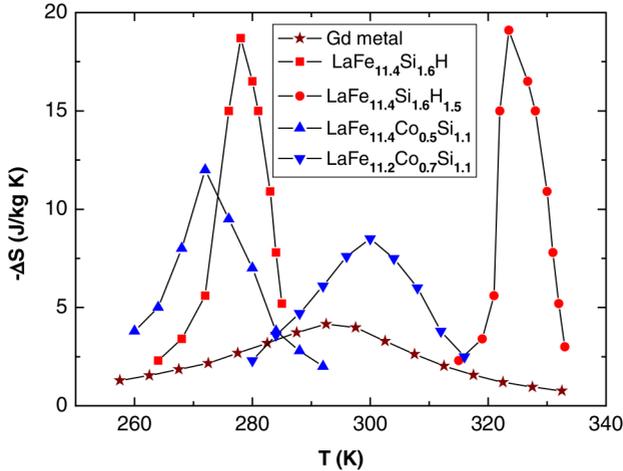
A dissolução de átomos intersticiais como H, por exemplo, promove uma mudança da  $T_C$  do composto base para valores ao redor da temperatura ambiente, conforme apresentado na Figura 2.4, isso sem alterar as principais características da transição metamagnética<sup>7</sup> quando comparado com o composto original (FUJIEDA et al., 2001; MANDAL et al., 2007). Entretanto este H intersticial está instável e sofre uma desorção em temperaturas ao redor de 450 K (WANG et al., 2009), valor este que está um pouco acima da temperatura ambiente, e, dependendo da aplicação, essa característica pode se transformar em uma dificuldade para a aplicação.

Atualmente, esta modificação intersticial é promovida, em geral, através da utilização de uma atmosfera aquecida e rica em gás hidro-

---

<sup>6</sup>IEM: Do inglês *Itinerant Electron Metamagnetic*.

<sup>7</sup>Transição metamagnética: transição magnética induzida pela aplicação de um campo magnético. Por exemplo, perto da  $T_C$  de um material quando se está resfriando de um estado paramagnético para um ferromagnético, pode-se imaginar os momentos magnéticos sendo ‘forçados’ a se manterem alinhados com o campo magnético aplicado, neste caso, com a aplicação de um campo, a fase ferromagnética pode ‘subsistir’ ainda em uma temperatura maior do que a  $T_C$  do material sem um campo aplicado (BRUCK, 2007).



**Figura 2.4:** Variação de entropia magnética para diferentes amostras de  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  em um campo de 2 T (BRUCK, 2005).

gênio ( $\text{H}_2$ ), onde a energia de agitação térmica deve propiciar uma otimização da modificação intersticial.

Além da temperatura de trabalho, ou seja, da temperatura onde o EMC é maximizado, características como alta condutividade térmica, alta estabilidade térmica e estabilidade química fazem deste composto um dos mais promissores para aplicações em refrigeração magnética. Além disso o La é o elemento terra-rara mais abundante, o que o torna o mais viável economicamente, principalmente quando utilizado com elementos também muito abundantes como Fe, Si e H.

### 2.2.2 Síntese de compostos $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$

Os métodos atuais de síntese deste composto são os convencionais métodos de fusão: fusão em forno de indução ou a arco, e uma posterior homogeneização (FUJIEDA; FUJITA; FUKAMICHI, 2009; LIU et al., 2009; FUJITA et al., 2003). No entanto, durante a obtenção/produção de ligas à base de La-Fe-Si por fusão, as condições de homogeneidade, e portanto de estequiometria, não podem ser asseguradas exatamente com os valores requeridos apenas com o processamento de fusão.

Existem duas possíveis explicações para esta dificuldade. Uma

abordagem aponta para um intervalo de imiscibilidade das fases líquidas no sistema ternário La-Fe-Si durante o processo de fusão, que corresponde ao intervalo de imiscibilidade do sistema binário Fe-La (ROCCO, 2006; ROCCO et al., 2009).

Além desta vertente, há uma outra que assume que esta transformação de fase é do tipo peritética, onde uma fase líquida (L), mais uma fase sólida ( $\alpha = \text{Fe-}\alpha$ ) durante o resfriamento formam uma outra fase ( $\beta = \text{La(Fe,Si)}_{13}$ ), como mostra a Equação 2.23.

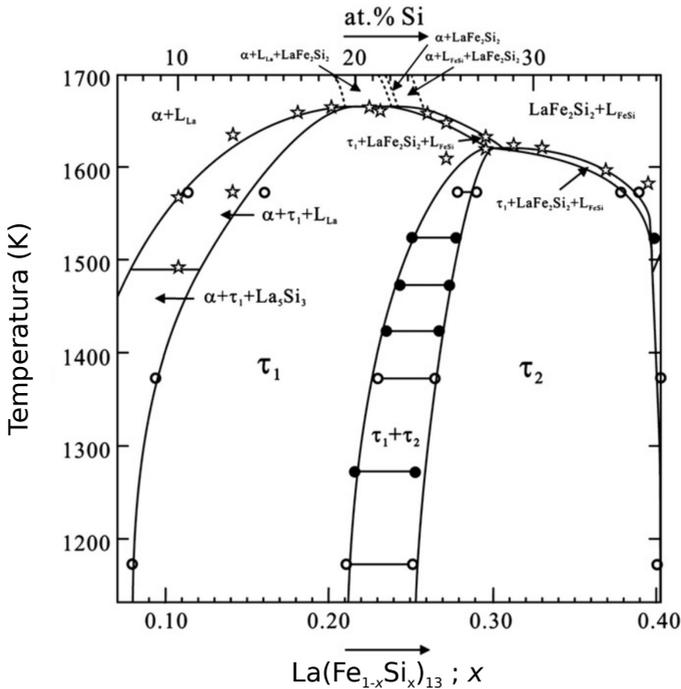


Este é um tipo de reação muito lenta, fazendo com que nem todo o Fe- $\alpha$ , precipitado anteriormente, reaja com a fase líquida, não formando a fase 1:13. Desta forma fases ricas em lantânio podem precipitar, como LaFeSi e La<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Tal formação de diferentes fases após a fusão é prevista no diagrama de fases deste sistema, mostrado na Figura 2.5, onde é possível notar o pequeno intervalo no qual o composto ternário cristaliza-se na estrutura desejada, chamado de  $\tau_1$  (NIITSU; KAINUMA, 2011).

Para contornar essa dificuldade, é realizado um processo de homogeneização após a fusão do material. Essa homogeneização consiste em realizar um tratamento térmico na liga por longos períodos de tempo em uma temperatura próxima da temperatura de fusão, neste caso, normalmente 1273 K. Na época em que esta pesquisa se iniciou, 2008, existia um consenso na literatura que estes tratamentos deveriam ser realizados em tempos de 10 dias (LYUBINA et al., 2009), e atualmente regimes de homogeneização realizados com duração de 7 dias têm apresentado os mesmos resultados, materiais quase monofásicos (97 % de fase 1:13) com tratamentos térmicos ao redor 1323 K (LIU et al., 2011).

Industrialmente, esta necessidade de homogeneização encarece o processo e torna a sua aplicação em refrigeração comercial um tanto quanto onerosa. Por isso, métodos alternativos têm sido empregados na síntese deste material, como no caso do melt-spining, onde são produzidas quantidades pequenas do material (dezenas de gramas) em poucos minutos com um processo posterior de homogeneização de apenas 1 hora (LYUBINA et al., 2009; LIU; ALTOUNIAN; TU, 2004), bem como a síntese destes compostos via moagem mecânica (PHEJAR; PAUL-BONCOUR; BESSAIS, 2010).

Em ambos os casos a ideia é a redução do tamanho de grão que resultará numa redução dos caminhos de interdifusão dos elementos



**Figura 2.5:** Seção vertical do diagrama de fase de  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  ( $0.07 \leq x \leq 0.40$ ) (NIITSU; KAINUMA, 2011).

durante a homogeneização. Quando se compara o processo de homogeneização de uma amostra de La-Fe-Si obtida por fusão com amostras de mesma composição, porém agora obtidas por melting-spining, a redução do tempo de recozimento é drástica, de 7 dias para 1 hora. Essa conclusão abre os caminhos para outros princípios da metalurgia do pó como métodos de obtenção dos referidos compostos, como por exemplo o processo de redução-difusão.

O processo conhecido como redução-difusão foi proposto pela primeira vez por Cech em 1974 (CECH, 1974). Desde então, este processo tem sido muito utilizado para a obtenção de ligas destinadas à produção de ímãs permanentes, como  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$  e também Nd-Fe-B. Os principais motivos são o menor custo das matérias primas envolvidas, agora em forma de óxido de terra-rara, e o

custo dos equipamentos envolvidos na síntese.

Este processo consiste na obtenção de ligas através da redução de um determinado óxido (por exemplo, óxido de neodímio- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ou óxido de samário- $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ), utilizando cálcio metálico na presença de um metal de transição (por exemplo, Fe, Si, B, etc.), obtendo como resultado final a formação do composto formado pelos produtos da reação (por exemplo,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ou  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17} + \text{CaO}$ ) por difusão no estado sólido (SIDHU, 2002).

A escolha do Ca como agente redutor tem como base as energias de formação dos óxidos observadas no diagrama de Ellingham (HERGET; DOMAZER, 1975). Como pode ser visto na Tabela 2.1, o CaO é mais estável que a maioria dos óxidos de terra-raras ( $\text{TR}_2\text{O}_3$ ), representados aqui pelo  $\text{La}_2\text{O}_3$  (CECH, 1974).

**Tabela 2.1:** Energia livre padrão de formação de óxidos de La e Ca.

Óxido	$-\Delta G_{298\text{K}}^o$ (cal)	$-\Delta G_{1000\text{K}}^o$ (cal)	$-\Delta G_{1500\text{K}}^o$ (cal)
1/3 $\text{La}_2\text{O}_3$	134,2	114,1	100,3
CaO	144,4	127,2	115,6

Esses valores mostram que o CaO é mais estável que o  $\text{La}_2\text{O}_3$ , uma vez que a energia de formação para o  $\text{La}_2\text{O}_3$  é mais alta do que a energia necessária para a formação do CaO, em uma mesma temperatura.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta uma descrição das matérias-primas utilizadas durante esta pesquisa, bem como as etapas dos processos de síntese e também de caracterização dos materiais sintetizados neste trabalho.

Além disso, é importante também salientar que este trabalho foi realizado em diferentes instituições, de diferentes países, visto que algumas técnicas foram utilizadas em mais de uma instituição com equipamentos de fabricantes/configurações diferentes.

Durante o período de desenvolvimento, algumas visitas foram realizadas com o intuito de discussões técnicas, bem como caracterizações. Dentre elas, destacam-se a participação do IFGW da Unicamp<sup>1</sup>, Campinas - Brasil, através do Prof. Sérgio Gama e do Dr. Adelino de Aguiar Coelho, bem como do FAME da TUDelft<sup>2</sup>, Países Baixos, através do Prof. Ekkes Brück, Dra. Luana Caron, Dr. Stephan W. H. Eijt e Anca Middelkoop-Anastasopol.

Além dessas duas importantes parcerias, foi realizado um estágio (doutorado sanduíche) na TUDresden<sup>3</sup>, mais precisamente no IFW Dresden<sup>4</sup>, sob orientação do Prof. Oliver Gutfleisch, estágio este financiado pela União Européia através do programa [Erasmus Mundus - EBW2](#), European Commission Grant 155679-EM-1-2009-1-PT-ERAMUNDUS-ECW-L15.

O IFW Dresden foi escolhido como destino para o estágio sanduíche por suas importantes contribuições na área de materiais magnéticos e magnetocalóricos para a literatura mundial. O Prof. Oliver Gutfleisch, notoriamente reconhecido como autoridade no campo de materiais avançados para aplicações em energia, tem como foco principal de suas pesquisas três áreas: ímãs permanentes, refrigeração magnética e materiais para armazenamento de hidrogênio. Em todas as áreas este grupo tem recentes e importantes contribuições e publicações que levaram o Prof. Gutfleisch a ser agraciado com o IEEE Magnetics Society Distinguished Lecturer<sup>5</sup> no ano de 2011, proferindo sua aula em diversos

---

<sup>1</sup>**IFGW:** Instituto de Física Gleb Wataghin - Unicamp

<sup>2</sup>**FAME:** Fundamental Aspects of Materials and Energy, Faculty of Applied Sciences, Delft University of Technology Delft - Países Baixos

<sup>3</sup>**TUDresden:** Technische Universität Dresden, Alemanha.

<sup>4</sup>**IFW Dresden:** Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden, Alemanha.

<sup>5</sup>**IEEE Magnetics Society Distinguished Lecturer:** que pode ser traduzido

paíse ao redor do mundo com o título de “MAGNETIC MATERIALS IN SUSTAINABLE ENERGY”<sup>6</sup>.

### 3.1 Síntese dos materiais

A ciência e a engenharia de materiais desempenham, atualmente, um importante papel em atender as necessidades de materiais com melhores propriedades (sejam elas físicas, químicas, mecânicas, etc.) para aplicações cada vez mais exigentes. Isto está se tornando cada vez mais aparente nas indústrias de alta tecnologia, tais como a aeroespacial, eletrônica, de transporte e nuclear. Fato este que não é diferente no desenvolvimento da refrigeração magnética.

Esta seção tratará dos principais conceitos envolvidos nos processos de síntese de materiais contemplados nesta pesquisa.

#### 3.1.1 *O processo convencional de fusão e homogeneização*

Parte dos resultados apresentados nesta tese (Cap. 5) são de amostras obtidas pelo convencional método de fusão, seguido de um tratamento térmico para homogeneização.

Primeiramente, os elementos constituintes (La, Fe, Si e FeC) são selecionados nas quantidades requeridas e acondicionados num forno de fusão a arco. Neste forno, estes elementos são fundidos, e refundidos três vezes, para assegurar uma distribuição homogênea das fases constituintes. O produto final, um pequeno lingote de aproximadamente 10 g, é então submetido ao processo de homogeneização.

No processo de homogeneização, os lingotes são envolvidos/embalados individualmente em uma folha de tântalo (Ta) e depois acondicionados em um tubo de quartzo. Este tubo é então conectado a um sistema de vácuo, onde são realizadas três purgas, com argônio (Ar) e posteriormente o tubo é selado, mantendo dentro dele as amostras embaladas em Ta e uma atmosfera de Ar.

Após essa preparação, o tubo de quartzo selado, contendo as amostras, é então aquecido em um forno resistivo da temperatura ambiente até 1323 K em uma taxa de aquecimento de 10 K/min, e mantido nesta temperatura por 7 dias. No fim deste período, o tubo de quartzo

---

como o Professor notável da sociedade IEEE - Magnetismo.

<sup>6</sup>MAGNETIC MATERIALS IN SUSTAINABLE ENERGY: Os materiais magnéticos em energias sustentáveis. Clique [aqui](#) para o abstract.

contendo as amostras é então retirado do forno resistivo e resfriado em um recipiente com água, em temperatura ambiente.

### 3.1.2 O processo de redução-difusão

Como o processo de R/D tem o principal objetivo de reduzir o  $\text{La}_2\text{O}_3$  e promover uma difusão do estado-sólido dos átomos de La no Fe e no Si, faz-se uso de uma metodologia sequencial onde cada passo tem sua importância para que se atinja o objetivo final, como pode-se observar na Figura 3.1.

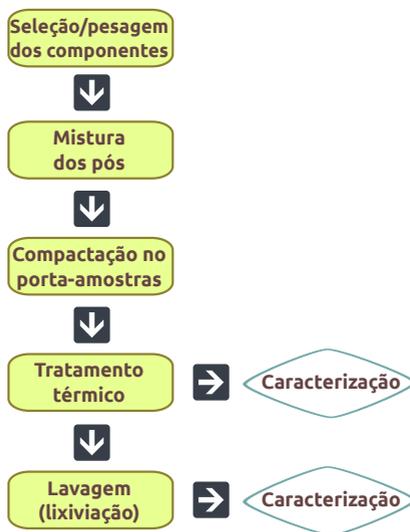


Figura 3.1: Diagrama esquemático das etapas envolvidas no processo de R/D.

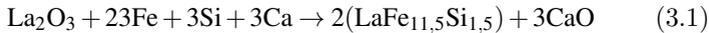
Na primeira etapa, de pesagem dos elementos constituintes, é efetuada uma seleção e separação dos pós reagentes na quantidade exata, para que se atinja a estequiometria final após o processo R/D. Nesta etapa é possível variar a razão Si/Fe, ou seja, variar a estequiometria final do pó de  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ . Além disso, é comum a adição de um excesso de Ca objetivando desfavorecer o equilíbrio da reação e também contornar as possíveis perdas de Ca, por evaporação.

Nesta etapa, a quantidade de cada matéria-prima é calculada tendo em vista a estequiometria final desejada, de acordo com o diagrama esquemático mostrado na Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Diagrama esquemático da mistura das matérias-primas utilizadas no processo de R/D.

Para tanto, a reação precisa obedecer a Equação 3.1, onde a razão Fe/Si pode ser alterada de acordo com o interesse estequiométrico final, formando assim, produtos com diferentes estequiometrias.



Após a etapa de separação dos pós, os mesmos são misturados num misturador do tipo “Y” por 15 min., e após isso são acondicionados em um porta-amostra de aço-inoxidável. Todo este processo de alocação da amostra dentro do porta-amostra é realizado em uma câmara anaeróbica com atmosfera de Ar. Este porta-amostra será então alocado no interior de um forno com atmosfera controlada para que se promova o tratamento térmico responsável pelo processo R/D. O forno aqui utilizado, tem capacidade de realizar tratamentos térmicos até a temperatura de 1473 K, com um controle de atmosfera que permite pressões de aproximadamente  $5 \times 10^{-5}$  mbar até pressão ambiente, com controle de gases para o tratamento, neste caso específico, Ar.

O processo de redução é realizado sob pressão de  $2 \times 10^{-2}$  mbar até se atingir a temperatura de fusão do Ca, 1.111 K, quando ocorre um aumento da pressão dentro da retorta<sup>7</sup>, devido à volatilização do Ca (KUBASCHEWSKI; ALCOCK, 1979). Já o processo de difusão é realizado em 1323 K, durante 6 h, também sob atmosfera de Ar.

Como parâmetro de comparação, é importante salientar que o

<sup>7</sup>**Retorta:** tubo metálico, geralmente em aço 310, com controle de atmosfera e que é inserido no forno resistivo. Serve para comportar o porta-amostra dentro do forno.

processo de difusão para o caso do  $\text{SmCo}_5$ , por exemplo, é realizado sob atmosfera de Ar e ocorre entre 2 a 3 horas a 1423 K, ([CECH, 1974](#); [HERGET; DOMAZER, 1975](#)).

Após o tratamento térmico, o material retirado do forno, e do porta-amostra, tem um aspecto sinterizado, mas que facilmente é cominuído, visto que a carga<sup>8</sup> não sinteriza totalmente dentro do porta-amostra. Isso porque as partículas de CaO que se formam no meio da carga possuem alto ponto de fusão, impedindo que ocorra a sinterização das partículas ([BEERE, 1975](#)). Após essa cominuição, o pó resultante é caracterizado para verificação da efetividade do tratamento térmico.

