

Henrique Neves Bez

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE
REFRIGERANTES MAGNÉTICOS À BASE DE $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}_y$**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. –Ing.
Paulo Antônio Pereira
Wendhausen.

Co-orientador: Dr. Eng.
Cristiano da Silva Teixeira.

Florianópolis
2013

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

Bez, Henrique Neves

Desenvolvimento de processo de fabricação de refrigerantes magnéticos à base de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{Hy}$ / Henrique Neves Bez ; orientador, Paulo Antônio Pereira Wendhausen ; co-orientador, Cristiano da Silva Teixeira. - Florianópolis, SC, 2013.

110 p.

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

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{Hy}$. 3. Refrigerante Magnético. 4. Metalurgia do Pó. I. Wendhausen, Paulo Antônio Pereira. II. Teixeira, Cristiano da Silva. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Henrique Neves Bez

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE
REFRIGERANTES MAGNÉTICOS À BASE DE $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}_y$**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMat) da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 28 de Junho de 2013.

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr. Ing.
Coordenador – PGMat

Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Dr. –Ing.
Orientador – PGMat

Cristiano da Silva Teixeira, Dr. Eng.
Co-orientador – PGMat

Banca Examinadora:

Prof. Daniel Rocco, Dr.
Instituto de Física – UFF
Membro Externo

Prof. Carlos Renato Rambo, Dr. Sc.
Departamento de Eng. Elétrica – UFSC
Membro

Prof. Jader Riso Barbosa Junior, Ph.D.
Departamento de Eng. Mecânica – UFSC
Membro

Este trabalho é dedicado aos meus pais, sem os quais eu nunca teria chegado aonde cheguei.

AGRADECIMENTOS

Faço os meus francos agradecimentos:

Ao meu orientador, Prof. Dr. –Ing. Paulo A. P. Wendhausen, pelas grandes oportunidades que foram geradas neste período de mestrado, bem como pela confiança depositada em mim e pela orientação.

Ao meu co-orientador e amigo, Dr. Eng. Cristiano da Silva Teixeira, que durante o final da minha graduação e todo o período de mestrado me apoiou tanto de forma profissional, bem como pessoal. Além disso, pela amizade formada que espero não perder para a distância.

Ao prof. Dr. –Ing. Aloisio N. Klein, por todo o apoio à pesquisa desenvolvida no grupo de pesquisa em materiais magnéticos (MAGMA).

Ao Prof. Dr. Jader R. Barbosa Jr., por toda a colaboração que foi formada entre o instituto POLO e o grupo de pesquisa MAGMA, o qual auxiliou não só com medições de importância para esta pesquisa, mas com frutíferas discussões a cerca desta pesquisa.

Ao professor do departamento de física, Prof. Dr. João Cardoso de Lima, pelas discussões e disponibilidade de equipamentos para caracterização de materiais.

Ao amigo Jaime Andrés Lozano Cadena pelo apoio dado, não só através medições realizadas no instituto POLO, mas também com discussões a cerca do tema desta pesquisa. Além disso, pela amizade formada que espero que permaneça por bastante tempo.

Ao Prof. Dr. Cláudio Poffo, por todo apoio, discussões e amizade que foram muito importantes para a conclusão desta dissertação.

Ao Felipe Darábas, pela disponibilidade no auxílio com medições e, também, pela amizade.

Ao aluno de iniciação científica, Bruno G. F. Eggert, o qual me auxiliou durante boa parte do período de mestrado. Além disso, pela amizade formada e boas discussões a cerca desta pesquisa.

A todos integrantes do grupo de pesquisa MAGMA, LabMat e instituto POLO, que de uma forma ou de outra me auxiliaram durante toda esta etapa da minha vida acadêmica.

Ao amigo Rogério Antônio Campos, chefe de expediente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela amizade e a pronta ajuda em cada etapa no desenrolar deste mestrado.

Por último, porém não menos importante, aos meus parentes, principalmente meus pais, pelo apoio e amor que nunca faltaram durante toda a minha vida. Se um dia eu for 50 % do que meus pais foram pra mim, já serei um ótimo pai.

“O homem é um animal determinado. Sua vida só tem sentido se ele está lutando e alcançando seus objetivos.”

(Aristóteles)

RESUMO

É proposta uma nova rota de fabricação de refrigerantes magnéticos à base de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$, tendo em vista a aplicação em protótipos de refrigeração magnética ao redor da temperatura ambiente. Esta nova rota, baseada em princípios da metalurgia do pó, utiliza como precursor uma liga não-homogeneizada de La-Fe-Si, constituída basicamente de ferro livre, da fase $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ e fase rica em La. Neste estado verificou-se que a liga é bastante suscetível a fragilização por hidrogênio, o que permitiu a sua fácil cominuição a pó por processo adicional de moagem. Com a liga na forma de pó e com tamanho de partícula controlado, obteve-se sucesso na sua posterior consolidação por meio de processo de compactação, seguido de sinterização. A sinterização otimizada se dá a temperatura de 1423 K por 6 horas. Observou-se que por esta rota de fabricação, obteve-se material homogêneo, com poros, e passível de hidrogenação. Esta etapa final do processo é importante para a aplicação à temperatura ambiente. Até então somente havia sido relatado na literatura a possibilidade de hidrogenar a fase $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ na forma de pó. Além disso, esta mesma rota de fabricação permite a redução do tempo de homogeneização, que se dá junto processo de sinterização. Para comparação, amostras do mesmo lingote foram produzidas pelo convencional processo de homogeneização a altas temperaturas durante longos períodos de tempo (20 h. a 1423 K), apresentando cerca de 97 % em fração mássica da fase $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$. Neste caso, o processo de hidrogenação, utilizado aqui para viabilizar o emprego desta liga em aplicações ao redor da temperatura ambiente, só foi possível após pulverizar as amostras homogeneizadas. Após o processo de hidrogenação, as amostras apresentam a temperatura de Curie, T_C , ao redor de 328 K, onde a variação adiabática de temperatura é máxima e igual a 2,8 K para um campo magnético aplicado de 1,75 T. Já para as amostras produzidas através da metalurgia do pó, valores acima de 99 % de fração mássica de fase $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ foram obtidos após 6 h de sinterização a 1423 K. Através dos poros residuais foi possível submeter estas amostras ao processo de hidrogenação sem necessidade de pulverização das amostras. Após a hidrogenação, as T_C 's estão ao redor da temperatura ambiente, com um efeito magnetocalórico máximo de 2,2 K ao redor de 328 K, porém com uma faixa mais larga de efeito magnetocalórico.

Palavras-chave: $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$, refrigerante magnético, metalurgia do pó

ABSTRACT

A new route to obtain magnetic refrigerants based on $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ is proposed, in order to apply in magnetic refrigerators for applications around room temperature. Based on powder metallurgical principles, a non-homogenized ingot based on La-Fe-Si, constituted basically in free iron, $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ phase and La-Fe-Si phase. At this state, it was verified that the ingot is susceptible to hydrogen embrittlement, which allowed an easily comminution necessary for the next milling step. With the powder in a controlled size, it was obtained a successful consolidation by means of pressing with further sintering. The optimized sintering process was carried out at 1423 K for 6 h. It was observed that by this fabrication method, homogenized part and with pores were obtained, allowing the next hydrogenation step. This last step of the process is extremely important for the application around room temperature. Up to now, it was only reported in scientific journals hydrogenation of $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ in a powder form. Furthermore, the route reported in this master thesis allows the reduction of the homogenization time, which occurs *in situ* with the sintering. For comparison, samples made out of the same ingot were produced by the conventional process of homogenization at high temperature for long period of time (20 h at 1423 K), showing a mass fraction of $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, the desired phase, around 97 %. In this case, the hydrogenation process, used to turn able the appliance of this alloy for refrigeration around room temperature, was only possible after turning the samples into powder. After the hydrogenation process, the samples showed the Curie temperature, T_C , around 328 K, where the adiabatic temperature change is maximal and equal to 2,8 K for a applied magnetic field of 1,75 T. Conversely, the samples produced by the powder metallurgical approach had a mass fraction of the desired phase of 99 % by sintering for 6 h at 1423 K. Through the porosity, manageable by the powder metallurgical technique, it was possible to hydrogenate the parts at their bulk form, without the necessity of pulverizing the parts. After the hydrogenation, the T_C 's of the parts are around the room temperature, showing a maximum magnetocaloric effect of 2,2 K around 328 K, however in a larger temperature range around the T_C .

Keywords: $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$, magnetic refrigerants, powder metallurgy.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 – Representação esquemática do efeito magnetocalórico (TEIXEIRA, C. S., 2012).....	34
Fig. 2 – Ciclo térmico de refrigeração magnética (LOZANO, J. A., 2009).	35
Fig. 3 – Diagrama esquemático comparativo mostrando os principais materiais com EMC (PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., 1999; FRANCO et al., 2012).....	41
Fig. 4 – Variação da entropia magnética para as diferentes razões entre Si/Ge na liga de $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ (PECHARSKY, A. O. et al., 2003).	42
Fig. 5 – Variação da entropia em relação a campo magnético aplicado de 1 T (símbolos abertos) e 2 T (símbolos preenchidos) para o Gd, bem como para ligas de $Mn_xFe_{1,95-x}P_{1-y}Si_y$; suas composições da esquerda para direita são $x = 1,34, 1,32, 1,30, 1,28, 1,24, 0,66, 0,66$ e $y = 0,46, 0,48, 0,50, 0,52, 0,54, 0,34, 0,37$ (DUNG et al., 2011).	43
Fig. 6 – Diagrama de fases para a liga de La-Fe-Si, com La estequiométrico fixo igual a 1. No gráfico a fase 1:13 é denominada τ_1 . (NIITSU; KAINUMA, 2012).....	44
Fig. 7 – Imagens, feitas em um MEV no modo BSE, de lingote com composição nominal de $LaFe_{11,8}Si_{1,2}$ feito através do processo de fusão, sendo a imagem (b) uma magnificação maior da imagem (a) (LIU, JIAN et al., 2011).....	45
Fig. 8 – Diagrama de fase do sistema ternário La-Fe-Si (NIITSU; KAINUMA, 2012)	46
Fig. 9 – Variação da entropia magnética de amostras produzidas por <i>melt spinning</i> , para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T (GUTFLEISCH, O. et al., 2005).	47
Fig. 10 – Gráfico mostrando a dependência da quantidade de Si (x) na formação de fase $LaFe_{13-x}Si_x$ em amostras produzidas por redução-difusão (TEIXEIRA, C. S., 2012).	48
Fig. 11 – Peças com base na fase $La(Fe,Co,Si)_{13}$ produzidas via TDR (KATTER, MATTHIAS et al., 2008).	49
Fig. 12 – Gráfico esquemático do processamento através da metalurgia do pó.....	54

Fig. 13 – Padrões de difração para as fases 1:13 (linhas verticais pretas), 1:1:1 (triângulos azuis) e Fe- α (triângulos vermelhos) (TEIXEIRA, C. S., 2012).	58
Fig. 14 -- (a) Imagem do modo BSE (elétrons retro-espalhados) do lingote como fundido; (b) imagem mais aproximada em uma região da imagem (a) para mostrar os arrancamentos.	62
Fig. 15 – Equipamento desenvolvido pelo instituto POLO e utilizado para medições diretas de variação adiabática de temperatura (TREVIZOLI et al., 2012).	63
Fig. 16 – Imagem adaptada da literatura; (a) descrição de como a amostra é feita; (b) uma figura da amostra preparada (TREVIZOLI et al., 2012).	64
Fig. 17 – Curva de análise térmica diferencial mostrando dois picos, a e b, onde acontecem reações endotérmicas.	67
Fig. 18 – Gráfico a adaptado de Niitsu e Kainuma, <i>Intermetallics</i> , 2012, destacando os dois pontos que corroboram os picos relacionados ao ensaio de análise térmica diferencial realizado no lingote.	68
Fig. 19 – Gráfico feito da medição de DRX, destacando os principais picos das fases presentes.	69
Fig. 20 – Quantidade relativa de Fe remanescente (fração mássica), após diferentes tempos e temperaturas de homogeneização, calculada através das medições de magnetometria.	70
Fig. 21 – Variação da perda de Fe- α em função do tempo de tratamento térmico em diferentes temperaturas, calculada através da medição de magnetometria.	71
Fig. 22 – Evolução de fase para diferentes tempos de homogeneização a 1423 K. (a) lingote como fundido; (b) após 1 h de homogeneização; (c) após 5 h; (d) após 10 h e (e) após 20 h.	72
Fig. 23 – Refinamento Rietveld feito de uma análise de DRX para amostra homogeneizada a 1423 K por 20 h.	74
Fig. 24 – Variação da taxa de calor em função da temperatura, obtida via DSC, evidenciando uma reação endotérmica no aquecimento e exotérmica no resfriamento, característica de T_c .	75
Fig. 25 – Gráfico mostrando a diminuição de massa com relação à faixa de temperatura mostrada, e em destaque a variação total de massa e a variação de massa em relação à massa inicial.	76

Fig. 26 – Medição direta da variação adiabática da temperatura, com campo aplicado de 1,75 T, para a amostra proveniente do processo de homogeneização de 20 h a 1423 K com hidrogenação de 2 h a 773 K.	77
Fig. 27 – Trincas geradas devido à decrepitação por hidrogênio.	80
Fig. 28 – Análise termogravimétrica indicando a desidrogenação do pó utilizado, após o processo de HD, moagem e peneiramento.	80
Fig. 29 – fotos retiradas com o MEV do pó gerado após a moagem, no modo de elétrons secundários (esquerda) e elétrons retro-espalhados (direita).	81
Fig. 30 – Evolução da quantidade relativa de fases, para as amostras preparadas com tamanho de partícula menor que 38 μm	82
Fig. 31 – Evolução da quantidade relativa de fases, para as amostras preparadas com tamanho de partícula entre 38 e 63 μm	83
Fig. 32 – Evolução da quantidade relativa de fases, para as amostras preparadas com tamanho de partícula menor que 106 μm	83
Fig. 33 – Padrão de difratometria de raios x e refinamento Rietveld para amostra proveniente do o pó com tamanho de partícula menor que 106 μm , após tratamento térmico de 5 h.	84
Fig. 34 – Evolução da quantidade relativa de fases para os diferentes tempos de sinterização, obtidos através de refinamento dos difratogramas de raios x pelo método Rietveld.	85
Fig. 35 – Micrografias de amostras obtidas em diferentes tempos de sinterização, mostrando a porosidade das amostras. (a) 4 h de sinterização, (b) 5 h e (c) 6 h.	86
Fig. 36 – Amostras produzidas via HDSH.	87
Fig. 37 – Comparação do padrão de DRX para a mesma amostra, antes e depois do processo de hidrogenação de 2 h.	87
Fig. 38 – Difratograma de raios x com refinamento Rietveld para uma amostra feita por HDSH com patamar de hidrogenação de 4 h.	89
Fig. 39 – Micrografia, no modo de elétrons secundários, mostrando trincas dentro de uma amostra hidrogenada.	90
Fig. 40 – Variação de massa em função da temperatura obtida no ensaio de Termogravimetria de uma amostra de HDSH com patamar de hidrogenação com duração de 2 h.	90
Fig. 41 – Variação de massa em função da temperatura obtida no ensaio de Termogravimetria de uma amostra de HDSH com patamar de hidrogenação com duração de 4 h.	91

Fig. 42 – Curvas do ensaio de Termogravimetria, com massa normalizada, para os diferentes processos realizados.	92
Fig. 43 – Variação da taxa de calor em função da temperatura, obtido em DSC, para uma amostra feita pelo processo de HDSH com hidrogenação de 2 h.....	93
Fig. 44 – Variação da taxa de calor em função da temperatura, obtido em DSC para uma amostra feita pelo processo de HDSH com hidrogenação de 4 h.....	94
Fig. 45 – Variação adiabática da temperatura durante o aquecimento para amostra feita através do processo HDSH, com patamar de hidrogenação de 2 h.....	95
Fig. 46 – Variação adiabática da temperatura durante o aquecimento para amostra feita através do processo HDSH, com patamar de hidrogenação de 4 h.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Elementos presentes no lingote.	52
Tabela 2 – Valores para o fator desmagnetizante (N_D) para a diferentes razões entre espessura e diâmetro de discos, bem como para diferentes susceptibilidades magnéticas.....	65
Tabela 3 – Quantidade relativa de fases (% em fração mássica) para a amostra antes do processo de hidrogenação e após o processo de hidrogenação de 2 h. Também está reportado o parâmetro de rede “a” para a fase $La(Fe,Si)_{13}H_y$	88
Tabela 4 – Comparação entre quantidade de H para o processo abordado na secção 4 e o processo HDSH com hidrogenação de 2 h e 4 h.	91

Lista de Símbolos

- B – Campo magnético aplicado [T]
 $C_{B,p}$ – Calor específico a B e pressão constante [$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$]
 C_B – Calor específico a B constante [$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$]
 G – Energia livre de Gibbs [J]
 H – Entalpia [J]
 J_s – Polarização de saturação [T]
 M – Magnetização [Am^{-1}]
 μ_0 – Permeabilidade magnética do vácuo [$4\pi \times 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$]
 N_D – Fator desmagnetizante []
 p – Pressão [Nm^{-2}]
 Q – Calor [J]
 S – Entropia total [$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$]
 S_r – Entropia de rede [$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$]
 S_e – Entropia eletrônica [$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$]
 S_m – Entropia magnética [$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$]
 ΔS_m – Variação da entropia magnética [$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$]
 T – Temperatura [K]
 ΔT_{ad} – Variação adiabática da temperatura [K]
 T_C – Temperatura de Curie [K]
 U – Energia interna [J]
 V – Volume [m^3]
 W – Trabalho [J]

SUMÁRIO

1.Introdução	27
1.1.O EFEITO MAGNETOCALÓRICO E SUAS PRIMEIRAS APLICAÇÕES	27
1.2.O SISTEMA TERNÁRIO La-Fe-Si	29
1.3.OBJETIVOS	30
1.4.SOBRE ESTA DISSERTAÇÃO	30
2.Revisão Bibliográfica	33
2.1.O EFEITO MAGNETOCALÓRICO	33
2.1.1.Conceitos da termodinâmica que envolvem o efeito magnetocalórico	35
2.1.2.Métodos de Qualificação do EMC	37
2.1.2.1.Variação de Entropia Magnética	37
2.1.2.2.Variação Adiabática da Temperatura	38
2.2.Estado da Arte em Compostos Magnetocalóricos	40
2.2.1.Ligas à base de $Gd_5Si_xGe_{(4-x)}$	41
2.2.2.Ligas à base de MnFe(P,As)	42
2.2.3.Ligas à base de La-Fe-Si	43
2.3.FORMAS DE OBTENÇÃO DA LIGA $La(Fe,Si)_{13}$	45
2.4.FORMAS DE OBTENÇÃO DE REFRIGERANTES MAGNÉTICOS À BASE DE La-Fe-Si	48
2.4.1.Decomposição Térmica e Recombinação (TDR)	49
3.Materiais e Métodos	51
3.1.MATERIAIS UTILIZADOS	51
3.2.ESTUDO DE FUSÃO E HOMOGENEIZAÇÃO DO LINGOTE	52
3.3.ESTUDO DE FABRICAÇÃO VIA METALURGIA DO PÓ	53
3.4.MODIFICAÇÃO INTERSTICIAL VIA HIDROGÊNIO	55
3.5.TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	57
3.5.1.Difratometria de Raios x	57

3.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
3.5.3. Calorimetrias	59
3.5.4. Termogravimetria	60
3.5.5. Magnetometria	60
3.5.6. Técnica de Verificação Direta da Variação Adiabática da Temperatura (ΔT_{ad})	62
4. Obtenção de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ por Fusão e Homogeneização	67
4.1. LIMITES DE PROCESSAMENTO E CARACTERÍSTICAS DO LINGOTE	67
4.2. QUALIFICAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO VIA MAGNETOMETRIA	70
4.3. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE AMOSTRAS OBTIDAS POR HOMOGENEIZAÇÃO	72
4.4. CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS APÓS A MODIFICAÇÃO INTERSTICIAL VIA HIDROGÊNIO	74
5. Fabricação de Refrigerantes Magnéticos Através da Metalurgia do Pó	79
5.1. ANÁLISES PRELIMINARES DO EFEITO DOS PROCESSOS DE HD E DE MOAGEM	79
5.2. EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA OBTENÇÃO DE FASE 1:13	81
5.3. EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO NO PROCESSO HDSH	84
5.4. MODIFICAÇÃO INTERSTICIAL VIA HIDROGÊNIO	86
6. Conclusões	97
6.1. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	99
Referências	101
Apêndice A – Participações em Eventos	107
Apêndice B – Publicações	109

1. Introdução

Com a crescente preocupação da população e, portanto, do setor industrial de que a eficiência energética é um fator que deve ser fortemente considerado em eletrodomésticos, o desenvolvimento tecnológico de produtos com maior eficiência energética elevou-se a outro patamar. Uma consequência disto é alta na procura por métodos alternativos à refrigeração convencional que tem como base os compressores de gás. Estas formas alternativas seriam utilizadas tanto no ramo industrial e comercial, bem como em aplicações domésticas como geladeiras e aparelhos de ar-condicionado (TISHIN, A. M.; SPICHKIN, 2003; COULOMB, 2007).

Dentre as alternativas tecnológicas com maior eficiência energética à refrigeração via compressão de gases, a refrigeração magnética é uma entre as mais promissoras. Isto ocorre devido à possibilidade de reutilização dos materiais no final de sua vida útil, a não utilização de gases voláteis utilizados em refrigeradores a base de compressores e a reversibilidade do efeito magnetocalórico (EMC), efeito presente nos materiais responsáveis pela refrigeração nestes refrigeradores magnéticos (SMITH et al., 2012).

1.1. O EFEITO MAGNETOCALÓRICO E SUAS PRIMEIRAS APLICAÇÕES

Comumente, a descoberta do efeito magnetocalórico é atribuída ao físico alemão Emil Warburg (PECHARSKY, V. et al., 2001; GRÖSSINGER et al., 2010; FRANCO et al., 2012), que discutiu o aquecimento em fios de ferro submetidos a ciclos de magnetização e desmagnetização (WARBURG, 1881). Entretanto, na época em que Warburg desenvolvia seus estudos não havia campo magnético forte o suficiente para a percepção de variações de temperaturas devido à variação do campo magnético aplicado, tão pouco sensores de temperaturas que percebessem variações decimais de temperatura. Além disso, Warburg não reportou medição de temperatura nem de forma direta nem de forma indireta, apenas estipulou que o trabalho feito sobre os fios de ferro serão relacionados à área da curva de histerese magnética nos ciclos de magnetização e desmagnetização. Finalmente, dado que o efeito magnetocalórico no ferro é reversível e que o ciclo realizado por Warburg

incluía magnetização e desmagnetização, a variação total de temperatura seria igual a zero (SMITH et al., 2012).

