

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
BIBLIOTECA UNIVERSITÁRIA

Bruno G. F. Eggert

INVESTIGAÇÃO DA ROTA DE REDUÇÃO DIFUSÃO  
APLICADA À PRODUÇÃO DE COMPOSTOS À BASE  
DE  $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}$

Florianópolis

2017

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

Eggert, Bruno Guilherme Fischer

Investigação da rota de redução difusão aplicada à  
produção de compostos à base de  $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}$  /  
Bruno Guilherme Fischer Eggert ; orientador, Paulo  
Antônio Pereira Wendhausen, coorientador, Cristiano  
da Silva Teixeira, 2017.

108 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,  
Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Redução  
Difusão. 3. Efeito Magnetocalórico. 4. La-Fe-Si. 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.

Bruno G. F. Eggert

**Investigação da rota de redução difusão aplicada à produção  
de compostos à base de  $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}$**

Esta Dissertação foi julgada adequada para a 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).

Florianópolis, 13 de setembro de 2017.

---

Prof. Dr. Guilherme Barra  
Coordenador, PGMat - UFSC

---

Prof. Dr. Paulo A. P. Wendhausen  
Orientador/Presidente, Depto. Eng. Mecânica - UFSC

---

Prof. Dr. Cristiano da Silva Teixeira  
Coorientador, Depto. Engenharias - UFSC/Campus  
Blumenau



**Banca examinadora:**

---

Prof. Dr. Cristiani Pla Cid Campos  
Membro - Depto. Física - UFSC

---

Prof. Dr. João Cardoso de Lima  
Membro - Depto. Física - UFSC

---

Dr. Jaime Andres Lozano Cadena  
Membro - Depto. Eng. Mecânica - UFSC

---

Prof. Dr. Fernando Cabral  
Membro - Depto. Eng. Mecânica - UFSC



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao professor Paulo A. P. Wendhausen pela oportunidade cedida para realizar este trabalho no laboratório, bem como por todas as lições que obtive ao longo de todo este período.

Ao professor e amigo Cristiano da Silva Teixeira pelo auxílio no preparo desta dissertação, bem como por todos os anos de experiências e trabalhos realizados juntos.

Aos pós-graduandos do laboratório MAGMA: Frederico Keller, Fernando Maccari, Juliano Engerhoff, André Baldissera, Marina Hoffmann, Pedro Nunes, e Gustavo Nuernberg, pelo auxílio nas discussões do trabalho.

Aos alunos de Iniciação científica Sewin Horita, Bruna Denardi e Renan Belli por todas as discussões e auxílios realizados para a conclusão deste trabalho.

Aos colegas do grupo MAGMA pelo companheirismo e o auxílio nas discussões realizadas em todo o período do mestrado.

Às pessoas envolvidas nas caracterizações e auxílio na interpretação e análises de resultados: Dr. Fabrício Faita, Dr. Leandro Nandi, Dr. Jaime Lozano, e Zeane Borges.

Por último, agradeço aos meus pais, família e minha namorada Camila, que me deram todo o apoio em todo momento que precisei.

Muito obrigado.





## RESUMO

Dentro da proposta da tecnologia promissora de refrigeração magnética em aplicações domésticas, desafios que concernem a produção de um material magnetocalórico à base da fase  $\text{La}_1(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}$  (fase 1:13) são: 1) produzir um material monofásico; 2) hidrogenar completamente a fase 1:13 de modo a modificar sua temperatura de transição de comportamento magnético (ou seja, sua  $T_C$ ); e 3) contornar a problemática fragilidade de uma peça maciça contendo a fase 1:13 após o processamento com hidrogênio. Considerando estes desafios, o processo de Redução Difusão (R-D) desponta como um processo alternativo de obtenção de compostos intermetálicos baseado na metalurgia do pó, onde a matéria-prima para a preparação da liga La-Fe-Si é disponibilizada na forma óxida (no caso,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) e particulada (Fe e Si). Esta dissertação tem como objetivo a otimização deste processo, a fim de maximizar a formação de fase 1:13, hidrogenar por completo os interstícios da mesma para a modificação da  $T_C$ , e adicionalmente, modificar a estrutura 1:13 pela substituição parcial de Fe por Mn a fim de trazer a  $T_C$  da liga para valores próximos da temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ) após a hidrogenação completa. Desta maneira, é possível a obtenção de pós hidrogenados com propriedades magnetocalóricas a  $T_{amb}$ . Foi mostrado que a etapa de reação metalúrgica teve sua eficiência modificada através da modificação dos pós precursores obtendo até 96% em peso de fase 1:13. As etapas de lixiviação foram responsáveis por alterar a  $T_C$  da liga de 207 para 338 K, valores similares aos reportados para a hidrogenação completa da liga por vias gasosas. Por fim, o processo R/D mostrou-se também capaz de modificar a  $T_C$  pela modificação por Mn, inserindo-o na etapa inicial como pó precursor, obtendo  $T_C$  de 317 e 283 K para uma alteração na estequiometria da fase  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1,5}$ , onde  $x = 0,1$  e  $0,3$ , respectivamente. A variação de entropia magnética para as três propostas de estequiometria apresentam transições de fase magnética com caráter de segunda ordem, e os valores máximos são de 8,1, 6,0 e 2,81 J/kg.K para  $x = 0, 0,1$  e  $0,3$  respectivamente, com uma variação de campo de 2 T. Conclui-se assim que o processo de R-D é uma alternativa para a produção de pós magnetocalóricos próprios para fabricação de refrigerantes magnéticos para aplicações ao redor da temperatura ambiente.

**Palavras-chave:** Efeito magnetocalórico 1. Redução-difusão 2. La-Fe-Si 3. hidrogenação 4.



## ABSTRACT

Within the promising endeavor of magnetic refrigeration technology for domestic applications, challenges concerning the production of a magnetocaloric material based on the  $\text{La}_1(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  (1:13) phase, challenges concern: 1) Producing a monophasic material; 2) Modifying the magnetic transition temperature ( $T_C$ ) by a complete hydrogenation of its interstitial sites, and 3) circumventing the phase fragility of the post-processed part after the hydrogenation step. When considering these challenges, the Reduction Diffusion (R-D) process stands out as an alternative process for intermetallic alloy production, where the raw materials for the alloy obtention are presented in its powdered oxide (in this case,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) and powdered metallic form (Fe and Si). This dissertation aims for the optimization of this process towards the phase production maximization, complete saturation of the hydrogen sites during the lixiviation step, and in order to modify the alloys'  $T_C$  after complete saturation, a partial substitution of the Fe sites with Mn is also proposed, bringing the  $T_C$  of the alloys close to ambient temperature ( $T_{amb}$ ). It has been shown that the metallurgical step reaction can have its yield changed by the modification of the particle sizes of the precursor materials, reaching up to 96% of the 1:13 phase formation. The lixiviation steps were responsible for the modification of the alloy  $T_C$  from 207 to 338 K, values similar to reported  $T_C$ s for completely hydrogenated alloys processed by thermal diffusion of gaseous hydrogen. Lastly, the Mn modification was capable of changing the  $T_C$  by adding Mn it as a precursor material, obtaining  $T_C$  of 317 e 283 K for a stoichiometry modification of the  $\text{La}_1\text{Fe}_{11.5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.5}$  phase, where  $x = 0.1$  and  $0.3$ , respectively. The variation of magnetic entropy for the three stoichiometry proposal presented a second phase magnetic transition character, with maximum values of 8.1, 6.0 and 2.81 J/kg.K for  $x=0, 0.1$  and  $0.3$ , respectively, for a external field variation of 2 T. Thus it is possible to conclude that the R-D process is an alternative for the production of magnetocaloric powders suited for the processing of magnetic refrigerants for  $T_{amb}$  applications.