Conforme indicado anteriormente na Figura 3.2, este produto deve ser constituído por CaO e pela fase de interesse  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ . Em se confirmando essa informação através da caracterização, o pó é então submetido ao processo de lavagem, também chamado de lixiviação, que é responsável pela eliminação das fases indesejadas, como CaO e resquícios de Ca que ainda possam existir, através de sucessivos processos de lavagem.

O processo de lavagem é constituído por três etapas de 15 minutos cada, onde o pó, imerso em água destilada, é lavado em um equipamento emissor de ultrassom. Por último, uma etapa de lavagem em uma solução constituída por água destilada + ácido acético (95 %vol. + 5 %vol., respectivamente) é realizada durante 5 minutos.

Após o processo de lavagem, é esperado agora que o pó restante seja constituído apenas pela fase de interesse, ou seja, a fase  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ . É neste momento então que o pó é submetido aos processos de caracterização estrutural e também caracterização magnética.

Por fim, deve-se notar que as matérias-primas utilizadas na fabricação do composto intermetálico (Figura 3.3) são todas importadas, sendo o  $\text{La}_2\text{O}_3$  importado da empresa Inframat<sup>9</sup> e os outros elementos, o Fe foi importado da empresa BASF<sup>10</sup>, o Si e o Ca foram importados da empresa AlfaAesar<sup>11</sup>. A especificação de cada matéria prima segue abaixo na Tabela 3.1.

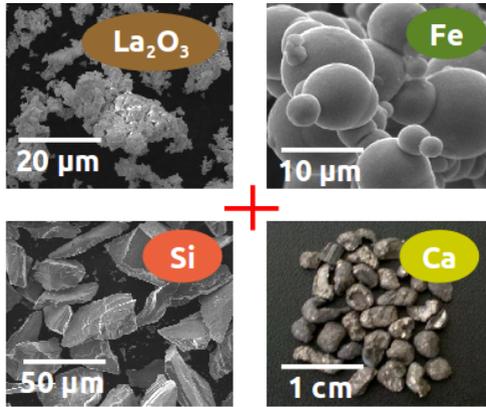
---

<sup>8</sup>**Carga:** material disposto dentro de um porta-amostra para um determinado tratamento.

<sup>9</sup><http://www.inframat.com/>

<sup>10</sup><http://www.basf.de/en>

<sup>11</sup><http://www.alfa.com/en/gh100w.pgm>



**Figura 3.3:** Micrografia com os materiais constituintes utilizados no processo R/D.

**Tabela 3.1:** Matérias-primas utilizadas na síntese do composto intermetálico

Material	Tipo	Granulometria Média	Pureza
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	REO	10 µm	99,995 %
Fe	Carbonila	9 µm	99,5 %
Si	Cristalino	150 µm	99,9 %
Ca	Redestilado	3 mm	99,5 %

### 3.1.3 *Modificação intersticial*

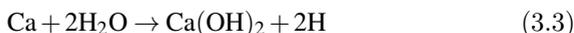
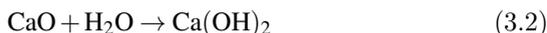
O aumento da temperatura de transição no composto com base em La(Fe,Si)<sub>13</sub> é, geralmente, feito através da introdução de átomos de H nos seus interstícios, acompanhado de uma pequena expansão volumétrica, sem perder a estrutura cristalina do tipo NaZn<sub>13</sub> (FUJITA et al., 2003).

Essa modificação intersticial é feita via reação gás-sólido, que já vem sendo utilizada com êxito há algumas décadas para modificação intersticial de outros compostos constituídos por elementos terras-raras-metals de transição, como por exemplo Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (COEY; SUN; OTANI, 1990; CHRISTODOULOU; KOMADA, 1995; BOARETO et al., 2007). Outras técnicas também mostraram seu êxito na modificação destas ligas, como por exemplo o uso de plasma (TEIXEIRA, 2008; TEIXEIRA; PINTO; FELISBERTO, 2006).

No caso específico do sistema La-Fe-Si o método convencional via

reação gás-sólido vem sendo utilizado com êxito até o momento. Este método foi utilizado em parte deste trabalho, nas amostras que serão abordadas no Capítulo 5. Este método consiste em um tratamento térmico, no qual as amostras são aquecidas em uma taxa de 5 °C/minuto até uma temperatura de 450 °C. Nesta temperatura as amostras são expostas a uma atmosfera de 0,9 bar de gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) durante 1 hora, e após resfriadas até a temperatura ambiente (LYUBINA et al., 2009).

Entretanto, no decorrer desta pesquisa uma outra possibilidade surgiu para a modificação intersticial dos compostos intermetálicos. Como já salientado, após o tratamento térmico de síntese realizado no processo R/D, as amostras são submetidas ao processo chamado de lavagem, ou lixiviação, responsável pela remoção dos resíduos de Ca metálico, bem como da fase indesejada CaO. Nesta etapa, o CaO e o Ca remanescente reduzem as moléculas de água (H<sub>2</sub>O) formando hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) e H (Equação 3.2 e 3.3). Durante esta etapa, o H sobe à superfície do banho e neste caminho, eventualmente, encontra as partículas da fase La(Fe,Si)<sub>13</sub> com energia suficiente para entrar em seus interstícios.



Esta descoberta, bem como os resultados, serão discutidos no Capítulo 4 deste trabalho.

## 3.2 Caracterização dos materiais sintetizados

Para caracterização de amostras, durante todas as etapas, foram empregadas várias técnicas, dentre as quais destacam-se as seguintes: difratometria de raios x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), técnicas de calorimetria (DSC), técnicas de magnetometria (SQUID) e medição da Variação adiabática de temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ).

### 3.2.1 Detecção e determinação de H

As medidas de dessorção de H foram realizadas na TU Delft, utilizando um sistema construído para realização e detecção de dessorções térmicas (NANU et al., 2008).

Neste sistema as amostras são aquecidas de 300 K até 600 K, em uma pressão de  $10^{-7}$  bar, utilizando uma taxa de aquecimento de 2 K/min. Após isso, são mantidas fixas nesta temperatura.

O hidrogênio dessorvido é detectado por meio de um espectrômetro de massa quadrupolo (QMS). O sistema QMS consiste em um conjunto de quatro cilindros, posicionados paralelamente um ao outro, que é responsável por filtrar os íons da amostra. O íons são separados devido à estabilidade de suas trajetórias em um campo elétrico oscilante que é aplicado nos cilindros (HOFFMANN; STROOBANT, 2003).

Antes das medições, o sistema de QMS é calibrado pela detecção de uma quantidade pré-determinada, e bem conhecida, de H dessorvido de um porta amostra contendo um volume conhecido.

Os resultados obtidos da dessorção do H podem ser analisados em função do tempo e da temperatura.

### 3.2.2 *Caracterização (micro)estrutural*

Em todo o processo de síntese de materiais, sejam eles já conhecidos ou não, a caracterização da sua estrutura cristalina, bem como de sua microestrutura, são de extrema importância, uma vez que elas têm importante papel na ligação entre o processamento propriamente dito e as propriedades resultantes (físicas, mecânicas etc.).

Nesta seção serão abordados os principais métodos utilizados para a caracterização da estrutura cristalina e da microestrutura dos materiais sintetizados durante esta pesquisa.

#### 3.2.2.1 *Difratometria de raios x*

A difratometria de raios x tem um papel importante neste trabalho para a investigação de parâmetros estruturais, pois através dela pode-se ter evidências acerca das fases presentes nas amostras em análise.

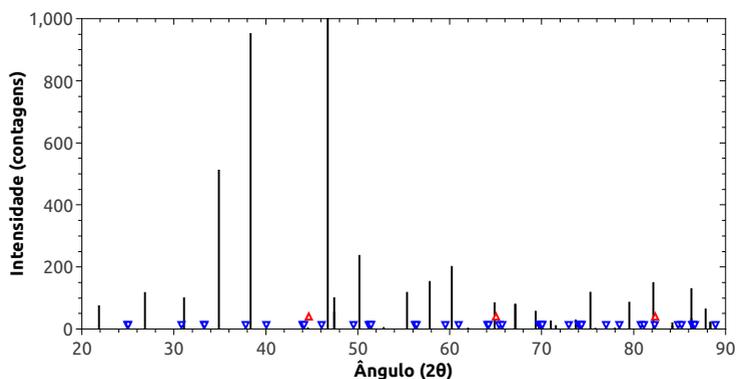
Esta técnica foi utilizada, principalmente, para verificação da efetividade do processo de síntese do composto intermetálico  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ , através da análise dos padrões de raios x obtidos na caracterização, comparados com as cartas de referência (patterns) do ICSD<sup>12</sup>.

Além da identificação das fases presentes no material analisado, esta técnica permite uma quantificação das fases presentes através de

<sup>12</sup> *Inorganic Crystal Structure Database* consultado no Portal de Pesquisa da CAPES em <http://novo.periodicos.capes.gov.br/>

simulações pelo método Rietveld (RIETVELD, 1969). Os difratogramas obtidos são utilizados no programa EXPGUI+GSAS<sup>13</sup> (LARSON; DREELE, 1994), juntamente com as cartas ICSD obtidas no banco de dados do Portal Periódicos da CAPES para a identificação e quantificação das fases presentes.

Os equipamentos utilizados foram um Difratômetro PHILIPS X'PERT – MPD, com radiação Cu-K $\alpha$  (1.54056 Å) disponível no LCM-UFSC<sup>14</sup>, assim como um Difratômetro PHILIPS X'PERT, com radiação Co-K $\alpha$  (1,78897 Å) presente no IFW-Dresden.



**Figura 3.4:** Padrão de difração de raios x (Cu-K $\alpha$ ) para a fase La(Fe,Si)<sub>13</sub> (ICSD 173325), os triângulos em vermelho indicam as posições para os picos de Fe- $\alpha$  (ICSD 631724) e os triângulos invertidos, em azul, indicam as posições para os picos da fase 1:1:1 (ICSD 656907).

A Figura 3.4 apresenta um padrão de difração para o sistema La-Fe-Si cristalizando na estrutura do tipo NaZn<sub>13</sub> utilizada como padrão para simulação dos resultados obtidos neste trabalho (HAN; MILLER, 2008). Na mesma figura é possível ainda observar os ângulos de difração das fases secundárias, e indesejadas, comumente encontradas neste sistema, sejam elas a fase LaFeSi (1:1:1) e a fase Fe- $\alpha$ .

<sup>13</sup>[http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/gsas\\_with\\_expgui\\_install.html](http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/gsas_with_expgui_install.html)

<sup>14</sup>LCM: Laboratório de Caracterização Estrutural do LabMat - Laboratório de Materiais

### 3.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Esta técnica é usada rotineiramente para analisar materiais sólidos, através da associação das morfologias obtidas nas imagens à sua microestrutura, com auxílio de análise elemental. Neste trabalho, foi utilizada para verificação da efetividade do processo de síntese, através da análise de elementos feita pela sonda elemental, na qual é possível quantificar o percentual atômico e percentual em peso dos elementos presentes na amostra, e através destas informações, inferir quais as fases presentes.

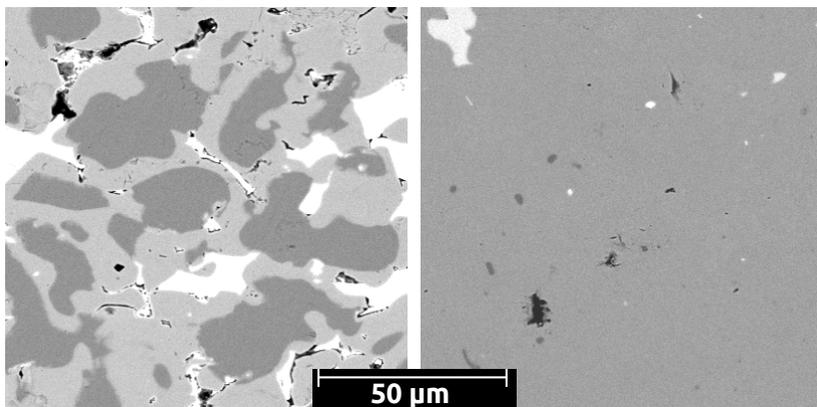
As amostras para análise no MEV são preparadas metalograficamente, seja na forma de material particulado, com tamanho de partícula variado, seja na forma de pequenos fragmentos de lingotes, que são embutidos em uma matriz de PVC com resina epóxi.

Foi utilizado para a análise um microscópio de varredura convencional com filamento de tungstênio, modelo JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope, juntamente com uma microsonda de energia dispersiva de raios x, EDS, acoplada ao MEV, infra-estrutura esta disponível no LCME-UFSC<sup>15</sup>. Além disso, foi feito uso também do microscópio eletrônico de varredura Leo 1530 Gemini, disponível no IFW Dresden. Em ambos os casos, a sonda analisa cada uma das diferentes morfologias encontradas e verifica sua composição. Através da estequiometria podemos inferir informações sobre a fase que cada uma das morfologias representam e posteriormente a quantificação da contribuição de cada fase presente na amostra.

A Figura 3.5 apresenta um exemplo típico de uma amostra de La-Fe-Si, em forma de lingote, analisada no MEV. Através da análise por meio de elétrons retroespalhados é possível distinguir claramente a presença de três fases distintas, onde a fase clara representa a fase LaFeSi, a fase cinza claro representa a fase desejada (La(Fe,Si)<sub>13</sub>) e a fase cinza escuro faz referência ao Fe- $\alpha$ , além da presença de poros (em preto). No caso da amostra analisada logo após a fusão, sem homogeneização, é possível inferir que estas três fases coexistem em quantidades parecidas, enquanto que na amostra após o longo tratamento de homogeneização a presença predominante é da fase intermediária (La(Fe,Si)<sub>13</sub>), com poucos resquícios das fases indesejadas (Fe- $\alpha$  e LaFeSi). Além, é claro, da presença de poros.

---

<sup>15</sup>LCME: Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC



**Figura 3.5:** Micrografia de elétrons retroespalhados obtida em MEV para uma amostra de La-Fe-Si antes da homogeneização (esquerda) e para uma amostra após a homogeneização (direita).

### 3.2.3 Caracterização termo-magnética

Quando estuda-se um material com o objetivo de aplicação em sistemas de refrigeração magnética, as principais características requeridas são suas propriedades térmicas e magnéticas. No caso de materiais com efeito magnetocalórico, os métodos comumente utilizados para quantificar a grandeza do efeito são as caracterizações indiretas, inferidas matematicamente dos resultados obtidos em medidas de magnetização, além dos métodos diretos de medição da variação da temperatura em função do campo magnético aplicado.

É possível ainda, através de técnicas de calorimetria, inferir a grandeza do EMC através da medição da energia envolvida na transição de fase, seja ela exotérmica ou endotérmica. Nesta seção serão abordadas as principais técnicas empregadas para quantificação do EMC nos materiais sintetizados.

#### 3.2.3.1 Análises térmicas

A análise calorimétrica de uma substância permite entender melhor as suas propriedades físicas ou químicas, ou de seus produtos de reação, as quais são monitoradas em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra em análise, sob uma atmosfera

específica, é submetida a uma programação controlada.

Neste trabalho foi feito uso de um calorímetro diferencial de varredura (DSC<sup>16</sup>) Perkin Elmer Instruments, modelo Pyris 1. Neste modelo de DSC a amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes, com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, atuando assim como termômetros resistivos e aquecedores.

Durante os ensaios é possível observar os picos referentes às transições de fase magnética que ocorrem no material em análise e inferir a região de temperatura em que a transição ocorre. Quando um material com efeito magnetocalórico passa de um estado ferromagnético para um estado paramagnético ( $T_C$ ) é possível observar um pico endotérmico durante o aquecimento, assim como um pico exotérmico durante o resfriamento, quando o material passa de um estado paramagnético para um estado ferromagnético.

Além disso, através do DSC é possível observar a dessorção dos elementos intersticiais, por exemplo H, no material que se está medindo. Esta análise torna-se importante quando se pensa na aplicação, visto que o H intersticial no composto  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  tem um importante papel na sua temperatura de transição. Sendo assim, é necessário obter um conhecimento acerca da faixa de temperatura em que se pode trabalhar/aplicar esta substância sem que ocorra qualquer dessorção de H.

### 3.2.3.2 Medidas de magnetização

Atualmente a caracterização mais utilizada para quantificar o EMC de um material é a da variação da entropia magnética deste material, conforme já mencionado, a qual é obtida matematicamente através dos resultados de magnetização em função do campo magnético aplicado para diferentes temperaturas. Estas medições, por sua vez, são realizadas em magnetômetros, e os mais utilizados para este fim são os do tipo MPMS, também conhecido como SQUID<sup>17</sup>.

O MPMS (Figura 3.6) é um magnetômetro que faz uso de supercondutores para detectar magnetizações numa ampla faixa de magnitudes. Este sistema é equipado com bobinas supercondutoras que geram campos magnéticos de até 15 T (em equipamentos mais recen-

---

<sup>16</sup>DSC: Do inglês Differential Scanning Calorimetry.

<sup>17</sup>do inglês *Superconducting quantum interference device*

tes) e, com um controle de temperatura variando de 1,7 K a 400 K e funcionando com hélio (He) líquido.



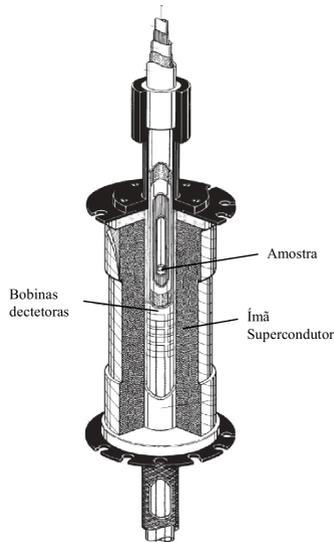
**Figura 3.6:** MPMS fabricado pela empresa Quantum Design<sup>©</sup>. Fonte: [Quantum Design Website](#).

Para a caracterização termo-magnética das amostras deste trabalho foi utilizado o MPMS do FAME (TUDelft) e também do IFW Dresden (TUDresden).

O processo de medição em um MPMS é realizado pelo movimento da amostra através de uma bobina supercondutora de detecção que se encontra localizada no meio do ímã supercondutor dentro de uma câmara, como mostrado na Figura 3.7. Esta câmara está isolada termicamente de maneira que as bobinas detectoras e o ímã supercondutor permaneçam à temperatura do hélio líquido, de 4,2 K.

Os resultados obtidos podem ser curvas de magnetização em função da temperatura aplicada, sob campo magnético constante ou ainda curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, em diferentes temperaturas. Ambos os casos são importantes para o estudo de materiais com efeito magnetocalórico.