Visto o exposto acima, chega-se a conclusão de que a descoberta do efeito magnetocalórico foi dada erroneamente a Warburg. Na realidade, em 1918, Weiss e Piccard descobriram que uma mudança reversível de temperatura podia ser observada no níquel (WEISS; PICCARD, 1918) na eminência da temperatura de Curie, T_C , quando aplicando um campo magnético externo de 1,5 T. Este evento marca a real descoberta do efeito magnetocalórico, o qual pode ser definido como uma variação reversível de temperatura quando sujeito a magnetização e/ou desmagnetização adiabática (SMITH et al., 2012).

Este efeito é extremamente pronunciado perto de transições de fase magnéticas, como por exemplo de ferromagnética para paramagnética, fato que reforça que a suposta descoberta do efeito magnetocalórico por Warburg é errônea, já que o experimento reportado foi feito com ferro a temperatura ambiente, longe de sua T_C (1043 K).

Mesmo com a descoberta do EMC sendo em 1918, a primeira aplicação do mesmo aconteceu em 1933, 15 anos depois, quando W. Giauque e D. Macdougall (GIAUQUE; MACDOUGALL, 1933) utilizaram este efeito para conseguir atingir temperaturas abaixo de 1 K, fato que concedeu prêmio Nobel de química em 1949.

A aplicação do EMC para refrigeração ao redor da temperatura ambiente só veio a acontecer em 1976, quando G. Brown não só sugeriu que o Gd poderia ser usado para tal aplicação, mas também demonstrou um dispositivo laboratorial que utilizava 157 g de Gd de tal forma a conseguir uma variação de temperatura de 47 K, através de ciclos magnéticos com campos de 7 T (BROWN, 1976). Esta aplicação motivou a pesquisa de outros dispositivos de refrigeração magnética, bem como a busca por novos materiais magnetocalóricos. De fato, uma importante descoberta em materiais magnetocalóricos (PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, JR., 1997) foi a liga à base de gadolínio (Gd), $Gd_5Si_2Ge_2$, em 1997, a qual motivou ainda mais a pesquisa em materiais magnetocalóricos, devido ao elevado EMC, quando comparado ao Gd, o que levou à introdução do termo efeito magnetocalórico gigante (EMCG) para todos os materiais que apresentam EMC maior do que o efeito apresentado pelo Gd (PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, JR., 1997).

1.2. O SISTEMA TERNÁRIO La-Fe-Si

Dentre a grande gama de materiais que apresentam o efeito magnetocalórico, o composto intermetálico $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ desponta como um promissor material a ser aplicado na refrigeração magnética. Um dos motivos para este fato é que este composto apresenta um efeito magnetocalórico maior que o Gd (DAN'KOV et al., 1997). Ainda comparando ao Gd, este composto apresenta uma grande desvantagem, visto que sua T_C encontra-se ao redor de 200 K (FUJITA, A. et al., 1999). Entretanto, com inserção de elementos intersticiais ou substitucionais esta questão pode ser contornada, já que assim a sua T_C pode ser ajustada a temperaturas ao redor da temperatura ambiente (FUJITA, A. et al., 2003; JASINSKI et al., 2010; TEIXEIRA, C. S.; KRAUTZ; et al., 2012).

Em meio aos diversos métodos de produção do composto intermetálico $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, o método mais utilizado seria o usual método de fusão seguido de um processo de homogeneização via recozimento (SHEN, B. G. et al., 2009; LIU, JIAN et al., 2011). A necessidade de um posterior processo de tratamento térmico de homogeneização após a fusão está relacionada à lenta cinética da reação peritética de formação da fase desejada, $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ (NIITSU; KAINUMA, 2012). Contudo, este processo normalmente leva a longos tempos de homogeneização, podendo chegar a até 10 dias de tratamento térmico em altas temperaturas, o que resultará diretamente a um maior custo de produção.

Para se evitar esta etapa do processamento de obtenção do composto $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ onde longos tempos de homogeneização encarecem o processo, outras formas de síntese vêm sendo estudadas, de tal forma que a produção possibilite a fabricação de refrigerantes magnéticos à base de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, onde os requisitos de tais refrigerantes possam ser atingidos. Além disso, a produção dos mesmos em larga escala é buscada, objetivando o menor custo de produção.

Entretanto, não se encontrou uma forma de obtenção de refrigerantes magnéticos, até o presente momento, em sua forma maciça do composto $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ com T_C ao redor da temperatura ambiente, sem adição de elementos substitucionais, como o Co. Isto é ocasionado visto a alguns problemas de difusividade dos átomos intersticiais de forma homogênea em toda a amostra no seu formato maciço.

Dentro deste contexto, este trabalho procura através de estudos de homogeneização de lingotes à base da liga ternária La-Fe-Si entender

melhor sobre a cinética de obtenção da fase La(Fe,Si)_{13} , bem como a possibilidade de estudar a hidrogenação destas peças.

Além disso, de forma a otimizar o processo de obtenção de refrigerantes magnéticos à base de La-Fe-Si para aplicação em temperaturas ao redor da temperatura ambiente, um novo processo baseado na metalurgia do pó foi desenvolvido. Este processo visa possibilitar a obtenção destes refrigerantes com geometrias próximas a geometria final e com sua T_C ao redor da temperatura ambiente, sem necessidade de longos processos de tratamento térmico a altas temperaturas.

1.3. OBJETIVOS

Tendo em vista o que foi exposto acima, o objetivo principal deste trabalho é obter, por meio de técnicas da metalurgia do pó, peças à base de $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}_y$ com integridade mecânica, propriedades térmicas e magnéticas apropriadas para a sua aplicação em sistemas de refrigeração magnética em torno da temperatura ambiente. Para se alcançar este objetivo, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Produzir refrigerantes magnéticos à base de La-Fe-Si através do processo de sinterização de ligas em forma de pó, estudando os parâmetros ótimos para este processamento.
- Possibilitar a produção de refrigerantes magnéticos à base de La-Fe-Si-H através de um tratamento térmico contínuo de sinterização seguido de hidrogenação.
- Comparar os resultados dos refrigerantes magnéticos produzidos pelo processo desenvolvido via metalurgia do pó, com o convencional processamento de fusão seguido por homogeneização de fases e posterior hidrogenação.

1.4. SOBRE ESTA DISSERTAÇÃO

Este trabalho está estruturado em 6 capítulos principais, de tal forma a facilitar a compreensão do leitor:

- Capítulo 1 – capítulo introdutório que trata sobre quatro pontos: a necessidade de se buscar métodos alternativos à

refrigeração convencional, o efeito magnetocalórico e o início de suas aplicações, bem como o estado da arte da síntese do composto intermetálico $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$;

- Capítulo 2 – Discorre sobre os principais conceitos abordados nesta pesquisa, sendo eles: o efeito magnetocalórico, os materiais magnetocalóricos considerados os mais importantes na atualidade, os métodos de obtenção do composto à base de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ e os requisitos de um refrigerante magnético;
- Capítulo 3 – Apresenta os materiais e os métodos empregados na síntese, bem como os métodos de avaliação das propriedades magnéticas e térmicas dos refrigerantes magnéticos obtidos;
- Capítulo 4 – Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo do método de fusão e posterior tratamento térmico em altas temperaturas de um lingote à base de La-Fe-Si, contrastando-o com o que há reportado até o momento na literatura;
- Capítulo 5 – Serão apresentados e discutidos os resultados no âmbito do desenvolvimento de um novo método de obtenção de refrigerantes magnéticos à base de La-Fe-Si onde se utiliza a metalurgia do pó a fim de se alcançar os requisitos de um refrigerante magnético;
- Capítulo 6 – Finalmente, é feita um relato das conclusões obtidas nesta pesquisa, como também são sugeridos pontos a serem estudados em pesquisas futuras.

2. Revisão Bibliográfica

Este capítulo aborda os principais conceitos que cercam o efeito magnetocalórico, fundamental à refrigeração magnética, focando principalmente no composto $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$. Sendo este o material magnetocalórico base desta pesquisa, aqui serão revisadas as principais características deste material já abordadas na literatura, como também os métodos de obtenção e as formas de produção de refrigerantes magnéticos à base de La-Fe-Si reportadas até o momento.

2.1. O EFEITO MAGNETOCALÓRICO

Entre os mais diversos métodos alternativos de refrigeração pesquisados hoje no mundo, está a refrigeração magnética. A refrigeração magnética se destaca entre os outros métodos de refrigeração por não utilizar substâncias nocivas ao meio ambiente e ao usuário, bem como por apresentar um grande potencial de eficiência energética, sendo considerada uma promissora substituta à refrigeração por compressão mecânica (GSCHNEIDNERJR; PECHARSKY, V., 2008; GUTFLEISCH, OLIVER et al., 2011).

O sucesso desta crescente tecnologia de refrigeração magnética como solução alternativa para refrigeração comercial, depende fortemente do desenvolvimento de novos materiais bem como de novos sistemas de refrigeração. No contexto dos materiais, esta tecnologia faz uso de certos materiais que apresentam o fenômeno físico chamado de efeito magnetocalórico. Este efeito pode ser definido como uma resposta térmica de um material, quando há a aplicação de um campo magnético externo, como mostrado na Fig. 1.

A natureza do efeito magnetocalórico se baseia na variação da entropia magnética pelo acoplamento de spins quando um campo magnético é aplicado (CULLITY; GRAHAM, 2009). Em um sistema adiabático, ao se aplicar um campo magnético, há uma variação na entropia magnética, porém sua entropia de rede também deve variar, já que a entropia total do material deve permanecer constante. A variação de entropia de rede é notada, macroscopicamente, através da variação de temperatura do material.

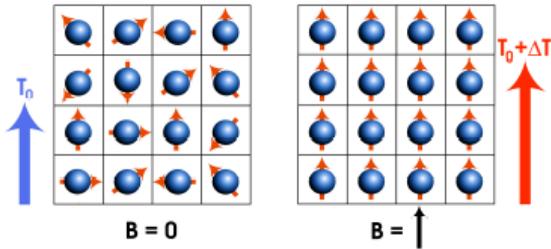


Fig. 1 – Representação esquemática do efeito magnetocalórico (TEIXEIRA, C. S., 2012).

Este efeito ocorre nas temperaturas próximas às transições de estado magnético (BRÜCK, EKKES, 2005). A temperatura de Curie (T_C) é uma destas temperaturas de transições de estado magnético e é a temperatura em que a energia que mantém os dipolos magnéticos alinhados em um material é superada pela energia de agitação térmica, passando para o estado paramagnético devido à perda de estrutura de domínios magnéticos.

Desta forma, fazendo-se ciclos termomagnéticos como mostra a Fig. 2, ao redor da T_C , pode-se refrigerar um determinado objeto. Nesta figura, os blocos pretos com símbolos “S” e “N” representam ímãs permanentes e seus polos norte e sul, representando assim a aplicação de um campo magnético. Os blocos verdes, vermelho e azul representam o material em diferentes estados.

O bloco verde da esquerda representa o material ferromagnético na temperatura $T = T_0$, sendo T_0 a temperatura ambiente. Após isso é aplicado um campo magnético de forma adiabática no material, representado agora pelo bloco vermelho. Nesta etapa ocorre o alinhamento dos dipolos magnéticos com o campo e, portanto, aumentando sua temperatura em $T = T_0 + \Delta T$. Após isto, o material cede calor para o ambiente, até que sua temperatura entre em equilíbrio com a temperatura do ambiente $T = T_0$, representado pelo bloco verde da direita. Agora, removendo-se o campo magnético, de forma adiabática, ocorre novamente a variação de entropia magnética, resultando no resfriamento da amostra para $T = T_0 - \Delta T$, representado pelo bloco azul. Por fim, passando um fluido na temperatura T_0 , o material refrigerante pode absorver calor do fluido, de tal forma que o material retorna ao seu estado inicial $T = T_0$.

O ciclo termodinâmico acima descrito demonstra o modo de refrigeração possível através da tecnologia de refrigeração magnética. Utilizando-se de sucessivos ciclos como o descrito acima, e tendo-se

materiais com diferentes T_C 's, pode-se alcançar uma larga faixa de refrigeração, a qual depende de duas partes principais: o sistema (ou equipamento), que compreende os ímãs permanentes responsáveis pela aplicação do campo magnético, o fluido responsável pela troca térmica, os canais do fluido, entre outros; e os materiais que apresentam o EMC.

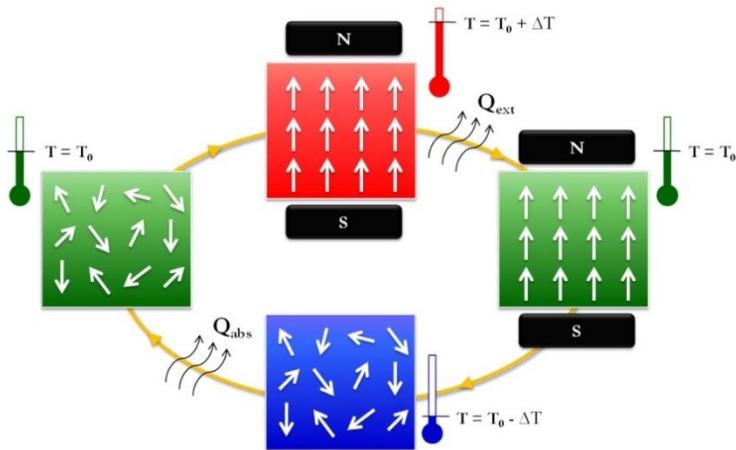


Fig. 2 – Ciclo térmico de refrigeração magnética (LOZANO, J. A., 2009).

2.1.1. Conceitos da termodinâmica que envolvem o efeito magnetocalórico

A origem do EMC se dá na transição de fase onde a energia livre de Gibbs, G , permanece constante. Entretanto, algumas grandezas físicas, sejam elas extensivas ou intensivas, podem sofrer mudanças de forma a se equilibrarem e manterem $dG = 0$, sendo a energia livre de Gibbs dada pela equação 2.1:

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

onde U é a energia interna do sistema em questão, S é a entropia, M é a magnetização e B é o campo magnético aplicado. Da primeira lei da termodinâmica tem-se que:

$$Q = U + W \quad (2.2)$$

onde Q é o calor transferido e W é o trabalho realizado ou recebido. Considerando um sistema termodinâmico em equilíbrio com transferência de calor ($Q = TdS$), trabalho mecânico recebido ($dW = PdV$) e trabalho magnético realizado ($dW = -BdM$), pode-se definir a variação energia interna do material como demonstra a equação 2.3:

$$dU = TdS - pdV + BdM \quad (2.3)$$

Considerando que se trata de um sistema termodinâmico isobárico e isovolumétrico, derivando-se a equação 2.1 e substituindo 2.3 nesta derivada, tem-se a equação 2.4:

$$dG = -SdT - MdB \quad (2.4)$$

Desta forma pode-se fazer a derivada parcial tanto em relação à temperatura, quanto ao campo aplicado, obtendo-se a equação 2.5 e 2.6:

$$M = -\left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_T \quad (2.5)$$

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

Pode-se classificar, então, o efeito magnetocalórico de tal forma que um material magnetocalórico com transição de fase de primeira ordem é aquele que apresenta uma descontinuidade na primeira derivada da energia livre de Gibbs, ou seja, em M ou em S , sendo que um material magnetocalórico com transição de fase de segunda ordem teria descontinuidade apenas em sua segunda derivada, e.g. no calor específico C_p (CALLEN, 1985).

2.1.2. Métodos de Qualificação do EMC

2.1.2.1. Variação de Entropia Magnética

Uma das maneiras de se qualificar e quantificar o EMC do material é através da variação de entropia magnética. Pode-se dizer que a entropia total de um material magnético pode ser dividida em três parcelas, como mostra a equação 2.7:

$$S = S_r(T, B, p) + S_e(T, B, p) + S_m(T, B, p) \quad (2.7)$$

sendo que S_r a entropia da parcela de rede, S_e a entropia da parcela eletrônico e S_m a entropia da parcela magnético. Sendo a entropia uma função de estado, pode-se aplicar a relação de reciprocidade de Euler na equação 2.4 e levando em conta que a segunda derivada é independente da ordem de derivação, pode-se chegar à relação de Maxwell, dada na equação 2.11:

$$dG = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_B dT - \left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_T dB \quad (2.8)$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial B} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_B \right]_T \quad (2.10)$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B = \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T \quad (2.11)$$

Como a variação de entropia, frente a uma variação do campo magnético externo B , se dá basicamente no subsistema magnético, neste processo isotérmico e isobárico, pode-se dizer que $dS \sim dS_m$. Desta maneira, integrando a equação 2.11, pode-se chegar à variação de entropia magnética ΔS_m , como mostra a equação 2.12:

$$\Delta S_m = \int_{B_i}^{B_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{B,p} dB \quad (2.12)$$

Utilizando-se de uma aproximação numérica de diferenças finitas (AMARAL, J. S. et al., 2010), surge uma relação importante para calcular a variação de entropia magnética através de medições isotérmicas de magnetização ao redor da temperatura de transição magnética do material, como demonstrado na equação 2.13:

$$\Delta S_m = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, B) - M_i(T_i, B)}{T_{i+1} - T_i} \Delta B \quad (2.13)$$

Esta equação é válida para uma aproximação de função contínua, ou seja, quando se utilizar esta equação para cálculo da variação entropia magnética de materiais com transição de fase de primeira ordem, deve-se utilizá-la com cautela. Observando-se a equação 2.13, pode-se chegar à conclusão que quanto maior a variação da magnetização, para uma menor diferença de temperatura entre as isotermas, maior será a variação de entropia magnética, ou seja, maior o efeito magnetocalórico do material.

2.1.2.2. Variação Adiabática da Temperatura

O efeito magnetocalórico pode, também, ser avaliado através da variação adiabática da temperatura, ΔT_{ad} . A medição desta variação pode ser feita tanto de forma direta como indireta. A primeira destas, a medição de forma direta, trata-se de uma medição a qual um termopar é colocado em contato com a amostra isolada termicamente e, em determinadas temperaturas ao redor da transição magnética do material, são aplicados campos magnéticos de forma adiabática, possibilitando a medição da variação adiabática da temperatura resultante do processo de magnetização/desmagnetização.

Em contrapartida, a medição indireta da ΔT_{ad} pode ser feita através da medição e cálculo de outros fatores, sendo eles a variação da entropia magnética e o calor específico com pressão e campo magnético externo constante, definido pela equação 2.14:

$$C_{B,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{B,p} \quad (2.14)$$

Na equação 2.14, H é referente à entalpia. Considerando também que a variação de entropia, definida pela equação 2.15:

$$dS = \frac{dH}{T} \quad (2.15)$$

Além disto, sabendo-se que a variação total de entropia pode ser dada pelo somatório dos subsistemas como mostrado pela equação 2.7, a sua derivada pode ser escrita como mostra a equação 2.16:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,B} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,B} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_{p,T} dB \quad (2.16)$$

Se o processo em questão for isobárico e isotérmico, tem-se que a equação da derivada da entropia pode ser simplificada para a equação 2.17:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_{p,T} dB \quad (2.17)$$

Levando-se, então, em consideração a equação 2.14, 2.15, 2.17 e ainda a relação de Maxwell definida na equação 2.11, chega-se a equação 2.18 definida por:

$$dT_{ad} = -\frac{T}{C_B(T,B)} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{B,p} dB \quad (2.18)$$

Integrando-se então a equação 2.18, pode-se chegar à equação 2.19, assim descrita:

$$\Delta T_{ad} = -\int_{B_i}^{B_f} \frac{T}{C_{p,B}(T,B')} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{B'} dB' \quad (2.19)$$

Entretanto, esta equação é impossível de ser integrada analiticamente, já que M e $C_{p,B}$ dependem do material, além de serem

funções do campo magnético e temperatura, estas variações são desconhecidas ao redor da transição de fase magnética. Todavia, a variação do calor específico, $C_{p,B}(T,B)$, com a temperatura, em temperaturas elevadas é pequena quando comparado à variação da magnetização em relação à temperatura, portanto:

$$\Delta T_{\text{ad}} = -\frac{T}{C_{p,B}(T,B)}\Delta S_m(T,B) \quad (2.20)$$

2.2. ESTADO DA ARTE EM COMPOSTOS MAGNETOCALÓRICOS

Pelo demonstrado na secção 2.1, fica evidente que quanto maior a dependência da magnetização do material com relação à temperatura, isto é, quanto maior a variação da magnetização para menores variações de temperatura, maior o efeito magnetocalórico do material. Como visto anteriormente, este efeito é mais expressivo em torno da temperatura de transição de estado magnético. Visto estas considerações, é possível listar um conjunto de propriedades que um material magnetocalórico precisa ter, para ser utilizado em refrigeração magnética:

- Transição de fase magnética de primeira ordem, o que leva a um forte efeito magnetocalórico;
- Baixa histerese magnética, a fim de evitar perdas de energia e otimizar processo de refrigeração;
- Capacidade de se modificar a T_C , de tal forma que seja aplicável dentro de toda a faixa de temperatura necessária para a aplicação pretendida.

Dentro deste contexto, o único material elementar que apresenta o EMC em torno da temperatura ambiente, é o gadolínio (Gd). Este fato leva este material a ser utilizado em diversos protótipos de refrigeração magnética (Gschneidner Jr, Pecharsky, & Tsokol, 2005). Visto isto, este elemento é utilizado como um padrão de referência para pesquisa de novos materiais, sendo considerado o material com EMC padrão.

Entretanto, o Gd apresenta o EMC em uma transição de fase de segunda ordem. Portanto, um grande esforço está sendo feito para buscar novos materiais que apresentem transição de fase magnética de primeira ordem, ou seja, com EMC maiores que o do Gd. A Fig. 3 mostra um

diagrama contendo a grande maioria dos materiais pesquisados atualmente comparando sua temperatura de transição magnética com a variação de sua entropia magnética, que está diretamente associada ao EMC.