**Keywords:** Magnetocaloric effect 1. Reduction-diffusion 2. La-Fe-Si 3. hydrogen processing 4.



## LISTA DE FIGURAS

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Figura 1  | Representação mostrando os momentos de um material magnetocalórico e sua variação de temperatura ao sofrer o processo de magnetização.....   | 24 |
| Figura 2  | Ciclo térmico para representação da tecnologia de refrigeração magnética.....  | 30 |
| Figura 3  | Protótipo de refrigerador magnético desenvolvido por Lozano et al. ....  | 31 |
| Figura 4  | Exemplo de diagrama S(T) para curvas H <sub>1</sub> e H <sub>2</sub> , indicando as propriedades dT <sub>ad</sub> e ΔS <sub>m</sub> .....  | 35 |
| Figura 5  | Exemplo de transições magnéticas de primeira e segunda ordem no gráfico de variação de entropia isotérmica em função da temperatura para o metal gadolínio e o composto intermetálico La <sub>1</sub> (Fe,Mn,Si) <sub>13</sub> ..... | 39 |
| Figura 6  | Exemplo de parte da célula unitária da estrutura 1:13..  | 42 |
| Figura 7  | Transição de fase dividida devido ao efeito do tempo sobre o materia La(Fe,Si) <sub>13</sub> H <sub>y</sub> após hidrogenação .....  | 44 |
| Figura 8  | Variação da T <sub>C</sub> com a substituição parcial dos sítios de Fe por Mn na estequiometria La <sub>1</sub> (Fe <sub>11,6-x</sub> Mn <sub>x</sub> Si <sub>1,4</sub> ) para uma variação de campo de H = 0 - 1,9 T.....           | 45 |
| Figura 9  | Isoterma do diagrama ternário La-Fe-Si a 1173 K com a região de formação de fase τ-1 (fase 1:13). ....   | 47 |
| Figura 10 | Diagrama de fases binário obtido através do corte do diagrama de fases ternário. O eixo das abcissas relaciona-se ao aumento do teor de La e Si na fase. ....  | 48 |
| Figura 11 | Estudo de evolução microestrutural em função da temperatura de processamento para um tempo fixo de 4 horas através de micrografia realizada no MEV no modo de elétrons retroespalhados. ....   | 50 |
| Figura 12 | Difratograma que exemplifica o resultado da técnica de difratometria de raios x.....   | 61 |
| Figura 13 | Análise de magnetometria por Histeresígrafo Brockhaus demonstrando o valor de magnetização de saturação M <sub>S</sub> , no valor mais elevado.....  | 63 |
| Figura 14 | Difratograma referente ao modelo de refinamento Rietveld referente à amostra com mistura contendo tamanho de partícula de Si de 150 microns.....   | 67 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 15 Difratoograma referente ao modelo de refinamento Rietveld referente à amostra com mistura contendo Si pré-ligado ao Fe, com tamanho de partícula médio de 12 microns.....   | 70 |
| Figura 16 Difratoograma referente ao modelo de refinamento Rietveld referente à amostra com mistura contendo tamanho de partícula médio de Si de 17 microns.....  | 72 |
| Figura 17 Percentual de fase obtido através do trabalho de C. S. Teixeira e a evolução da eficiência da reação metalúrgica em função de cada uma das diferentes modificações propostas.....   | 74 |
| Figura 18 Magnetização em função da temperatura e derivada da magnetização em função da temperatura da amostra contendo o processo metalúrgico otimizado.....   | 75 |
| Figura 19 Difratoograma evidenciando a ausência de picos de CaO após o processo de lixiviação, como evidenciado pelas linhas denotadas no difratoograma.....  | 77 |
| Figura 20 Gráfico de CDV referente à modificação da temperatura de transição da liga de La-Fe-Si produzida por Redução-difusão em função do tempo de exposição da mesma à uma solução de ácido acético 0,83 M.....                      | 79 |
| Figura 21 Gráfico de CDV referente à modificação da temperatura de transição da liga de La-Fe-Si produzida por Redução-difusão em função do tempo de exposição da mesma à uma solução de ácido fórmico 0,83 M.....                      | 80 |
| Figura 22 Difratoograma de análises de XRD na região de $2\theta = 44 - 52$ graus para as amostras do estudo de exposição da liga ao ácido fórmico.....   | 82 |
| Figura 23 Difratoograma comparativo referente à modificação dos picos da liga de La-Fe-Si produzida por Redução difusão em função do tempo de exposição da mesma à soluções de ácidos acético e fórmico 0,83 M e a amostra virgem.....  | 83 |
| Figura 24 Difratoograma comparativo referente à modificação dos picos da liga de La-Fe-Si produzida por Redução-difusão comparando a hidrogenação por ácido acético e fórmico, apresentando a região entre $2\theta = 43-50$ graus..... | 84 |
| Figura 25 Ilustração referente à introdução de H por via líquida..  | 86 |
| Figura 26 Gráfico de CDV referente à modificação da temperatura de transição da liga de LFS produzida por R-D substituída com Mn após a lixiviação por ácido fórmico 5 minutos.....   | 88 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 27 Gráfico de magnetização em função da temperatura referente à modificação da temperatura de transição da liga de LFS produzida por R-D substituída com Mn, antes e após a hidrogenação para a liga $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1,5}$ onde $x= 0, 0,1$ e $0,3$ . . . . . | 89 |
| Figura 28 Curvas de magnetização em função do campo aplicado para a região de temperaturas próximas da $T_C$ para a amostra com Mn $x=0$ . . . . .   | 91 |
| Figura 29 Curvas de magnetização em função do campo aplicado para a região de temperaturas próximas da $T_C$ para a amostra com Mn $x=0,1$ . . . . .   | 91 |
| Figura 30 Curvas de magnetização em função do campo aplicado para a região de temperaturas próximas da $T_C$ para a amostra com Mn $x=0,3$ . . . . .   | 92 |
| Figura 31 Curvas de variação isotérmica de entropia em função da temperatura de medição para as amostras contendo modificação com Mn para a liga $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1,5}$ onde $x= 0, 0,1$ e $0,3$ . . . . .  | 93 |
| Figura 32 Gráfico mostrando a dependência da temperatura do pico de $\Delta S_m$ com o conteúdo de Mn $x$ na célula unitária $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1,5}$   | 94 |