No primeiro caso, magnetização em função da temperatura aplicada, sob campo magnético constante, é possível inferir em que temperatura ocorre a transição de fase magnética (Figura 3.8) ou ainda a  $T_C$  do material, quando da ausência de campo magnético. Essa diferença ocorre devido ao fato de que quando um dado material está sobre in-

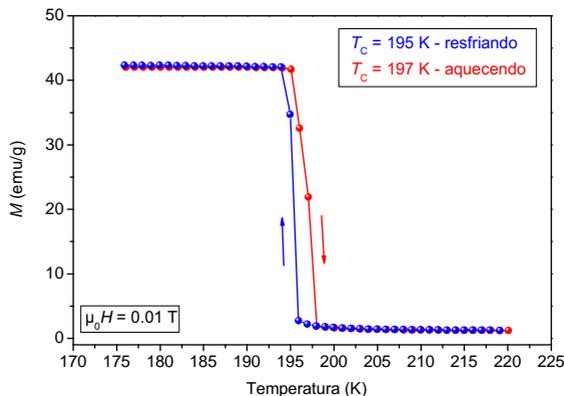


**Figura 3.7:** Ímã supercondutor, bobinas detectoras, e câmara da amostra (MCEL-FRESH; SAGER, 1996).

fluência de um campo magnético externo, a região da temperatura onde se dá a transição é fracamente alterada em função do campo. Por isso, é conveniente chamar de  $T_C$  somente a transição onde não existe influência de campo magnético externo e  $T_T$  quando existe um campo magnético externo, e neste caso, explicitar-se o valor deste campo.

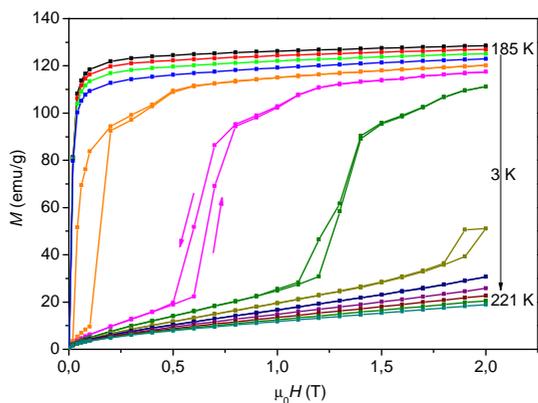
É possível ainda, através deste tipo de caracterização, estudar a histerese térmica da amostra em análise. Isto é, verificar se existe uma diferença durante o processo de aquecimento (Figura 3.8 - curva em vermelho) quando comparamos com o processo de resfriamento (Figura 3.8 - curva em azul).

Já no segundo caso, na caracterização da magnetização em função do campo magnético aplicado, em diferentes temperaturas pode-se inferir a variação da entropia magnética de um dado material através da integração das áreas entre duas curvas de magnetização em diferentes temperaturas, como já discutido na Equação 2.17. Na Figura 3.9 é possível observar um gráfico típico de caracterização de uma amostra de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ , com temperatura variando de 185 K até 221 K, em



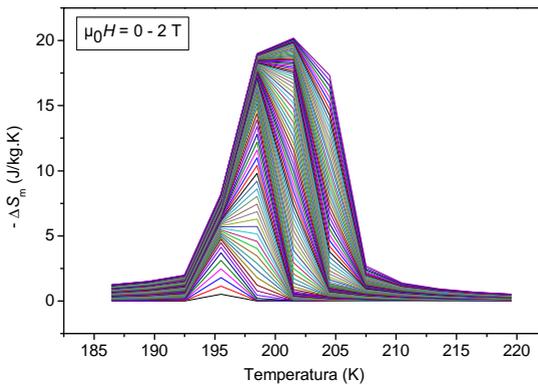
**Figura 3.8:** Variação da magnetização em função da temperatura para uma amostra de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$  sob um campo magnético externo de 0,01 T.

passos de 3 K.



**Figura 3.9:** Variação da magnetização em função do campo magnético externo aplicado, em diferentes temperaturas, para uma amostra de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ , cuja  $T_C = 197$  K.

De posse destas informações é possível calcular o valor da variação da entropia magnética em função da temperatura e do campo magnético aplicado, através das relações de Maxwell, conforme mostrado na Figura 3.10.



**Figura 3.10:** Variação da entropia magnética em função da temperatura e do campo magnético aplicado, calculada dos resultados obtidos na Figura 3.9.

### 3.2.3.2.1 Preparação de amostras para medições de Squid

Esta metodologia de preparação de amostras foi desenvolvida no IFW Dresden tendo em vista a dificuldade encontrada em comparar resultados de uma mesma amostra (amostras com a mesma estequiometria) preparada por diferentes formas e caracterizadas por diferentes usuários. Tal dificuldade parece ser fato recorrente em toda a literatura atual e torna-se cada vez mais necessário uma padronização que permita a comparação dos materiais obtidos por diferentes meios e em diferentes grupos de pesquisa.

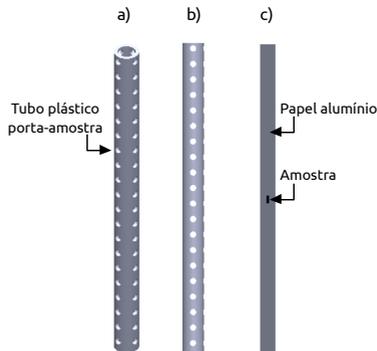
Basicamente a ideia foi desenvolver um documento no qual todos os usuários do grupo do IFW pudessem utilizar como referência, tanto para preparar as amostras, quanto para suas rotinas de medições (configuração do software) em SQUID/MPMS. Devido ao fato de esta metodologia ter sido tão bem aceita por este grupo, e outros grupos de pesquisa também, decidiu-se estender este capítulo em algumas páginas e detalhar aqui este processo de preparação de amostra, para servir de registro e recomendação para trabalhos futuros.

As três principais rotas de obtenção de materiais magnetocalóricos são através de fusão, que resulta em materiais densos (em inglês chamados de “bulk”), metalurgia do pó (geralmente moagem de alta-energia), que resulta em materiais em forma de pó e por fim, a técnica de resfriamento rápido que resulta em materiais em forma de fita (em

inglês chamados de “ribbon”).

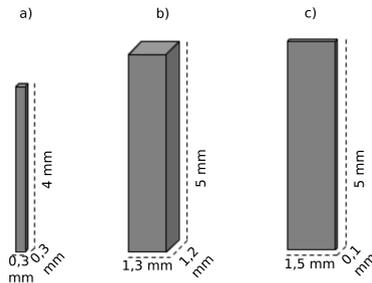
Primeiramente é importante salientar que para materiais que apresentam uma transição de fase de primeira ordem, uma boa troca térmica entre a amostra e o meio é necessária para que se possa liberar de forma efetiva o alto calor latente que ocorre durante a transição. Visando aprimorar essa troca térmica, alguns aspectos precisam ser considerados antes de indicar a medição propriamente dita, de forma que se tenha o mais próximo possível de condições isotérmicas durante o processo de medição.

Para isso, recomenda-se o uso de papel alumínio (Al) como porta amostra (Figura 3.11(c)), em detrimento das antigas folhas de papel, e para a fixação da amostra na folha de papel Al sugere-se o uso de colas/pastas à base de prata (Ag). Além disso, é fortemente recomendável que o tubo plástico do porta-amostra do SQUID seja utilizado com furos para acelerar a troca térmica entre o meio e o conjunto porta amostra (papel Al + cola + amostra), conforme apresentado na Figura 3.11(a) e Figura 3.11(b).



**Figura 3.11:** Diagrama esquemático representando (a e b) o tubo plástico porta-amostras utilizado no SQUID, com furos distribuídos em toda a sua extensão e (c) a folha de papel Al com a amostra já fixada.

Por fim, mas não menos importante, um outro fator deve ser fortemente considerado para este tipo de caracterização, a geometria da amostra, o que terá forte influência no seu fator desmagnetizante. A Figura 3.12 apresenta uma sugestão de dimensões para os três tipos citados de amostras, visando a caracterização no SQUID.



**Figura 3.12:** Diagrama esquemático com geometrias sugeridas para a preparação de amostras para medição em SQUID de amostras na forma (a) densa, (b) pó e (c) fita.

Materiais na forma densa (Figura 3.12(a)) são preparados inicialmente através de metalografia. Um pequeno fragmento do lingote é selecionado e então lixado com lixas de granulometria variando entre 320 mesh e 800 mesh. Com o uso de um dispositivo porta-amostras para metalografia chamado AccuStop<sup>18</sup>, uma pequena chapa de latão<sup>19</sup>, resina polimérica com baixo ponto de fusão ( $\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ ), e uma mesa de aquecimento, é possível atingir geometrias bem pequenas. Para tanto, fixa-se a amostra com a resina fundida na placa de latão aquecida pela mesa de aquecimento. Após o esfriamento do conjunto, fixa-se o mesmo no AccuStop com fita adesiva dupla face e faz-se o lixamento. Quando se atinge a altura desejada da amostra, volta-se o conjunto todo para a mesa de aquecimento para girar a amostra em  $90^\circ$ .

No caso de materiais em forma de pó, a melhor aproximação obtida foi compactando o pó em uma matriz de compactação fabricada para este fim, de forma a se atingir amostras em forma de placas, e para chegar ao formato de paralelepípedo apresentado na Figura 3.12(b) as amostras foram então cortadas com uma microretífica do tipo Dremel<sup>®</sup> e posteriormente lixadas manualmente, com muita delicadeza, em lixas 800 mesh.

Finalmente, para as amostras provenientes do processo de resfriamento rápido, basta que seja selecionada uma fita pequena, o mais próximo possível da geometria apresentada na Figura 3.12(c). No caso de somente existirem fitas maiores, pode-se cortá-las com um bisturi,

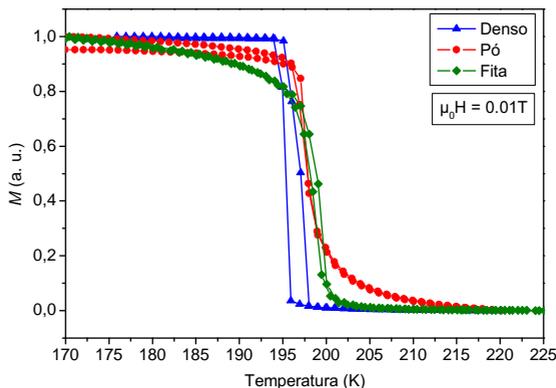
<sup>18</sup> **AccuStop:** Dispositivo porta-amostras para preparação metalográfica comercializado pela empresa [Struers](#).

<sup>19</sup> **Latão:** Liga metálica de cobre (Cu) e zinco (Zn).

do tipo cirúrgico, visto que as amostras são muito frágeis.

Tanto para as amostras em pó quanto para as obtidas por resfriamento rápido, o procedimento experimental utilizado na síntese das ligas está detalhado e publicado pelo grupo IFW Dresden (LYUBINA et al., 2009).

De posse dos três tipos de amostras, com geometrias semelhantes, é possível então realizar a caracterização e comparar os resultados obtidos. A Figura 3.13 mostra a variação do momento magnético em função da temperatura em amostras de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$  sob um campo magnético de 0,01 T. Este baixo valor de campo magnético é utilizado para que a transição de fase magnética ocorra o mais próximo possível do ponto de  $T_C$ , conforme discutido na Seção 2.2.

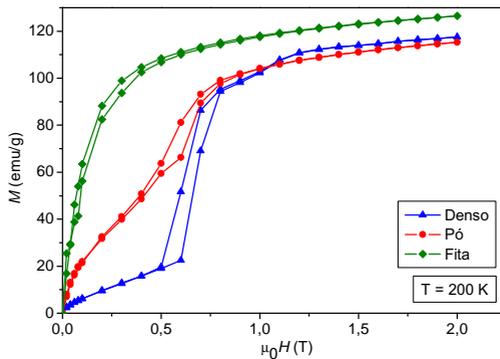


**Figura 3.13:** Variação do momento magnético em função da temperatura de amostras de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$  sob um campo magnético de 0,01 T.

Neste gráfico é possível comparar e concluir que os três resultados obtidos estão muito próximos entre si, onde a curva azul é de uma amostra em forma densa, a curva vermelha de uma amostra em forma de pó e por fim, a curva verde de uma amostra em forma de fita. Notável é, no entanto, a presença de histerese térmica na amostra densa, que não é observada com a mesma magnitude nas amostras em forma de pó e fita. Por se tratar de amostras com a mesma estequiometria e o fato de ter sido utilizada a mesma rotina de aquecimento e resfriamento para as três medições, este resultado aponta para o fato de que a microestrutura diferenciada, obtida nos dois últimos casos, está

influenciando no comportamento termo-magnético das amostras.

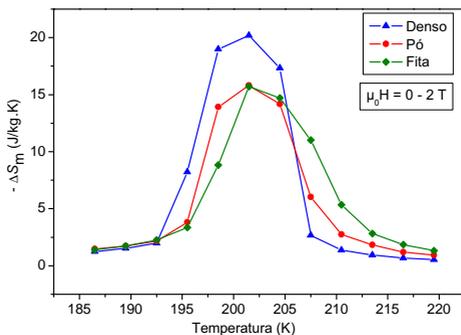
No caso de medição do momento magnético em função do campo magnético aplicado, em uma dada temperatura (neste caso 200 K), para as mesmas amostras de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ , com variação de campo magnético de 0 – 2 T é possível também observar que as três medições estão próximas entre si, conforme mostrado na Figura 3.14. Aqui também a curva azul representa uma amostra em forma densa, a curva vermelha de uma amostra em forma pó e por fim, a curva verde de uma amostra em forma de fita. Mais uma vez percebe-se uma disparidade nas amostras obtidas por resfriamento rápido e metalurgia do pó, em comparação com a obtida por fusão. Indicando, mais uma vez, o papel da microestrutura nas propriedades termo-magnéticas.



**Figura 3.14:** Variação do momento magnético em função o campo magnético aplicado, em 200 K, para amostras de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ , com campo magnético variando de 0 – 2 T.

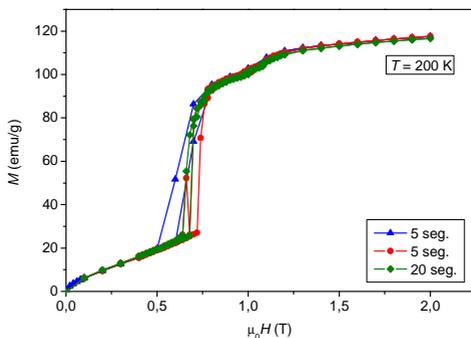
Este resultado influenciará então na variação da entropia magnética, mostrando mais uma vez valores mais elevados para a amostra obtida por fusão, conforme pode ser visto na Figura 3.15, onde a curva azul é de uma amostra em forma densa, a curva vermelha de uma amostra em forma pó e por fim, a curva verde de uma amostra em forma de fita.

Além de todas essas etapas de preparação de amostra, é importante que a rotina de medição seja pensada de forma a se obter o melhor resultado possível, em termos de troca térmica. Após a aplicação do campo magnético, recomenda-se esperar entre 5 e 10 segundos para que



**Figura 3.15:** Variação da entropia magnética em função da temperatura sob uma variação de campo magnético de 0 – 2 T para amostras de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ .

a temperatura se estabilize na região da amostra e na amostra propriamente dita. Isso influenciará diretamente a duração total do ensaio, e ensaios completos, como o apresentado na Figura 3.9 duram em média 24 horas. Além disso, durante as medições de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, o ideal é que sejam utilizados passos de aumento do campo magnético menores possíveis, da ordem de 0.02 T para que se obtenha uma “resolução” de pontos maior, conforme mostra a Figura 3.16.



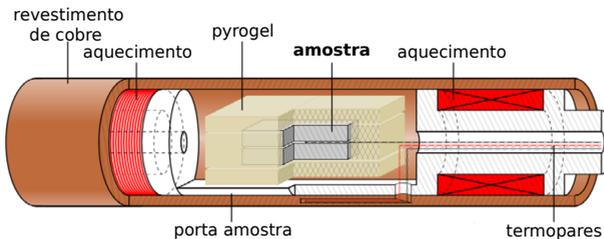
**Figura 3.16:** Variação do momento magnético em função do campo magnético aplicado, em 200 K, para uma amostra de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$  em forma densa. A diferença entre as curvas azul e vermelha (ambas de 5 seg.) está na resolução (quantidade) de pontos medidos.

Isso torna-se importante, principalmente na região da transição de fase, onde uma possível histerese magnética possa aparecer e ser melhor observada, de forma a não ser “camuflada” por dificuldades operacionais durante a medição. adiabática

### 3.2.3.3 Variação adiabática de temperatura

Devido à inexistência de equipamentos comerciais para este propósito, equipamentos de medição direta do efeito magnetocalórico, isto é, da variação adiabática da temperatura normalmente são realizados em equipamentos desenvolvidos em alguns poucos laboratórios especificamente para este propósito. O equipamento utilizado no decorrer desta pesquisa foi desenvolvido no IFW Dresden e é considerado um dos principais equipamentos no mundo devido aos precisos resultados obtidos no mesmo.

No referido sistema de medição, o campo magnético é produzido por um arranjo Halbach em forma de cilindros concêntricos, compostos por ímãs permanentes de Nd-Fe-B. A intensidade do campo é medida por meio de um sensor Hall e o campo máximo atingido no centro do cilindro é de 1,93 T. Neste arranjo, é possível atingir uma taxa de 0,5 T/s o que é suficientemente rápido para negligenciar as perdas de calor da amostra para o meio durante o processo de medição. A variações de temperatura na amostra são monitoradas com uma precisão superior a  $\pm 0,01$  K por meio de um termopar do tipo Cobre-constantan (T-type), o qual está em contato direto com a amostra. Um diagrama esquemático da célula de medição é mostrado na Figura 3.17.

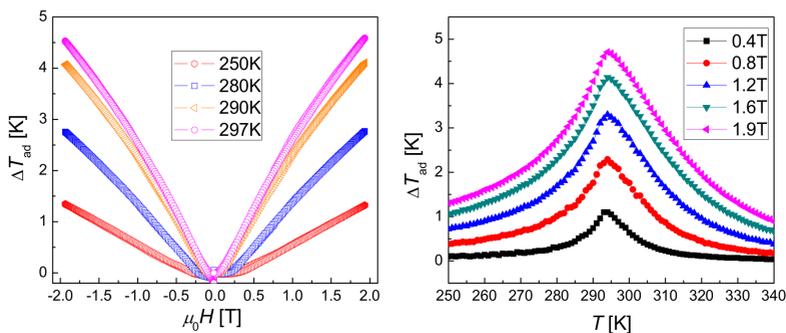


**Figura 3.17:** Diagrama esquemático da célula de medição da variação adiabática de temperatura. Adaptado de (LIU et al., 2012).

A preparação das amostras é um fator importante neste tipo de caracterização e para este arranjo, normalmente utiliza-se de duas pla-

cas com tamanho aproximado de  $4 \times 2 \times 1$  mm cada uma com um termopar disposto entre elas, o qual é fixado com uma cola termo-condutora à base de prata para melhorar o contato térmico entre as amostras e o termopar. Durante as medições a temperatura selecionada é atingida sem que haja um super-aquecimento e/ou super-resfriamento através de um sistema de aquecimento/resfriamento controlado via software. A câmara onde a amostra está disposta é conectada ao sistema de vácuo, onde pode-se atingir pressões da ordem de  $10^{-6}$  mbar e está inserida em um recipiente do tipo Dewar com nitrogênio líquido. Após a pré-amplificação, os sinais dos termopares e do sensor Hall são coletados utilizando um conversor analógico-digital com um tempo de amostragem de 1000 pontos/s.