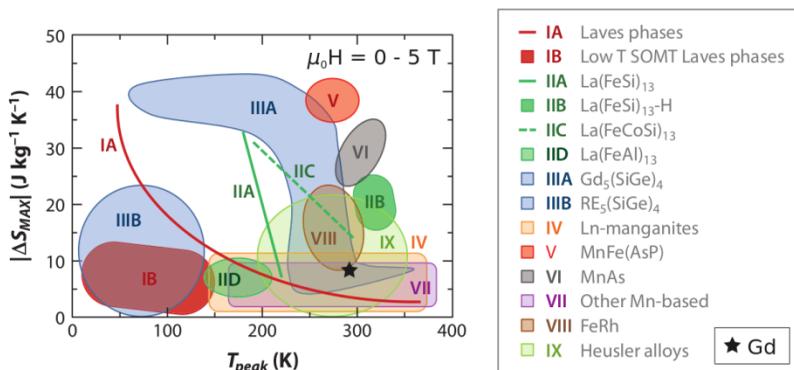


Fig. 3 – Diagrama esquemático comparativo mostrando os principais materiais com EMC (PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., 1999; FRANCO et al., 2012).

Dentre os novos compostos magnetocalóricos que estão sendo estudados como promissores materiais para a aplicação em refrigeração magnética, buscam-se compostos que apresentem vantagens aos demais, como transição magnética de primeira ordem e, conseqüentemente, o efeito magnetocalórico gigante. Dentre os grupos de materiais magnetocalóricos mais pesquisados, três grupos se destacam: ligas à base de Gd, ligas com base na estrutura Fe₂P e ligas à base de La-Fe-Si.

2.2.1. Ligas à base de Gd₅Si_xGe_(4-x)

Estas ligas apresentam EMC e pertencem à família TR₅X₄, onde TR seria um elemento terra-rara e X um metal, de tal forma a apresentar uma transição de fase de primeira ordem (FRANCO et al., 2012). Esta liga apresenta uma estrutura monoclínica, Gd₅Si₂Ge₂, que existe para a faixa em 1,4 < x < 2,2 (PECHARSKY, A. O. et al., 2003). Variando a quantidade relativa de Si e Ge, pode-se melhorar ou piorar o EMC destes compostos, como é mostrado Fig. 4.

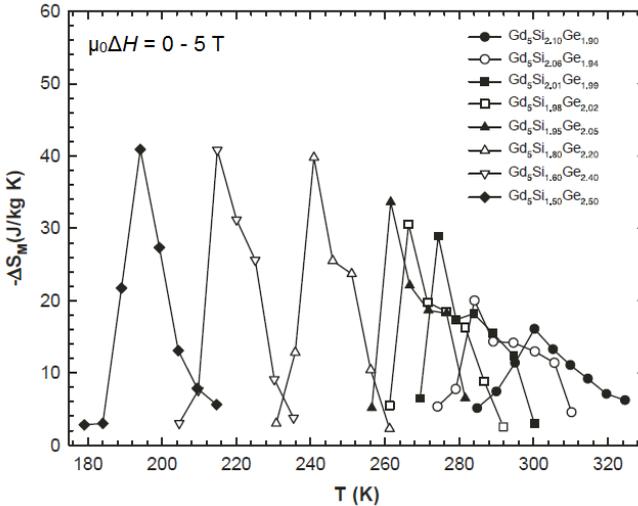


Fig. 4 – Variação da entropia magnética para as diferentes razões entre Si/Ge na liga de $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ (PECHARSKY, A. O. et al., 2003).

Entretanto, apesar desta liga possuir um EMCG em uma vasta temperatura, devido ao fato dela conter Ge, sua fabricação se torna muito onerosa, já que a produção mundial total de Ge é de poucas toneladas, isto sem contar o fato da alta reatividade do Gd em atmosferas que apresente oxigênio (BRÜCK, EKKES, 2005).

2.2.2. Ligas à base de MnFe(P,As)

Em 2002, foi reportado (TEGUS et al., 2002) o primeiro material baseado na estrutura Fe_2P que apresenta EMCG, $MnFeP_{0,45}As_{0,55}$. $MnFeP_{1-x}As_x$, cristalizam na estrutura Fe_2P para $0,15 < x < 0,66$, onde variando a proporção relativa entre fósforo (P) e arsênio (As) pode-se ter uma T_C entre 200 K e 350 K. A histerese térmica deste composto, que é comum em materiais com transição de fase de primeira ordem, é menor que 1 K (TEGUS et al., 2002). Entretanto, esta liga possui dois elementos que podem ser nocivos à saúde, P e As. Tendo em vista estes elementos nocivos, fortes esforços estão sendo feitos para substituir estes elementos por silício (Si), por exemplo (DUNG et al., 2011). A Fig. 5 mostra a variação da entropia magnética em relação ao campo magnético aplicado em ligas de $Mn_xFe_{1,95-x}P_{1-y}Si_y$. Neste gráfico pode-se observar que se

variando a razão entre Mn e Fe, bem como entre P e Si, pode-se abranger uma longa faixa de temperatura na qual o EMC é presente.

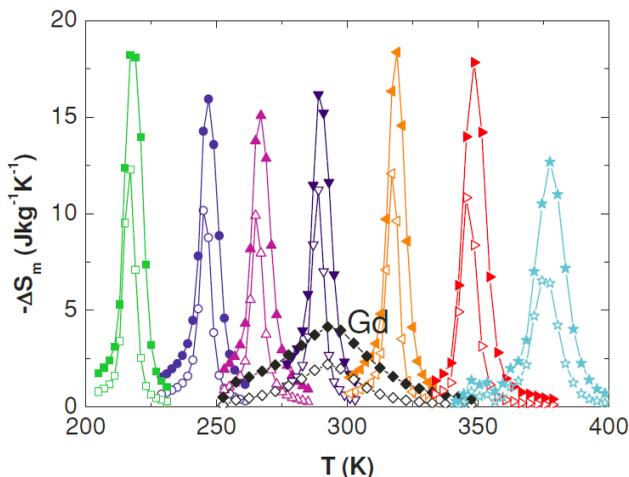


Fig. 5 – Variação da entropia em relação a campo magnético aplicado de 1 T (símbolos abertos) e 2 T (símbolos preenchidos) para o Gd, bem como para ligas de $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1,95-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y$; suas composições da esquerda para direita são $x = 1,34, 1,32, 1,30, 1,28, 1,24, 0,66, 0,66$ e $y = 0,46, 0,48, 0,50, 0,52, 0,54, 0,34, 0,37$ (DUNG et al., 2011).

2.2.3. Ligas à base de La-Fe-Si

O diagrama de fase binário de Fe-La mostra um sistema imiscível, onde nenhum composto intermetálico é formado (NIITSU; KAINUMA, 2012). A adição de pequenas quantidades de Si possibilita a formação de uma fase ferromagnética, com estrutura cúbica de face centrada, do tipo NaZn_{13} (KRYPIAKEWYTSCH et al., 1968). Este intermetálico, $\text{LaFe}_{13-x}\text{A}_x$, é somente estável para certas concentrações de átomos substitucionais (A), como o Si entre $1,04 < x < 2,5$, como mostra o gráfico da Fig. 6 e é também conhecido como fase 1:13. Esta liga possui a T_C ao redor de 200 K (FUJITA, A. et al., 1999; HU, F. et al., 2001).

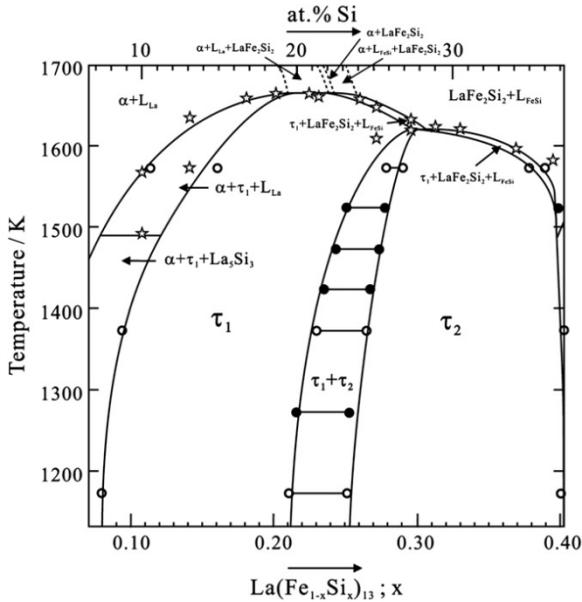


Fig. 6 – Diagrama de fases para a liga de La-Fe-Si, com La estequiométrico fixo igual a 1. No gráfico a fase 1:13 é denominada τ_1 . (NIITSU; KAINUMA, 2012)

A fase 1:13 apresenta uma transição de fase de primeira ordem, proveniente da sua transição meta-magnética de elétron itinerante, o que acarreta em uma mudança volumétrica de aproximadamente 1% (FUJITA, A. et al., 1999) sem mudança de estrutura cristalina. As ligas à base de La-Fe-Si são consideradas as mais promissoras dentre os materiais para aplicação em refrigeração magnética, devido aos seguintes motivos:

- Baixos custos das matérias-primas constituintes, quando comparado a outros compostos com EMC;
- Altos valores de EMC quando comparado ao Gd;
- Possibilidade de otimização da T_C , através da inserção de elementos intersticiais ou substitucionais, como Co, C e H (FUJITA, A. et al., 2003; JASINSKI et al., 2010; TEIXEIRA, C. S.; KRAUTZ; et al., 2012).

2.3. FORMAS DE OBTENÇÃO DA LIGA $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$

Usualmente as ligas de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ são obtidas através de fusão convencional. Ao fundir o lingote, três fases são formadas: Fe- α (fase cinza escura), LaFeSi (fase branca) e $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ (fase cinza clara), como mostra a imagem da Fig. 7.

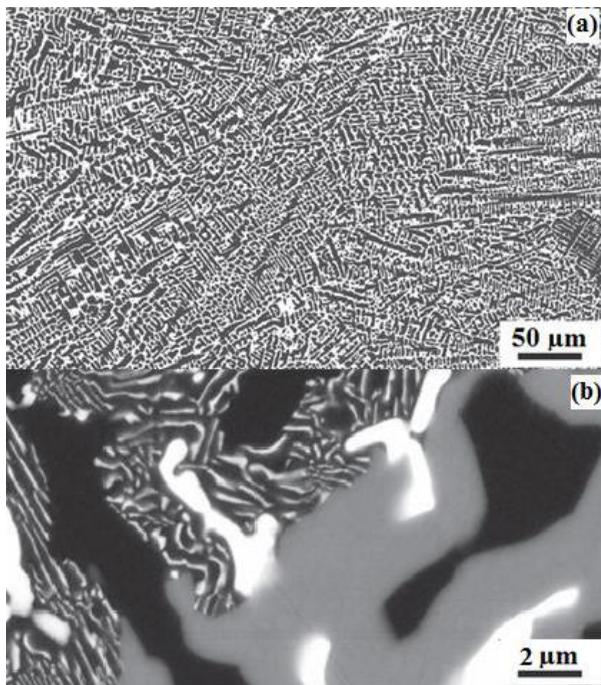


Fig. 7 – Imagens, feitas em um MEV no modo BSE, de lingote com composição nominal de $\text{LaFe}_{11,8}\text{Si}_{1,2}$ feito através do processo de fusão, sendo a imagem (b) uma magnificação maior da imagem (a) (LIU, JIAN et al., 2011).

Para que a fase 1:13 seja atingida majoritariamente, um posterior processo de homogeneização a altas temperaturas deve ser realizado. No entanto, esse tratamento térmico necessita de longos tempos, como por exemplo, ao redor de sete dias em 1323 K (LIU, T. et al., 2009; LIU, J. et al., 2011). Como se pode ver no gráfico da Fig. 8 a reação de formação

da fase 1:13, no gráfico denominada fase τ_1 , é peritética o que acarreta em tempos longos de homogeneização. Após este processo de homogeneização, as amostras possuem uma fração mássica próxima a 100 % da fase desejada.

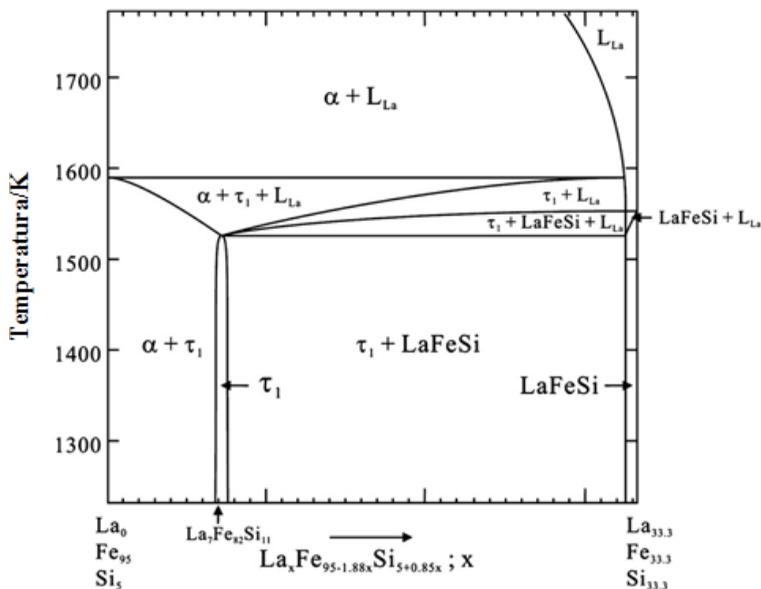


Fig. 8 – Diagrama de fase do sistema ternário La-Fe-Si (NIITSU; KAINUMA, 2012)

Para contornar este longo tempo de processamento, processos com técnicas de resfriamento rápido estão sendo utilizados, por exemplo, técnicas de resfriamento como o *melt spinning*¹ a qual é capaz de produzir amostras com somente 5 % em fração volumétrica de fase 1:13, após tratamento térmico curto de homogeneização, cerca de 1 hora em 1323 K (GUTFLEISCH, O. et al., 2005). O gráfico da Fig. 9 mostra a variação da entropia magnética de diferentes estequiometrias da fase 1:13 feitas por *melt spinning*, para uma variação de campo magnético entre 0-5 T.

¹ Do inglês, *melt spinning* é um processo de resfriamento rápido ($10^4 - 10^7$ K/s) de compostos a partir do estado líquido, utilizado para evitar a formação de fases geradas durante transformações polimórficas intermediárias, como transformações peritéticas, por exemplo.

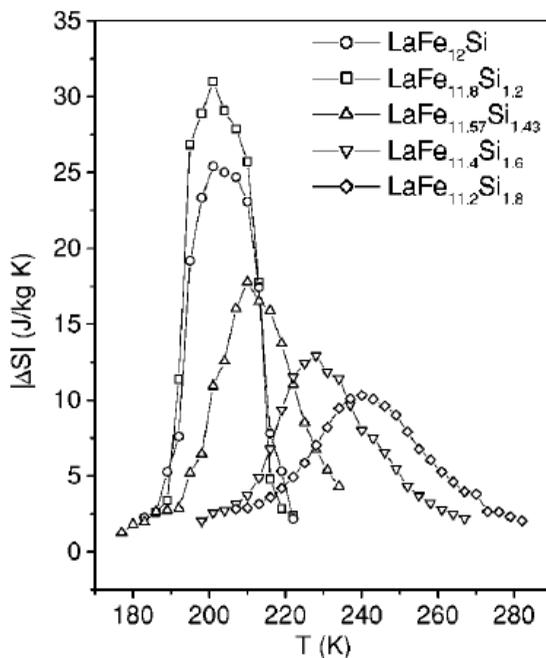


Fig. 9 – Variação da entropia magnética de amostras produzidas por *melt spinning*, para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T (GUTFLEISCH, O. et al., 2005).

A metalurgia do pó também é utilizada para a obtenção do composto $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$. Dentre as técnicas de metalurgia do pó, a redução-difusão é uma que se sobressai para a síntese de compostos com base em elementos terras-raras.

Esta técnica consiste na redução de um determinado óxido, no caso La_2O_3 , utilizando outro metal que tenha seu óxido mais estável em determinadas temperaturas como, neste caso, o cálcio. Adicionando-se quantidades determinadas de pós de La_2O_3 , Ca, Fe e Si, a redução do La_2O_3 pelo Ca ocorrerá, e a fase $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ será sintetizada *in situ*, com um subproduto de CaO, que deve ser retirado após a síntese, através de um processo de lixiviação (TEIXEIRA, C. S., 2012; TEIXEIRA, C.S.; CARON, L. et al., 2012).

O gráfico da Fig. 10 mostra a forte dependência da quantidade de Si para a formação de fase 1:13. A formação de fase 1:13 com baixos valores estequiométricos de Si, faz com que o processo seja menos efetivo, visto a necessidade de Si para estabilizar esta fase. Por outro lado, para quantidades acima de $x = 1,5$, pode-se dizer que as amostras apresentam em quase toda sua totalidade a fase 1:13.

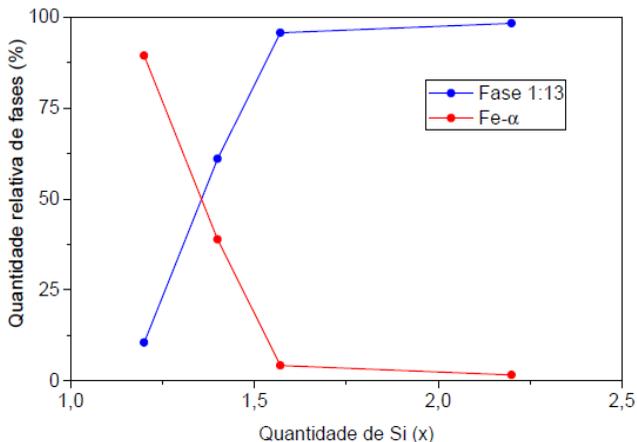


Fig. 10 – Gráfico mostrando a dependência da quantidade de Si (x) na formação de fase $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ em amostras produzidas por redução-difusão (TEIXEIRA, C. S., 2012).

2.4. FORMAS DE OBTENÇÃO DE REFRIGERANTES MAGNÉTICOS À BASE DE La-Fe-Si

Quando se pensa na aplicação em protótipos de refrigeração magnética, para que o material magnetocalórico possa ser usado em um regenerador² alguns requisitos devem ser atendidos. Dentre os principais estão:

- Integridade mecânica suficiente para suportar os esforços da aplicação;

² Regenerador é um trocador de calor que contém o material magnetocalórico..

- Geometria específica para otimização da aplicação de campo externo e transferência de calor com o fluido;
- efeito magnetocalórico maximizado;
- Por fim, deve ser ambientalmente correto.

2.4.1. Decomposição Térmica e Recombinação (TDR³)

Dentre os processamentos citados nas seções anteriores, nenhum atende a todos os requisitos de um refrigerante magnético. Em 2010, a empresa Vacuumschmelze GmbH apresentou um processo inovador, via metalurgia do pó, onde mostrou a possibilidade de fazer peças maciças de $\text{LaFe}_{13-x-y}\text{Co}_x\text{Si}_y$ (KATTER, MATTHIAS et al., 2008).

O cobalto, Co, é um elemento substitucional ao ferro, aqui utilizado para controlar a T_C e também para melhorar a resistência mecânica da liga em determinadas etapas do processo, a qual se comporta de forma mais frágil sem este elemento. A Fig. 11 mostra peças feitas pela Vacuumschmelze GmbH utilizando este processo.

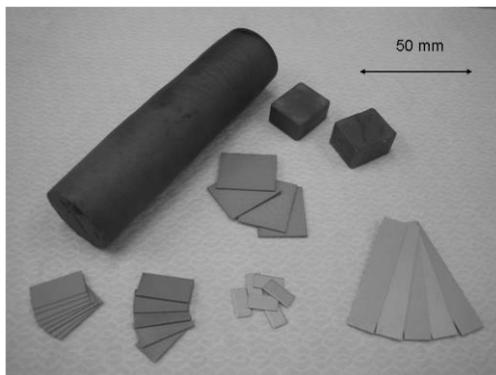


Fig. 11 – Peças com base na fase $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})_{13}$ produzidas via TDR (KATTER, MATTHIAS et al., 2008).

O estado atual da arte faz com que o Co seja necessário para possibilitar a produção de peças desta liga com as propriedades mecânicas necessárias e para que sua T_C possa ser variada sem a inserção de

³ Do Inglês, *Thermally induced Decomposition and Recombination*.

hidrogênio, H, o que fragilizaria a peça. Além disto, antes do início desta pesquisa, não havia publicações feitas pela comunidade científica, onde se conseguiu fazer regeneradores à base do intermetálico La(Fe,Si)_{13} . A obtenção de peças desta liga está sendo fortemente estudada, tendo em vista o seu elevado EMC, todavia alguns desafios devem ser circundados para que sua utilização como um regenerador se torne realidade.

3. Materiais e Métodos

Este capítulo descreve as matérias-primas utilizadas no âmbito desta pesquisa, bem como os métodos de processamentos estudados para a fabricação de refrigerantes magnéticos à base do sistema ternário La-Fe-Si. Técnicas de caracterização utilizadas para avaliação e validação destes processamentos também serão aqui descritas.

Pode-se dividir este capítulo em 5 seções. Primeiramente, serão abordados os materiais utilizados para a produção dos refrigerantes magnéticos. Após isso, será discutido um dos métodos delineados para se fazer o estudo da cinética térmica do processamento de fusão e subsequente homogeneização. Posteriormente será proposta uma nova rota de produção de refrigerantes magnéticos visando contornar os desafios de produção de refrigerantes com base nesta liga. Em seguida será tratado sobre método de modificação intersticial via hidrogênio. E, por último, serão abordados os equipamentos e técnicas de caracterização utilizadas para avaliar e validar os experimentos e hipóteses aqui levantadas.

A síntese de amostras para esta pesquisa se deu através de dois métodos de processamento distintos: a fusão convencional e posterior tratamento térmico, bem como através de um processo desenvolvido utilizando técnicas de metalurgia do pó. Para cada um destes dois tipos de processamentos existem distintas variáveis e fatores, controláveis ou não, que interferirão na peça final. Um exemplo seria a temperatura de homogeneização de fases, que influenciará de forma significativa na quantidade relativa de fases ao final do processo. Da mesma forma, o tempo de hidrogenação das amostras afeta fortemente a T_C ao final do processamento e, conseqüentemente, a faixa de atuação do refrigerante magnetocalórico.