## LISTA DE TABELAS

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Tabela 1  | Comparação entre valores de $\Delta S_m$ obtidos por outros autores na literatura para compostos contendo Mn.....   | 46 |
| Tabela 2  | Energia livre padrão de formação de óxidos de La e Ca.  | 52 |
| Tabela 3  | Matérias-primas utilizadas para a produção das ligas de La-Fe-Si pelo processo R-D.....   | 56 |
| Tabela 4  | Principais parâmetros para as fases analisadas via refinamento Rietveld para a proposta de Si com tamanho de partícula de 150 $\mu\text{m}$ .....             | 68 |
| Tabela 5  | Principais parâmetros para as fases analisadas via refinamento Rietveld para a proposta de Si pré-ligado contendo tamanho de partícula de 12 micrômetros..... | 69 |
| Tabela 6  | Principais parâmetros para as fases analisadas via refinamento Rietveld para a proposta de Si moído por 30 minutos ...  | 71 |
| Tabela 7  | Resultados de magnetização de saturação ( $M_S$ ) para as propostas de otimização de fase e seu correspondente percentual de Fe- $\alpha$ .....               | 73 |
| Tabela 8  | Resultados para variação de massa em percentual após etapas de lavagem e lixiviação.....  | 76 |
| Tabela 9  | Principais parâmetros obtidos da análise Rietveld para a amostra exposta por 30 minutos ao ácido acético.....   | 79 |
| Tabela 10 | Resultados dos parâmetros de refinamento Rietveld para o estudo de tempo de exposição da liga produzida por R-D ao ácido fórmico.....                         | 82 |
| Tabela 11 | Valores de $T_C$ antes e após o processo de lixiviação das amostras modificadas parcialmente por Mn. ....   | 90 |



## LISTA DE SÍMBOLOS

|              |  |
|--------------|--|
| $T_C$        | Temperatura de Curie   |
| $T_{amb}$    | Temperatura ambiente   |
| $e$          | Efusividade térmica  |
| $k$          | Condutividade térmica do material  |
| $\rho$       | Densidade do material  |
| $c_p$        | Capacidade calorífica do material  |
| $\Delta S_m$ | Varição isotérmica de entropia magnética   |
| $S_e$        | Entropia eletrônica  |
| $S_m$        | Entropia magnética   |
| $S_r$        | Entropia de rede   |
| $H$          | Campo magnético externo  |
| $q$          | calor transferido em um dado processo  |
| $dT_{ad}$    | Varição de temperatura adiabática  |
| $c$          | Calor específico, em J/kg.K  |
| $M$          | Magnetização   |
| $T_t$        | Temperatura de transição   |
| $\Delta E_H$ | Varição de entalpia associada à transição estrutural de material com transição magnética de primeira ordem |
| $\Delta G^0$ | Varição da energia livre de Gibbs Padrão   |
| $C$          | Concentração do elemento difundido   |
| $t$          | Tempo decorrido após o início do processo de difusão   |
| $D$          | Coefficiente de difusão  |
| $l$          | Caminho de difusão percorrido pelo elemento difundido  |
| $\lambda$    | Comprimento de onda  |
| $R_{wp}$     | Resíduo da função de perfil  |
| $R_{wp}$     | Resíduo esperado da função de perfil   |
| $\chi^2$     | Fator $\chi$ quadrado  |
| $M_S$        | Magnetização de saturação  |



## SUMÁRIO

|          |  |    |
|----------|--|----|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | 23 |
| 1.1      | OBJETIVO .....   | 27 |
| 1.1.1    | <b>Objetivos Específicos</b> .....   | 27 |
| 1.2      | SOBRE ESTA DISSERTAÇÃO .....   | 27 |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | 29 |
| 2.1      | TECNOLOGIA DE REFRIGERAÇÃO MAGNÉTICA ...   | 29 |
| 2.2      | REQUERIMENTOS DO MMC NA APLICAÇÃO EM UM REFRIGERADOR MAGNÉTICO .....                       | 31 |
| 2.2.1    | Efusividade Térmica (e) .....  | 32 |
| 2.2.2    | Resistência à corrosão .....   | 32 |
| 2.2.3    | Baixa histerese térmica e magnética .....  | 33 |
| 2.2.4    | Boa processabilidade .....   | 33 |
| 2.2.5    | Elevado efeito magnetocalórico .....   | 33 |
| 2.3      | ASPECTOS TERMODINÂMICOS DO EMC .....   | 33 |
| 2.3.1    | O papel da entropia e as relações de calor específico                                      | 34 |
| 2.3.2    | Como calcular as propriedades $\Delta S_m$ e $dT_{ad}$ .....                               | 36 |
| 2.3.3    | Transições magnéticas de primeira ordem e de segunda ordem .....                           | 38 |
| 2.3.4    | Transições magnéticas de segunda ordem .....   | 39 |
| 2.3.5    | Transições de magnéticas primeira ordem .....  | 40 |
| 2.4      | O SISTEMA $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ : PROPRIEDADES E CONCEITOS .....           | 41 |
| 2.4.1    | Estrutura e propriedades .....   | 41 |
| 2.4.1.1  | Modificação intersticial por hidrogênio e seus desafios ...                                | 43 |
| 2.4.1.2  | Modificação da $T_C$ pela substituição parcial com Mn. ...                                 | 45 |
| 2.4.2    | O diagrama de fase La-Fe-Si .....  | 46 |
| 2.4.3    | Resfriamento de uma liga com composição $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ ..... | 46 |
| 2.5      | MÉTODOS DE OBTENÇÃO DA FASE $\text{La}_1(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ : ESTADO DA ARTE ..... | 49 |
| 2.6      | REDUÇÃO-DIFUSÃO APLICADO À PRODUÇÃO DE LIGAS DE La-Fe-Si .....                             | 51 |
| 2.6.1    | Aspectos teóricos da formação de fase 1:13 no processo R-D .....                           | 52 |
| 2.6.2    | Reações ocorrendo durante o processo de lavagem e lixiviação .....                         | 53 |
| 2.6.2.1  | Reações ocorrendo durante o processo de lixiviação .....                                   | 53 |