Utilizando-se então do aparato acima descrito, a medição da Variação adiabática de temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ) é realizada em uma dada temperatura em função do campo magnético aplicado. As excelentes condições adiabáticas são confirmadas pela medição de uma amostra policristalina de Gd, mostrada na Figura 3.18, onde é possível observar uma curva típica da  $\Delta T_{ad}$  em função do campo magnético aplicado, bem como em função da temperatura do meio.



**Figura 3.18:** Curva típica da variação da temperatura adiabática em função do campo magnético aplicado e em função da mudança de temperatura para uma amostra policristalina de Gd (LIU et al., 2012).

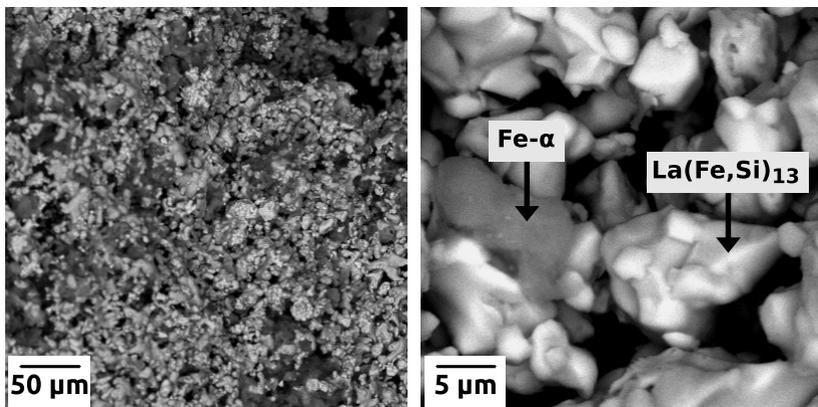


## 4 La(Fe,Si)<sub>13</sub> OBTIDO VIA REDUÇÃO-DIFUSÃO

Este capítulo apresenta os resultados referentes à síntese do composto intermetálico La-Fe-Si. Conforme já discutido, a síntese deste composto é comumente realizada através de fusão dos elementos constituintes seguida de longos processos de homogeneização para eliminar a presença de fases indesejadas. Na sequência será mostrado que utilizando princípios da metalurgia do pó, é possível obter materiais quase monofásicos em processamento da ordem de horas. Além disso, será relatada, pela primeira vez na literatura, a hidrogenação deste composto através do processo de lavagem, que é realizado para a remoção de fases secundárias oriundas do processo R/D.

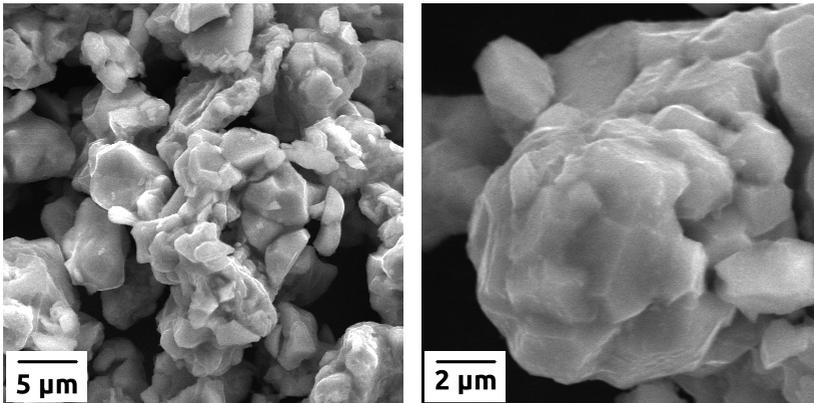
### 4.1 Caracterização (micro)estrutural

A caracterização microestrutural, realizada no material obtido após o tratamento térmico de 6 horas e posterior lavagem, apresenta duas diferentes morfologias. A diferença de contraste entre estas duas morfologias é explicada pela diferença no peso atômico dos elementos constituintes das fases que elas representam. Neste caso, a morfologia mais escura, é representativa da fase Fe- $\alpha$  e a morfologia mais clara representativa da fase La(Fe,Si)<sub>13</sub>, como pode ser visto na Figura 4.1.



**Figura 4.1:** Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de LaFe<sub>11,5</sub>Si<sub>1,5</sub> obtida por redução difusão.

A Figura 4.1 também mostra que a amostra, em forma de pó, possui um aspecto parecido com um material sinterizado, um aspecto poroso. Esse é um resultado esperado em materiais obtidos por redução metalotérmica e tem se mostrado muito promissor quando se pensa na posterior fabricação de um material funcional, de um material com propriedades específicas para um determinada aplicação.



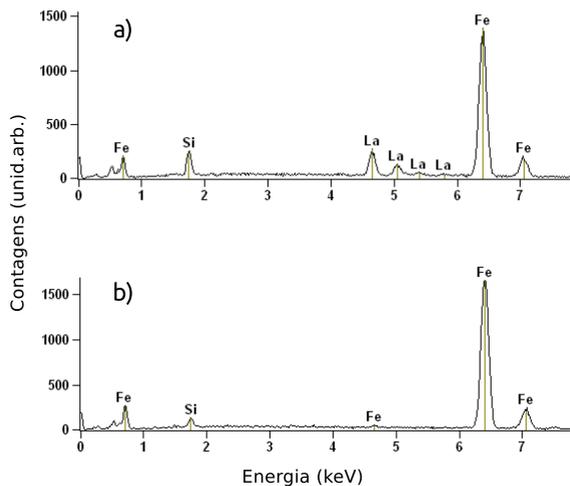
**Figura 4.2:** Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de  $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$  obtida por redução difusão.

Além disso, por ser muito frágil o material final se apresenta na forma de um pó finamente dividido, com tamanho de partículas ao redor de  $10\ \mu\text{m}$ , conforme mostra ainda a Figura 4.2.

As análises de MEV além de mostrar a microestrutura de composto  $La(Fe,Si)_{13}$ , possibilita também análises por EDX. Por meio desta análise semi-quantitativa, a composição da fase 1:13 foi quantificada como  $La_{1,03}Fe_{11,60}Si_{1,37}$ , conforme mostra a Figura 4.3.

Esta composição está razoavelmente próxima da composição nominal. O baixo percentual de Si, em detrimento de um aumento no percentual de Fe, pode ser explicado pela presença de  $Fe-\alpha$  nas amostras, conforme observado via MEV. Essa presença quebra a estequiometria, visto que um pouco de Si pode ser visto diluído na fase  $Fe-\alpha$  formando assim uma fase de  $(Fe,Si)$  livres, ou  $(Fe,Si)-\alpha$ .

Ao analisar e indexar os padrões de difração de raios x das amostras obtidas no processo R/D, é possível observar mais uma vez a presença de duas fases distintas. As fases encontradas são a fase de inte-



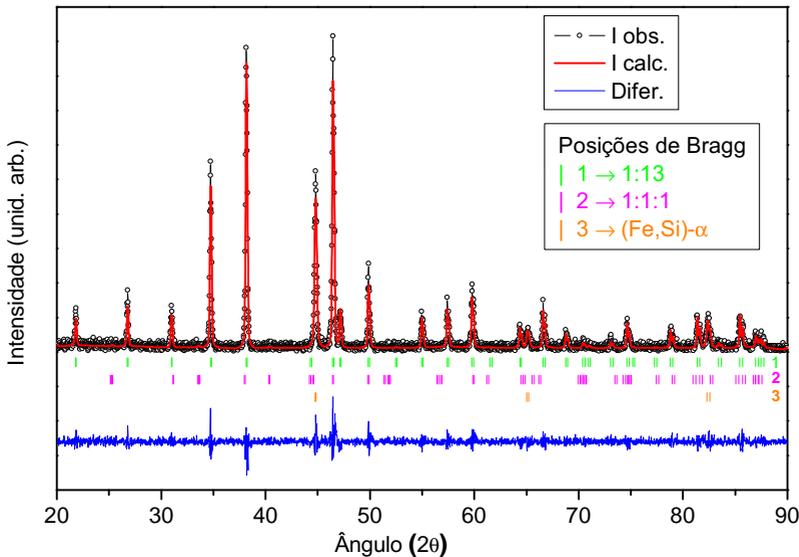
**Figura 4.3:** Espectro por energia dispersiva para o composto  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ , onde a) representa a fase 1:13 e b) a fase  $\text{Fe-}\alpha$ .

resse,  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ , e uma fase rica em Fe, ou  $\text{Fe-}\alpha$ , conforme apresentado na Figura 4.4.

Após um refinamento do difratograma obtido, utilizando o método Rietveld, é possível calcular o percentual relativo das fases presentes. Com isso, é possível concluir que a amostra consiste de cerca de 80 % em peso da fase desejada, cristalizando numa estrutura do tipo cúbica  $\text{NaZn}_{13}$ , e cerca de 20 % em peso da fase secundária  $(\text{Fe},\text{Si})\text{-}\alpha$ , conforme pode ser visto na Figura 4.4.

Este resultado torna-se ainda mais relevante quando compara-se com os resultados obtidos por outros métodos de síntese deste composto intermetálico, considerando-se que no atual processo de redução-difusão, é possível obter este rendimento após 6 horas de tratamento térmico. Uma comparação entre os diferentes métodos de síntese de compostos intermetálicos  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ , bem como seus parâmetros de rede, pode ser visto na Tabela 4.1.

No entanto, o parâmetro de rede “a” encontrado para a fase do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  (11,5890 Å) no composto obtido por R/D, está ligeiramente acima do valor apresentado pelo mesmo composto obtido por fusão



**Figura 4.4:** Difratograma de raios x, utilizando radiação  $Cu-K\alpha$ , e refinamento Rietveld de uma amostra de  $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$  obtida por R/D.

**Tabela 4.1:** Quadro comparativo da quantidade relativa de fases presentes (% em peso) entre diferentes métodos de síntese do composto intermetálico  $La(Fe,Si)_{13}$ ; bem como o parâmetro de rede “a” da fase 1:13 obtida em cada método de síntese (linha em cinza claro).

Fase	Fundido 1273 K/7 dias	Melt-spun 1273 K/1 hora	R/D 1323 K/6 horas
$La(Fe,Si)_{13}$	94,7	88,3	80,0
a (Å)	11,4802	11,4788	11,5890
Fe- $\alpha$	5,0	11,6	20,0
$LaFeSi$	0,3	0,1	–

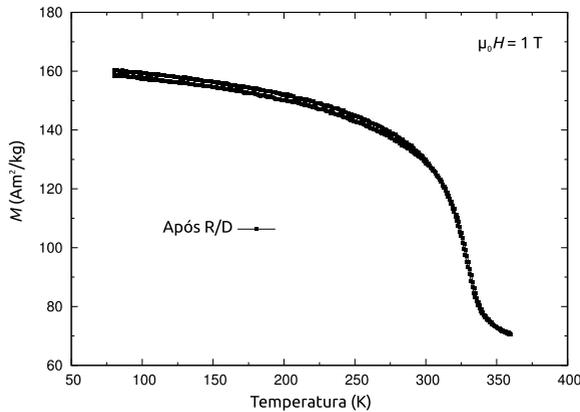
(11,4802 Å) e também acima do valor relatado na literatura (11,475 Å) (LYUBINA et al., 2009). Essa expansão nos parâmetros de rede é responsável pelo aumento na temperatura de transição magnética do referido composto e geralmente está associada à introdução de elementos intersticiais, como H, C, N. Isso ocorre porque a  $T_C$  é fortemente dependente do acoplamento de troca Fe-Fe, ou seja, depende fortemente

da distância interatômica entre Fe-Fe (GIVORD; LEMAIRE, 1974).

## 4.2 Caracterização magnética

A caracterização magnética do material obtido pelo processo de redução-difusão se mostrou ainda mais surpreendente. Como já mencionado, o composto intermetálico  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  tem uma temperatura de ordenamento magnético ao redor de 200 K, variando um pouco quando se varia a composição de Si na amostra.

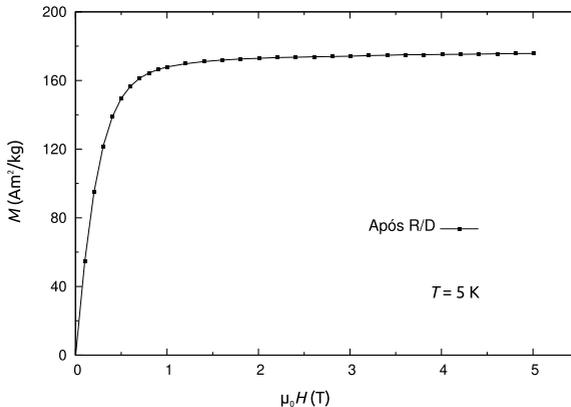
No caso da redução-difusão, o mais impressionante é o fato de que mesmo sem ter sido submetido a um tratamento térmico, objetivando a modificação intersticial, o composto intermetálico resultante apresenta uma temperatura de ordenamento magnético ao redor de 325 K, ou seja, muito próximo da temperatura ambiente, conforme pode ser visto na Figura 4.5.



**Figura 4.5:** Variação da magnetização em função da temperatura de uma amostra de  $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$  obtida por R/D, sob a influência de campo magnético externo de 1 T.

No entanto, como este resultado é proveniente de uma amostra multifásica, os valores de magnetização do material sofrem uma variação, pois o resultado medido corresponde à magnetização de 80 % em peso da fase 1:13 somado à magnetização dos 20 % em peso da fase Fe- $\alpha$ . Isso significa dizer que os valores de magnetização obtidos são provenientes da colaboração das diferentes fases presentes.

O mesmo comportamento é observado quando se analisa a variação da magnetização em função do campo magnético aplicado, em baixa temperatura, para a mesma amostra de  $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$  obtida por redução-difusão, conforme mostrado na Figura 4.6.

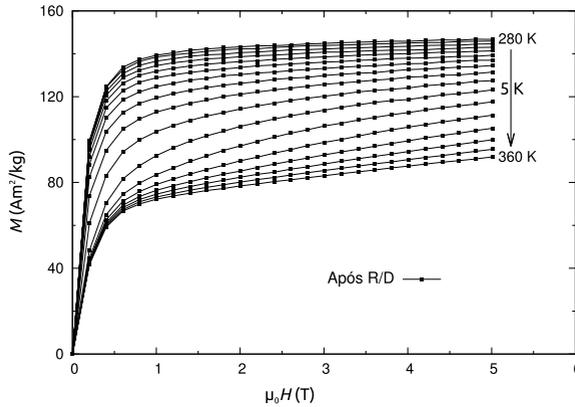


**Figura 4.6:** Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado, em  $T = 5$  K, de uma amostra de  $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$  obtida por R/D.

Este comportamento torna-se mais evidente quando se mede a variação da magnetização em função do campo magnético aplicado, em diferentes temperaturas, para a mesma amostra, ao redor de sua temperatura de transição, neste caso ao redor de 325 K, conforme mostrado na Figura 4.7. Nesta situação, o resultado é composto de medidas de magnetizações de duas fases ferromagnéticas (1:13 e  $Fe-\alpha$ ) quando as medições são realizadas abaixo desta temperatura. No entanto, quando a medição é realizada acima de 325 K, é possível notar uma mudança de comportamento da magnetização, uma vez que nesta temperatura existe a presença de uma fase paramagnética (1:13) e de outra ferromagnética ( $Fe-\alpha$ ). Este resultado pode ser comparado com uma amostra “quase” monofásica, conforme apresentado na Figura 3.9.

A presença de uma segunda fase ferromagnética, neste caso ( $Fe,Si$ )- $\alpha$ , pode ser vista pelo alto valor de saturação da amostra em temperaturas acima da  $T_C$ ; resultado este mais uma vez em acordo com as medições de DRX.

Por fim, uma ampla transição de fase magnética sem histerese é observada, o que aponta para uma transição de fase de primeira ordem



**Figura 4.7:** Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado de uma amostra de  $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ , em diferentes temperaturas.

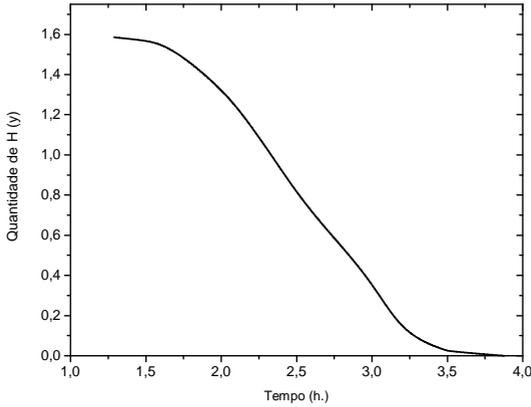
enfraquecida ou para uma transição de fase de segunda ordem.

### 4.3 Hidrogenação *in situ* durante o processo de lavagem

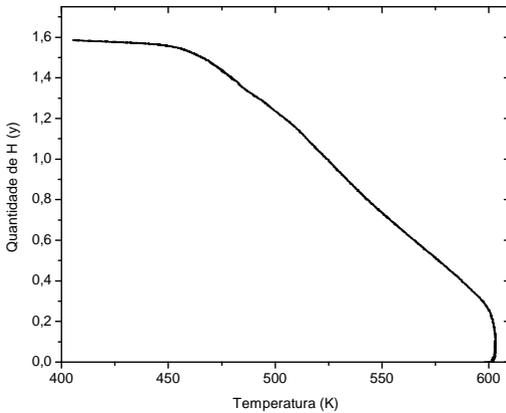
O surpreendente valor elevado da  $T_C$ , bem como um parâmetro de rede maior do que o já relatado na literatura, para a mesma composição química, conduziu à hipótese de que o composto pode ter absorvido H durante o processo de síntese, isto é, a partir da lavagem após o processo de R/D. Esta suposição foi confirmada pela dessorção bem sucedida de H.

A dessorção térmica do H foi utilizada para determinar a fração total de H dessorvida em função do tempo para as amostras de  $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{H}_y$ , conforme apresentado na Figura 4.8. A composição máxima de H calculada é de  $y = 1,58$ .

Além disso, a Figura 4.9 apresenta a dessorção do H em função da temperatura. A deshidrogenação inicia em cerca de 450 K e continua até a temperatura de 600 K, comportamento este que é similar ao relatado por Wang et al. (WANG et al., 2009) para o  $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}\text{H}_{1,64}$ . Após 3,5 h ocorre a dessorção de quase todo H da amostra, com um aparente decaimento da taxa de dessorção em 600 K. A fração calculada para  $y$  (1,58) é muito próxima do valor de  $y = 1,64$  encontrado por Wang et al. para o  $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}\text{H}_{1,64}$  hidrogenado em 298 K sob uma atmosfera de 65 bar de  $\text{H}_2$  (WANG et al., 2009).