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

A matéria-prima básica utilizada para o estudo de homogeneização de lingote, tanto quanto para o desenvolvimento de um processo através da metalurgia de pó, foi um lingote comercial, comprado sobre encomenda da *LCM – Less Common Metals* (Birkenhead, Reino Unido). Este lingote, tem como especificação de estequiometria nominal $La_{7,53}Fe_{80,55}Si_{11,92}$. Após a produção do lingote a empresa realizou um

ensaio de ICP-OES⁴, ou Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, onde se utiliza plasma para atingir altas temperaturas, que excitam os átomos, que por sua vez emitem radiação com comprimentos de onda na faixa de 125 a 950 nm, característicos dos elementos presentes. O resultado desta caracterização está resumido na Tabela 1.

Tabela 1 – Elementos presentes no lingote.

Elemento	Símbolo	Fração mássica (%)
Lantânio	La	17,23
Ferro	Fe	Balanceado
Silício	Si	5,77
Alumínio	Al	<0,010
Magnésio	Mg	<0,005
Manganês	Mn	<0,005
Níquel	Ni	0,014

Um ponto sempre importante a ser considerado em se tratando em um material com base em elemento terra-rara, é a reatividade do mesmo com o oxigênio. A alta reatividade do La com o O pode causar a formação de seu óxido, La_2O_3 , portanto o lingote foi sempre mantido em atmosfera inerte através da utilização de uma câmara anaeróbica, com atmosfera composta de 95% Ar e 5% H_2 , em volume.

3.2. ESTUDO DE FUSÃO E HOMOGENEIZAÇÃO DO LINGOTE

Parte dos resultados apresentados nesta dissertação (capítulo 4) é de amostras obtidas através do método convencional de fusão, seguido de um tratamento térmico para se ter uma homogeneização das fases presentes no lingote, ou seja, obter-se basicamente apenas fase 1:13.

⁴ Do inglês, inductively coupled plasma – optical emission spectrometry.

Nesta parte do trabalho, utilizou-se o lingote fundido, já descrito na seção 3.1. Primeiramente este lingote foi cortado em pequenos cilindros de 15 mm de diâmetro e 6 mm de altura, aproximadamente, através do processo de eletro-erosão, realizado na empresa Embraco – Grupo Whirlpool S/A.

Para o processo de homogeneização estes cilindros são, então, acondicionados em um cadinho de aço inox AISI 304, onde são lacrados através de tampas com roscas. Além disso, visto a alta reatividade com o oxigênio já abordada anteriormente, pó feito deste lingote através de moagem com pistilo e almofariz é colocado junto dentro do cadinho, como material de sacrifício, visto a sua maior área superficial. Este cadinho é então colocado em uma retorta cilíndrica de aço inox AISI 310, a qual sofrerá aquecimento por um forno tubular resistivo com capacidade de aquecimento de até 1473 K.

Neste forno tubular resistivo o tratamento de homogeneização é realizado. Todos os tratamentos de homogeneização são realizados da seguinte forma:

- 1) Aquecimento da temperatura ambiente até 773 K, com uma taxa de aquecimento de 10 K/min, a uma pressão de 5×10^{-5} Pa.
- 2) Após isso é feito um patamar isotérmico a 773 K, durante 30 minutos, a uma pressão de 5×10^{-5} Pa, este patamar é feito para que a água, seja ela constitucional ou não, seja retirada.
- 3) Logo após o patamar, é recommçado o aquecimento, com taxa de 10 K/min e atmosfera de Ar com pressão de 90 kPa, até a uma determinada temperatura, onde será feito o processo de homogeneização por um determinado período de tempo.

Na etapa número três do processo, não foram especificadas a temperatura de homogeneização, tão quanto o tempo de processamento, pois ambos são variáveis do processo a serem estudadas neste trabalho e serão relatadas no capítulo 4.

3.3. ESTUDO DE FABRICAÇÃO VIA METALURGIA DO PÓ

Visto o alto tempo de tratamento térmico, já largamente reportado na literatura, para o convencional método de fusão com posterior homogeneização, uma técnica de metalurgia do pó é aqui apresentada como uma rota alternativa à obtenção de refrigerantes magnéticos à base de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{Hy}$. Esta técnica é conhecida por aumentar o livre caminho médio de difusão. Com isso o processo de tratamento térmico se torna

mais rápido. Tendo isto em conhecimento, a Fig. 12 mostra esquematicamente o método de processamento adotado.

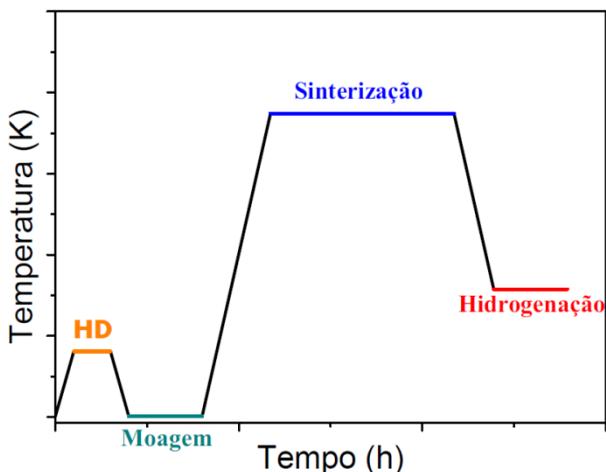


Fig. 12 – Gráfico esquemático do processamento através da metalurgia do pó.

Inicialmente, o lingote descrito na secção 3.1 é decrepitado via hidrogênio. O processo de decrepitação por hidrogênio (HD⁵) utiliza a alta difusão de hidrogênio em algumas fases de materiais, neste caso a fase 1:1:1, para o quebrar em pedaços. No procedimento realizado neste trabalho, o processo foi feito a 423 K durante 1 h, em uma atmosfera de H₂ a uma pressão de 130 kPa.

Para que se possa dar continuidade ao processamento via metalurgia do pó, os pedaços fragilizados do lingote, resultantes do processo de HD, passaram por um processo de moagem de forma a obter o pó necessário. A moagem se deu em um moinho de alta energia planetário, Retsch PM100, durante 2 h a 430 RPM. Para a moagem do pó foi utilizado um cadinho de moagem de aço Inox AISI 304, com esferas de rolamento. A razão entre massa de esferas e massa de lingote foi 2:1, respectivamente. O cadinho utilizado, foi lacrado dentro de uma câmara anaeróbica já citada anteriormente, e o pó e as esferas foram cobertos com tolueno, C₇H₈, a fim de evitar a oxidação durante o processo de moagem.

⁵Em inglês, hydrogen-decrepitation (HD).

Após o processamento de moagem, o pó foi seco sob baixa pressão em dessecador conectado a uma bomba de vácuo e em seguida foi peneirado em diferentes peneiras, a fim de se ter diferentes granulometrias. Uma parte do pó foi peneirado em peneiras de 63 e 38 μm , de tal forma a se separar este pó em menor que 38 μm e entre 38 e 63 μm . Outra parte do pó moído foi peneirado em apenas uma peneira de 106 μm para garantir que todo o pó estivesse abaixo deste diâmetro.

Para dar formato ao pó gerado e visando a peça final, o pó foi prensado numa prensa pneumática, no formato de cilindros de diferentes alturas: 2,0 mm e 5,0 mm, e com diâmetro de 9,2 mm. Todas as amostras foram compactadas com uma pressão de 300,0 MPa.

Após isto as amostras são colocadas dentro do mesmo cadinho e da retorta que foram utilizados para o processamento de homogeneização. Entretanto, neste processamento ao invés de pó gerado do lingote, cálcio metálico, no formato de grânulos do tamanho de 3,0 mm, aproximadamente, foi utilizado como material de armadilha à oxidação. Em seguida, elas aquecidas até 773 K e são mantidas nesta temperatura por 30 minutos. Toda esta etapa é feita a vácuo com uma pressão de 5×10^{-5} Pa. Como dito anteriormente, este patamar é feito para que se saia qualquer possível umidade, seja ela constitucional ou não. Outro motivo para este patamar seria garantir a retirada do H remanescente do processo de HD. Após este patamar é dado sequência ao processo de aquecimento, agora em uma atmosfera de Ar a uma pressão de 90 kPa. As amostras são aquecidas até 1423 K, com uma taxa de aquecimento de 10 K/min, para se dar o processo de sinterização durante diferentes tempos.

Todo este processamento, desde a decrepitação via hidrogênio, até a última etapa, a sinterização, foi nomeado neste trabalho como HDS, de *Hydrogen-Decrepitation-Sintering*⁶.

3.4. MODIFICAÇÃO INTERSTICIAL VIA HIDROGÊNIO

A passagem da temperatura de transição magnética dos compostos magnetocalóricos à base de La-Fe-Si para ao redor da temperatura ambiente se dá normalmente através da introdução de H intersticialmente,

⁶Termo nomeado em inglês visto as publicações em congressos e revistas científicas internacionais.

fazendo com que o parâmetro de rede se expanda, porém sem mudança de estrutura cristalina (FUJITA, A. et al., 2003).

Esta modificação normalmente é feita através de reações gás-sólido, a qual já é utilizada com êxito para inserção de H intersticial em materiais particulados (MA et al., 2010), e também através do aquecimento do material em atmosfera de altas pressões de H (WANG, Z.-C. et al., 2011). Entretanto, em poucos artigos na literatura se vê a hidrogenação de peças maciça. Foi visto apenas este processo de hidrogenação em amostras maciças de ligas de La(Fe,Co,Si)_{13} , ainda assim em amostras de pequenas espessuras (KATTER, M et al., 2011)

Para se realizar este processamento nas amostras provenientes da homogeneização do lingote, tomaram-se duas formas de amostras como ponto de partida: maciça ou em pó. Para as amostras maciças não se fez nenhuma modificação quanto ao diâmetro e altura das mesmas. Já para as amostras em pó, foi feito um processo de moagem com pistilo e almofariz dentro da câmara anaeróbica, e após isto foi feito o peneiramento para se garantir que o pó estivesse menor que $106 \mu\text{m}$. Tendo-se as amostras já na sua forma para hidrogenação, as mesmas foram colocadas dentro do mesmo cadinho e retorta utilizadas para o processo de homogeneização. Subsequentemente, as amostras são aquecidas até uma temperatura de 773 K, com uma taxa de aquecimento de 10 K/min sob vácuo com pressão de 5×10^{-5} Pa. Ao chegar nesta temperatura, uma atmosfera de pressão positiva de H_2 é inserida, mantendo-se então as amostras nesta temperatura e atmosfera por 2 horas. Em seguida é dado o resfriamento, sob esta atmosfera de H_2 , dentro do forno desligado.

Já para as amostras de HDS foram hidrogenadas durante o resfriamento após o processo de sinterização. Desta maneira, as amostras apresentavam-se no mesmo formato de quando sinterizadas. No processo de resfriamento, é feito um patamar a 773 K, por períodos diferentes de tempo, quando a atmosfera é trocada de 90 kPa de Ar para pressões positivas de H_2 . Após este processamento de hidrogenação, neste trabalho e em artigos já publicados, o processo passou a se chamar HDSH, sendo que as três letras iniciais já foram discutidas anteriormente e a última letra da sigla seria referente ao processo de hidrogenação. Algumas amostras produzidas por este processo foram resfriadas logo após o processo de sinterização para se fazer análises e em seguidas foram reaquecidas para se fazer hidrogenação.

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para a caracterização das amostras obtidas por ambos os processamentos, bem como do material precursor utilizado para produção destas, foram utilizadas técnicas de caracterização estrutural, microestrutural, térmicas, magnéticas e magnetocalóricas. É importante frisar que as medições foram feitas dentro das limitações e incertezas dos equipamentos utilizados.

3.5.1. Difratomia de Raios x

A difratometria de raios x (DRX) tem um papel de extrema importância relacionada à determinação das fases presentes em um material ou peça, bem como é um precursor para a quantificação destas fases através de métodos matemáticos, os quais podem dar algumas características das fases como valores dos parâmetros de rede, densidades destas fases, entre outros.

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para identificação das fases presentes nas amostras feitas através dos processamentos de homogeneização, bem como de HDS e HDSH. Os resultados das difratometrias realizadas nas amostras obtidas por estes processamentos são então comparados com padrões existentes, por exemplo, nas cartas de referências do ICSD⁷. Além da identificação das fases presentes nas amostras preparadas, métodos matemáticos, neste caso refinamentos Rietveld (RIETVELD, 1969), são utilizados para quantificar as fases, bem como se analisar os parâmetros de rede. O refinamento foi feito no programa GSAS (LARSON; VON DREELE, 2004).

O equipamento utilizado para se obter o difratograma foi um difratômetro PHILLIPS X'PERT – MPD, com radiação Cu-K α (1,54056 Å), localizado no laboratório de caracterização microestrutural – LCM/UFSC. A varredura se deu entre os ângulos de 20° e 90°, com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 s.

O gráfico da Fig. 13 apresenta as localizações dos picos dos padrões de difração para o Fe- α (triângulos vermelhos), a fase 1:1:1 (triângulos azuis) e a fase de interesse, 1:13 (linhas verticais pretas). Estes

⁷ Em inglês, *Inorganic Crystal Structure Database*. Acesso através do portal da CAPES, [HTTP://novo.periodicos.capes.gov.br/](http://novo.periodicos.capes.gov.br/)

padrões foram utilizados para se fazer a identificação de fases das amostras obtidas neste trabalho.

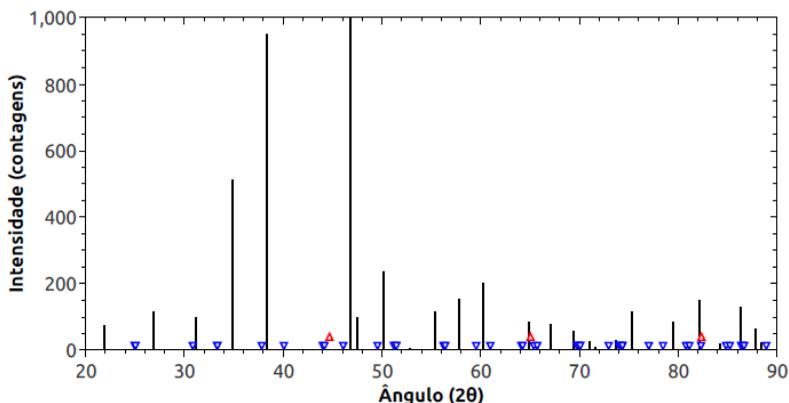


Fig. 13 – Padrões de difração para as fases 1:13 (linhas verticais pretas), 1:1:1 (triângulos azuis) e Fe- α (triângulos vermelhos) (TEIXEIRA, C. S., 2012).

3.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Em pesquisas relacionadas à ciência e engenharia de materiais, uma das técnicas mais utilizadas para caracterização é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica possibilita, junto a uma análise estatística, a quantificação de fases, verificar a morfologia destas fases, tamanho de grãos, entre outras características microestruturais destas fases. Além de avaliar as fases presentes, através deste ensaio pode-se verificar a quantidade de poros presentes no material, bem como o formato e tamanho dos mesmos. Junto às micrografias geradas pelo MEV é possível fazer uma análise simultânea de quantificação química através de uma sonda elemental em áreas, linhas ou pontos específicos visualizados na micrografia.

Para as análises micrográficas neste trabalho científico, micrografias foram geradas em um microscópio eletrônico de varredura PHILLIPS, modelo PHILLIPS30, com filamento de tungstênio, juntamente com uma microsonda de energia dispersiva de raios x (EDS). Esta infraestrutura encontra-se no LCM/UFSC.

3.5.3. Calorimetrias

A calorimetria exploratória diferencial (DSC⁸) bem como a análise térmica diferencial (DTA⁹), são métodos de caracterização de materiais que se baseiam em reações com troca de calor do material em uma determinada temperatura. Estas técnicas não só podem caracterizar reações de primeira ordem, sejam elas endotérmicas ou exotérmicas, mas também podem assinalar reações de segunda ordem, como por exemplo mudanças de capacidade térmica. A maior diferença entre estes dois ensaios, DSC e DTA, está na sensibilidade das medições, sendo que ensaio de DTA é qualitativo, enquanto o ensaio de DSC pode ser qualitativo e quantitativo.

O ensaio de DTA é feito através de medição de temperatura em uma amostra, a qual se quer caracterizar, e em uma amostra de referência, em dois porta-amostras diferentes, sendo que ambas as amostras são colocadas em atmosferas iguais e então a temperatura é submetida a uma programação controlada. Quando o material começa a passar por uma transição de primeira ou segunda ordem a sua temperatura é diferente da temperatura da amostra de referência, visto a troca de calor com o sistema, e então a taxa de calor liberada pela amostra pode ser calculada em relação a sua massa e a temperatura determinada. Já no ensaio de DSC o próprio calor transferido é medido.

Neste trabalho foi utilizado um calorímetro exploratório diferencial da marca TA *Instruments*, modelo 2010, localizado no Departamento de Física da UFSC. Neste modelo de DSC a amostra a ser analisada e a referência são colocadas no mesmo compartimento em cadinhos de alumínio lacrados, com termopares diferentes a fim de verificar diferenças na temperatura, e assim caracterizar as reações *in situ*. As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas foram de 5 K/min. Para que possíveis gases volatilizados da amostra não contaminem a célula onde as amostras são dispostas, um fluxo de N₂ gasoso passa através das amostras com uma taxa de 50 ml/min.

⁸Sigla vinda do termo em inglês para esta medição – *Differential Scanning Calorimetry*.

⁹Sigla vinda do termo em inglês para esta medição – *Differential Thermal Analysis*.

Para este trabalho também foi utilizado um analisador térmico simultâneo (STA¹⁰), da marca Netsch modelo 449 F3 *Jupiter*[®], localizado no Laboratório de Materiais – LabMat, onde se pode realizar o ensaio de DTA bem como o de termogravimetria, explicado na seção 3.5.4. Neste equipamento a amostra a ser analisada e a referência são dispostas em cadinhos de alumina, Al₂O₃, dentro do mesmo compartimento com termopares individuais, como no caso do DSC citado anteriormente. Foram utilizados cadinhos de alumina visto que esta análise térmica específica foi feita a altas temperaturas. Diferentemente do ensaio de DSC, neste equipamento foi utilizado um fluxo de Ar ao invés de N₂.

3.5.4. Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TG) é uma análise térmica utilizada para se verificar perdas ou ganhos de massa em um material, em determinadas atmosferas através de uma programação controlada da temperatura. Através deste ensaio, por exemplo, podem-se verificar reações do material com a atmosfera em determinadas temperaturas, bem como a dessorção de elementos e moléculas.

Neste trabalho foi utilizado este método para se quantificar o H absorvido no material após o processo de hidrogenação, bem como após o processo de decrepitação via hidrogênio. Quantificando-se a perda de massa, pode-se depois relacioná-la à quantidade de H absorvido e relacionar isto ao aumento da T_C . O equipamento utilizado para este estudo é o mesmo utilizado para se fazer o ensaio de DTA descrito na seção 3.5.3.

3.5.5. Magnetometria

Ensaio de magnetometria são utilizados para se caracterizar magneticamente amostras. Dependendo do tipo de ensaio podem-se retirar diferentes características das amostras, como susceptibilidade magnética, permeabilidade magnética, polarização de saturação, entre outros.

Neste trabalho foi utilizado um histeresígrafo para materiais duros da Brockhaus Messtechnik. Este tipo de equipamento traça curvas de

¹⁰Do inglês, *Simultaneous Thermal Analyzer*.

histerese magnética, com campo máximo aplicado de 1600 kA/m. Este ensaio é muito comum para caracterizar ímãs, sendo que através do mesmo podem-se quantificar as propriedades magnéticas importantes para estas peças, principalmente no segundo quadrante da curva de histerese, como coercividade (jH_C) e remanência (Br).

Entretanto, para esta pesquisa este tipo de medição foi utilizado em material magnético mole, cujo segundo quadrante não é importante para esta pesquisa. Na realidade, este ensaio foi utilizado para verificar a polarização de saturação das amostras produzidas via fusão com posterior homogeneização. Tendo-se conhecimento desta característica da amostra, pode-se inferir a quantidade de fase ferromagnética. Para tanto, deve-se fazer algumas hipóteses:

- Na temperatura ambiente, a única fase ferromagnética presente na amostra analisada é o Fe- α .
- A porosidade da peça é tão pequena que pode ser considerada 0 % do volume total da amostra.
- A polarização de saturação, J_s , a 293 K de uma amostra sem poros de Fe- α é 2,15 T (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Para verificar se a segunda hipótese é verdadeira, foram feitas imagens através de microscopia eletrônica de varredura, no modo BSE¹¹ em uma amostra do lingote não homogeneizada. Como se pode ver na Fig. 14(a), o lingote como fundido tem virtualmente 0 % de porosidade, sendo que as partes pretas, destacadas na Fig. 14(b), são devidos a arrancamentos durante a preparação de amostra por metalografia. Como visto na imagem de uma amostra durante o processo de HD, a parte mais frágil da amostra é o contorno de grão entre a fase 1:1:1 e a fase 1:13, e é justamente devido a essa fragilidade que ocorre o arrancamento da fase 1:1:1, mostrado na Fig. 14(b).

¹¹Siga em inglês para *back-scattered electrons*, que significa elétrons retro espalhados.

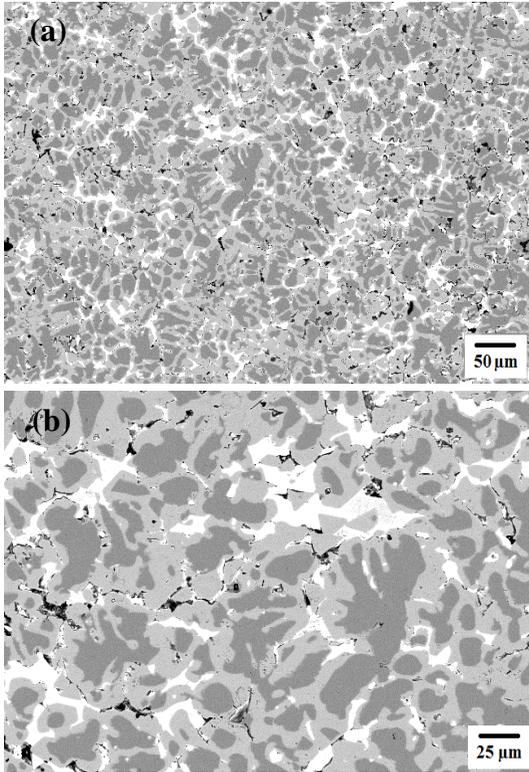


Fig. 14 -- (a) Imagem do modo BSE (elétrons retro-espalhados) do lingote como fundido; (b) imagem mais aproximada em uma região da imagem (a) para mostrar os arrancamentos.