|              |   |    |
|--------------|---|----|
| <b>3</b>     | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | 55 |
| 3.1          | PROCESSO DE PRODUÇÃO DE $\text{La}_1(\text{Fe,Si})_{13}$ .....                                  | 55 |
| <b>3.1.1</b> | <b>Preparação da matéria-prima</b> .....  | 55 |
| <b>3.1.2</b> | <b>Reação metalúrgica de formação de fase</b> .....   | 56 |
| <b>3.1.3</b> | <b>Lavagem e lixiviação e a hidrogenação <i>in-situ</i></b> .....                               | 57 |
| 3.2          | DELINEAMENTO DOS EXPERIMENTOS .....   | 57 |
| 3.3          | CARACTERIZAÇÃO DA LIGA PRODUZIDA .....  | 60 |
| <b>3.3.1</b> | <b>Análise estrutural: Difratomia de raios x</b> .....  | 60 |
| 3.3.1.1      | Refinamento Rietveld .....  | 60 |
| <b>3.3.2</b> | <b>Análises termomagnéticas</b> .....   | 61 |
| 3.3.2.1      | Calorimetria diferencial de varredura .....   | 62 |
| 3.3.2.2      | Magnetometria por histeresígrafo .....  | 62 |
| 3.3.2.3      | Magnetometria de amostra vibrante no PPMS .....   | 63 |
| <b>4</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....  | 65 |
| 4.1          | OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO METALÚRGICA .....  | 65 |
| <b>4.1.1</b> | <b>Análise estrutural e refinamento Rietveld</b> .....  | 65 |
| 4.1.1.1      | Uso de silício elementar com tamanho de partícula de 150 $\mu\text{m}$ .....                    | 65 |
| 4.1.1.2      | Uso de silício pré-ligado ao ferro com tamanho de partícula de 12 $\mu\text{m}$ .....           | 68 |
| 4.1.1.3      | Uso de silício elementar com tamanho de partícula de 17 $\mu\text{m}$ .....                     | 71 |
| <b>4.1.2</b> | <b>Análise do histeresígrafo sob temperatura ambiente</b> .....                                 | 73 |
| <b>4.1.3</b> | <b>Comportamento magnético em baixas temperaturas</b> .....                                     | 74 |
| 4.2          | ESTUDO DA LAVAGEM, LIXIVIAÇÃO E HIDROGENAÇÃO <i>IN-SITU</i> .....                               | 76 |
| <b>4.2.1</b> | <b>Lavagem e lixiviação: remoção de CaO</b> .....   | 76 |
| <b>4.2.2</b> | <b>Hidrogenação <i>in-situ</i></b> .....  | 76 |
| 4.2.2.1      | Variação do tempo de exposição da liga produzida por redução-difusão ao ácido acético .....     | 77 |
| 4.2.2.1      | <i>Análise de CDV</i> .....   | 78 |
| 4.2.2.1      | <i>Análise estrutural</i> .....   | 78 |
| 4.2.2.2      | Variação do tempo de exposição da liga produzida por redução-difusão ao ácido fórmico .....     | 79 |
| 4.2.2.2      | <i>Análise de CDV</i> .....   | 80 |
| 4.2.2.2      | <i>Análise estrutural</i> .....   | 81 |
| 4.2.2.3      | Comparação entre a hidrogenação realizada pela exposição ao ácido fórmico e ácido acético ..... | 82 |
| 4.3          | MODIFICAÇÃO DA FASE $\text{La}_1(\text{Fe,Si})_{13}$ POR Mn .....                               | 87 |
| <b>4.3.1</b> | <b>Comportamento térmico</b> .....  | 87 |
| <b>4.3.2</b> | <b>Comportamento magnético</b> .....  | 88 |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 4.3.2.1  | Curvas de $M \times T$ .....                      | 88         |
| 4.3.2.2  | Curvas de Magnetização em função do campo .....   | 90         |
| 4.3.2.3  | Varição de entropia isotérmica $\Delta S_m$ ..... | 90         |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES</b> .....                           | <b>95</b>  |
| <b>6</b> | <b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..</b>         | <b>99</b>  |
|          | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                          | <b>101</b> |





# 1 INTRODUÇÃO

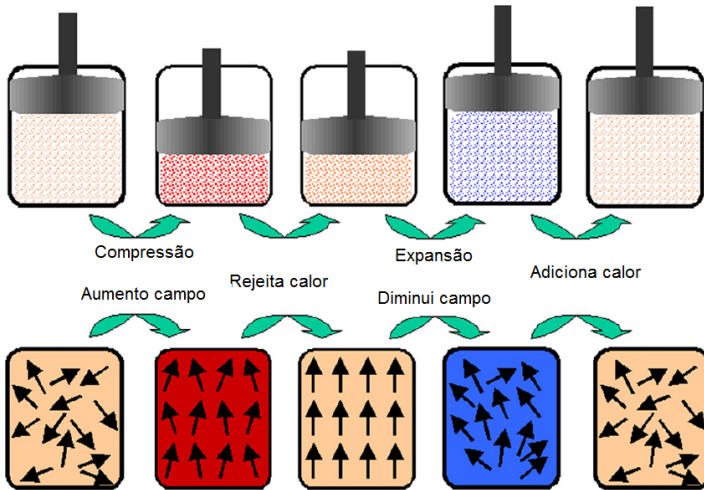
Nos tempos atuais, a demanda por tecnologias mais eficientes comanda o progresso científico (SMITH et al., 2012). Considerando a demanda energética atual, tecnologias de refrigeração correspondem por uma grande parcela desta demanda, chegando a 25% da energia elétrica doméstica nos estados unidos atualmente, entre sistemas de refrigeração e condicionamento de ar (RUSSEK; ZIMM, 2006). Projeções estimam um aumento total de 72% na demanda de condicionamento de ar no mundo todo até 2100 (ISAAC; VUUREN, 2009). Assim conclui-se que a eficiência na energia utilizada para refrigeração deverá ser maximizada dentro dos próximos anos.

Neste contexto novas tecnologias de refrigeração se inserem como uma aposta para uma mais elevada eficiência energética. Uma destas tecnologias é a refrigeração magnética, que se bem dimensionada pode ser utilizada analogamente à compressão e descompressão de gases, como evidenciado na Figura 1, trazendo uma eficiência do ciclo de Carnot de aproximadamente 60 % em relação à tecnologias de refrigeração convencionais, que têm uma eficiência próxima à 45 % (KITANOVSKI et al., 2015). Outro ponto positivo desta proposta advém da refrigeração se dar por elementos menos agressivos à natureza, uma vez que não são utilizados gases que contribuem para o aumento do buraco da camada de ozônio (no caso dos gases à base de Cloro-Fluor-Carbono) ou o agravamento do efeito estufa (no caso dos gases contendo hidrocarbonetos) que são regularmente utilizados nas tecnologias convencionais de compressão e descompressão (SHEN et al., 2009).

Alguns protótipos de refrigeração magnética existentes baseiam-se no transporte de um fluido que se aquece e se resfria transitando entre as regiões conhecidas como o lado frio e o lado quente, de modo a trazer o calor do lado frio para o lado quente. Isto somente é possível graças ao Regenerador Magnético Ativo (ou RMA) que modifica a temperatura do líquido entre as regiões de transição (SMITH et al., 2012). No coração do RMA está o material conhecido como refrigerante magnético, um componente que apresenta o efeito magnetocalórico (EMC). Este efeito é notado acentuadamente em certos materiais, e caracteriza-se pela variação de temperatura interna quando o mesmo sofre uma variação em sua magnetização interna.