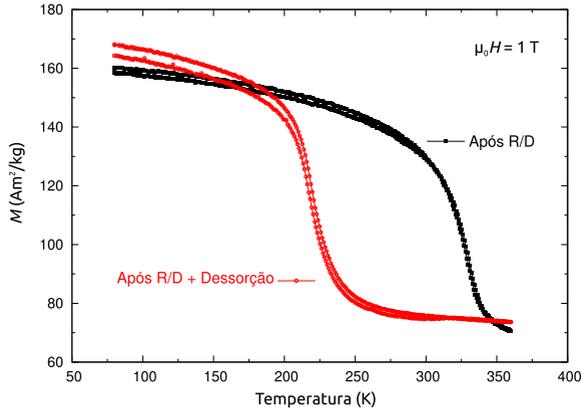
**Figura 4.8:** Perfil de deshidrogenação do  $LaFe_{11,5}Si_{1,5}H_y$  em função do tempo, em temperatura constante de 450 K.



**Figura 4.9:** Perfil de deshidrogenação do  $LaFe_{11,5}Si_{1,5}H_y$  em função da temperatura.

Após o processo de dessorção a  $T_C$  da amostra cai para cerca de 218 K (Figura 4.10), valor este que ainda está ligeiramente acima do esperado para a temperatura de transição relatada para esta composição ( $\sim 200$  K). Isto pode ser explicado pelo pequeno deslocamento na

estequiometria revelado pelo EDX.

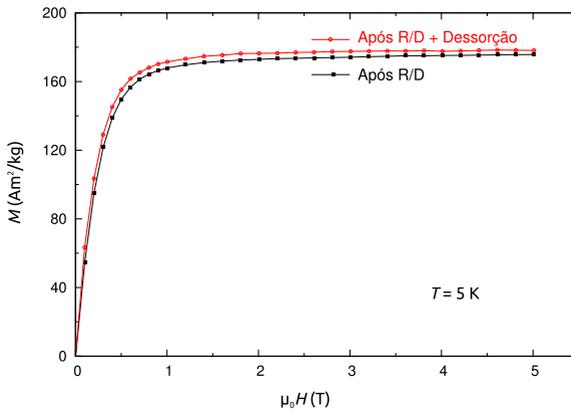


**Figura 4.10:** Variação da magnetização em função da temperatura em uma amostra de  $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$  obtida por R/D, e da mesma amostra após o processo de dessorção.

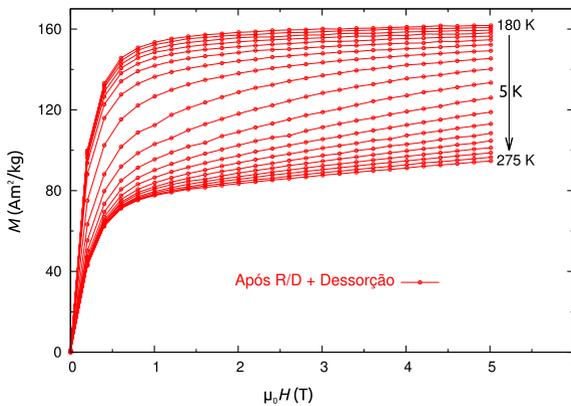
Quando comparados os resultados de magnetização em função do campo magnético aplicado, realizados em baixa temperatura (5 K), é possível observar um comportamento muito semelhante da amostra antes e após a dessorção do H, conforme apresentado na Figura 4.11, indicando que não houve formação/decomposição de fases durante o processo de dessorção.

Além disso, ao observar as medições de magnetização em função do campo magnético aplicado em diferentes temperaturas, para a amostra após a dessorção do H, é possível notar o mesmo comportamento observado na amostra antes de dessorção (Figura 4.7). A Figura 4.12 mostra que abaixo de 218 K tem-se mais uma vez o comportamento típico de fases ferromagnéticas (1:13 e Fe- $\alpha$ ), enquanto que acima desta temperatura é possível observar o comportamento de uma fase paramagnética (1:13) somado ao comportamento ferromagnético do Fe- $\alpha$ .

Dos resultados obtidos para a amostra antes da dessorção, é possível calcular o valor da variação da entropia magnética ( $\Delta S_m$ ). O valor encontrado tem um máximo de  $-8 \text{ J/kgK}$  para uma variação de campo magnético de 0–5 T, como pode ser visto na Figura 4.13. Este valor é da mesma ordem de grandeza de transições de fase tipicamente de segunda ordem, relatados na literatura para o sistema  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  (LYUBINA et al., 2009).

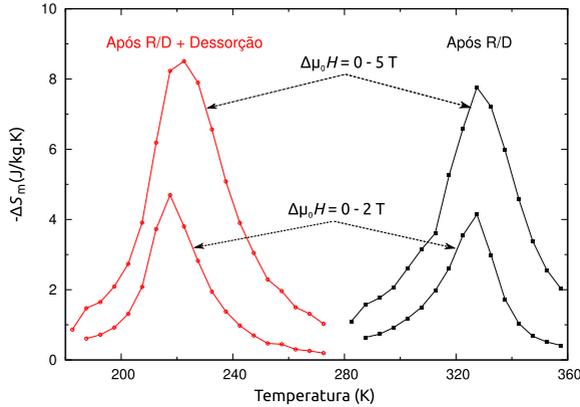


**Figura 4.11:** Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado em uma amostra de  $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$  obtida por R/D, e da mesma amostra após um processo de dessorção. Ambas as medições foram realizadas em  $T = 5$  K.



**Figura 4.12:** Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado para uma amostra de  $LaFe_{11,5}Si_{1,5}$ , em diferentes temperaturas.

A variação de entropia magnética da amostra após a dessorção é levemente maior do que a da amostra antes da dessorção, porém ocorrendo em faixas de temperaturas distintas. Este resultado comprova, mais uma vez, a presença de H após o processo de síntese, bem como a sua ausência após o processo de dessorção.



**Figura 4.13:** Variação da entropia magnética em função da temperatura para  $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{H}_y$  antes e após a dessorção do H.

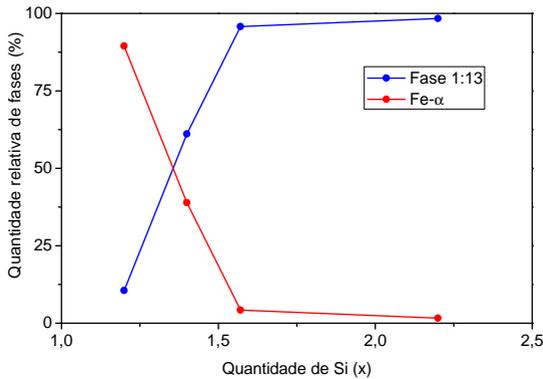
#### 4.4 Variação no percentual de Si como otimização do processo R/D

Nas seções anteriores deste capítulo foram apresentados os resultados obtidos através do processo R/D durante a realização deste trabalho, onde foi possível obter amostras com um rendimento máximo de 80 % em peso da fase de interesse, a fase 1:13. No entanto, recentemente foi possível aumentar este rendimento, atingindo amostras quase monofásicas, ou seja,  $\sim 100$  % em peso da fase 1:13.

Por ser este um resultado recente, e pelo fato de as principais caracterizações do efeito magnetocalórico serem realizadas em instituições colaboradoras no exterior, não foi possível concluir todas as caracterizações necessárias para que fossem incluídas nesta tese.

Todavia, é possível apontar, preliminarmente, que o percentual de Si tem papel fundamental na síntese do composto intermetálico  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  através do processo R/D, como apresentado na Figura 4.14.

A Figura 4.14 sumariza os resultados do refinamento Rietveld dos padrões de XRD obtidos em amostras variando o teor de Si. O gráfico mostra um aumento da fase de 1:13 com o aumento do percentual de Si, atingindo  $\sim 100$  %, em detrimento da diminuição da fase indesejada  $\text{Fe-}\alpha$ . O gráfico demonstra ainda que, com  $x = 1,6$ , o teor de  $\text{Fe-}\alpha$  tende a 0 %, o que demonstra a importância do Si na estabilidade da fase do tipo  $\text{NaZn}_{13}$ .



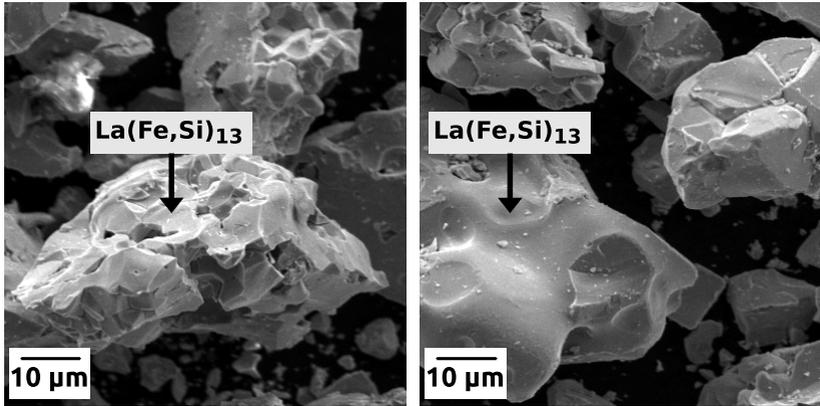
**Figura 4.14:** Quantidade relativa de fases em função da variação do percentual de Si em  $LaFe_{13-x}Si_x$ .

No entanto, esta fase deve ser estável para quantidade menores Si, como  $x = 1,4$ , mas os resultados de XRD revelaram que ainda há cerca de 40 % de Fe- $\alpha$  residual. Uma razão para este resultado é o tamanho das partículas de Si, que é maior em comparação com os outros pós. O tamanho da partícula desempenha um papel importante na cinética de difusão, retardando a difusão de partículas de maior dimensão.

Mais uma vez, por ser muito frágil, o material final se apresenta na forma de um pó finamente dividido, no entanto agora com um tamanho de partícula um pouco maior, ao redor de 50  $\mu\text{m}$ , além do já mencionado aspecto poroso, inerente aos materiais obtidos pelo processo R/D, conforme mostra a Figura 4.15.

Uma vez que o resultado da síntese do composto intermetálico  $La(Fe,Si)_{13}$ , através do processo R/D, tem como produto final o composto em forma de pó, abre-se a possibilidade do uso de técnicas de metalurgia do pó para a obtenção de um material funcional<sup>1</sup> para aplicação em sistemas de refrigeração. Ou seja, de um material com uma geometria adequada à uma dada aplicação, bem como o controle de outras propriedades necessárias, como controle de porosidade e resistência mecânica.

<sup>1</sup>Este termo vem do alemão *werkstoff*, que serve para nomear um material quando o mesmo está pronto para a aplicação à qual ele foi concebido.



**Figura 4.15:** Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  obtida por R/D.

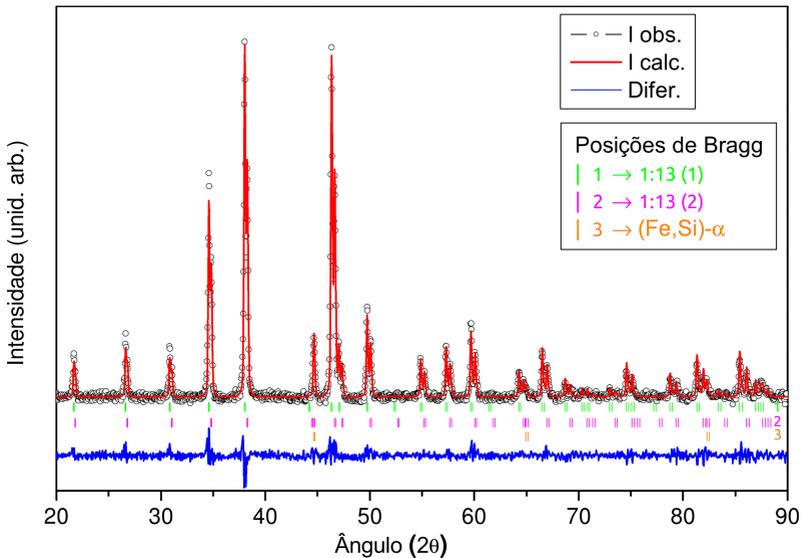
Por fim, de posse de amostras “quase” monofásicas, foi possível observar um comportamento diferente nos difratogramas de raios x. Indexando os picos de difração, observa-se que existem mais de uma estrutura do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  na mesma amostra (Figura 4.16), com parâmetros de rede muito próximos, conforme apresentado na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Rendimento de fases (% em peso) para uma amostra de  $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$  obtida por R/D, bem como o parâmetro de rede “a” das fases 1:13 obtido através de refinamento Rietveld.

Fase	% de fases	Parâmetro de rede $a$ (Å)
$\text{La(Fe,Si)}_{13}$ (1)	58,3	11,5768
$\text{La(Fe,Si)}_{13}$ (2)	37,5	11,5056
$\text{Fe-}\alpha$	4,2	–

Conforme já discutido anteriormente, átomos intersticiais como H são responsáveis pela alteração nos parâmetros de rede da estrutura do tipo  $\text{NaZn}_{13}$  (fase 1:13). E os resultados aqui apresentados conduzem à hipótese de uma distribuição não homogênea do H dentro dos interstícios da fase 1:13.

Durante a realização de parte desta pesquisa no IFW Dresden, foi possível contribuir para o entendimento que o H apresenta uma mobilidade dentro dos interstícios da fase 1:13, desde que algumas con-



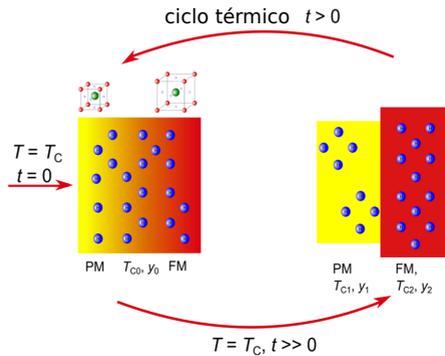
**Figura 4.16:** Difractometria de raios x para uma amostra de  $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$  obtida por R/D.

dições especiais estejam presentes, como amostras não saturadas com H e armazenadas por longos tempos ( $\sim 45$  dias) em temperaturas próximas de sua temperatura de transição magnética (neste caso  $\sim 300$  K).

Este é um fenômeno recentemente descoberto e relatado na literatura, para o qual a principal explicação é que diferentes estados magnéticos possuem volumes diferentes, e assim, em uma amostra que não está “saturada” com H nos seus interstícios, existe um grau de liberdade que permite esta mobilidade do H, conforme apresentado na Figura 4.17.

Essa mobilidade do H é maximizada quando as amostras são armazenadas em temperaturas próximas de sua temperatura de transição, onde os estados ferromagnéticos e paramagnéticos coexistem, coexistindo assim também regiões da amostra com volumes maiores do que outras regiões, conforme explicação de Barcza e colaboradores (KRAUTZ et al., 2012; BARCZA et al., 2011).

Como o resultado desta mobilidade é uma distribuição da tem-



**Figura 4.17:** Diagrama esquemático do processo de separação em duas fases distintas, com diferentes quantidades de H, induzida pela presença de dois diferentes estados magnéticos, PM (paramagnético) e FM (ferromagnético) (KRAUTZ et al., 2012).

peratura de transição do material, o efeito magnetocalórico fica diluído em uma faixa de temperatura maior do que a inicialmente desejada. A solução até o momento adotada, para esta indesejada mobilidade do hidrogênio intersticial, é a utilização de amostras saturadas de hidrogênio. E mais, na necessidade de amostras com  $T_C$  distintas àquelas apresentadas pelas amostras saturadas com H, a solução encontrada é a substituição de uma pequena quantidade de Fe por outros elementos, além do Si, como por exemplo Co e Mn (BARCZA et al., 2011), seguida da adição de mais um elemento intersticial além do H, como por exemplo o carbono, conforme será apresentado no capítulo seguinte.



## 5 O EFEITO MAGNETOCALÓRICO DO COMPOSTO $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{C}_x\text{H}_y$

Recente foi descoberto, e publicado, que o hidrogênio pode apresentar uma distribuição não homogênea, nos interstícios da fase 1:13, resultando em uma distribuição da temperatura de transição em duas e às vezes até três  $T_C$ 's distintas, conforme abordado na última seção do capítulo anterior.

Este capítulo abordará os resultados obtidos no IFW Dresden, durante o período de doutoramento sanduíche, para contornar a dificuldade de refinamento de  $T_C$  em amostras parcialmente hidrogenadas, com a inserção de C, como elemento intersticial adicional, além do H.

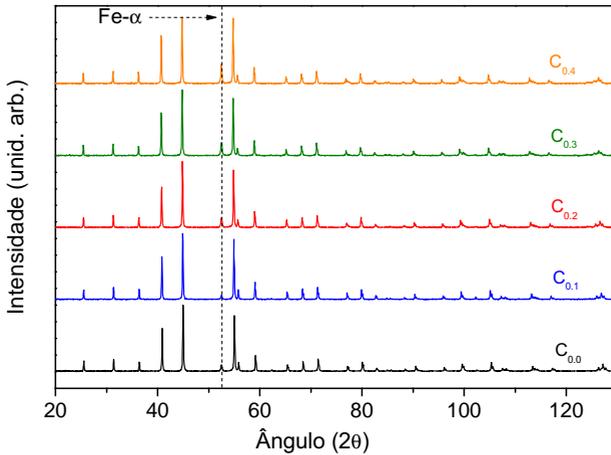
Diferentemente da seção anterior, os resultados aqui apresentados são de amostras obtidas através da fusão dos elementos constituintes, seguida de um processo de homogeneização, conforme apresentado na Seção 3.1.1.

### 5.1 Carbono intersticial

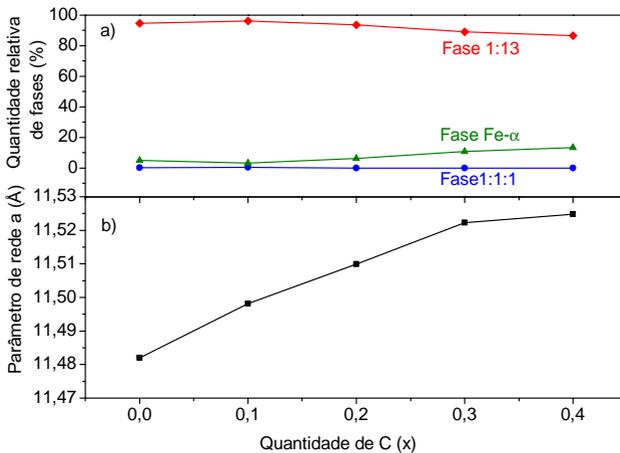
A caracterização estrutural das amostras com C, produzidas pelo método de fusão seguido de uma homogeneização, mostra que em todas as composições estudadas houve a cristalização majoritária na estrutura do tipo  $\text{NaZn}_{13}$ , ou seja, a fase de interesse, como pode ser visto na Figura 5.1. Todavia, em quantidades de  $\text{C} \geq 0,3$ , é possível notar um aumento considerável de cristalização de fases secundárias, como  $\text{Fe-}\alpha$  e possivelmente fase rica em La (em quantidades pequenas o suficiente para não serem identificadas através de DRX).

A Figura 5.2(a) mostra a quantidade relativa das fases presentes nas amostras com diferentes quantidades de C, valores estes determinados pelo refinamento dos difratogramas de raios x. Além disso, é importante salientar o aumento nos parâmetros de rede da fase 1:13 quando se aumenta a quantidade de C, como pode ser visto na Figura 5.2(b).