Tendo-se as três hipóteses citadas anteriormente, pode-se dizer que a quantidade relativa de Fe- α pode ser calculada através da equação 2.21:

$$\%(Fe - \alpha) = \frac{J_s(\text{amostra})}{J_s(Fe-\alpha)} \times 100\% \quad (2.21)$$

3.5.6. Técnica de Verificação Direta da Variação Adiabática da Temperatura (ΔT_{ad})

Para se avaliar quantitativamente o efeito magnetocalórico a pesquisa, utilizou-se ao invés da variação da entropia magnética que é

largamente utilizada na maioria dos trabalhos científicos, a técnica avaliação direta da variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} .

Esta técnica baseia-se na aplicação de um determinado campo magnético de forma quase-adiabática, a uma temperatura específica, tendo-se um termopar colocado na amostra. Desta maneira é possível verificar o efeito magnetocalórico, ou seja, variação da temperatura na amostra, devido à aplicação de um campo magnético externo. Um equipamento para esta medição foi fabricado pelo instituto POLO¹² – UFSC (TREVIZOLI et al., 2012), o qual foi utilizado para se fazer a caracterização de amostras produzidas por HDSH. A Fig. 15 mostra o equipamento utilizado.

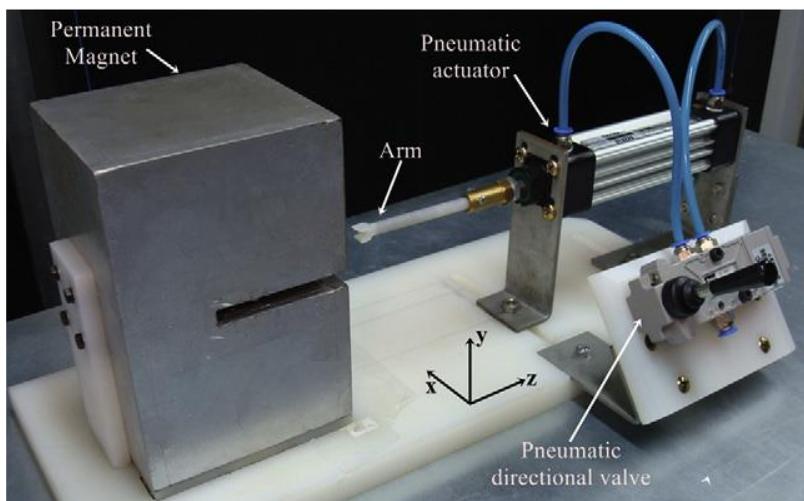


Fig. 15 – Equipamento desenvolvido pelo instituto POLO e utilizado para medições diretas de variação adiabática de temperatura (TREVIZOLI et al., 2012).

A amostra pode ser utilizada em forma de pó ou em forma de peças maciças, neste último caso com o fator limitante do tamanho das amostras, visto que o espaço entre os ímãs do arranjo Halbach é muito pequeno, apenas 10 mm de abertura. No caso de se fazer a medição em amostras muito grandes, as mesmas devem ser transformadas em pó e,

¹²Laboratório de Pesquisa em Refrigeração e Termofísica, site vide link: <http://www.polo.ufsc.br/>.

então, este pó é prensado em um recipiente de Nylon® com formato de um paralelepípedo e um termopar no meio a fim de se medir a mudança de temperatura de forma mais precisa. Já no caso de amostras maciças, deve-se fazer as amostras na forma de chapas, de tal forma a colocar duas chapas com um termopar no meio e com pasta condutora térmica para auxiliar na medição, como mostra a Fig. 16.

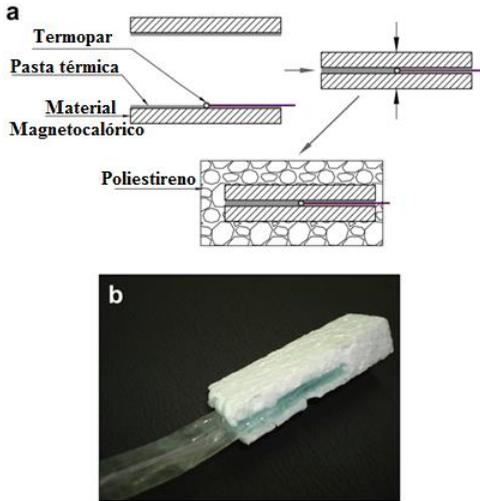


Fig. 16 – Imagem adaptada da literatura; (a) descrição de como a amostra é feita; (b) uma figura da amostra preparada (TREVIZOLI et al., 2012).

Quando se estuda as propriedades magnéticas de uma peça, um ponto importante característica a ser considerada neste tipo de medição é o efeito do campo desmagnetizante gerado pela própria amostra. Este campo desmagnetizante ocorre devido a um fator desmagnetizante, aqui chamado de N_D , que faz com que o campo magnético total, que ordena os dipolos magnéticos da amostra, diminua. Com a diminuição do campo magnético aplicado na amostra haverá então uma diminuição no EMC. A equação 2.22 mostra o real campo magnético aplicado na amostra:

$$B_{real} = B_{aplicado} - N_D M \quad (2.22)$$

O N_D está fortemente ligado à geometria da amostra, sendo maior ou menor dependendo das relações entre as dimensões da mesma. Para as amostras mensuradas na forma de pó, o porta amostra tinha a geometria

de um paralelepípedo, cujo N_D pode ser calculado segundo já previsto na literatura (AHARONI, 1998). Já para as amostras em sua forma maciça apresentava a forma de disco. A Tabela 2 (CHEN, D.; BRUG, 1991) mostra o efeito do campo desmagnetizante para discos onde t é a espessura e d é o diâmetro do disco. Neste estudo o campo magnético foi aplicado de forma longitudinal ao disco. Outro fator importante para o campo desmagnetizante é a susceptibilidade magnética, χ , do material, que é a propriedade a qual avalia a capacidade de um material se magnetizar sob um campo magnético aplicado.

Tabela 2 – Valores para o fator desmagnetizante (N_D) para a diferentes razões entre espessura e diâmetro de discos, bem como para diferentes susceptibilidades magnéticas.

χ	-1	-0,7	-0,3	0,0001	0,3	1
t/d	N_D					
0,4	0,58	0,56	0,54	0,53	0,52	0,51
0,5	0,53	0,50	0,48	0,47	0,47	0,46
0,7	0,45	0,42	0,40	0,39	0,39	0,37

4. Obtenção de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ por Fusão e Homogeneização

Neste capítulo serão abordados os resultados referentes à síntese do composto magnetocalórico $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ através da fusão de um lingote e posterior homogeneização. Como já dito anteriormente, esta rota de síntese para este composto é a mais usual na literatura. Na sequência serão apresentadas as principais características do lingote utilizado, os motivos para se utilizar determinadas combinações de parâmetros de processamento, bem como os resultados obtidos com os processamentos realizados.

4.1. LIMITES DE PROCESSAMENTO E CARACTERÍSTICAS DO LINGOTE

Através da técnica de análise térmica DTA foi feita uma curva para qualificar possíveis reações que possam acontecer durante a faixa de temperatura utilizada. A Fig. 17 mostra o ensaio realizado, destacando dois pontos, a e b, na curva de aquecimento. Estes dois pontos indicam reações endotérmicas, visto que ocorreu absorção de energia para que as reações aconteçam.

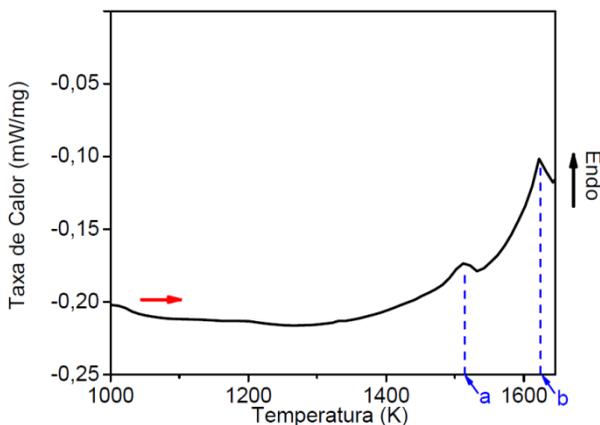


Fig. 17 – Curva de análise térmica diferencial mostrando dois picos, a e b, onde acontecem reações endotérmicas.

A Fig. 18 mostra um gráfico adaptado de Niitsu e Kainuma, *Intermetallics*, 2012, mostrando um diagrama de fases obtido através de diferentes medições em diferentes métodos de análises. Como se pode ver as linhas apenas traçam tendências de reações, as quais não correspondem diretamente a ensaios realizados. De todo modo, neste gráfico foram destacados os dois pontos, a e b, que estão melhores relacionados ao da curva de ensaio de DTA realizado nesta pesquisa. Segundo esta comparação, o teor de Si, estequiometricamente, é 1,7, tendo-se assim a possibilidade de obter um lingote, quando totalmente homogeneizado, com a fase $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$, cujo valor vai de acordo com a especificação do lingote, apresentada pelo fornecedor.

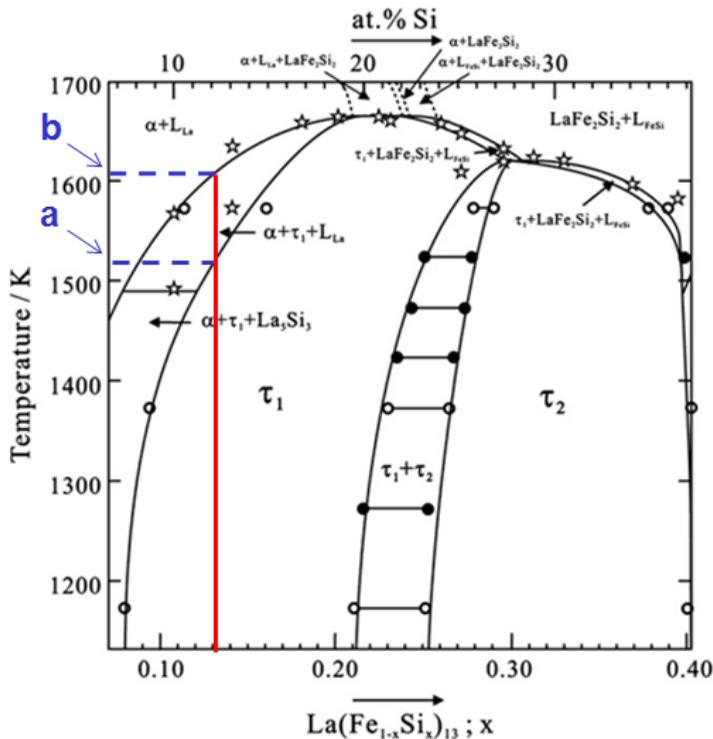


Fig. 18 – Gráfico adaptado de Niitsu e Kainuma, *Intermetallics*, 2012, destacando os dois pontos que corroboram os picos relacionados ao ensaio de análise térmica diferencial realizado no lingote.

Diante do exposto, os tratamentos térmicos não deveriam ser feitos acima de 1500 K, já que ocorreria formação de fase líquida em detrimento da homogeneização de fases. Outro ponto fundamental para a escolha de temperatura máxima de homogeneização é a temperatura máxima do forno utilizado. O forno tubular que foi utilizado para os tratamentos térmicos de homogeneização possui temperatura máxima de aplicação de 1473 K e, portanto, as temperaturas de homogeneização devem ser menor que esta temperatura. Desta forma, a temperatura de homogeneização máxima utilizada foi 1423 K.

A quantidade de fases presentes neste lingote como fundido foi caracterizada via DRX, como mostra a Fig. 19. Este gráfico apresenta o padrão de difração de raios x de uma análise realizada em um pedaço do lingote como fundido. Como se pode ver há a presença de 3 fases, em acordo com o exposto pela literatura, Fe- α representado por triângulos verdes, a fase rica em La representada por quadrados azuis e a fase de interesse, 1:13, representada por círculos vermelhos. Através de refinamentos Rietveld foi feito a quantificação destas fases, sendo que a maior parte do lingote é representada por Fe- α com 53,2 % em fração mássica, seguido da fase 1:13 com 35,5 % e, por último, a fase 1:1:1 com 11,3 %.

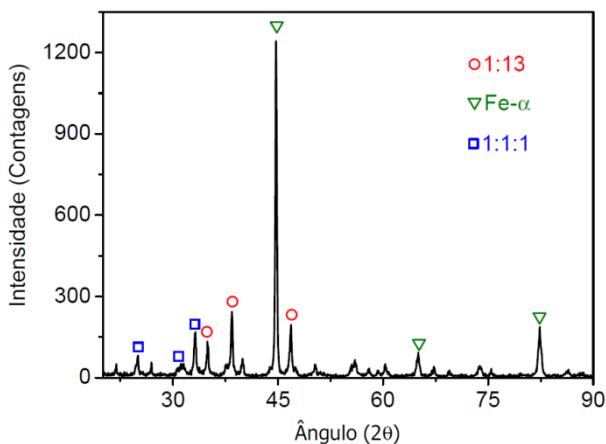


Fig. 19 – Gráfico feito da medição de DRX, destacando os principais picos das fases presentes.

4.2. QUALIFICAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO VIA MAGNETOMETRIA

Através da utilização de técnicas de magnetometria já abordadas na seção 3.5.5, foi feito a qualificação da quantidade de ferro para as diferentes combinações de tempos e temperaturas de homogeneização. As temperaturas de homogeneização foram três: 1323 K, 1373 K e 1423 K. Já os tempos de homogeneização foram variados em quatro durações diferentes: 1 h, 5 h, 10 h e 20 h.

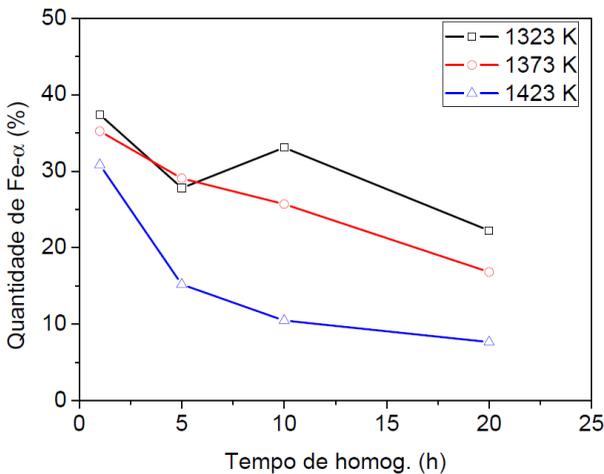


Fig. 20 – Quantidade relativa de Fe remanescente (fração mássica), após diferentes tempos e temperaturas de homogeneização, calculada através das medições de magnetometria.

O gráfico da Fig. 20 mostra a quantificação de fase ferromagnética para as diferentes combinações de processamento. Como se pode ver, a temperatura de processamento a 1323 K é a que mostra maior quantidade de fase Fe- α , enquanto a temperatura de 1423 K é a que formou a maior quantidade de fase 1:13, em detrimento da fase Fe- α .

Este resultado mostra que existe uma diferença entre comportamentos das tendências para as diferentes temperaturas. Isto ocorre, devido a uma flutuação da quantidade de Fe- α inicial para as diferentes amostras, o que pode gerar uma consequente flutuação na quantidade final de Fe- α . A fim de anular o efeito da quantidade inicial

de Fe- α na qualificação do processamento, foi feito a comparação da polarização de saturação (J_s) de cada amostra antes do tratamento térmico, com a J_s após o tratamento térmico para cada amostra, segundo equação 2.23:

$$\text{Perda de (Fe - } \alpha) = 100\% \times \left(1 - \frac{J_s^i(D.T.)}{J_s^i(A.T.)}\right) \quad (2.23)$$

Nesta equação, $J_s^i(D.T.)$ é referente à polarização de saturação de da amostra i depois do tratamento térmico, enquanto $J_s^i(A.T.)$ é a polarização de saturação da mesma amostra antes do tratamento térmico. Desta forma, o gráfico mostrado na Fig. 21 foi traçado e como se pode ver neste gráfico, a flutuação de Fe- α não afeta a qualificação do processamento. As amostras apresentam a mesma tendência de comportamento para as diferentes temperaturas e pôde-se confirmar que a temperatura de 1423 K apresenta os resultados otimizados entre as três para se realizar o tratamento térmico de homogeneização.

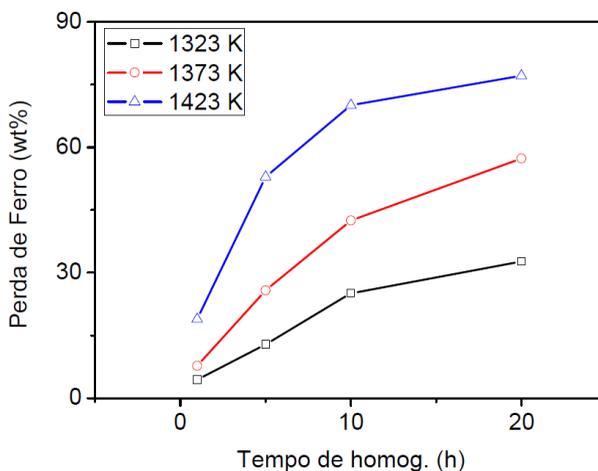


Fig. 21 – Variação da perda de Fe- α em função do tempo de tratamento térmico em diferentes temperaturas, calculada através da medição de magnetometria.

4.3. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE AMOSTRAS OBTIDAS POR HOMOGENEIZAÇÃO

Para avaliar as amostras homogeneizadas, foram selecionadas somente as amostras homogeneizadas a 1423 K, por apresentarem os menores valores percentuais relativos da fase secundária Fe- α , como apresentado na seção anterior. Além disso, foram feitas análises microestruturais no MEV no modo BSE. As imagens estão sumarizadas na Fig. 22.

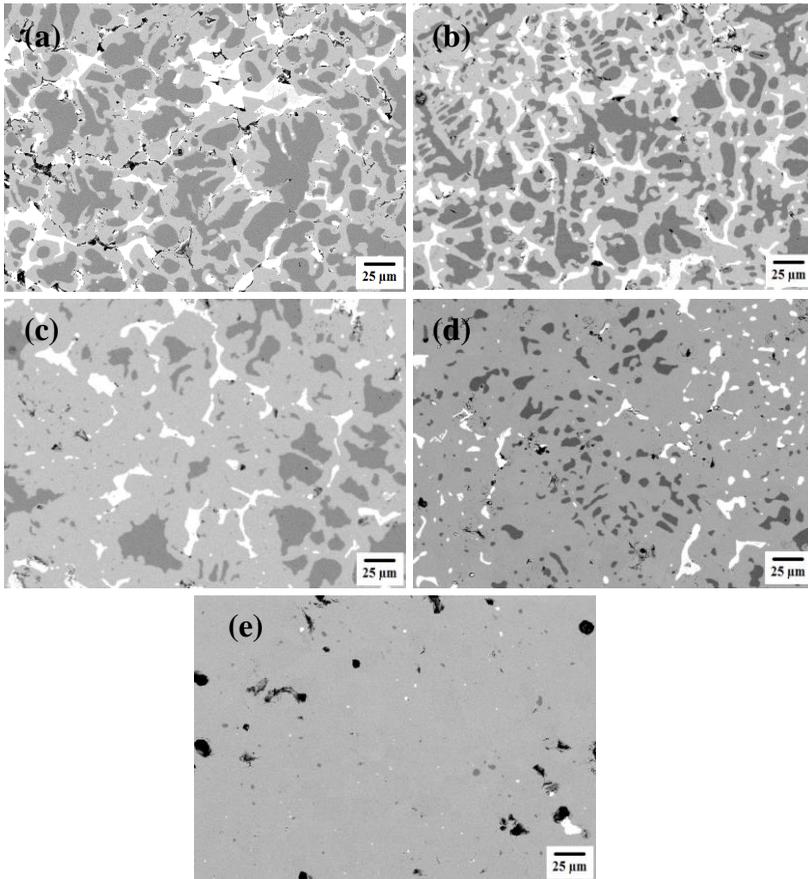


Fig. 22 – Evolução de fase para diferentes tempos de homogeneização a 1423 K. (a) lingote como fundido; (b) após 1 h de homogeneização; (c) após 5 h; (d) após 10 h e (e) após 20 h.

Nestas imagens a fase branca faz referência à fase rica em La, a fase cinza escura ao Fe- α , ambas são fases secundárias e indesejáveis. A fase cinza clara faz referência à fase de interesse, 1:13. Como se pode ver, com a evolução do tempo de homogeneização ocorre também uma evolução de fases à obtenção de quase apenas fase 1:13 no processo de 20 h de homogeneização a 1423 K.

Na Fig. 22(e) também se pode notar a formação de poros circulares característicos da difusão do Fe- α . Além disto, nestas figuras se pode verificar que a fase Fe- α está sempre separada da fase 1:1:1 pela fase 1:13. Pode-se observar também que com o tempo de homogeneização crescente, as fases Fe- α e 1:1:1 estão cada vez mais distantes uma da outra.

A Fig. 23 mostra um gráfico de DRX para uma amostra produzida pelo processo de homogeneização de 20 h a 1423 K. Os círculos abertos são os pontos medidos, a linha vermelha são os valores calculados pelo refinamento, a linha verde é referente ao background e a linha azul é a diferença entre os valores medidos e os calculados. Através do refinamento Rietveld foi possível calcular a quantidade relativa de fases presentes nesta amostra. Este cálculo mostrou uma fração mássica de fase 1:13 de 97,04 %. As quantidades de fases indesejáveis, LaFeSi e Fe- α respectivamente, são 1,52 % e 1,44 %. Os valores das quantidades relativas a quantidade de fases indesejáveis estão dentro da imprecisão relacionada à medição e refinamento. Além disto, o parâmetro de rede calculado da fase 1:13 é 11,48 Å, valor que está de acordo com a literatura (LYUBINA et al., 2008).