Este fenômeno que alguns materiais apresentam em maior intensidade foi descoberto em 1917 por Weiss e Picard ao teorizar e mensurar um aquecimento de 0,7 K ao fazer uma amostra de Ni passar por

Figura 1 – Representação mostrando os momentos de um material magnetocalórico e sua variação de temperatura ao sofrer o processo de magnetização.



FONTE: Adaptado de (RUSSEK; ZIMM, 2006).

um campo externo de 1,5 Tesla (T) próximo de sua temperatura de transição de comportamento ferromagnético-para-paramagnético (ou seja, a temperatura de *Curie*) ( $T_C$ ) (WEISS et al., 1917).

Ao longo do século XX, o EMC encontrou aplicação direta em máquinas de refrigeração criogênica, utilizada para atingir temperaturas próximas do zero absoluto, ao utilizar sais paramagnéticos como o material magnetocalórico (MCM). Nova aplicação foi mais tarde encontrada a partir do trabalho de Brown (BROWN, 1976), o qual teorizou e aplicou Gadolínio (Gd) como material magnetocalórico, observando diferenças de temperatura entre a fonte quente e a fonte fria de 47 K a partir da aplicação de um campo de 7 T em diferentes ciclos térmicos. Desta forma, ele vislumbrou pela primeira vez a aplicação de materiais magnetocalóricos em uma aplicação em temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ). Infelizmente os campos necessários para alcançar refrigerações satisfatórias para o protótipo construído por Brown eram demasiado elevados, o que inviabilizavam aplicações domésticas. Em 1997, graças à descoberta de Gschneider e Pecharsky (PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1997), foi possível vislumbrar uma aplicação viável para refrigeração doméstica como alternativa à compressão e descompressão de gases de-

vido à descoberta de compostos com um EMC considerado muito mais elevado que a classe de materiais magnetocalóricos já conhecida, contendo o chamado efeito magnetocalórico gigante (EMCG). Iniciou-se assim uma extensa pesquisa para o desenvolvimento de uma alternativa para a tecnologia de compressão e descompressão de gases, tanto no desenvolvimento de materiais como no desenvolvimento de protótipos de refrigeração.

Vinte anos depois, após o progresso na pesquisa de materiais, ciclos térmicos e nas máquinas, possibilitaram um substancial avanço. Ainda assim, grandes desafios residem no desenvolvimento de um material aplicável em escala de produção em massa. Fatores como resistência mecânica, resistência à corrosão, processabilidade e preço, bem como um elevado EMC devem ser levados em conta para uma aplicação em larga escala.

Dentre os mais promissores candidatos para esta aplicação, um dos destaques é o composto intermetálico à base de La-Fe-Si, que cristaliza-se na estrutura do tipo  $\text{La}_1(\text{Fe,Si})_{13}$  (grupo espacial Fm  $\bar{3}$  c), ou simplesmente estrutura 1:13. Esta fase contém matérias-primas menos dispendiosas, e um elevado EMC (FUJITA; AKAMATSU; FUKAMICHI, 1999). Todavia, a estrutura 1:13 contendo apenas La, Fe e Si não era a melhor candidata para uma aplicação direta.

A sua baixa temperatura de *Curie*  $T_C$  inviabilizaria aplicações em temperatura ambiente. Graças ao trabalho desenvolvido por (FUJITA et al., 2003) e outros foi possível trazer a  $T_C$  para a temperatura ambiente graças a introdução intersticial incompleta de hidrogênio dentro da estrutura 1:13 com pouca modificação no efeito magnetocalórico apresentado por estas ligas hidrogenadas.

Infelizmente, a introdução por H fragiliza o material e somente pode ser realizado em amostras porosas e/ou na forma de pó. Devido a este impedimento, materiais à base de La-Fe-Si aplicados em protótipos para refrigeração magnética são comumente compósitos - contendo o pó da liga magnetocalórica hidrogenada misturado em uma matriz contendo outro material (BAHL et al., 2017; KRAUTZ et al., 2015; PULKO et al., 2015).

Além do agravante da fragilidade que a hidrogenação gerava no amostras contendo a estrutura 1:13, a introdução parcial de H na estrutura mostrou-se problemática ao apresentar problemas de estabilidade na temperatura ambiente, resultando em heterogeneidades de  $T_C$  após um tempo muito demasiado em armazenamento. Deste modo, a única forma de estabilizar a  $T_C$  era a hidrogenação completa da estrutura - o que acaba por elevar a  $T_C$  para valores além da temperatura ambiente.

No sentido de controlar a temperatura de transição, foi descoberta mais tarde que a substituição parcial do Fe por Mn na estrutura 1:13 traz a  $T_C$  após a hidrogenação completa da fase 1:13 para valores próximos da temperatura ambiente dependendo do conteúdo de Mn, com uma pequena diminuição do EMC destas fases (BARCZA et al., 2011; KRAUTZ et al., 2014). Devido à estas modificações então obtém-se uma estrutura do tipo  $La_1(Fe,Mn,Si)_{13}H_y$  com propriedades magneto-calóricas à temperatura ambiente.

A obtenção da fase contendo esta estrutura 1:13 mencionada anteriormente em uma liga metálica também não é tarefa simples. A obtenção da fase 1:13 por métodos convencionais de fusão e solidificação demanda um tratamento térmico posterior da liga magnetocalórica por longos tempos em elevadas temperaturas para diminuir o teor de Fe- $\alpha$  na liga, o que torna esta uma rota dispendiosa de processamento. Desta forma, procuram-se alternativas para a formação da fase 1:13.

Dentre elas, métodos de facilitar a difusão dos elementos metálicos e diminuir o tempo de processamento foram utilizadas, como *melt-spinning* (GUTFLEISCH; YAN; MÜLLER, 2005; MORRISON et al., 2010) onde elevadas taxas de resfriamento facilitam a homogeneização da liga em tratamentos térmicos posteriores, e processos de metalurgia do pó utilizando a liga moída após a solidificação (LYUBINA et al., 2010; BEZ et al., 2012, 2013) ou através de pós dos elementos precursores em sua forma pura ou composta com outros elementos (KATTER et al., 2008).

No contexto de rotas alternativas de produção de ligas de compostos intermetálicos contendo elementos terras-raras, o processo de redução calciotérmica seguido de difusão é utilizado desde a década de 60 (CECH, 1974). Este processo trata-se, como o próprio nome já indica, a redução de um óxido (no caso, de lantanídeo) por Ca, obtendo assim o lantanídeo metálico, seguido então da difusão entre todos os elementos metálicos, formando assim o composto intermetálico de interesse.

Recentes trabalhos do grupo (TEIXEIRA et al., 2012) aplicaram este processo para a produção do composto ternário à base de La-Fe-Si, e obtiveram importantes resultados, com um baixo teor de Fe- $\alpha$ . Durante a etapa química de retirada de produtos de redução do processo, foi observada uma variação da  $T_C$  gerada pela introdução de hidrogênio, ou seja, uma hidrogenação *in-situ* parcial ocorria durante um dos processos necessários para a produção da liga.