A caracterização microestrutural das amostras mostrou mais uma vez que quantidades de  $\text{C} \geq 0,3$  favorecem o surgimento de fases indesejadas, como a fase  $\text{Fe-}\alpha$  e fases ricas em La, como a fase  $\text{LaFeSi}$  (também chamada de fase 1:1:1). A Figura 5.3 sumariza as micrografias contendo amostras com  $x = 0 - 0,4$ . Nestas micrografias, a morfologia cinza e predominante faz referência à fase de interesse,

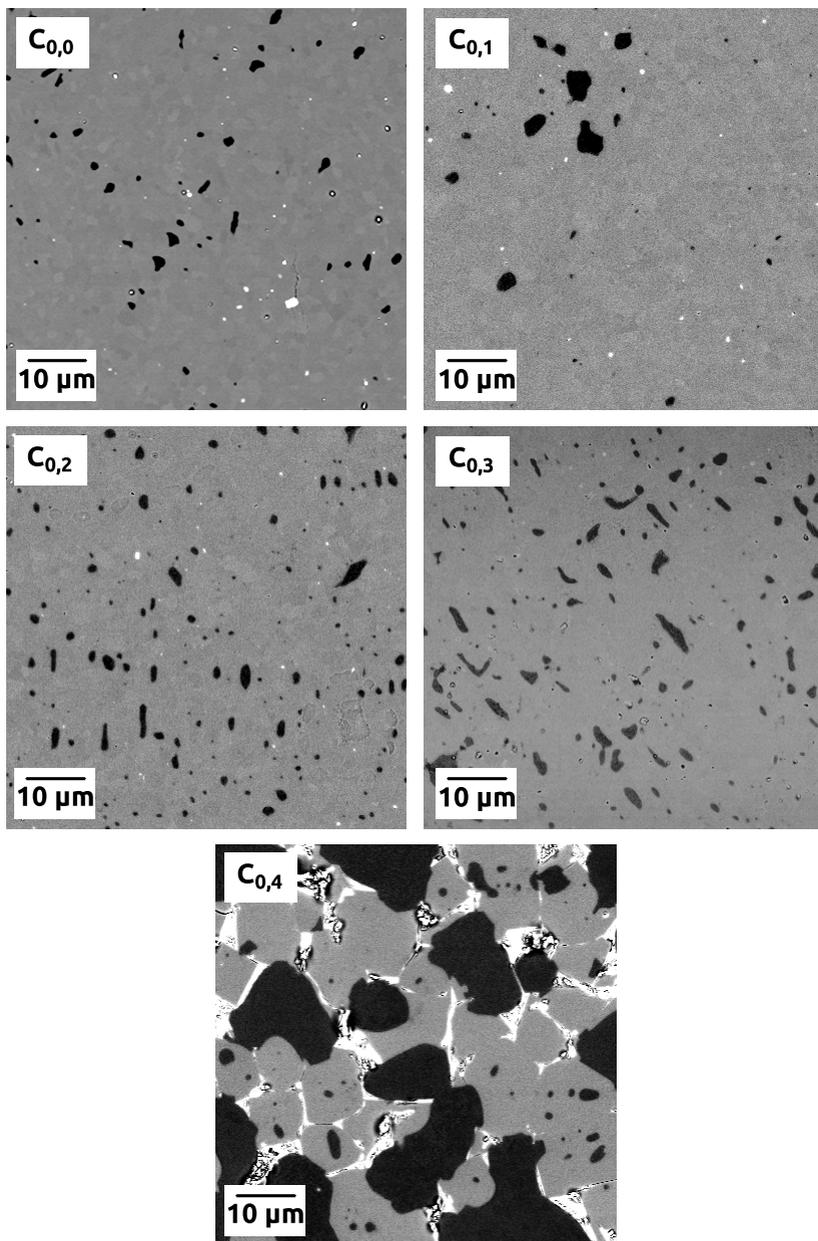


**Figura 5.1:** Difratometria de raios x de amostras de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ , onde  $x = (0 - 0,4)$ , utilizando radiação  $\text{Co-K}\alpha$ .



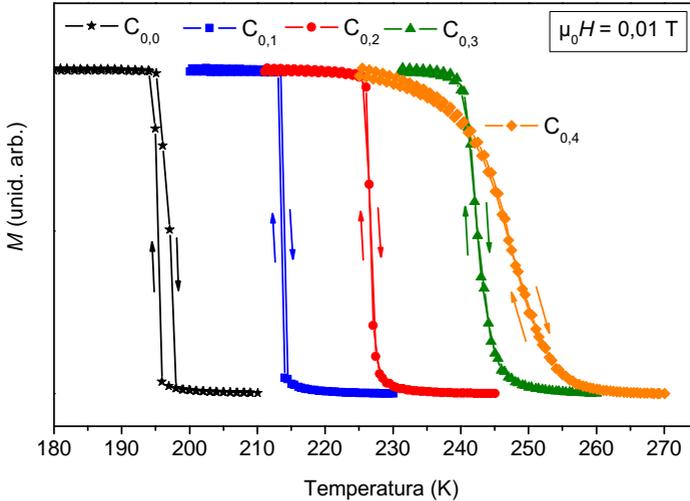
**Figura 5.2:** a) Percentual relativo das fases em amostras de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ , onde  $x = (0 - 0,4)$ , bem como b) o parâmetro de rede em função de  $x$  na fase 1:13.

1:13, enquanto a morfologia branca e minoritária faz referência à fase rica em La, 1:1:1. Por fim, e principalmente na composição  $x = 0,4$ , a morfologia preta faz referência à fase  $\text{Fe-}\alpha$ .



**Figura 5.3:** Micrografias eletrônicas de varredura de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ , onde  $x = (0 - 0,4)$ .

Essa presença de fases indesejadas, como já discutido, afeta as propriedades magnéticas do material produzido. Isso é notável quando se observa o comportamento da magnetização em função da temperatura, conforme mostrado na Figura 5.4.



**Figura 5.4:** Magnetização em função da temperatura, sob a influência de um campo magnético de 0,01 T, para amostras de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ , onde  $x = (0 - 0,4)$ .

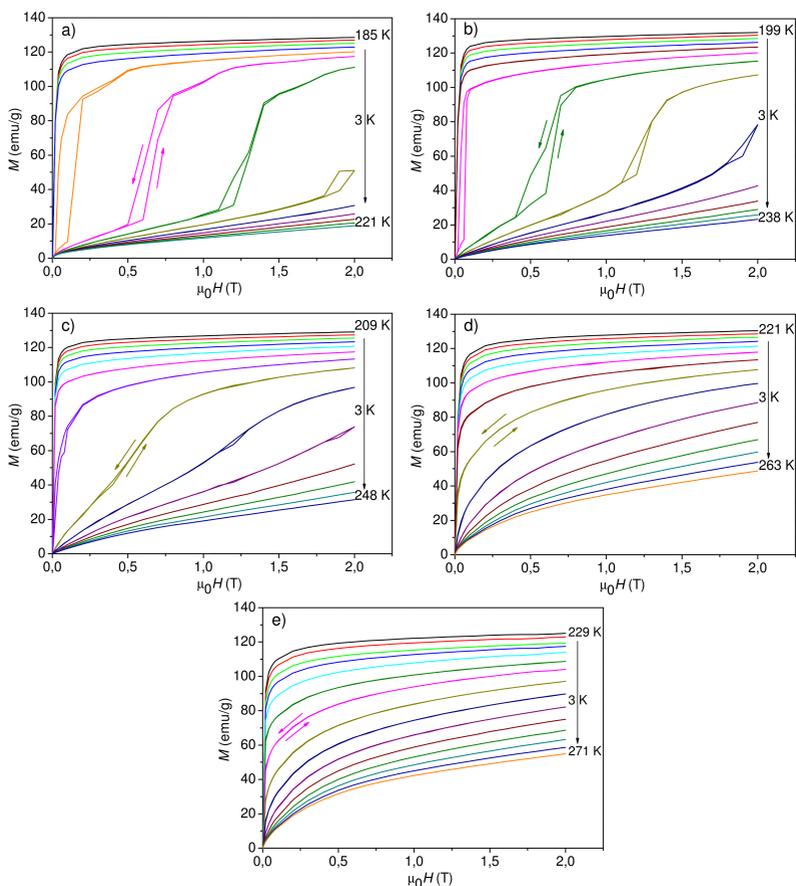
Neste gráfico, um aumento gradual da temperatura de transição é perceptível com o aumento da quantidade de C, conforme sumarizado na Tabela 5.1. Este comportamento é esperado e está de acordo com os resultados de difratometria de raios x, uma vez que o C, assim como o H, expande a estrutura cristalina, ocasionando um aumento na  $T_C$ . É possível notar ainda, que nas amostras sem carbono, a histerese térmica é de cerca de 2 K, enquanto que nas amostras com C essa histerese é muito baixa ( $\ll 1$  K), valor provavelmente abaixo da sensibilidade da medição.

**Tabela 5.1:** Temperatura de transição magnética, sob a influência de um campo magnético de 0,01 T, para amostras de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$

$\text{C}_{0,0}$	$\text{C}_{0,1}$	$\text{C}_{0,2}$	$\text{C}_{0,3}$	$\text{C}_{0,4}$
197 K	214 K	227 K	242 K	247 K

Todavia, quantidades de C > 0,2 enfraquecem a natureza de primeira ordem da transição de fase magnética, como pode ser visto nas curvas menos ‘abruptas’ para  $x = 0,3$  e  $0,4$  na Figura 5.4, resultando em transições magnéticas menos pronunciadas, ou de segunda ordem.

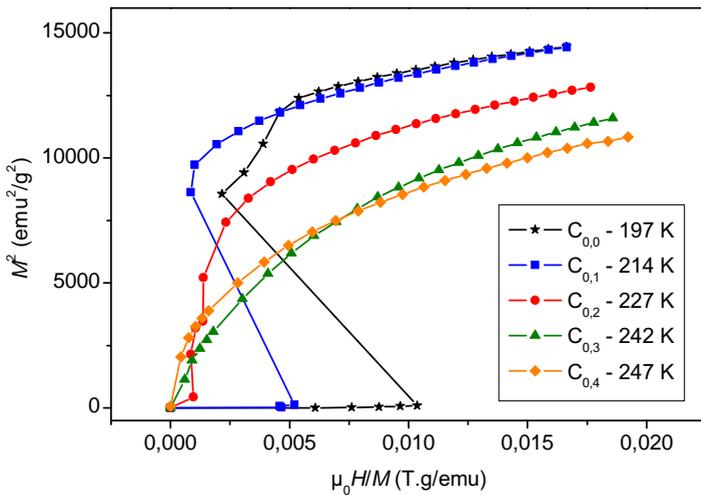
A ordem da transição de fase magnética pode ser observada também nas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, em diferentes temperaturas, conforme mostrado na Figura 5.5.



**Figura 5.5:** Magnetização em função do campo aplicado, em diferentes temperaturas, para amostras de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ , onde a)  $x = 0$ , b)  $x = 0,1$ , c)  $x = 0,2$ , d)  $x = 0,3$  e e)  $x = 0,4$ .

Nas amostras com  $x \geq 0,3$  a transição de fase magnética se torna mais contínua, ou de segunda ordem, enquanto que para  $x \leq 0,2$  é possível observar uma transição abrupta e uma histerese magnética, comportamentos típicos de uma transição magnética de primeira ordem.

A natureza da transição de fase magnética pode ser confirmada, mais uma vez, ao traçar os gráficos de Arrott para as curvas de magnetização destas amostras em temperaturas o mais próximo possível de sua  $T_C$  (BANERJEE, 1964), conforme sumariza a Figura 5.6. Para composições com  $C > 0,2$  a inclinação negativa das curvas são diminuídas, provando assim que a característica de transição de fase magnética de primeira ordem é enfraquecida quando se introduz quantidades de  $C > 0,2$ .

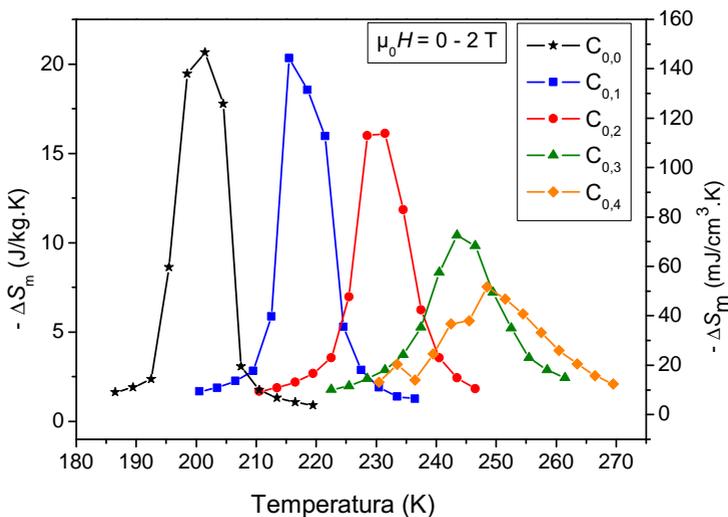


**Figura 5.6:** Comparação das figuras de Arrott para as amostras de  $LaFe_{11,6}Si_{1,4}C_x$ , com  $x = 0 - 0,4$ .

Dos dados apresentados na Figura 5.5 é possível então, utilizando as relações de Maxwell, calcular o valor da variação da entropia magnética para as diferentes composições de  $LaFe_{11,6}Si_{1,4}C_x$ . As curvas de variação da entropia magnética apresentadas na Figura 5.7, para um campo magnético variando de 0 – 2 T, mostram claramente que quantidades de  $C > 0,2$  resultam em uma redução na variação de entropia ao redor de sua  $T_C$ , proporcionando uma redução do seu efeito

magnetocalórico.

Para fins de comparação com dados da literatura, a Figura 5.7 possui escalas diferentes em cada um dos seus eixos y, uma vez que não há um padrão estabelecido na literatura para este tipo de medição. Para a conversão em unidade volumétrica ( $\text{mJ}/\text{cm}^3\text{K}$ ), foi utilizado o valor de densidade obtido através do refinamento Rietveld ( $\rho = 7,27 \text{ g}/\text{cm}^3$ ). Com isso é possível, por exemplo, comparar com o Gd, que tem uma variação de entropia magnética de cerca de  $44 \text{ mJ}/\text{cm}^3\text{K}$  em um campo magnético variando entre  $0 - 2 \text{ T}$  (GSCHNEIDNER; PECHARSKY; TSOKOL, 2005), sendo assim até mesmo a concentração de  $\text{C}_{0,3}$  apresenta valor de variação de entropia magnética superior ao de Gd.

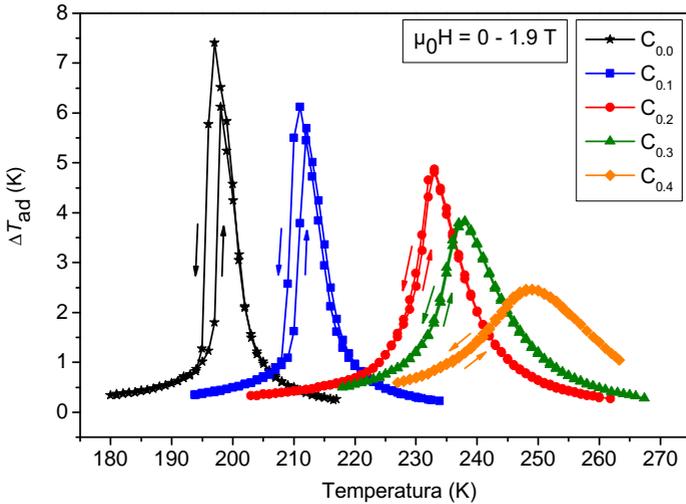


**Figura 5.7:** Variação da entropia magnética em função da temperatura e do campo magnético aplicado para amostras de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ .

Entretanto, do ponto de vista de aplicação, deve-se priorizar também a maximização dos valores de  $\Delta T_{\text{ad}}$ , a qual foi determinada diretamente para esta série de compostos. A Figura 5.8 apresenta a variação máxima da  $T_{\text{ad}}$  em um campo magnético variando entre  $0 - 1,9 \text{ T}$ .

Os resultados apontam para o fato de que variação de temperatura adiabática da amostra sem C e com  $\text{C}_{0,1}$  apresentam valores muito

próximos (7,3 K). Mais uma vez, o Gd, considerado uma referência de comparação do efeito magnetocalórico, apresenta um valor máximo de  $\Delta T_{ad} = 5,5$  K em um campo magnético variando de 0 – 2 T, em 294 K (GSCHNEIDNER; PECHARSKY; TSOKOL, 2005). Dentro desta comparação, as amostras com  $C \leq 0,2$  mostraram resultados comparáveis ao Gd.

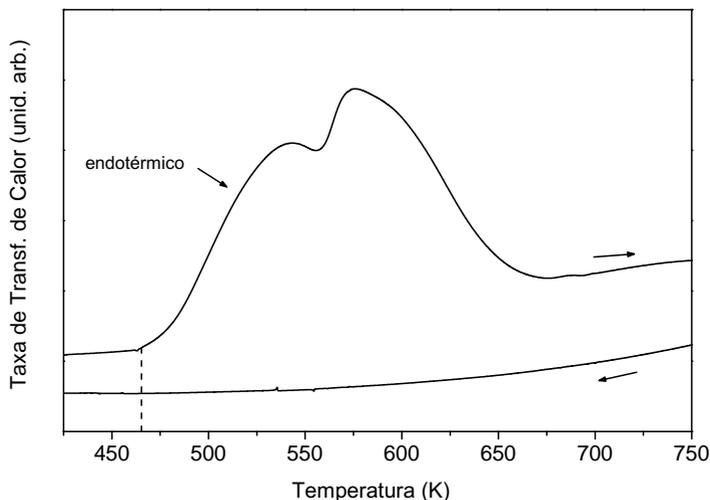


**Figura 5.8:** Variação da temperatura adiabática em função da temperatura e do campo magnético aplicado em amostras de  $LaFe_{11,6}Si_{1,4}C_x$ .

## 5.2 Estabilidade térmica do H

Do ponto de vista da aplicação em sistemas de refrigeração magnética, uma das questões importantes para um refrigerante magnético, é sua estabilidade térmica. No caso do sistema La-Fe-Si, o H intersticial, utilizado para aumentar sua temperatura de transição até próximo da temperatura ambiente, é considerado estável até temperaturas de 460 K, conforme mostrado na Figura 5.9, onde é possível observar o intervalo de temperatura onde ocorre essa dessorção em uma medição realizada em um DSC, com fluxo de argônio.