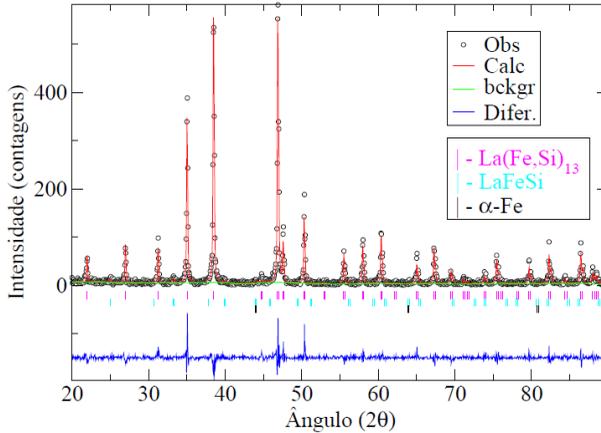


Fig. 23 – Refinamento Rietveld feito de uma análise de DRX para amostra homogeneizada a 1423 K por 20 h.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS APÓS A MODIFICAÇÃO INTERSTICIAL VIA HIDROGÊNIO

Tendo em vista a alta quantidade relativa de fase 1:13 para as amostras processadas por 20 h a 1423 K, as amostras tratadas por este processamento, consideradas amostras otimizadas, foram submetidas à hidrogenação. Análises via magnetometria, das amostras em sua forma maciça, apontaram para o fato de que as mesmas não haviam absorvido H após o processo de hidrogenação, visto que não houve alteração da polarização de saturação. Além disto, algumas amostras se partiam durante este processo, o que pode ter sido ocasionado pela presença de fase 1:1:1 nestas amostras, justificando a ocorrência de um processo de HD. De maneira a tornar o processo mais eficiente, comumente, na literatura é reportado a hidrogenação da fase 1:13 na forma de pó.

Desta forma, para possibilitar a hidrogenação do composto La(Fe,Si)₁₃ sintetizado via fusão, seguida de homogeneização com duração de 20 h a 1423 K, as amostras foram submetidas a um processo de moagem manual, através de almofariz e pistilo. Com o auxílio de uma peneira, foi possível garantir-se que o pó apresentava tamanho de partícula menor que 100 μm. Após o processo de hidrogenação, o pó foi analisado termicamente via DSC, como mostra o gráfico da Fig. 24.

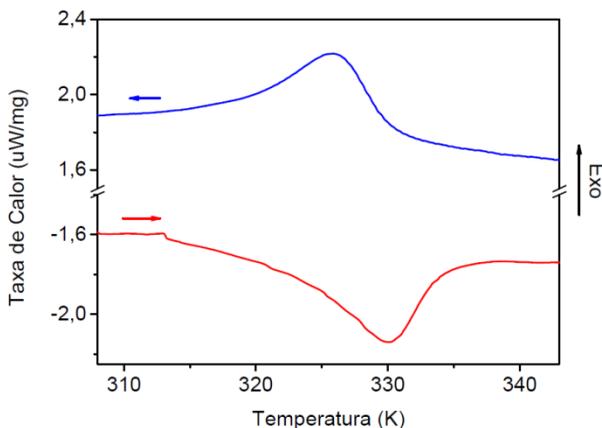


Fig. 24 – Variação da taxa de calor em função da temperatura, obtida via DSC, evidenciando uma reação endotérmica no aquecimento e exotérmica no resfriamento, característica de T_C .

Ao se analisar o ensaio de DSC, pode-se verificar dois picos, um endotérmico e outro exotérmico, referentes ao aquecimento e resfriamento, respectivamente. Estes picos são referentes às passagens do estado ferromagnético para o paramagnético, no caso do pico endotérmico, e o inverso para o caso do pico exotérmico. Pode-se observar ainda uma histerese térmica referente aos picos. Esta histerese pode ter sido gerada devido às rápidas taxas de aquecimento e resfriamento dos picos, o que gera inércia térmica. Deste resultado pode-se dizer que a T_C deste pó de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ é ao redor de 327 K.

Por fim, para quantificar o número de átomos de H que foram inseridos intersticialmente na fase 1:13, a técnica de termogravimetria foi utilizada. Nesta técnica a massa do material em questão é avaliada com a variação da temperatura. No caso desta pesquisa foi feita a dessorção do H intersticial, como mostra o gráfico da Fig. 25.

Com a variação de massa mensurada, tem-se uma quantidade estequiométrica de H calculada como sendo igual a 1,3, quando considerado que a fase 1:13 é 97 % em fração mássica da amostra e que esta fase possui a estequiometria igual a $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$. Este estudo está de acordo com o resultado do ensaio de DSC, mostrando ser esta a razão pela qual a temperatura de Curie, observada no ensaio de DSC, estar ao redor da temperatura ambiente.

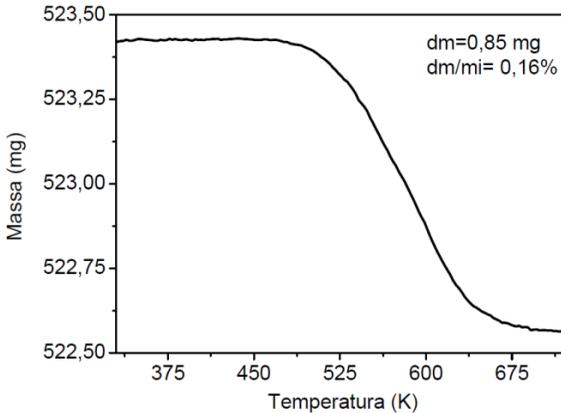


Fig. 25 – Gráfico mostrando a diminuição de massa com relação à faixa de temperatura mostrada, e em destaque a variação total de massa e a variação de massa em relação à massa inicial.

Além da temperatura de transição magnética, é também importante verificar a magnitude do efeito magnetocalórico. Para isto, foi realizado o ensaio de medição direta da variação adiabática da temperatura, o qual é apresentado na Fig. 26. Tendo em vista que a amostra foi hidrogenada na forma de pó, o ensaio foi feito numa amostra de pó compactado num container, na forma de paralelepípedo, com fator de desmagnetização de 0,27. Como se pode observar na Fig. 30, a T_C deste material está ao redor de 328 K, o qual esta de acordo com a medição de DSC. Além disso, o pico de variação adiabática de temperatura possui magnitude máxima de 2,8 K.

Na Fig. 30 é apresentada a ΔT_{ad} durante a magnetização (linha preta com triângulos preenchidos), ou seja, durante a aplicação do campo magnético. Também é apresentada a ΔT_{ad} durante a desmagnetização (linha em vermelho com triângulos vazados), ou seja, a variação de temperatura medida quando a amostra é retirada do campo magnético. A diferença que há na ΔT_{ad} entre a magnetização e desmagnetização é justamente devido ao efeito magnetocalórico.

Tendo em vista que a 328 K o material apresenta um pico de ΔT_{ad} de 2,8 K, e sendo este um processo quase adiabático, após a magnetização o material estará ao redor de 330,8 K. Nesta temperatura, então, é feita a desmagnetização, e devido à reversibilidade do efeito magnetocalórico, o material diminui sua temperatura novamente em -2,8 K, voltando a estar na temperatura inicial de 328 K.

Entretanto, como expressado anteriormente este processo é quase adiabático, já que existe uma pequena troca de calor entre a amostra e o ambiente ao seu redor. Uma das principais causas para esta troca de calor é a diferença entre a temperatura dos ímãs em configuração Halbach e a temperatura do sistema onde a amostra é reservada. Durante as medições os ímãs permanentes são mantidos a uma temperatura menor que a temperatura da amostra (quando a T_C é alta), devido à inércia térmica do ímã e, principalmente, para evitar a degradação das propriedades magnéticas dos ímãs, que ocorrem quando um ímã permanente é sujeito a temperaturas elevadas.

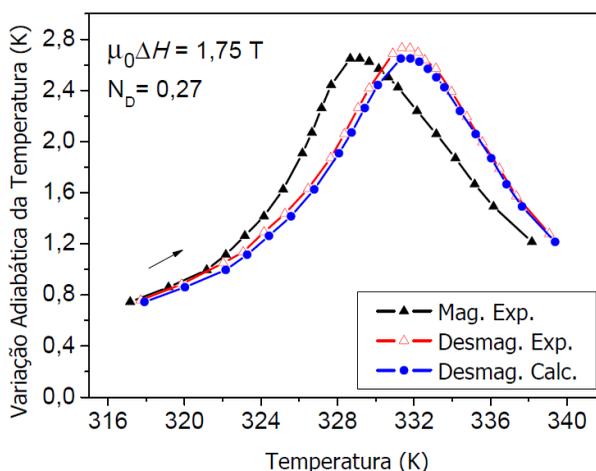


Fig. 26 – Medição direta da variação adiabática da temperatura, com campo aplicado de 1,75 T, para a amostra proveniente do processo de homogeneização de 20 h a 1423 K com hidrogenação de 2 h a 773 K.

Tendo em vista essa pequena troca de calor, na Fig. 30, a curva de desmagnetização experimental é ligeiramente maior que a curva de desmagnetização calculada (linha azul com círculos preenchidos), em se considerando a reversibilidade do efeito.

5. Fabricação de Refrigerantes Magnéticos Através da Metalurgia do Pó

Diferentemente da secção anterior, os resultados mostrados nesta secção foram obtidos de amostras produzidos através de um método inovador. Este capítulo abordará os resultados obtidos das amostras produzidas através do processo desenvolvido (HDSH), além de uma análise mais detalhada dos processos de HD e moagem.

5.1. ANÁLISE PRELIMINAR DOS PROCESSOS HD E MOAGEM

Fez-se primeiro uma análise preliminar do efeito do processo de HD. Quando o Hidrogênio está difundido intersticialmente nesta fase a determinadas temperaturas, causa grande expansão no seu parâmetro de rede e devido a esta expansão e fragilidade desta fase, trincas são formadas, fazendo com que o lingote se quebre em pedaços. A Fig. 27 mostra um pedaço do lingote que estava sendo realizado a decrepitação e foi parado no meio deste processamento para documentação via imagem. Como pode ser observado, há nesta imagem a presença de trincas, prioritariamente nas fases frágeis do lingote, 1:13 e 1:1:1. Este processo de decrepitação já é largamente utilizado na indústria de peças ou materiais com base em elementos terras-raras. Por exemplo, a produção de ligas à base de Nd-Fe-B utiliza este processo para transformar o lingote em pó (HARRIS; MCGUINNESS, 1991).

Entretanto, o processo de HD no caso das ligas do sistema ternário La-Fe-Si não consegue transformar o lingote em pó visto que a fase rica em La não circunda todos os grãos de Fe- α . O processo de HD simplesmente o fragiliza e o transforma em pequenos pedaços.

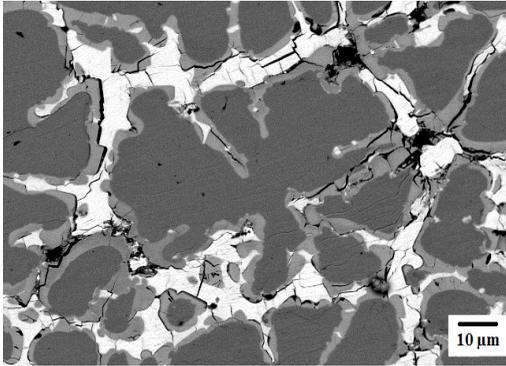


Fig. 27 – Trincas geradas devido à decrepitação por hidrogênio.

Pode-se verificar também a quantidade de H após o processo de decrepitação via hidrogênio através de análise térmica, como a análise termogravimétrica. A Fig. 28 mostra a faixa de temperatura de dessorção de hidrogênio, feita através de um ensaio de termogravimetria.

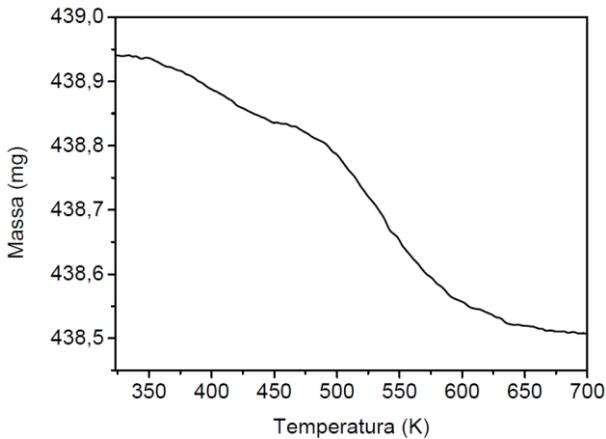


Fig. 28 – Análise termogravimétrica indicando a desidrogenação do pó utilizado, após o processo de HD, moagem e peneiramento.

Além disso, uma análise do pó logo após o processo moagem, sem peneiramento, foi realizada. A Fig. 29 mostra imagens tiradas através de microscopia eletrônica de varredura do pó após a moagem nos parâmetros descritos. No modo de elétrons secundários (imagem da esquerda) pôde-

se observar que com exceção de algumas partículas, a maioria das outras partículas encontrava-se menor que 10 μm . Ao se analisar no modo de elétrons retro-espalhados, pode-se ver que estas partículas maiores representam partículas de Fe- α , o que era esperado visto a ductilidade desta fase. Pode-se observar também pelos tons de cinza diferentes, que cada partícula possui apenas uma fase, seja ela a fase 1:13, 1:1:1 ou Fe- α .

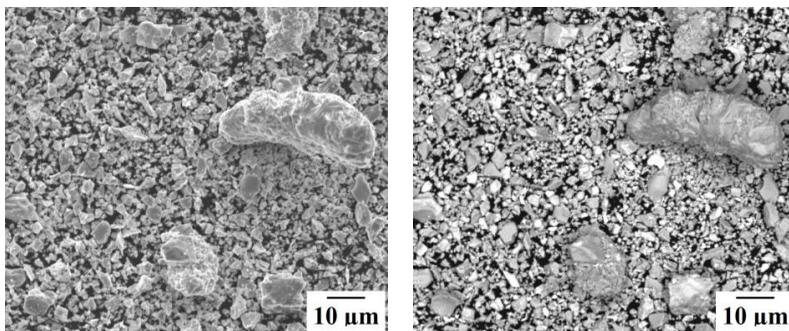


Fig. 29 – fotos retiradas com o MEV do pó gerado após a moagem, no modo de elétrons secundários (esquerda) e elétrons retro-espalhados (direita).

5.2. EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA OBTENÇÃO DE FASE 1:13

Através dos resultados obtidos no difratômetro de raios x, juntamente com o refinamento pelo método Rietveld, foi possível quantificar o percentual relativo de cada uma das fases presentes nas amostras durante as etapas do processo. Nas Fig. 30, Fig. 31 e Fig. 32 as etapas I, II e III do processo são referentes ao lingote como fundido, após peneiramento e após tratamento térmico de 5 h a 1423 K, respectivamente.

A Fig. 30 faz referência à evolução da quantidade relativa de fases para amostras preparadas com pó menor que 38 μm . Como pode ser observado, após a etapa de peneiramento a quantidade relativa de fase 1:13 é maior, em detrimento da quantidade relativa das fases indesejáveis, principalmente do Fe- α . No final do tratamento térmico, é possível notar que a fração mássica de fase 1:13 se aproxima de 100 %.

Já a Fig. 31 mostra a evolução da quantidade relativa de fases para as amostras preparadas com pó entre 38 e 63 μm . Comparativamente aos

resultados obtidos por amostras fabricadas a partir do pó menor que $38\ \mu\text{m}$ (gráfico da Fig. 30), nas amostras produzidas a partir do pó com tamanho de partícula entre 38 e $63\ \mu\text{m}$ se notam diferenças. Após o processo de peneiramento, o aumento da quantidade relativa de fase 1:13 é menor, conseqüentemente, a diminuição da quantidade relativa de fase Fe- α é menor. A quantidade final de fase 1:13, após tratamento térmico, também diminui, para aproximadamente 90 % em fração mássica.

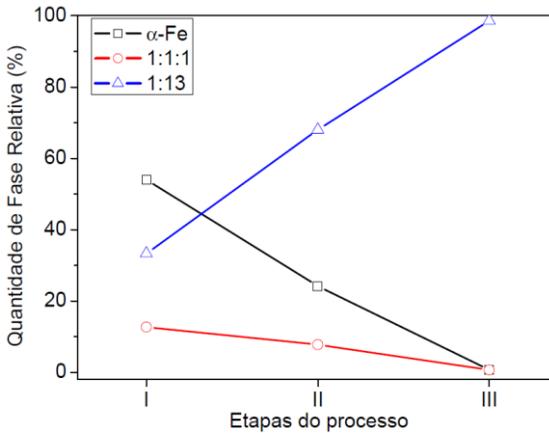


Fig. 30 – Evolução da quantidade relativa de fases, para as amostras preparadas com tamanho de partícula menor que $38\ \mu\text{m}$.

Pelos dois últimos gráficos apresentados, alguns pontos importantes do processo de homogeneização de fase 1:13 através do processo HDS podem ser levantados. Duas hipóteses podem ser formadas para a diminuição da quantidade relativa de Fe- α após o processo de moagem e peneiramento. A primeira hipótese aponta para o fato de que o aquecimento gerado durante o processo de moagem de alguma forma está conseguindo homogeneizar o pó durante este processo, formando então fase 1:13. Entretanto, como mostrado na literatura (PHEJAR et al., 2010), a energia térmica gerada durante o processo de moagem não é suficiente para homogeneizar o material. A segunda hipótese aponta para o fato de que as partículas de Fe- α , devido ao fato de serem mais dúcteis que as duas outras fases, não são moídas no mesmo grau que estas duas outras fases, mantendo tamanho de partícula maior. Isto faz com que o Fe- α não passe por peneiras muito finas, mantendo-se então junto com o pó de granulometria maior. Desta forma perde-se a estequiometria do material

formado o que não é desejado, mesmo que com amostras menores que 38 μm apresentem alta quantidade relativa de fase 1:13. Este efeito já foi observado em pesquisas anteriores do grupo e reportado como uma seleção mecânica de fases em ligas com base em elementos terras-raras e metais de transição, como por exemplo, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (TEIXEIRA, C. S., 2008).

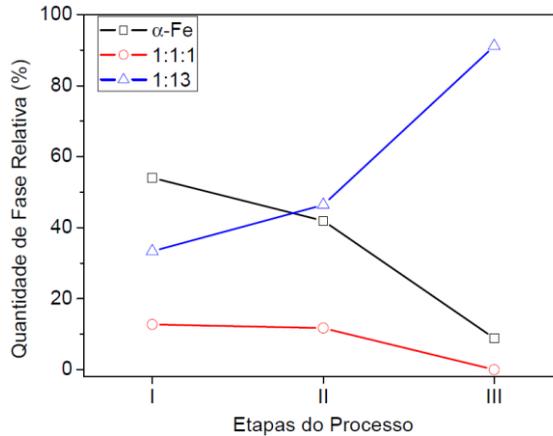


Fig. 31 – Evolução da quantidade relativa de fases, para as amostras preparadas com tamanho de partícula entre 38 e 63 μm .

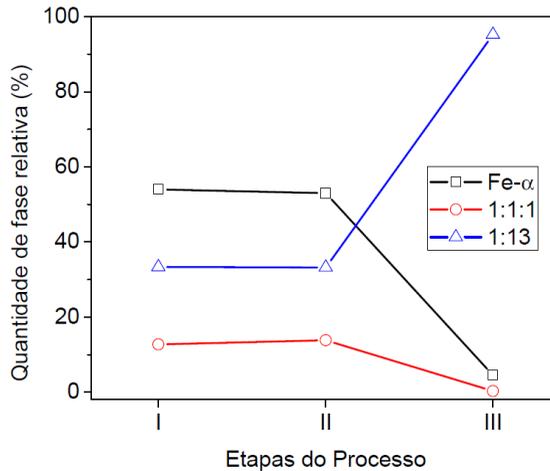


Fig. 32 – Evolução da quantidade relativa de fases, para as amostras preparadas com tamanho de partícula menor que 106 μm .

O terceiro intervalo de tamanho de partículas explorado foi partículas menores que 106 μm , garantido via peneiramento. A Fig. 32 mostra a evolução da quantidade de fase relativa para esta faixa de tamanho de pó. Neste gráfico já se pode notar diferenças quando comparado aos resultados das amostras obtidas pelas outras faixas de tamanho de partícula. Primeiramente, nota-se que não houve modificações expressivas das quantidades relativas de fases após o peneiramento, quando comparado à quantidade de fases inicial. Através de análise de DRX e do refinamento Rietveld de seu resultado, pode-se observar também que a quantidade relativa final de fases mostra que há 95 % em fração mássica da fase 1:13. A Fig. 33 mostra a resultado da difratometria bem como o seu refinamento Rietveld.

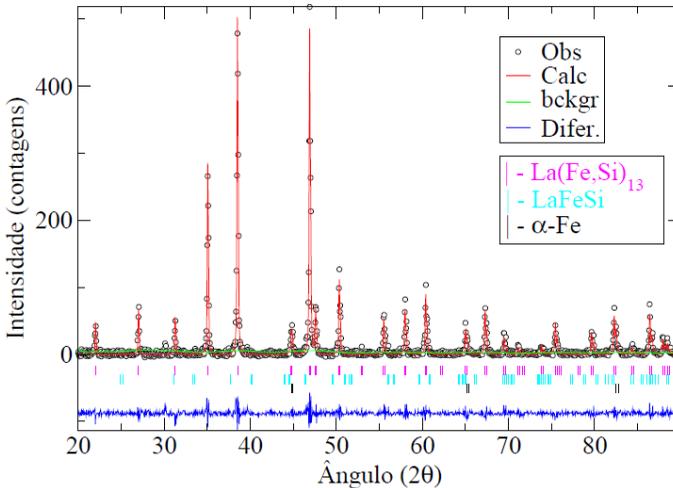


Fig. 33 – Padrão de difratometria de raios x e refinamento Rietveld para amostra proveniente do pó com tamanho de partícula menor que 106 μm , após tratamento térmico de 5 h.

5.3. EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO NO PROCESSO HDSH

Um dos parâmetros de processamento estudados, para a fabricação de refrigerantes magnéticos à base de La-Fe-Si, foi o tempo de sinterização. Este parâmetro é de extrema importância, visto que é nesta

etapa do processo que será dada a integridade mecânica para as peças. Além disso, uma das forças motrizes para o processo de sinterização é o gradiente químico. Esta é a mesma força motriz para o processo de homogeneização, que aliado ao fato do livre caminho médio de difusão ser maior na metalurgia do pó, quando comparado ao processo de fusão com posterior homogeneização, leva a um processo *in situ* de homogeneização durante a sinterização. Os resultados deste ponto em diante, por questões de otimização de processo, são todos para amostras obtidas a partir do pó com faixa de granulometria entre 0 e 106 μm . Este tamanho de partícula foi escolhido com base nos resultados já discutidos na seção 5.2, pois com este intervalo de tamanho de partícula não houve perda da estequiometria.