Tendo em mente o potencial do processo de redução difusão aplicado a produção de compostos magnetocalóricos à base de La-Fe-Si, uma investigação dos principais parâmetros do processo será capaz de

analisar todo o potencial da redução difusão aplicado à produção de La-Fe-Si de modo a obter ligas com o melhor desempenho possível.

## 1.1 OBJETIVO

Investigar o processo de Redução-difusão aplicado à produção de ligas magnetocalóricas de La-Fe-Mn-Si visando a aplicação em temperatura ambiente.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

Investigar a rota de redução-difusão para a produção de compostos magnetocalóricos de  $\text{La}_1(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}$  através de três etapas:

- Otimizar a eficiência da reação do processo de redução-difusão através da modificação do tamanho de partícula dos pós precursores de Si;
- Aperfeiçoar o processo de hidrogenação *in-situ* durante a lixiviação visando a completa saturação dos interstícios de H da fase  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ ;
- Estudar a modificação substitucional parcial de átomos de Fe por Mn, modificando a  $T_C$  após a hidrogenação para valores próximos à temperatura ambiente.

## 1.2 SOBRE ESTA DISSERTAÇÃO

O trabalho terá seus capítulos divididos da seguinte forma:

- Capítulo 01: Seção introdutória, responsável por esclarecer o leitor sobre o âmbito geral do trabalho e introduzir os objetivos desta dissertação;
- Capítulo 02: Realizar a revisão bibliográfica necessária e fornecer um embasamento sobre o tema de refrigeração magnética, o EMC e o material tema desta dissertação - as ligas à base de La-Fe-Si
- Capítulo 03: Materiais e métodos : Capítulo que explicita as técnicas de produção, as etapas deste trabalho e as técnicas de caracterização necessárias para avaliar o material produzido.

- Capítulo 04: Resultados e discussões: Trata sobre os resultados obtidos através das técnicas de caracterização utilizadas, bem como a discussão posterior que os resultados trazem
- Capítulo 05: Conclusão: Após discutidos os resultados obtidos, conclusões acerca do estudo realizado são apresentadas, bem como algumas sugestões de trabalhos futuros que podem expandir os resultados acerca deste estudo em processos de produção alternativos de ligas magnetocalóricas

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De modo a contextualizar o leitor acerca do EMC e sua aplicação nos materiais utilizados em refrigeração magnética, uma revisão bibliográfica que contemple os seguintes tópicos será apresentada:

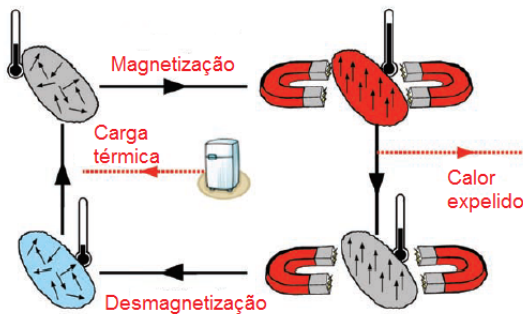
- Tecnologia de refrigeração magnética: De modo a entender o papel do material magnetocalórico na aplicação direta, uma breve introdução sobre a tecnologia de refrigeração magnética será apresentada;
- Requerimentos do material magnetocalórico em um refrigerador magnético: Uma vez entendidas as demandas necessárias de um material magnetocalórico, os requerimentos do material magnetocalórico são apresentados em detalhe;
- Aspectos termodinâmicos do EMC Para oferecer um melhor entendimento sobre o EMC e os modos de sua mensuração, esta seção trata das principais propriedades para mensurar o EMC e como obtê-las;
- O sistema  $\text{La}_1(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  - propriedades e conceitos: Dentro da vasta gama de materiais magnetocalóricos, o sistema de ligas à base de La-Fe-Si é o tema desta dissertação e por isto será oferecido uma breve explanação sobre sua estrutura cristalina, propriedades e etc;
- Métodos de obtenção da fase magnetocalórica  $\text{La}_1(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ : De modo a contextualizar o leitor sobre o estado da arte de produção de compostos à base de La-Fe-Si, o mesmo será brevemente comentado nesta seção;
- O processo R-D aplicado na produção de ligas de La-Fe-Si: uma vez que este processo já é reportado para a produção de vários compostos, uma rápida descrição dos fenômenos envolvidos no processo de reação metalúrgica e de lavagem e lixiviação será apresentada.

### 2.1 TECNOLOGIA DE REFRIGERAÇÃO MAGNÉTICA

Desde o primeiro protótipo utilizado para refrigeração em temperatura ambiente ser concebido (BROWN, 1976) até os mais novos

protótipos existentes na literatura (LOZANO et al., 2016; JACOBS et al., 2014), os componentes da máquina modificaram-se bastante. O conceito parte de uma idéia fixa: Uma região a ser refrigerada inicia uma diferença de temperatura devido à ação de um fluxo de fluido refrigerante (este fluido normalmente é constituído de água com aditivos inibidores de corrosão) com temperatura menor que o ambiente a ser refrigerado. Este fluido é refrigerado devido ao contato com um material magnetocalórico, cuja temperatura é modificada devido a aplicação ou retirada de um campo magnético. O fluxo de entrada do fluido deve ser sincronizado com o fenômeno de magnetização e desmagnetização, resultando em uma eficiente troca térmica e retirada de calor da fonte fria. Dentro destas premissas, vários conceitos de refrigerador já foram apresentados.

Figura 2 – Ciclo térmico para representação da tecnologia de refrigeração magnética.



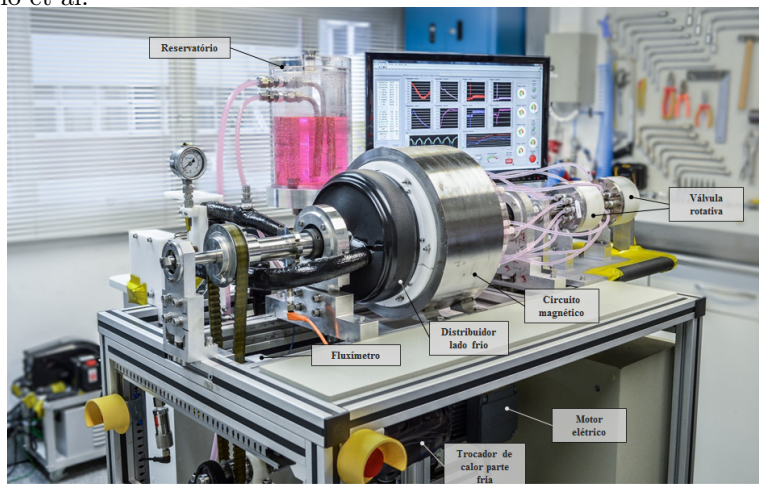
FONTE: Adaptado de (SANDEMAN, 2011)

Um conceito recente é o conceito do refrigerador magnético rotativo; um protótipo neste conceito foi criado por (LOZANO et al., 2016) e pode ser visto na Figura 3. Esta máquina contém uma modificação no circuito utilizada para ampliar a diferença de temperatura gerada pelo material magnetocalórico e assim aumentar a eficiência da máquina: um Regenerador Magnético Ativo (RMA). O RMA opera como o refrigerador e o regenerador de calor (TUŠEK et al., 2013). Ele consiste em um dispositivo onde reside o material magnetocalórico, que pode estar em várias formas, dentre elas placas, esferas, ou partículas irregulares. A forma do material, bem como suas propriedades termomagnéticas,



determinam a taxa de troca de calor do regenerador, afetando o desempenho da máquina térmica (TUŠEK et al., 2013). Mas apenas estes parâmetros não são suficientes para qualificar materiais a serem utilizados em protótipos, como será mostrado na seção seguinte.