Dentro deste contexto, a presença adicional do C juntamente com o H, foi estudada para fins de análise desta estabilidade térmica. Dos



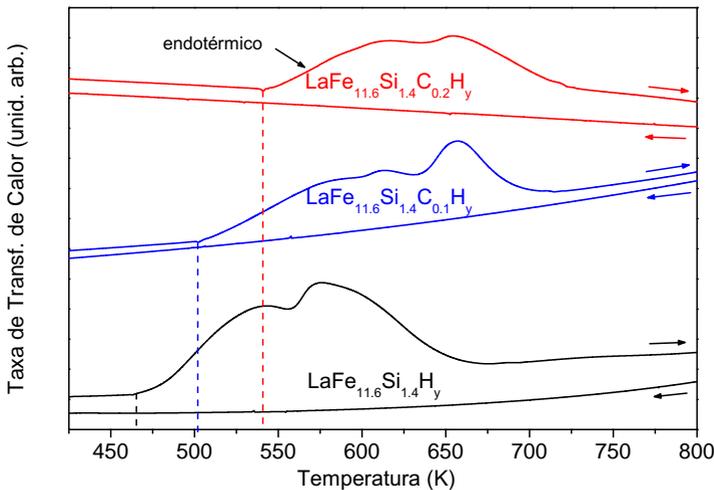
**Figura 5.9:** Taxa de transferência de calor em função da temperatura para  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{H}_y$ .

dados de caracterização magnética do composto com C, foi concluído que as composições  $x = 0,1$  e  $0,2$  são consideradas as otimizadas do ponto de vista de efeito magnetocalórico (resultados de  $\Delta S_m$  e  $\Delta T_{ad}$ ) e foram selecionadas para serem hidrogenadas.

Após o processo de hidrogenação, descrito na Seção 3.1.3, as amostras analisadas apresentaram os mesmos picos endotérmicos, referente à dessorção do H. Porém, no caso de amostras com C e H, a dessorção é iniciada em temperaturas mais altas, indicando assim que a presença do C contribui para um aumento da estabilidade térmica do H intersticial, conforme apresentado na Figura 5.10.

O início da dessorção do H aumenta de 460 K ( $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{H}_y$ ) para 500 K na amostra com  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_{0,1}\text{H}_y$  e para 540 K na amostra  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_{0,2}\text{H}_y$ .

Esta evidência mostra que o C, em quantidades  $< 0,2$ , traz benefícios ao efeito magnetocalórico do composto intermetálico  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x\text{H}_y$ . Isso porque do ponto de vista da aplicação, em sistemas de refrigeração, o interessante é que se possa fabricar materiais com temperaturas de transição muito próximas entre si, cobrindo assim uma faixa de temperatura de trabalho maior, sem a deterioração



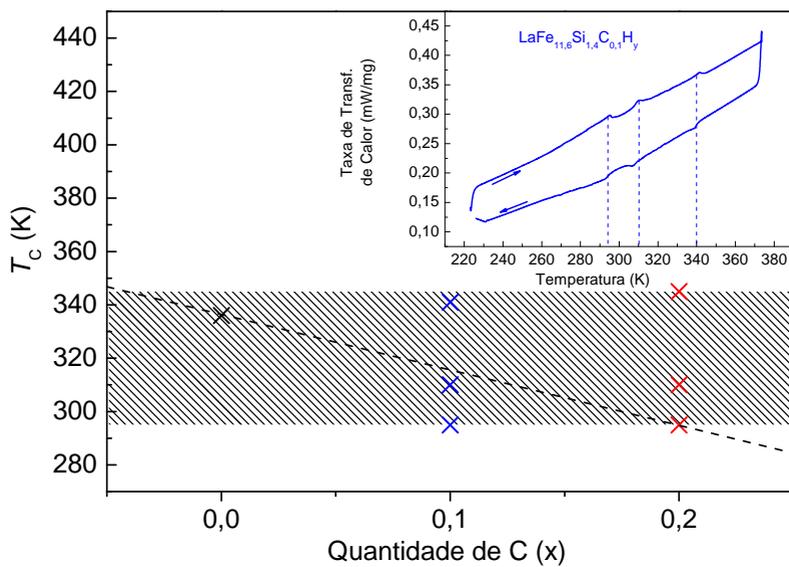
**Figura 5.10:** Taxa de transferência de calor em função da temperatura para amostras de  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x\text{H}_y$ , onde  $x = 0, 0,1$  e  $0,2$ .

de suas propriedades magnéticas.

Essa situação é atingida, até o momento, com hidrogenação parcial (diferentes quantidades de H acarretam diferentes temperaturas de transição) ou pela substituição em quantidades distintas de Fe por outros metais de transição, como por exemplo Co. A primeira situação, conforme já exposto, acarreta uma distribuição não homogênea do H dentro da fase 1:13. Já a segunda situação, utilização do Co, muda a natureza da transição de fase magnética para segunda ordem, enfraquecendo assim o efeito magnetocalórico resultante.

O estudo de amostras com C, deu-se principalmente pela busca por um melhor gerenciamento de distintas temperaturas de transição, próximas entre si, de amostras saturadas com H, possibilitando assim cobrir uma ampla faixa de temperatura de trabalho, conforme representado pela área hachurada na Figura 5.11.

Porém, como no caso das amostras obtidas por R/D apresentadas no capítulo anterior, mais uma vez a dificuldade com a distribuição de picos de  $T_C$  é observada, nas amostras contendo C e H, como mostra o gráfico interno à Figura 5.11. Neste gráfico do fluxo de calor em função da temperatura é possível observar que para a composição



**Figura 5.11:** Temperatura de Curie em função da quantidade de C para  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x\text{H}_y$ , onde  $x = 0, 0,1$  e  $0,2$ .

$\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_{0,1}\text{H}_y$  tem-se três picos de transição de fase magnética, ou seja, três  $T_C$ 's distintas.

Por fim, este fato leva à conclusão de que a inclusão de C nos interstícios deste composto favorece a mobilidade dos átomos intersticiais de H, mesmo no caso de amostras que tenham sido saturadas com H.



## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a síntese de compostos intermetálicos  $\text{La(Fe,Si)}_{13}$  através do processo conhecido por redução-difusão, além do efeito magnetocalórico do composto  $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{C}_x$ , bem como a estabilidade térmica dos átomos de H nas amostras com C.

No processo de síntese do composto intermetálico  $\text{La(Fe,Si)}_{13}$  através do processo R/D, foi possível atingir cerca de 80 % da fase de interesse (1:13) em detrimento de 20 % de fases secundárias em processamento térmico da ordem de 6 horas, reduzindo assim drasticamente o tempo de síntese, quando comparado aos 7 dias dos processos convencionais de fusão e homogeneização. Porém as propriedades magnéticas destes compostos apresentam valores abaixo dos relatados na literatura, uma vez que se torna difícil garantir a estequiometria requerida para a fase 1:13 na presença de fases secundárias, como a fase (Fe,Si)- $\alpha$ .

No entanto, um importante resultado foi percebido após o processo de lavagem das ligas obtidas pelo processo R/D. Durante a remoção do Ca residual e do CaO presentes na liga após o tratamento térmico, as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  são dissociadas para a formação de  $\text{Ca(OH)}_2$  e H. Por possuírem alta reatividade, estes átomos de H remanescentes são responsáveis pela modificação intersticial do composto  $\text{La(Fe,Si)}_{13}$ .

Devido ao fato de a  $T_C$  ser fortemente dependente do acoplamento de troca Fe-Fe, ou seja, depende fortemente da distância interatômica entre os átomos de Fe, é possível notar que os parâmetros de rede obtidos nos compostos sintetizados por R/D são suficientes para aumentar sua  $T_C$ .

Essa modificação intersticial foi comprovada através de medidas de desorção térmica do H e medições termomagnéticas, onde foi possível documentar o aumento da  $T_C$  de aproximadamente 218 K para temperatura ambiente somente através do processo de lavagem.

Apesar de o processo R/D já ser um processo conhecido na literatura, não foi possível até o momento encontrar estudo que relate a modificação intersticial de ligas por meio de átomos de H provenientes do processo de lavagem, fazendo deste o resultado mais marcante durante a pesquisa que originou esta tese.

Além disso, recentemente foi possível atingir amostras com percentuais de fase 1:13 próximos de 100 %. No entanto, caracterizações mais detalhadas do efeito magnetocalórico destes compostos otimizados são necessárias.

Os resultados aqui relatados conduzem à conclusão de que, garantidas as condições estequiométricas ideais, otimizando assim o efeito magnetocalórico, os compostos intermetálicos  $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$  obtidos pelo processo R/D despontam como promissores materiais para aplicações em refrigeração magnética ao redor da temperatura ambiente.

No caso da introdução de C e H no composto  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_3$ , foi possível identificar que a presença de C aumenta a estabilidade térmica dos átomos de H nos interstícios da estrutura cristalina. Para o composto intermetálico  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{H}_y$  a desorção térmica dos átomos de H inicia ao redor de 460 K. Com a introdução de C, essa estabilidade térmica é aumentada para 500 K e 540 K, respectivamente para  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_{0,1}$  e  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_{0,2}$ . No entanto, é possível também perceber que quantidades de  $C > 0,2$  enfraquecem o caráter de primeira ordem da transição de fase magnética, diminuindo assim o efeito magnetocalórico. Por isso, sugere-se o uso de C em quantidades mínimas para o aumento da estabilidade térmica do H.

Além disso, os valores de variação de entropia magnética e de variação de temperatura adiabática para as composições  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_{0,1}$  e  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_{0,2}$  (144  $\text{mJ}/\text{cm}^3\text{K}$  e 112  $\text{mJ}/\text{cm}^3\text{K}$ , respectivamente) são superiores aos valores apresentados pelo Gd (44  $\text{mJ}/\text{cm}^3\text{K}$ ), respeitando as mesmas condições de temperatura e campo magnético aplicado (de 0 – 2 T).

Por fim, é importante salientar que os compostos  $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x\text{H}_y$  apresentam uma distribuição de  $T_C$ 's, com valores distintos, ao redor da temperatura ambiente. Este efeito foi recentemente descoberto e até o momento somente dois artigos foram publicados tratando do assunto, ainda que de forma superficial. Deve-se no entanto registrar que as conclusões atuais apontam para uma distribuição não homogênea dos átomos intersticiais dentro da estrutura da fase 1:13, ocasionando assim fases com a mesma estrutura cristalina, mas com parâmetros de rede levemente distintos.

## 6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Diante dos resultados obtidos por este trabalho, ficam algumas sugestões para a continuidade da pesquisa envolvendo a síntese do composto intermetálico  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  por redução-difusão, em trabalhos futuros. Sugere-se então:

- Realizar uma caracterização completa do efeito magnetocalórico

das amostras com rendimento otimizado apresentadas na Seção 4.4;

- Estudar, sistematicamente, a utilização de Si em diferentes tamanhos de partículas e de diferentes fontes, como por exemplo, FeSi pré-ligados;
- Otimizar o processo de lavagem da liga obtida, de forma a saturar a capacidade de H nos interstícios da liga, evitando assim as dificuldades encontradas em ligas parcialmente hidrogenadas;
- Sintetizar o composto  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  através do processo R/D, introduzindo e/ou substituindo outros elementos, como cobalto e manganês;
- Utilizar o material em forma de pó, obtido pelo processo R/D, para a fabricação de peças densas, com geometria e resistência mecânica necessária para a aplicação em sistemas de refrigeração magnética.

Por fim, como sugestão para continuidade da pesquisa envolvendo a síntese do composto intermetálico  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{C}_x$ , em trabalhos futuros, sugere-se:

- Estudar a modificação intersticial do composto  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  utilizando C, H ou ambos, via plasma de micro-ondas, como já foi realizado com sucesso no caso do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ;
- Procurar um entendimento da possível distribuição não homogênea dos átomos de H nas amostras com C.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARAL, J.; AMARAL, V. On estimating the magnetocaloric effect from magnetization measurements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 322, n. 9, p. 1552–1557, 2010.
- BANERJEE, B. On a generalised approach to first and second order magnetic transitions. *Physics Letters*, v. 12, p. 16–17, 1964.
- BARCZA, A.; KATTER, M.; ZELLMANN, V.; RUSSEK, S.; JACOBS, S.; ZIMM, C. Stability and Magnetocaloric Properties of Sintered  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_z$  Alloys. *Magnetics, IEEE Transactions on*, IEEE, v. 47, n. 10, p. 3391–3394, 2011.
- BEERE, W. The second stage sintering kinetics of powder compacts. *Acta Metallurgica*, Elsevier, v. 23, n. 1, p. 139–145, 1975.
- BOARETO, J.; SOYAMA, J.; FELISBERTO, M.; HESSE, R.; PINTO, A.; TAYLOR, T.; WENDHAUSEN, P.  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  Prepared by Calciothermic Reduction-Diffusion Using Different Iron Powders. *Materials Science Forum*, v. 534, n. 1, p. 1365, 2007.
- BRUCK, E. Developments in magnetocaloric refrigeration. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Institute of Physics Publishing, v. 38, n. 23, p. R381–R391, 2005.
- BRUCK, E. Magnetocaloric refrigeration at ambient temperature. *Chapter 4 in Handbook of Magnetic Materials (Buschow, K.H.J.)*, North-Holland, p. 235–291, 2007.
- BUSCHOW, K.; BOER, F. *Physics of magnetism and magnetic materials*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- CALLEN, H. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. New York: Wiley, 1985.
- CECH, R. Cobalt-rare earth intermetallic compounds produced by calcium hydride reduction of oxides. *Journal of Metals*, p. 32, 1974.
- CHEN, X.; CHEN, Y.; TANG, Y. Phase, structural, and magnetocaloric properties of high temperature annealed  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{B}_x$ . *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 509, n. 6, p. 2864–2869, 2011.

- CHEN, Y.; WANG, F.; SHEN, B.; SUN, J.; WANG, G.; HU, F.; CHENG, Z.; ZHU, T. Effects of carbon on magnetic properties and magnetic entropy change of the  $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$  compound. *Journal of applied physics*, AIP, v. 93, n. 10, p. 6981–6983, 2003.
- CHEN, Y.-F.; WANG, F.; SHEN, B.-G.; WANG, G.-J.; SUN, J.-R. Magnetism and magnetic entropy change of  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_x$  ( $x = 0 - 0.6$ ) interstitial compounds. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 93, n. 2, p. 1323–1325, 2003.
- CHRISTODOULOU, C.; KOMADA, N. High coercivity anisotropic  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  powders. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 222, n. 1, p. 92–95, 1995.
- COEY, J.; SUN, H.; OTANI, Y. A new family of rare earth iron nitrides. In: *Proceedings of the Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth–Transition Metal Alloys*. Pittsburgh: Carnegie Mellon University, 1990.
- COULOMB, D. The IIR and environmental challenges facing the refrigeration sector. In: *Proceedings of the Second International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*. Portoroz, Slovenia: IIF-IIR, 2007. p. 11–13.
- CULLITY, B.; GRAHAM, C. *Introduction to magnetic materials*. Piscataway, NJ: IEEE Press, 2008.
- DAN'KOV, S.; TISHIN, A.; PECHARSKY, V.; GSCHNEIDNER, K. Experimental device for studying the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields. *Review of Scientific Instruments*, v. 68, p. 2432, 1997.
- DAN'KOV, S.; TISHIN, A.; PECHARSKY, V.; GSCHNEIDNER, K. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium. *Physical Review B*, APS, v. 57, n. 6, p. 3478–3490, 1998.
- EHRENFEST, P. Phase changes in the ordinary and extended sense classified according to the corresponding singularities of the thermodynamic potential. In: *Proc. Acad. Sci.* Amsterdam: The Netherlands, 1933. v. 36, p. 153.

- FRUCHART, D. From high performance materials to magnetocaloric systems: Experiences of a Grenoble's consortium. In: *palestra proferida em 03/04/2009*. Florianópolis: UFSC, 2009.
- FUJIEDA, S.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K. Large magnetocaloric effect in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  itinerant-electron metamagnetic compounds. *Applied physics letters*, AIP, v. 81, n. 7, p. 1276–1278, 2002.
- FUJIEDA, S.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K. Reduction of hysteresis loss and large magnetocaloric effects in substituted compounds of itinerant-electron metamagnets  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 321, n. 21, p. 3567–3570, 2009.
- FUJIEDA, S.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K.; YAMAZAKI, Y.; IJIMA, Y. Giant isotropic magnetostriction of itinerant-electron metamagnetic  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$  compounds. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 79, n. 5, p. 653–655, 2001.
- FUJIEDA, S.; HASEGAWA, Y.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K. Direct measurement of magnetocaloric effects in itinerant-electron metamagnets  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds and their hydrides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 272, p. 2365–2366, 2004.
- FUJITA, A.; AKAMATSU, Y.; FUKAMICHI, K. Itinerant electron metamagnetic transition in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  intermetallic compounds. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 85, n. 8, p. 4756–4758, 1999.
- FUJITA, A.; FUJIEDA, S.; HASEGAWA, Y.; FUKAMICHI, K. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds and their hydrides. *Physical Review B*, APS, v. 67, n. 10, p. 104416, 2003.
- GIAUQUE, W.; MACDOUGALL, D. Attainment of Temperatures Below  $1^\circ$  Absolute by Demagnetization of  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . *Physical Review*, APS, v. 43, n. 9, p. 768–768, 1933.
- GIGUERE, A.; FOLDEAKI, M.; GOPAL, B. R.; CHAHINE, R.; BOSE, T.; FRYDMAN, A.; BARCLAY, J. Direct Measurement

- of the “Giant” Adiabatic Temperature Change in  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ . *Physical review letters*, APS, v. 83, n. 11, p. 2262–2265, 1999.
- GIVORD, D.; LEMAIRE, R. Magnetic transition and anomalous thermal expansion in  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  compounds. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 10, n. 2, p. 109–113, 1974.
- GSCHNEIDNER, K.; PECHARSKY, V. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. *International Journal of Refrigeration*, Elsevier, v. 31, n. 6, p. 945–961, 2008.
- GSCHNEIDNER, K.; PECHARSKY, V.; TSOKOL, A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. *Rep. Prog. Phys.*, v. 68, p. 1479, 2005.
- HALBACH, K. Design of permanent multipole magnets with oriented rare earth cobalt material. *Nuclear Instruments and Methods*, Elsevier, v. 169, n. 1, p. 1–10, 1980.
- HAN, M.; MILLER, G. An Application of the “Coloring Problem”: Structure-Composition-Bonding Relationships in the Magnetocaloric Materials  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ . *Inorg. Chem.*, v. 47, n. 2, p. 515–528, 2008.
- HERGET, C.; DOMAZER, H. Methods for the Production of Rare-Earth-3d Metal Alloys With Particular Emphasis on the Co Alloys. *Goldschmidt*, v. 4, n. 35, p. 3–33, 1975.
- HOFFMANN, E.; STROOBANT, V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. Toronto: John Wiley & Sons, Ltd., 2003.
- HU, F.-X.; SHEN, B.-G.; SUN, J.-R.; CHENG, Z.-H.; RAO, G.-H.; ZHANG, X.-X. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ . *Applied Physics Letters*, AIP, v. 78, n. 23, p. 3675–3677, 2001.
- JASINSKI, M.; LIU, J.; JACOBS, S.; ZIMM, C.  $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})_{13}$  bulk alloys and ribbons with high temperature magnetocaloric effect. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 107, n. 9, p. 09A953–09A953, 2010.