O gráfico da Fig. 34 sumariza as diferentes quantidades relativas de fases obtidas nas amostras após o tratamento térmico em diferentes tempos de sinterização. O gráfico mostra a tendência de maior quantidade relativa de fase 1:13 ser formada com o aumento do tempo de sinterização. A quantidade de fase 1:13 chega a ser acima de 99 % em fração mássica, em sinterizações de 6 h a 1423 K.

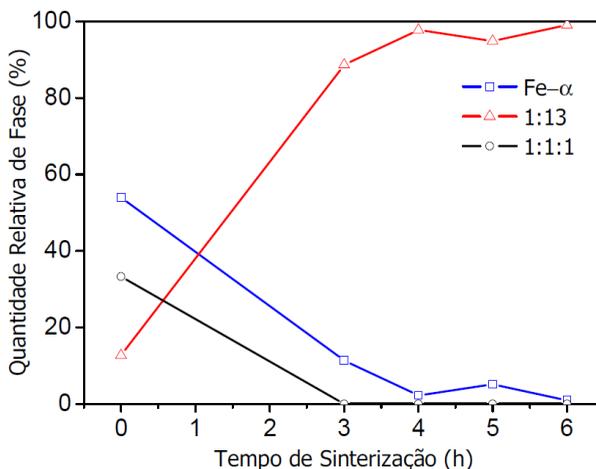


Fig. 34 – Evolução da quantidade relativa de fases para os diferentes tempos de sinterização, obtidos através de refinamento dos difratogramas de raios x pelo método Rietveld.

Para uma análise comparativa dos tamanhos dos poros, micrografias foram feitas via microscopia eletrônica de varredura para as

amostras que obtiveram mais que 90 % em fração mássica de fase 1:13, ou seja, as amostras sinterizadas por 4 h, 5 h e 6 h. Estas imagens estão sumarizadas na Fig. 35. Na imagem referente ao tratamento térmico de 4 h, Fig. 35(a), pode-se ver que a porosidade encontra-se grande ainda, e até mesmo através de micrografia vê-se que os porosos estão interconectados. Já na Fig. 35(b), referente à sinterização de 5 h, podem-se notar os poros menores e mais arredondados. Por último, na Fig. 35(c) a qual representa a sinterização de 6 h, os poros encontram-se menores que os poros referentes aos outros tempos de tratamentos térmicos.

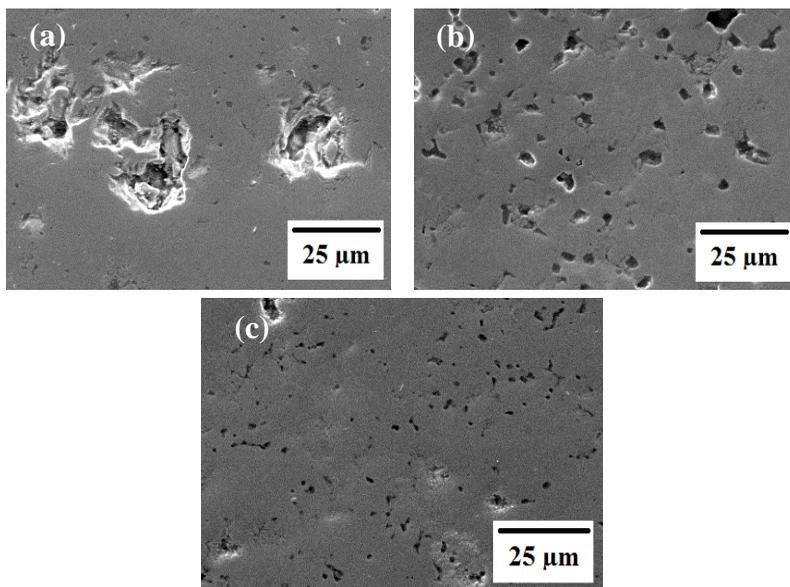


Fig. 35 – Micrografias de amostras obtidas em diferentes tempos de sinterização, mostrando a porosidade das amostras. (a) 4 h de sinterização, (b) 5 h e (c) 6 h.

5.4. MODIFICAÇÃO INTERSTICIAL VIA HIDROGÊNIO

A partir deste ponto do trabalho, todas as amostras produzidas são para amostras hidrogenadas, provenientes do processamento de sinterização de 6 h a 1423 K, pelo fato de que estes parâmetros de tratamento produziram amostras com maior fração mássica de fase 1:13. A fim de aumentar a temperatura de Curie para ao redor da temperatura

ambiente, foi feita modificação intersticial via H. A Fig. 36 mostra as amostras produzidas pelo processo de HDSH. Como se pode observar, as amostras não perderam sua integridade mecânica durante o processo de hidrogenação, mesmo para diferentes tamanhos de amostra.

Para se avaliar o efeito do processo de hidrogenação na quantidade relativa de fases obtidas, foi comparado o padrão de DRX de uma amostra antes e depois de ser hidrogenada durante 2 h a 773 K, como mostra a Fig. 37. A quantidade relativa de fases é apresentada na Tabela 3.



Fig. 36 – Amostras produzidas via HDSH.

Analisando esta tabela é possível observar que as quantidades relativas de fases são levemente alteradas após o processo de hidrogenação. Antes de hidrogenar a amostra apresenta 99,03 % em fração mássica de fase 1:13, com apenas 0,97 % de Fe- α . Entretanto após o processo de hidrogenação de 2 h, a amostra passa a apresentar 2,92 % em fração mássica de Fe- α , em detrimento da quantidade de fase 1:13.

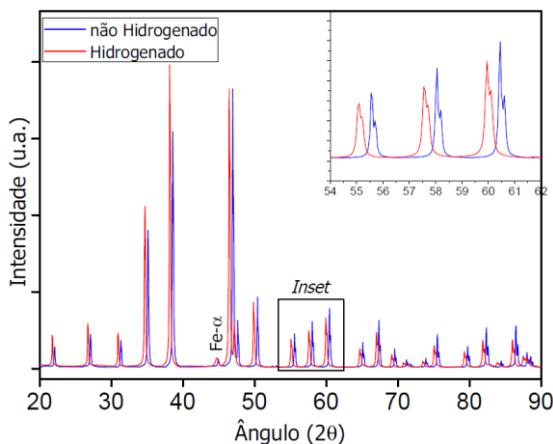


Fig. 37 – Comparação do padrão de DRX para a mesma amostra, antes e depois do processo de hidrogenação de 2 h, evidenciando o deslocamento dos picos para ângulos menores após a modificação intersticial via hidrogênio.

Tabela 3 – Quantidade relativa de fases (% em fração mássica) para a amostra antes do processo de hidrogenação e após o processo de hidrogenação de 2 h. Também está reportado o parâmetro de rede “a” para a fase $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}_y$.

Descrição	$\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}_y$ “a”	Fe- α
Antes de Hidrogenar	99,03 % 11,49 Å	0,97 %
Após Hidrogenar (2 h)	97,08 % 11,59 Å	2,92 %

Outro ponto que pode ser levantado dos dados mostrados no gráfico da Fig. 37 é a mudança da posição dos picos relacionados à fase 1:13, como é mostrado na Tabela 3. Quando o H é inserido intersticialmente na fase de interesse, promove uma expansão na estrutura cristalina. Neste caso, o parâmetro de rede passou de 11,49 Å para 11,59 Å. Quando o parâmetro de rede aumenta, os picos difratados por esta fase se deslocam para a esquerda, como mostra o *inset* da Fig. 37.

Além disto, ao se hidrogenar a amostra por um período maior de tempo, outros resultados são obtidos. O gráfico da Fig. 38 mostra um DRX com refinamento Rietveld para uma amostra de HDSH com patamar de hidrogenação de 4 h. Através do refinamento foram calculadas as quantidades relativas de fase. Após o processamento de hidrogenação de 4 h a amostra apresenta 93,53 % em fração mássica de fase 1:13, 6,13 % de Fe- α e 0,34 % de LaFeSi. Como se pode observar, com o aumento do tempo de hidrogenação as fases Fe- α e LaFeSi estão precipitando, em detrimento da fase 1:13. Esta precipitação pode estar relacionada a um excesso de H na estrutura da fase 1:13 o que desestabiliza esta fase, precipitando as fases indesejáveis. A fase 1:13 nesta amostra hidrogenada durante 4 h, apresenta o parâmetro de rede igual a 11,584 Å, o que é milésimos de Å menor que a amostra hidrogenada por 2 h (11,592 Å).

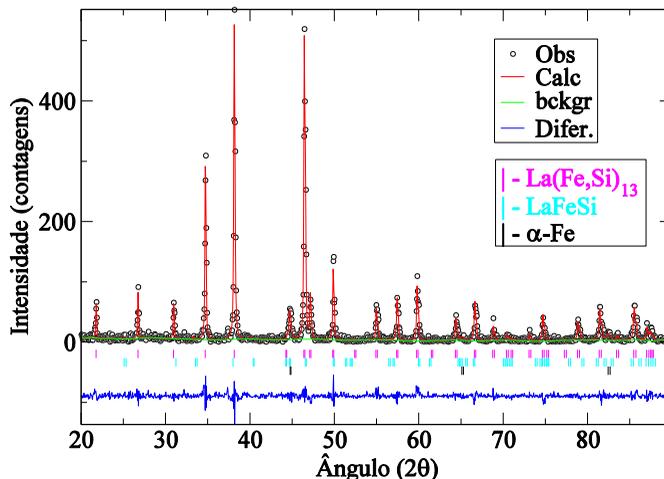


Fig. 38 – Difratograma de raios x com refinamento Rietveld para uma amostra feita por HDSH com patamar de hidrogenação de 4 h.

Análises micrográficas também foram feitas nas amostras produzidas pelo processo de HDSH. A Fig. 39 mostra uma micrografia feita em uma amostra após o processo de hidrogenação de 2 h. Pelas micrografias analisadas, pode-se observar a formação de trincas após a modificação intersticial via H. Estas trincas podem ter sido geradas por tensões internas devido à expansão da fase 1:13 com a inserção do H intersticial, ou ainda por alguma fase 1:1:1 remanescente após o processo de sinterização. Como visto anteriormente, esta fase é a responsável pelo processo de decrepitação, já abordado na secção 3.3. Entretanto, nem por análises de MEV no modo BSE, nem por DRX foi encontrado fase 1:1:1 em amostras após o processo de hidrogenação de 2 h.

Contudo, mesmo com estas trincas geradas, as amostras mantiveram sua integridade mecânica, ou seja, de algum modo a propagação de trinca foi interrompida. Um dos possíveis motivos de ter ocorrido essa inibição de propagação de trinca pode ser a porosidade. A porosidade pode funcionar como um inibidor de propagação de trinca, visto que quando uma trinca atinge a superfície do poro um poro, o mesmo funciona como um amenizador das tensões na ponta da trinca.

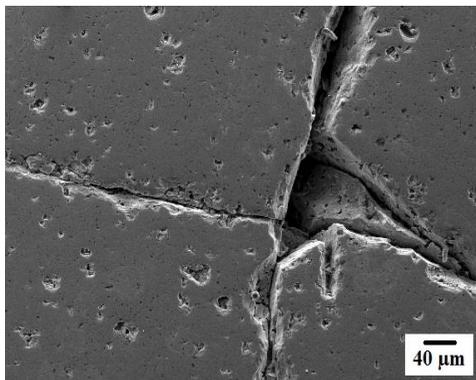


Fig. 39 – Micrografia, no modo de elétrons secundários, mostrando trincas dentro de uma amostra hidrogenada.

A quantificação de H absorvido pelas amostras produzidas por HDSH foi analisada através de ensaios de termogravimetria, assim como foi feito para as amostras segundo o processo convencional, tratado na seção 4.4. Os gráficos das Fig. 40 e Fig. 41 mostram a dessorção de H em amostras produzidas por HDSH com patamar de 2 h e 4 h de hidrogenação, respectivamente. O H foi calculado da mesma forma que para as amostras produzidas via fusão, com posterior homogeneização, moagem e hidrogenação.

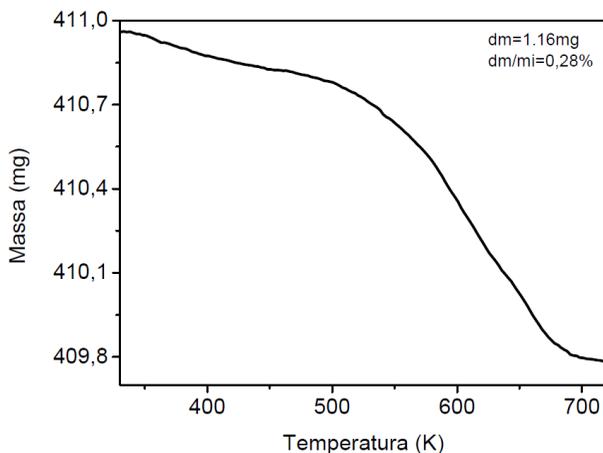


Fig. 40 – Variação de massa em função da temperatura obtida no ensaio de Termogravimetria de uma amostra de HDSH com patamar de hidrogenação com duração de 2 h.

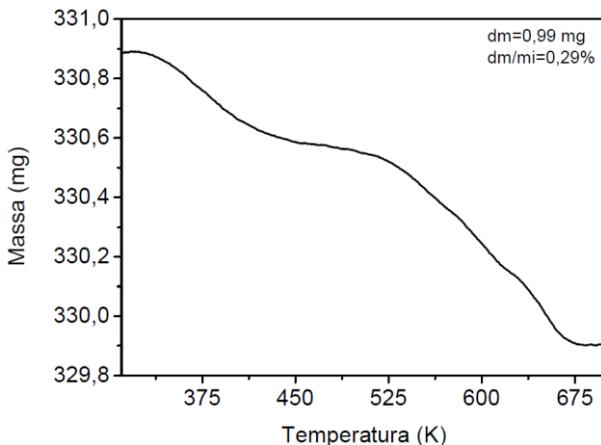


Fig. 41 – Variação de massa em função da temperatura obtida no ensaio de Termogravimetria de uma amostra de HDSH com patamar de hidrogenação com duração de 4 h.

A Tabela 4 mostra a quantidade de H absorvido para os diferentes tipos de processamento. O material feito pelo processo normal de homogeneização e hidrogenação (em pó) apresentou uma quantidade estequiométrica de H equivalente a 1,3, enquanto a amostra hidrogenada em sua forma maciça pelo processo HDSH com patamar de hidrogenação de 2 h apresenta uma quantidade estequiométrica de H equivalente a 2,3. Já a amostra de HDSH com patamar de hidrogenação de 4 horas apresenta 2,4 hidrogênios, estequiometricamente. A diferença entre os valores de quantidade de H, para os diferentes tempos de hidrogenação nas amostras produzidas por HDSH, mostra que o tempo de hidrogenação não influi de maneira expressiva na quantidade de H absorvida.

Tabela 4 – Comparação entre quantidade de H para o processo abordado na secção 4 e o processo HDSH com hidrogenação de 2 h e 4 h.

Processo	valor de y - $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$
Homog. + Moagem + H (2 h)	1,3
HDSH (2 h)	2,3
HDSH (4 h)	2,4

Além da quantidade de H, um fator a ser considerado é a estabilidade térmica dos átomos intersticiais. No caso das amostras obtidas pelo primeiro processo aqui abordado (fusão, homogeneização e hidrogenação), estas apresentam estabilidade térmica do H até 450 K, enquanto as amostras produzidas por HDSH se nota que há duas faixas onde ocorrem as dessorções de H, sendo a primeira entre 350 e 450 K, aproximadamente, enquanto a outra é entre 450 e 700 K. O gráfico da Fig. 42 sumariza as diferentes curvas de termogravimetria que mostram a dessorção de hidrogênio.

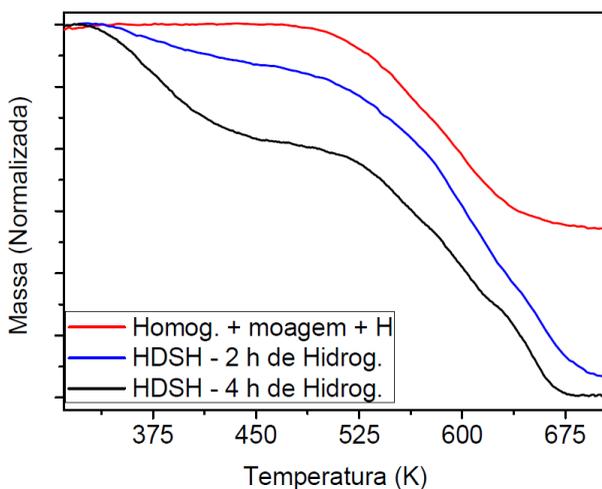


Fig. 42 – Curvas do ensaio de Termogravimetria, com massa normalizada, para os diferentes processos realizados.

Uma possível hipótese para este comportamento é um gradiente de hidrogênio devido ao formato da amostra durante a hidrogenação. Visto que a amostra proveniente do processo da seção 4 foi hidrogenada na forma de pó (curva vermelha da Fig. 42), o hidrogênio pode ser inserido intersticialmente de forma homogênea em todas as partículas da amostra. As amostras produzidas pelo processo HDSH (curvas azul e preta da Fig. 42) foram hidrogenadas em sua forma maciça, sendo que os poros funcionaram como caminho para o hidrogênio ser inserido intersticialmente. Desta forma, visto a maior dificuldade do H em se difundir em toda a amostra, gradientes de quantidade de H podem ter sido formados na amostra.

Após a análise da modificação intersticial com H, é necessário então caracterizar o EMC das amostras. Para se verificar a T_C das amostras produzidas por HDSH o ensaio de DSC foi utilizado. A Fig. 43 mostra o gráfico da variação da taxa de calor em função da temperatura através de um ensaio de DSC para uma amostra hydrogenada por 2 h, onde a linha vermelha é o aquecimento e a linha azul é o resfriamento. Os picos exotérmico e endotérmico encontram-se ao redor 331 K, ou seja, ao redor desta temperatura ocorre a transição de fase magnética.

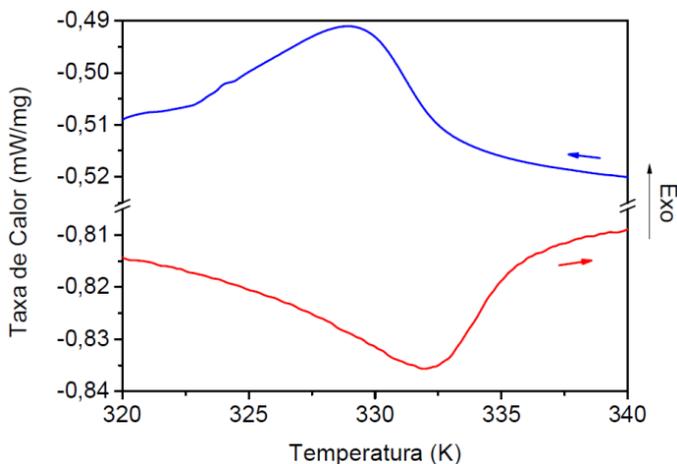


Fig. 43 – Variação da taxa de calor em função da temperatura, obtido em DSC, para uma amostra feita pelo processo de HDSH com hydrogenação de 2 h.

Ao verificar o mesmo tipo de ensaio na Fig. 44, agora para uma amostra produzida pelo processo de HDSH com hydrogenação de 4 h, observam-se picos com características diferentes. Nota-se inicialmente que os picos são mais largos e menos abruptos quando comparado com aos picos do gráfico da Fig. 43. Isto leva a crer que a transição magnética é mais de segunda ordem, como já visto na literatura (SMITH et al., 2012). Outra diferença é posição dos picos, que levam a conclusão que a sua temperatura de Curie é ao redor de 321 K, 10 K a menos que a T_C da amostra hydrogenada durante 2 h.

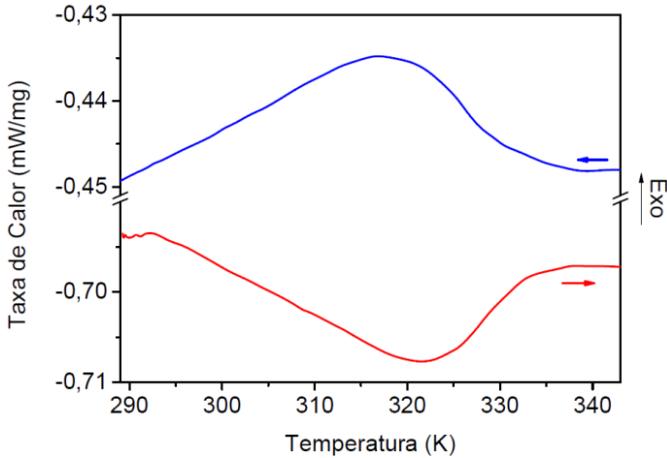


Fig. 44 – Variação da taxa de calor em função da temperatura, obtido em DSC para uma amostra feita pelo processo de HDSH com hidrogenação de 4 h.

Além da temperatura de transição magnética, é importante também caracterizar a magnitude do efeito magnetocalórico nas amostras produzidas, através da medição da variação adiabática da temperatura. Tendo em vista as limitações do tamanho da amostra para medição de ΔT_{ad} , como abordado na secção 3.5.6, a amostra produzida por HDSH, com patamar de hidrogenação de 2 h, foi cominuída e o efeito magnetocalórico foi avaliado na forma de pó. O resultado do ensaio é mostrado na Fig. 45. O fator desmagnetizante calculado, visto as dimensões da amostra, é 0,32. O campo aplicado gerado pelo conjunto Halbach de ímãs, na região em que a amostra é inserida, é 1,75 T.

Pode-se observar no gráfico, que o pico da variação adiabática de temperatura está ao redor da temperatura de 330 K, resultado este que está em acordo com o resultado obtido no DSC, já discutido na Fig. 43. A magnitude do pico é ao redor de -2,2 K. Em comparação com a amostra produzida pelo processo convencional de síntese e hidrogenada em pó, a magnitude deste pico é menor. Entretanto, observa-se que a faixa que existe o efeito magnetocalórico é maior. A faixa de temperatura que o material possui uma ΔT_{ad} acima de 1 K para a amostra produzida por HDSH com patamar de hidrogenação de 2 h é de, aproximadamente, 24 K. Já para a amostra produzida pelo processo usual de síntese e hidrogenação, a faixa de temperatura é de 18 K.