Figura 3 – Protótipo de refrigerador magnético desenvolvido por Lozano et al.



FONTE:Retirado de (LOZANO et al., 2016)

## 2.2 REQUERIMENTOS DO MMC NA APLICAÇÃO EM UM REFRIGERADOR MAGNÉTICO

Um material magnetocalórico necessita atender uma série de requerimentos a fim de ser um bom candidato aplicação em um RMA. Após a descoberta do efeito magnetocalórico gigante (EMCG) vários sistemas cristalinos de materiais foram apresentados. Ainda assim, apenas alguns sistemas poderão ser efetivamente empregados em sistemas de refrigeração. Dentre as solicitações que o material sofre dentro de um RMA, estão listadas aqui as principais propriedades a serem investigadas no material (YU et al., 2003):

- Elevado valor de efusividade térmica;
- Boa resistência à corrosão;

- Razoável resistividade elétrica;
- Apresentar efeitos reduzidos de histerese térmica e magnética;
- Boa processabilidade;
- Elevado EMC.

Nas próximas seções cada uma dessas características serão apresentadas a fim de tornar o leitor mais embasado nos requerimentos necessários para um RMA:

### 2.2.1 Efusividade Térmica (e)

A efusividade térmica é um parâmetro para definir a taxa de absorção ou retirada de calor de um material. Ela é definida pela equação :

$$e = \sqrt{k\rho c_p} \quad (2.1)$$

onde:

- $k$  é o coeficiente de condutividade térmica do material em  $W/(m.K)$ .
- $\rho$  é a densidade do material, em  $kg/m^3$
- $c_p$  é a Capacidade térmica do material à pressão constante, em  $J/kg.K$

Este parâmetro é importante pois define de maneira abrangente a capacidade de retirar calor do material magnetocalórico: Sendo o produto  $\rho c_p$  uma forma de avaliar a massa térmica do material, enquanto que o parâmetro de condutividade térmica  $k$  relaciona-se à capacidade de transferência de calor do mesmo. Assim, conclui-se que quanto maior for o valor da efusividade, melhor será o desempenho do material a ser utilizado no RMA (BYRON BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2005).

### 2.2.2 Resistência à corrosão

Uma vez que os protótipos de refrigeração magnética utilizam água e/ou água com algum tipo de anti-oxidante presente, os candidatos a material magnetocalórico devem apresentar uma capacidade de resistir à corrosão nestes ambientes (KITANOVSKI et al., 2015).

### 2.2.3 Baixa histerese térmica e magnética

A histerese térmica afeta os materiais contendo uma transição de fase de primeira ordem, onde devido a variações no comportamento térmico durante aquecimento e resfriamento resultam em  $T_{CS}$  diferentes. Isto faz com que o calor transferido entre aquecimento e resfriamento em cada ciclo seja diferente, o que traduz-se em uma perda em eficiência da transferência de calor.

Já a histerese magnética ocorre devido as bruscas variações de campo magnético que o material ferromagnético sofre, de modo que a irreversibilidade atua no componente gerando uma quantidade de calor no material em operação, modificando sua temperatura original e diminuindo assim a eficiência do processo de refrigeração. Em geral elas devem ser diminuídas ou ausentes durante o ciclo termodinâmico (VON MOOS et al., 2014).

### 2.2.4 Boa processabilidade

Levando em conta uma produção em larga-escala, o material em questão deve ter uma processabilidade aceitável, isto é, deve ser composto de elementos abundantes e acessíveis. Ao mesmo tempo, ele deve ser capaz de ser conformado e controlado microestruturalmente sem um elevado custo (SMITH et al., 2012).

### 2.2.5 Elevado efeito magnetocalórico

Um elevado EMC é o requerimento primordial para um bom material candidato ao RMA. Ele é traduzido em duas propriedades, a variação isotérmica de entropia ( $\Delta S_m$ ) e a variação adiabática de temperatura ( $dT_{ad}$ ). Para entender o papel destas propriedades na aplicação de refrigeração magnética, é preciso realizar uma análise termodinâmica do que ocorre em um material no decorrer do processo de magnetização em um protótipo. Esta análise será realizada na seção a seguir.

## 2.3 ASPECTOS TERMODINÂMICOS DO EMC

O EMC conceitua-se intuitivamente sobre o efeito de um campo magnético na temperatura de um determinado material. Para concei-

tuar o EMC de materiais utilizados em refrigeração magnética, teremos de estudar as variações de entropia no material magnetocalórico em função da aplicação de um campo magnético externo a uma dada temperatura.

### 2.3.1 O papel da entropia e as relações de calor específico

Um material magnetocalórico tem a sua temperatura variada ao sofrer um processo de magnetização ou desmagnetização graças à soma das variações das entropias eletrônica, magnética e de rede ( $S_{el}$ ,  $S_m$  e  $S_{red}$ ):

$$S(T, H) = S_e(T) + S_m(T, H) + S_r(T) \quad (2.2)$$

Dentre as três entropias, apenas a entropia magnética sofre influência direta da ação de um campo magnético. Ao sofrer a variação de campo magnético externo  $\Delta H$ , e passar do estado magnético  $H_1$  para o estado  $H_2$ , a variação de entropia magnética  $\Delta S_m$  será:

$$\Delta S_m = \left[ S_m(T)_{H_2} - S_m(T)_{H_1} \right] = \left[ S(T)_{H_2} - S(T)_{H_1} \right] \quad (2.3)$$