- KRAUTZ, M.; MOORE, J.; SKOKOV, K.; LIU, J.; TEIXEIRA, C.; SCHAFFER, R.; SCHULTZ, L.; GUTFLEISCH, O. Reversible solid-state hydrogen-pump driven by magnetostructural transformation in the prototype system  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ . *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 112, n. 8, p. 083918–083918, 2012.
- KUBASCHEWSKI, O.; ALCOCK, C. *Metallurgical Thermochemistry*. New York, NY: Pergamon Press, 1979.
- LARSON, A.; DREELE, R. V. General Structure Analysis System (GSAS), report LAUR 86-748. *Los Alamos National Laboratory, NM*, 1994.
- LIU, J.; GOTTSCHALL, T.; SKOKOV, K.; MOORE, J.; GUTFLEISCH, O. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 7, p. 620–626, 2012.
- LIU, J.; KRAUTZ, M.; SKOKOV, K.; WOODCOCK, T.; GUTFLEISCH, O. Systematic study of the microstructure, entropy change and adiabatic temperature change in optimized La–Fe–Si alloys. *Acta Mater.*, Elsevier, v. 59, n. 9, p. 3602 – 3611, 2011.
- LIU, T.; CHEN, Y.; TANG, Y.; XIAO, S.; ZHANG, E.; WANG, J. Structure and magnetic properties of shortly high temperature annealing  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  compound. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 475, n. 1-2, p. 672–675, 2009.
- LIU, X.; ALTOUNIAN, Z.; TU, G. The structure and large magnetocaloric effect in rapidly quenched  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ . *Journal of Physics, Condensed Matter*, IOP Publishing Ltd, Dirac House, Temple Back, Bristol, BS 1 6 BE, UK, v. 16, n. 45, p. 8043–8051, 2004.
- LOZANO, J. *Síntese e caracterização de materiais com efeito magnetocalórico à base de manganês para aplicações em refrigeração magnética*. Dissertação (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2009.
- LYUBINA, J.; GUTFLEISCH, O.; KUZ'MIN, M.; RICHTER, M.  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ -based magnetic refrigerants obtained by novel processing routes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 321, n. 21, p. 3571–3577, 2009.

- MANDAL, K.; PAL, D.; GUTFLEISCH, O.; KERSCHL, P.; MULLER, K. Magnetocaloric effect in reactively-milled  $\text{LaFe}_{11.57}\text{Si}_{1.43}\text{H}_y$  intermetallic compounds. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 102, n. 5, p. 053906–053906, 2007.
- MCELFRESH, M.; SAGER, R. Effects of Magnetic Field Uniformity on the Measurement of Superconducting Samples. *Quantum Design*, p. v.p., 1996.
- NANU, D.; LEGERSTEE, W.; EIJT, S.; HAIJE, W.; VENTE, J.; TUCKER, M.; BÖTTGER, A. Insights into the relation between crystal structure and deuterium desorption characteristics of Pd-Au-D alloys. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 56, n. 20, p. 6132–6140, 2008.
- NIITSU, K.; KAINUMA, R. Phase equilibria in the Fe–La–Si ternary system. *Intermetallics*, Elsevier, 2011.
- PALSTRA, T.; WERIJ, H.; NIEUWENHUYS, G.; MYDOSH, J.; BOER, F. de; BUSCHOW, K. Metamagnetic transitions in cubic  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  intermetallic. *Journal of Physics F: Metal Physics*, IOP Publishing, v. 14, p. 1961, 1984.
- PECHARSKY, V.; GSCHNEIDNER, K. Giant Magnetocaloric Effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ . *Physical Review Letters*, APS, v. 78, n. 23, p. 4494–4497, 1997.
- PHEJAR, M.; PAUL-BONCOUR, V.; BESSAIS, L. Structural and magnetic properties of magnetocaloric  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  compounds synthesized by high energy ball-milling. *Intermetallics*, Elsevier, v. 18, n. 12, p. 2301–2307, 2010.
- RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- ROCCO, D. *Síntese e avaliação do efeito magnetocalórico das cerâmicas manganitas e do sistema La-Fe-Si*. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- ROCCO, D.; GAMA, S.; COELHO, A.; PERSIANO, A. On the existence of a ternary liquid miscibility gap and phase relations in

- the Fe-rich corner of the La–Fe–Si system. In: *Third IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*. Des Moines, Iowa, USA: IIF-IIR, 2009.
- SIDHU, R. Influence of particle size of iron powder on the microstructure of Nd–Fe–B alloy powder prepared by reduction-diffusion. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 346, n. 1, p. 250–254, 2002.
- SUN, J.; HU, F.; SHEN, B. Comment on “Direct Measurement of the “Giant” Adiabatic Temperature Change in  $Gd_5Si_2Ge_2$ ”. *Physical review letters*, APS, v. 85, n. 19, p. 4191–4191, 2000.
- TEIXEIRA, C. *Estudos sobre processamentos de homogeneização e nitratação de  $Sm_2Fe_{17}$  em ligas de procedência industrial*. Dissertação (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2008.
- TEIXEIRA, C.; PINTO, A.; FELISBERTO, M. Diferentes rotas de homogeneização da liga  $Sm_2Fe_{17}$  destinada à formação do composto intersticial  $Sm_2Fe_{17}N_x$  ( $x=3$ ) em reator de plasma. In: *Anais do 17 CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Foz do Iguaçu: Metallum, 2006.
- TISHIN, A.; SPICHKIN, Y. *The magnetocaloric effect and its applications*. Philadelphia: IOP Bristol Philadelphia Series in Condensed Matter Physics, 2003.
- WANG, J.; CHEN, Y.; TANG, Y.; XIAO, S.; LIU, T.; ZHANG, E. The hydrogenation behavior of  $LaFe_{11.44}Si_{1.56}$  magnetic refrigerating alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 485, n. 1, p. 313–315, 2009.
- YAN, A.; MÜLLER, K.; GUTFLEISCH, O. Magnetocaloric effect in  $LaFe_{11.8-x}Co_xSi_{1.2}$  melt-spun ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 450, n. 1, p. 18–21, 2008.
- ZIMM, C.; JASTRAB, A.; STERNBERG, A.; PECHARSKY, V.; GSCHNEIDNER, K.; OSBORNE, M.; ANDERSON, I. Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator. *Advances in cryogenic engineering*, Plenum, v. 43, p. 1759–1766, 1998.



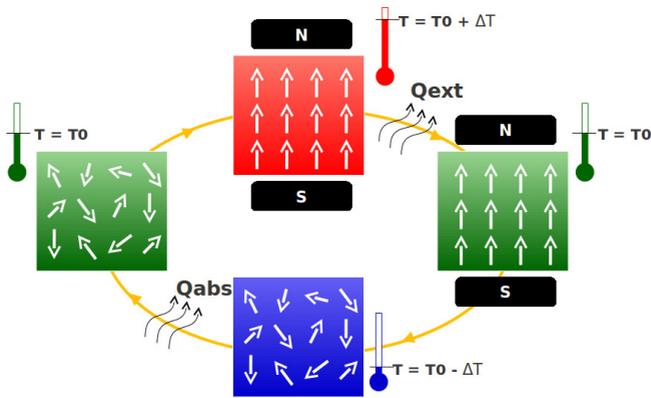
## APÊNDICE A – REFRIGERAÇÃO MAGNÉTICA

O interesse na refrigeração magnética como uma nova tecnologia de refrigeração do estado sólido tem crescido muito nos últimos anos, principalmente com o aumento da atenção das pessoas para uma inevitável diminuição do consumo de energia elétrica. Como salientado por Couloumb ([GSCHNEIDNER](#); [PECHARSKY, 2008](#)) no seu discurso introdutório para o Second International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature (THERMAG II), 15 % do consumo total de energia elétrica no mundo tem sido para fins de refrigeração. Além disso, os métodos convencionais de refrigeração, são considerados de baixa eficiência e também poluentes ao meio-ambiente.

Os refrigeradores comerciais utilizados hoje em indústrias, casas comerciais e mesmo em residências funcionam com base na compressão e descompressão de um gás. Ao ser comprimido, o gás perde calor. Em seguida, é descomprimido e passa por uma tubulação nas paredes internas do refrigerador, absorvendo calor do ar ali presente. A repetição do processo reduz a temperatura interna até o nível desejado. O gás usado geralmente é um freon, nome dado a compostos de cloro, flúor e carbono (os chamados CFCs) ou de hidrogênio, cloro, flúor e carbono (os HCFCs). Tais gases, no entanto, são apontados como os principais responsáveis pela destruição da camada de ozônio existente na atmosfera, que protege todos os seres vivos da radiação ultravioleta produzida pelo Sol.

Quando comparado com um ciclo de Carnot, sistemas de refrigeração com base no ciclo de compressão/descompressão de gases têm uma baixa eficiência, demandando assim um alto consumo de energia ([ZIMM et al., 1998](#)). Além disso, os ganhos na eficiência desta tecnologia são muito pequenos, incentivando assim pesquisas por uma solução alternativa que seja ambientalmente amigável e energeticamente mais eficiente. Para contornar tais dificuldades é que pesquisas em novos sistemas de refrigeração tem sido desenvolvidas, como no caso da refrigeração magnética.

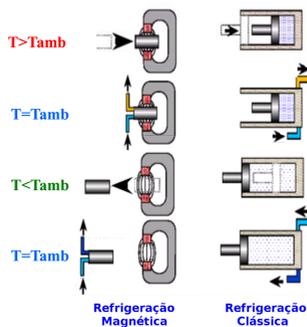
A refrigeração magnética é considerada uma tecnologia de refrigeração ambientalmente amigável e eficiente, que se apresenta como potencial substituta de tecnologias convencionais. O princípio desta tecnologia tem como base o efeito magnetocalórico, utilizando um ciclo termomagnético, conforme mostrado na figura [A.1](#):



**Figura A.1:** Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética que transporta calor da carga térmica para o ambiente (LOZANO, 2009).

Nesta figura, os retângulos pretos com “S” e “N” fazem referência aos ímãs permanentes, e seus polos norte e sul, representando assim a aplicação de um campo magnético no material com efeito magnetocalórico. Enquanto que  $Q_{abs}$  e  $Q_{ext}$  fazem referência à quantidade de calor absorvida e cedida pelo sistema, respectivamente.

Na prática, o ciclo termomagnético pode ser comparado com um ciclo clássico de refrigeração (ciclo de compressão de gases) como mostra a figura A.2:



**Figura A.2:** Diagrama esquemático comparando um ciclo de refrigeração magnética com um ciclo de refrigeração por compressão de gases. Adaptado de (FRU-CHART, 2009)

Por fim, é importante salientar que mesmo comparando este ciclo termodinâmico com o ciclo da refrigeração por compressão de vapores, o ciclo magnético pode ser realizado em estado quase-estático, abrindo a possibilidade de se trabalhar perto da eficiência de Carnot ([BRUCK, 2007](#)).



## APÊNDICE B – SOBRE O AUTOR

Cristiano da Silva Teixeira nasceu em Torres, Rio Grande do Sul, Brasil, em 1980. Recebeu o grau de Licenciado em Física e o grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, ambos pela Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, em 2005 e 2008, respectivamente. Atualmente é aluno de doutorado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais também da Universidade Federal de Santa Catarina com conclusão prevista para Outubro/2012. Realizou um período de intercâmbio durante seu doutoramento (Doutorado Sanduíche) na Technische Universität Dresden/Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (IFW), em Dresden-Alemanha, sob a supervisão do Prof. Oliver Gutfleisch e com financiamento da União Européia, através do Programa Erasmus Mundus - EBWII. É autor e co-autor de artigos publicados em importantes periódicos, revistas e eventos científicos da sua área de atuação. Seus principais interesses incluem a síntese e a caracterização de materiais avançados para aplicações em energia, dentre os quais destacam-se suas contribuições na área de materiais com efeito magnetocalórico bem como materiais magnéticos duros. Nesta linha, vem atuando como revisor para alguns conceituados periódicos e eventos científicos da área. O autor possui ainda experiência na área de metalurgia do pó, com ênfase na síntese e caracterização de materiais magnéticos, materiais com efeito magnetocalórico e processamento de materiais com plasma. Além disso, possui formação complementar na caracterização microestrutural de materiais através de técnicas de cristalografia.

### B.1 Publicações resultantes desta pesquisa

•TEIXEIRA, C. S.; KRAUTZ, M.; MOORE, J. D.; SKOKOV, K.; LIU, J.; WENDHAUSEN, P. A. P.; GUTFLEISCH, O. **Effect of carbon on magnetocaloric effect of  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  compounds and on the thermal stability of its hydrides.** Journal of Applied Physics, 111, 07A927 (2012). [doi:[10.1063/1.3675985](https://doi.org/10.1063/1.3675985)]

•TEIXEIRA, C. S.; CARON, L.; ANASTASOPOL, A.; EIJT, S. W. H.; LOZANO, J. A.; BRÜCK, E. e WENDHAUSEN, P. A. P. **A new feature of the reduction-diffusion process**

applied for the synthesis of magnetocaloric  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 541, (2012) 84-87. [doi:10.1016/j.jallcom.2012.05.112]

•KRAUTZ, M.; MOORE, J. D.; SKOKOV, K.; LIU, J.; TEIXEIRA, C. S.; SCHÄFER, R.; SCHULTZ, L.; GUTFLEISCH, O. **Reversible solid-state hydrogen-pump driven by magnetostructural transformation in the prototype system  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$** . *Journal of Applied Physics*, 112, 083918 (2012). [doi:10.1063/1.4759438]

•TEIXEIRA, C.S; BEZ, H. N.; TRAVESSINI, D.; PRATA, A. T.; WENDHAUSEN, P. A. P. **Potentialities of the Reduction-Diffusion Process Regarding the Preparation of La-Fe-Si Based Alloys**. *Anais do Fifth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Thermag V, 2012.*

•BEZ, H. N.; TEIXEIRA, C. S.; TRAVESSINI, D.; KLEIN, A. N.; WENDHAUSEN, P. A. P. **An Approach to Directly Fabricate Magnetic Refrigerants from Cast La-Fe-Si Alloys**. *Anais do Fifth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Thermag V, 2012.*

•TEIXEIRA, C. S.; BEZ, H. N.; CARVALHO, M. A.; WENDHAUSEN, P. A. P. **Powder Metallurgy Applied to Magnetic Refrigerants Based on  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$** . *Anais do 22nd Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, 2012.*

•TEIXEIRA, C. S.; BEZ, H. N.; CARVALHO, M. A.; WENDHAUSEN, P. A. P. **The Influence of Si Content on the Homogeneity of  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  Obtained by Reduction-Diffusion**. *Anais do Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011.* p. 184-189.

•TEIXEIRA, C. S. ; KOSTOW, M. P. ; LOZANO, J. A. ; WENDHAUSEN, P. A. P.  **$\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  Compounds Synthesized by Calciothermic Reduction-Diffusion**. *Anais do Fourth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Tempe-*

rature, 2010.

•TEIXEIRA, C. S. ; KOSTOW, M. P. ; LOZANO, J. A. ; WENDHAUSEN, P. A. P. **La(Fe,Si)<sub>13</sub> compounds obtained by powder technologies.** Anais do 21st Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, 2010. p. 93-96.

## **B.2 Participação em eventos e apresentação de trabalhos**

•XI Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) - Brazilian MRS Meeting, Florianópolis, Brasil, 23–27 de Setembro de 2012 (<http://www.sbpomat.org.br/11encontro/>). Apresentações orais com o título de **Powder Metallurgy Approach Applied to Magnetic Refrigerants based on La(Fe,Si)<sub>13</sub>** e **Preparation of La-Fe-Co-Si based alloys by means of reduction-diffusion process.**

•The 5th International Conference of IIR on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Grenoble, França, 17–20 de Setembro de 2012 (<http://thermagv.grenoble.cnrs.fr/>). Apresentação oral, com o título de **An Approach to Directly Fabricate Magnetic Refrigerants from Cast La-Fe-Si Alloys** e apresentação de pôster com o título de **Potentialities of the Reduction-Diffusion Process Regarding the Preparation of La-Fe-Si Based Alloys.**

•22nd Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, Nagasaki, Japão, 2–5 de Setembro de 2012 ([http://www.sntt.or.jp/REPM2012/index\\_.php?id=about](http://www.sntt.or.jp/REPM2012/index_.php?id=about)). Apresentação de pôster com o título de **Powder Metallurgy Applied to Magnetic Refrigerants Based on La(Fe,Si)<sub>13</sub>.**

•PTECH2011 - Eighth International Latin-American Conference on Powder Metallurgy, Florianópolis, Brasil, 6–9 de Novembro de 2011 (<http://www.metallum.com.br/ptech2011/>). Apresentação oral com o título de **Synthesis of Magnetocaloric La(Fe,Si)<sub>13</sub> compounds via PM.**

•Delf Days on Magnetocalorics, Delft, Holanda, 24–25 de Ou-

tubro de 2011 (<http://tnw.home.tudelft.nl/en/about-faculty/departments/radiation-radionuclides-reactors/research/research-groups/fame/ddmc/>). Apresentação de pôster com o título de **Alternatives Routes do Obtain Magnetocaloric LaFe<sub>13-x</sub>Si<sub>x</sub>H<sub>y</sub> Compounds**.

•EUOPM2011 - European Powder Metallurgy Congress and Exhibition, Barcelona, Espanha, 9–12 de Outubro de 2011 ([http://www.epma.com/pm\\_2011/home\\_2011.htm](http://www.epma.com/pm_2011/home_2011.htm)). Conferencista convidado para apresentação oral com o título de **Emerging Markets for MIM - Functional materials for new cooling applications**.

•MMM - 56th. Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Scotsdale, USA, 30 de Outubro–03 de Novembro de 2011 (<http://www.magnetism.org/>). Apresentação de poster com o título de **Effect of carbon and annealing on microstructure and magnetocaloric effect of LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub>C<sub>x</sub>**.

•INTERMAG 2011 - IEEE International Magnetics Conference, Taipeh, Taiwan, 25–29 de Abril de 2011 (<http://intermag.onestep.com.tw/>). Apresentação oral com o título de **Effect of annealing on LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub>C<sub>x</sub> for magnetocaloric applications**.

•21st Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, em Bled, Slovenia, 29 de Agosto–03 de Setembro de 2010 (<http://nano.ijs.si/repm10.htm>). Apresentação oral com o título de **La(Fe,Si)<sub>13</sub> compounds obtained by powder technologies**.

•The 4th International Conference of IIR on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Baotou, Inner Mongolia, China, 23–28 de Agosto de 2010 (<http://www.brيره.com/thermag4/index.asp>). Apresentação oral, com o título de **Magnetocaloric effect on La(Fe<sub>13-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>13</sub> obtained by calciothermic reduction-diffusion**.

•Symposium of Materials for a Sustainable Future, em Birmingham, UK, 11 de Setembro de 2009 ([http://www.magnets.bham.ac.uk/Rex\\_Workshop.htm](http://www.magnets.bham.ac.uk/Rex_Workshop.htm)). Apresentação de pôster com o título de

---

**Synthesis and characterization of  $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)_{13}$  compounds prepared by methallothermic reduction-diffusion.**

•EUROMAT 2009 - European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Process, em Glasgow, UK, 7–10 de Setembro de 2009 (<http://www.euromat2009.fems.eu/>). Apresentação de pôster com o título de **Synthesis and characterization of  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  compounds prepared by metallothermic reduction-diffusion.**