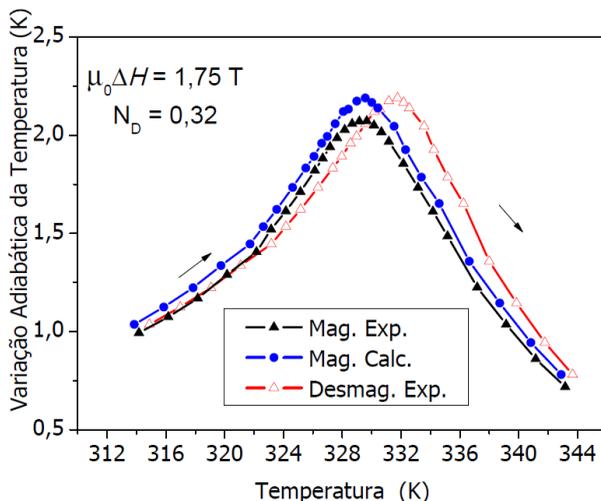


Fig. 45 – Variação adiabática da temperatura durante o aquecimento para amostra feita através do processo HDSH, com patamar de hidrogenação de 2 h.

Da mesma forma, as amostras de HDSH submetidas a hidrogenação de 4 h apresentaram um EMC menor que as amostras obtidas pelo processo convencional de síntese e hidrogenação, como mostra a Fig. 46. Visto o formato desta amostra o fator desmagnetizante desta amostra é de 0,27. A variação adiabática de temperatura para esta amostra apresenta dois picos que se sobrepõem: um pico de 1,1 K ao redor de 302 K e outro pico de 1,6 K ao redor de 328 K. Este fato vai de acordo com o resultado mostrado na Fig. 41, onde é mostrado a dessorção de hidrogênio via termogravimetria, a qual mostra duas regiões diferentes de dessorção de hidrogênio. Além disso, a ΔT_{ad} possui magnitude maior que 1 K para uma faixa de temperatura de aproximadamente 40 K, mais que o dobro para as amostras produzidas por HDSH (com 2 h de hidrogenação) e pelo processo convencional.

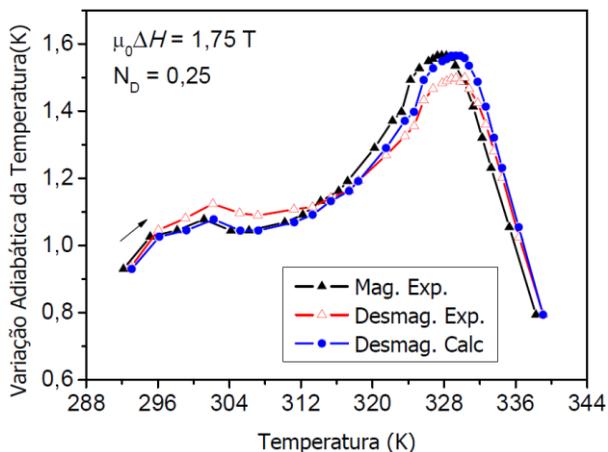


Fig. 46 – Variação adiabática da temperatura durante o aquecimento para amostra feita através do processo HDSH, com patamar de hidrogenação de 4 h.

Além disso, a quantidade de Fe- α pode afetar o efeito magnetocalórico (GUTFLEISCH, O. et al., 2005). Através do refinamento Rietveld percebe-se que há uma crescente quantidade de Fe- α para os diferentes processos de produção: fusão seguido de homogeneização (1,44 % em fração mássica); HDSH com patamar de hidrogenação de 2 h (2,92 %) e HDSH com patamar de hidrogenação de 4 h (6,13 %), respectivamente. Tendo isso em vista, um dos possíveis motivos para o efeito magnetocalórico menos expressivo para as amostras produzidas por HDSH seria que a susceptibilidade do Fe- α é muito maior que da outra fase ferromagnética, La(Fe,Si)₁₃H_y, fazendo o real campo magnetizante aplicado na fase de interesse ser menor, diminuindo o efeito magnetocalórico.

6. Conclusões

Um processo inovador de produção de refrigerantes magnéticos à base de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ foi desenvolvido neste trabalho, nomeado como HDSH, para aplicação em refrigeração magnética ao redor da temperatura ambiente. Além disso, foi realizado um estudo comparativo deste processo com o usual processo de síntese via fusão, seguida de homogeneização, moagem e hidrogenação.

No processo de síntese da fase 1:13 pelo processo usual de fusão com subsequente homogeneização, foi possível atingir cerca de 97 % da fração mássica de fase 1:13 em amostras homogeneizadas por 20 h a 1423 K. O efeito dos parâmetros de tratamento térmico foi comprovado através de variação da polarização de saturação das amostras produzidas, bem como através de análises de DRX com refinamento Rietveld. O tempo de processamento de 20 h representa uma redução drástica do tempo de homogeneização, quando comparado a valores de até 7 dias a 1323 K, observados na literatura.

Além disto, nestas amostras produzidas pelo usual processo não foi possível fazer a inserção de H intersticialmente em sua forma maciça. Para fazer com que estas amostras sejam hidrogenadas, as mesmas tiveram que ser moídas, abaixo de 100 μm . Após a hidrogenação as mesmas apresentaram cerca de 1,3 átomos de H, estequiometricamente. Visto que a T_C do material é altamente dependente do acoplamento de troca dos átomos de metais de transição, neste caso o acoplamento de troca Fe-Fe, a sua T_C foi aumentada para ao redor de 326 K, visto que o H intersticial expandiu a estrutura cristalina deste material.

Através de medições da variação adiabática de temperatura foi possível verificar que o material apresenta um pico de variação máxima com magnitude de 2,8 K, ao redor de 328 K. Além disso, notou-se adicionalmente uma faixa de temperatura de 18 K com ΔT_{ad} acima de 1 K. Desta forma, comprova-se que a amostra foi hidrogenada através deste processo convencional de síntese.

Apesar deste processo de fusão de lingotes com posterior homogeneização ser um processo já bem difundido na literatura, não foi possível até o momento encontrar algum relato que mostre a inserção de H intersticial na fase de interesse, 1:13, na sua forma maciça, apenas em pó.

No caso das amostras produzidas pelo processo HDSH, *Hydrogen-Decreptation-Sintering-Hydrogenation*, significantes resultados foram

obtidos. Estes resultados abrangem tanto a quantidade relativa de fase 1:13 para diferentes parâmetros de processo, bem como diferenças microestruturais e a possibilidade de hidrogenação em sua forma maciça, o que faz sua T_C ser aumentada para ao redor da temperatura ambiente.

Neste processo, ao separar o mesmo pó em diferentes faixas de granulometria, entre 0 e 38 μm e entre 38 e 63 μm , diferentes quantidades relativas de fase são obtidas após o mesmo tratamento térmico. Entretanto, isto não se mostrou relacionado à diferente granulometria, mas as diferentes quantidades relativas de fases após o peneiramento. Ao moer o lingote após o processo de HD, as 3 fases presentes no lingote se apresentam em diferentes tamanhos de pó. Visto o diferente comportamento mecânico destas 3 fases, dúctil para o Fe- α e frágil para as fases 1:1:1 e 1:13, as partículas de Fe- α eram mais presentes na faixa de granulometria maior (entre 38 e 63 μm) o que ocasiona a perda de estequiometria. Entretanto, ao se peneirar o pó apenas com uma peneira de 106 μm , para garantir que o pó fosse menor que essa granulometria, a estequiometria do lingote pôde ser mantida.

Ao se tratar termicamente em diferentes tempos de sinterização a 1423 K, as amostras obtidas por este processo apresentaram diferentes quantidades relativas de fase. Com o tratamento térmico de 6 h, a fração mássica da fase desejada atingiu valor acima de 99 %. Além disto, ao se processar as amostras com diferentes tempos de tratamento térmico, obtêm-se diferentes tamanhos de poros, os quais mostram-se de extrema importância para a próxima etapa do processo.

As amostras após o processo de sinterização foram submetidas à etapa de hidrogenação para o aumento da temperatura de Curie em sua forma maciça. As mesmas permaneceram com sua integridade mecânica mantida, após o processo de hidrogenação. Através de ensaios de difratometria de raios x, antes e após o processo de hidrogenação, pode-se observar que houve uma expansão do parâmetro de rede, característica desta liga quando inserido átomos intersticiais de H, sendo que o parâmetro de rede aumentou de 11,49 Å para 11,59 Å, no caso das amostras hidrogenadas por 2 h. Para as amostras hidrogenadas por 4 h, o parâmetro de rede aumentou de 11,49 Å para 11,59 Å.

Ao se realizar ensaios de dessorção de H, pôde-se inferir matematicamente que a quantidade estequiométrica de H é de 2,3 para as amostras hidrogenadas por 2 h e de 2,4 para as amostras hidrogenadas por 4 h. Comparado ao pó hidrogenado proveniente do processo convencional de síntese desta liga, o processo de HDSH adicionou,

estequiometricamente, ao redor de 1 átomo de H a mais nos interstícios da fase 1:13.

Além disto, verificou-se através do processo de dessorção de H, que a amostra hidrogenada proveniente do processo usual de síntese apresentava apenas um patamar de dessorção, iniciado a 450 K. Já as amostras produzidas por HDSH apresentaram dois patamares de dessorção: um entre 350 e 450 K e outro entre 450 e 700 K. Isto ocorreu, possivelmente, devido a um gradiente de H nas amostras hidrogenadas de forma maciça (HDSH) visto a maior dificuldade de difusão do hidrogênio, quando comparado às amostras hidrogenadas na forma de pó (processo usual de síntese).

Por fim, através da medição direta de variação adiabática de temperatura, foi avaliado o efeito magnetocalórico das amostras produzidas por HDSH. A amostra com 2 h de hidrogenação apresentou um pico de ΔT_{ad} ao redor de 330 K, com uma magnitude de 2,2 K para um campo magnético aplicado de 1,75 T. Já a amostra produzida por HDSH com patamar de 4 h de hidrogenação apresentou um pico de ΔT_{ad} máximo de 1,6 K ao redor de 330 K e outro pico com magnitude de 1,1 K ao redor de 302 K.

Todos estes dados, relatados acima, mostram que o processo HDSH tem grande potencial para produção de peças de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ em sua forma maciça, com T_C ao redor da temperatura ambiente, visando aplicações em sistemas de refrigeração magnética. Entretanto, alguns requisitos devem ainda ser melhor estudados para que se atinjam as condições ideais para aplicação em refrigeradores magnéticos e devem, portanto, servir de partida para pesquisas futuras.

6.1. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao se analisar os resultados obtidos nesta dissertação, algumas sugestões podem ser dispostas a comunidade científica a fim de complementar a pesquisa relacionada à produção de refrigerantes magnéticos com base no sistema ternário de La-Fe-Si. Destacando-se:

- Verificar o efeito de diferentes parâmetros de moagem na formação de fase 1:13, bem como na porosidade do material;

- Utilizar o processo de HDSH para produção de amostras com diferentes quantidades de Si, para avaliar a efetividade do processo para outros valores estequiométricos;
- Estudo do efeito da temperatura de sinterização na obtenção de fase 1:13;
- Verificar como a quantidade, tamanho e formato dos poros afetam a mecânica da fratura de peças produzidas por HDSH, bem como a efetividade do processo de hidrogenação;
- Inserção de metais de baixo ponto de fusão nos poros, a fim de melhorar a condutividade térmica de peças produzidas por este processo;
- Utilizar diferentes parâmetros de hidrogenação para se controlar melhor a quantidade de hidrogênio intersticial;
- Além disto, verificar os possíveis gradientes de H em amostras produzidas por HDSH, através de micrografias com efeito Kerr.
- Por fim, estudar a utilização do processo HDSH para a produção de refrigerantes magnético na geometria final requerida pelos sistemas de refrigeração magnética, como por exemplo o sistema que vem sendo desenvolvido no POLO/UFSC.

Referências

AHARONI, A. Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 6, p. 3432–3434, 1998.

AMARAL, J. S.; SILVA, N. J. O.; AMARAL, V. S. Estimating spontaneous magnetization from a mean field analysis of the magnetic entropy change. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 9-12, p. 1569–1571, 2010. Elsevier.

BROWN, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 8, p. 3673, 1976.

BRÜCK, EKKES. Developments in magnetocaloric refrigeration. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 23, p. R381–R391, 2005.

CHEN, D.; BRUG, J. A. Demagnetization factors for cylinders. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 27, n. 4, p. 3601–3619, 1991.

COULOMB, D. The IIR and environmental challenges facing the refrigeration sector. Second IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature. p.3–5, 2007.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Second Edi ed. John Wiley & Sons, 2009.

DAN'KOV, S. Y.; TISHIN, A. M.; PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Experimental device for studying the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields. **Review of Scientific Instruments**, v. 68, n. 6, p. 2432, 1997.

DUNG, N. H.; OU, Z. Q.; CARON, LUANA; et al. Mixed Magnetism for Refrigeration and Energy Conversion. **Advanced Energy Materials**, v. 1, n. 6, p. 1215–1219, 2011.

FRANCO, V.; BLÁZQUEZ, J. S.; INGALE, B.; CONDE, A. The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models. **Annual Review of Materials Research**, v. 42, n. 1, p. 305–342, 2012.

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**, v. 67, n. 10, p. 1–12, 2003.

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**, v. 85, n. 8, p. 4756–4758, 1999.

GIAUQUE, W.; MACDOUGALL, D. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. **Physical Reviews**, v. 43, n. 9, p. 768–768, 1933.

GRÖSSINGER, R.; HAAS, M.; TURTELLI, R. S. Magnetocaloric versus thermoelectric effect - new systems for thermal applications. Fourth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature. p.1–12, 2010. Bautou, China.

GSCHEIDNERJR, K. A; PECHARSKY, V K; TSOKOL, A O. Recent developments in magnetocaloric materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 68, n. 6, p. 1479–1539, 2005.

GSCHEIDNERJR, K.; PECHARSKY, V. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. **International Journal of Refrigeration**, v. 31, n. 6, p. 945–961, 2008.

GUTFLEISCH, O.; YAN, A.; MÜLLER, K.-H. Large magnetocaloric effect in melt-spun $\text{LaFe}_{(13-x)}\text{Si}_x$. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 10, p. 10M305, 2005.

GUTFLEISCH, OLIVER; WILLARD, M. A; BRÜCK, EKKES; et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 23, n. 7, p. 821–42, 2011.

HARRIS, I. R.; MCGUINNESS, P. J. Hydrogen: its use in the processing of NdFeB-type magnets. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 172-174, p. 1273–1284, 1991.

HU, F.; SHEN, B.; SUN, J. et al. 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**, v. 78, n. 23, p. 3675, 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**, v. 107, n. 9, p. 09A953, 2010.

KATTER, M; ZELLMANN, V; BARCZA, A. Solid Hydrogenation (SH) Process for Massive $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_x$ parts. ,2011.

KATTER, MATTHIAS; ZELLMANN, VOLKER; REPPPEL, G. W.; UESTUENER, K.; FE, A. T. LA. Magnetocaloric Properties of $\text{La}(\text{FeCoSi})_{13}$ Bulk Material Prepared by Powder Metallurgy. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 44, n. 11, p. 3044–3047, 2008.

KRYPIAKIEWYTSCH, V. P. I.; ZARETSCHNIUK, O. S.; HLADYSCHESKYJ, E. I.; RODAK, E. I. Ternare Verbindungen von NaZn_{13} -typ. **Zeitschrift fur anorganische und allgeuieine Chemie**, v. 358, p. 90, 1968.

LARSON, A.C.; Von Dreele, R. B. General Structure Analysis System (GSAS), **Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748**, 2004.

LIU, JIAN; KRAUTZ, M.; SKOKOV, K.; WOODCOCK, T. G.; GUTFLEISCH, OLIVER. Systematic study of the microstructure, entropy change and adiabatic temperature change in optimized La-Fe-Si alloys. **Acta Materialia**, v. 59, n. 9, p. 3602–3611, 2011.

LIU, T.; CHEN, Y.; TANG, Y. et al. Structure and magnetic properties of shortly high temperature annealing $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, n. 1-2, p. 672–675, 2009.

LOZANO, J. A. **Síntese e Caracterização de Materiais com Efeito Magnetocalórico à base de Manganês para Aplicações em Refrigeração Magnética**, 2009. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

LYUBINA, B. J.; SCHÄFER, R.; MARTIN, N.; SCHULTZ, L.; GUTFLEISCH, OLIVER. Supporting information Novel design of

La(Fe,Si)₁₃ alloys towards high magnetic refrigeration performance. **Metallic Materials**, v. 2, p. 11–14, 2008.

MA, T.; LONG, Y.; LIU, R. et al. Study on the homogeneity of hydrogenation for LaFe_{11.5}Si_{1.5} intermetallic compound. **Materials Letters**, v. 64, n. 22, p. 2520–2522, 2010.

NIITSU, K.; KAINUMA, R. Phase equilibria in the Fe–La–Si ternary system. **Intermetallics**, v. 20, n. 1, p. 160–169, 2012.

PECHARSKY, A. O.; GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V.K. The giant magnetocaloric effect between 190 and 300K in the Gd₅Si_xGe_(4-x) alloys for 1.4<x<2.2. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 267, n. 1, p. 60–68, 2003.

PECHARSKY, V.; GSCHNEIDNER, K.; PECHARSKY, A.; TISHIN, A. Thermodynamics of the magnetocaloric effect. **Physical Review B**, v. 64, n. 14, p. 1–13, 2001.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR., K. A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 1, p. 565–575, 1999.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, JR., K. A. Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅Si₂Ge₂. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 23, p. 4494–4497, 1997.

PHEJAR, M.; PAUL-BONCOUR, V.; BESSAIS, L. Structural and magnetic properties of magnetocaloric LaFe_{13-x}Si_x compounds synthesized by high energy ball-milling. **Intermetallics**, v. 18, n. 12, p. 2301–2307, 2010. Elsevier Ltd.

RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65–71, 1969.

SHEN, B. G.; SUN, J. R.; HU, F. X.; ZHANG, H. W.; CHENG, Z. H. Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials. **Advanced Materials**, v. 21, n. 45, p. 4545–4564, 2009.

SMITH, A.; BAHL, C. R. H.; BJØRK, R. et al. Materials Challenges for High Performance Magnetocaloric Refrigeration Devices. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 11, p. 1288–1318, 2012.

TEGUS, O.; BRÜCK, E.; BUSCHOW, K H J; BOER, F. R. DE. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. **Nature**, v. 415, n. 6868, p. 150–2, 2002.

TEIXEIRA, C. S. **Estudos sobre Processamentos de Homogeneização e Nitretação de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em Ligas de Procedência Industrial**, Dissertação de Mestrado, 2008. Universidade Federal de Santa Catarina.

TEIXEIRA, C. S. **Síntese de compostos intermetálicos a base de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ para aplicações em refrigeração magnética**, Tese de Doutorado, 2012. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

TEIXEIRA, C. S.; KRAUTZ, M.; MOORE, J. D. et al. 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**, v. 111, n. 7, p. 07A927, 2012.

TEIXEIRA, C.S.; CARON, L.; ANASTASOPOL, A. et al. 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**, v. 541, p. 84–87, 2012.

TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The Magnetocaloric Effect and its Applications**. Bristol: IOP Publishing Ltd., 2003.

TREVIZOLI, P. V.; BARBOSA, J. R.; OLIVEIRA, P. A.; CANESIN, F. C.; FERREIRA, R. T. S. Assessment of demagnetization phenomena in the performance of an active magnetic regenerator. **International Journal of Refrigeration**, v. 35, n. 4, p. 1043–1054, 2012.

WANG, Z.-C.; HE, L.-H.; SHEN, J.; WANG, F.-W. Hydrogenation, structure and magnetic properties of $\text{La}(\text{Fe}_{0.91}\text{Si}_{0.09})_{13}$ hydrides and deuterides. **Chinese Physics B**, v. 20, n. 6, p. 067502, 2011.

WARBURG, E. Magnetische Untersuchungen über einige Wirkungen der Koerzitivkraft. **Annalen der Physik**, v. 13, p. 141–164, 1881.

WEISS, P.; PICCARD, A. Sur un nouveau phénomène magnétocalorique. **Comptes Rendus**, p. 352–354, 1918.

Apêndice A – Participações em Eventos

- X Latin American Workshop on Magnetism and Magnetic Materials and Their Applications (X-LAW3M), Buenos Aires, Argentina, 08-12 de Abril de 2013 (<http://law3m.fisica.org.ar>). Apresentação de pôster com o título de **Synthesis of Room-Temperature Magnetic Refrigerants based on La-Fe-Si by a Novel Process.**
- XI Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) - Brazilian MRS Meeting, Florianópolis, Brasil, 23–27 de Setembro de 2012 (<http://www.sbpmat.org.br/11encontro/>). Apresentação Oral com o título de **Powder Metallurgy Approach Applied to Magnetic Refrigerants based on La(Fe,Si)₁₃ 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.**
- 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)₁₃ compounds via PM.**

- 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>).
Apresentação de pôster com o título de **Powder Metallurgy Applied to Magnetic Refrigerants Based on La(Fe,Si)₁₃**.

Apêndice B – Publicações

- BEZ, H. N.; TEIXEIRA, C. S.; EGGERT, B. G. F.; LOZANO, J. A. C.; CAPOVILLA, M. S.; BARBOSA JR., J. R.; WENDHAUSEN, P. A. P. **Synthesis of Room-Temperature Magnetic Refrigerants based on La-Fe-Si by a Novel Process**, Accepted Manuscript, *IEEE Transactions on Magnetics – Conferences*, 2013.
- 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, Grenoble – França.
- 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, Grenoble – França.
- TEIXEIRA, C. S.; BEZ, H. N.; CARVALHO, M. A.; WENDHAUSEN, P. A. P. **Powder Metallurgy Applied to Magnetic Refrigerants Based on La(Fe,Si)₁₃**. Anais do 22nd Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, 2012, Nagasaky – Japão.
- TEIXEIRA, C. S.; BEZ, H. N.; CARVALHO, M. A.; WENDHAUSEN, P. A. P. **The Influence of Si Content on the Homogeneity of La(Fe,Si)₁₃ Obtained by Reduction-Diffusion**.

Anais do Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011. p. 184-189, Florianópolis – Brasil.