Em um processo adiabático ( $\delta q = 0$ ), a variação de entropia total  $dS$  é igual a 0. Assim,

$$\Delta S_m = -(\Delta S_{red} + \Delta S_{el}) \quad (2.4)$$

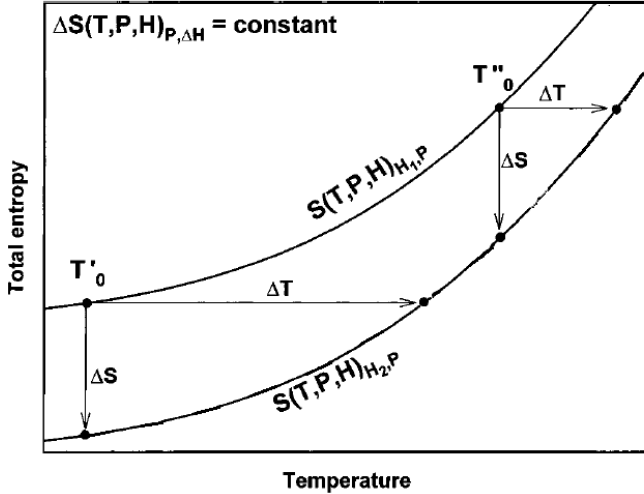
e o que percebe-se então é que a variação de  $\Delta H$  influencia a entropia magnética  $S_m$ , causando a variação nas entropias  $S_{red} + S_{el}$ , gerando a variação de temperatura adiabática,  $dT_{ad}$ .

$$\Delta T_{ad}(T)_{T, \Delta H, P} = \left[ T(S)_{H_2} - T(S)_{H_1} \right]_{S, P} \quad (2.5)$$

Esta é uma das propriedades que é utilizada para mensurar o EMC, e conceitualmente, pode ser admitida como a propriedade magnetocalórica responsável por determinar a taxa de transferência de calor do MMC para o meio (SMITH et al., 2012). Um método simples de visualizar a influência do campo magnético nas propriedades termomagnéticas de uma substância é através do diagrama  $S(T)$  na Figura 4 onde visualizam-se duas curvas - do estado não-magnetizado  $H_1$  e o estado magnetizado  $H_2$ . Em um processo adiabático (e consequentemente isentrópico) visualiza-se a propriedade  $dT_{ad}$  para os dois estados. Em um processo isotérmico, é possível visualizar a outra propriedade a

ser analisada, a variação isotérmica de entropia magnética, ou simplesmente  $\Delta S_m$ , analisada a seguir.

Figura 4 – Exemplo de diagrama  $S(T)$  para curvas  $H_1$  e  $H_2$ , indicando as propriedades  $dT_{ad}$  e  $\Delta S_m$ .



FONTE: Adaptado de (PECHARSKY et al., 2001)

Em um determinado sistema magnético que contenha o MMC, considere o aumento de um elemento infinitesimal de calor  $\delta q$ , em um processo dito reversível (lembrando que sendo  $q$  matematicamente uma função de linha, ou seja, varia dependendo do caminho que o sistema percorre, utiliza-se assim denotação  $\delta q$  para a forma diferencial) (GASKELL, 1994). Uma vez que

$$\delta q = c(T, H)dT \quad (2.6)$$

Para um processo reversível:

$$\delta q = Tds = c(T, H)dT \quad (2.7)$$

onde  $c$  é a capacidade calorífica. Assim, determina-se que a variação de entropia entre duas temperaturas com campo constante será:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (c_H/T)dT \quad (2.8)$$

Entre os estados  $T_i$  e  $T_f$ , o componente sofre uma variação de calor específico, que será proporcional à diferença de campo aplicado. Assim, pode-se escrever que

$$S(T)_{H_1,P} = \int_{T_i > 0K}^{T_f} \frac{c(T)_{H_1,P}}{T} dT \quad (2.9)$$

e

$$S(T)_{H_2,P} = \int_{T_i > 0K}^{T_f} \frac{c(T)_{H_2,P}}{T} dT \quad (2.10)$$

Desta maneira, sabendo que a variação de campo magnético é da forma  $\Delta H = H_2 - H_1$ , conclui-se pela 2.3 que a variação de entropia, e assim a variação de entropia magnética entre os estados  $H_1$  e  $H_2$  é :

$$\Delta S_m(T)_{\Delta H,P} = \Delta S(T)_{\Delta H,P} = \int_0^T \left( \frac{(c(T)_{H_2} - c(T)_{H_1})_P}{T} \right) dT \quad (2.11)$$

Assim percebe-se a relação direta entre a variação de calor específico com o campo magnético aplicado. Sendo a variação de entropia o somatório das variações de  $c_H$  entre dois campos magnéticos, relaciona-se a propriedade  $\Delta S_m$  com a quantidade de calor que pode ser retirada do material, uma vez estabelecida esta diferença de campo magnético, e conseqüentemente, de temperatura.

### 2.3.2 Como calcular as propriedades $\Delta S_m$ e $dT_{ad}$

Outro método de obter o valor de variação de entropia isotérmica é através das relações de Maxwell. Elas permitem obter, através de diferenciais de propriedades mensuráveis, propriedades que não poderiam ser facilmente obtidas, como a entropia ou a energia livre de Gibbs. Para o caso de cálculo de variação de entropia magnética, atribui-se a relação entre a Magnetização ( $M$ ) do material em relação ao campo aplicado (CARON et al., 2009):

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (2.12)$$

Para a grande maioria dos casos, esta relação pode ser utilizada simplesmente pela integração da relação de Maxwell, obtendo assim :

$$\Delta S_m = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right) dH \quad (2.13)$$

Com esta relação outra grande conclusão pode ser feita: A maior variação de  $\Delta S_m$  será obtida quando houver a maior variação possível na magnetização para uma abrupta variação de temperatura, de modo que normalmente esta variação abrupta na magnetização ocorrerá próxima as regiões de mudança de comportamento magnético (PECHARSKY; GSCHNEIDNER, 1999).

Para exprimir a variação de temperatura adiabática através de dados mensuráveis, podemos determiná-la a partir da seguinte expressão comum para a entropia envolvendo as duas variáveis independentes T e H:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.14)$$

Durante um processo isentrópico (onde a variação de entropia é zero), a equação acima fica na forma:

$$0 = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.15)$$

Sabendo que

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \frac{c_H(T, H)}{T} \quad (2.16)$$

podemos reescrever a equação 2.14 na forma:

$$dT = \left( - \frac{T}{c_H(T, H)} \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.17)$$

Integrando a equação 2.17 obtemos a relação para a temperatura adiabática:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{T}{c_H} (T, H) \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.18)$$

Ao utilizar a relação de Maxwell observada na equação 2.12 para a expressão da derivada da entropia em função do campo aplicado:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{T}{c_H} (T, H) \frac{\partial M}{\partial T} \right)_T dH \quad (2.19)$$

Desta forma temos assim métodos matemáticos para obter indiretamente as duas propriedades utilizadas para conceituar materiais magnetocalóricos.

Dentre estas duas propriedades, apenas a variação adiabática  $dT_{ad}$  pode ser mensurada diretamente. Vários instrumentos são reportados na literatura. Trevizoli reporta um dispositivo que utiliza um atuador pneumático para realizar uma magnetização quase-instantânea do MMC (TREVIZOLI, 2010). Desta forma, o processo pode ser considerado como adiabático. Medições diretas de  $dT_{ad}$  fornecem um resultado mais real do desempenho do material uma vez que leva em conta o fator desmagnetizante da amostra (que é função da geometria do material), entre outras vantagens.

### 2.3.3 Transições magnéticas de primeira ordem e de segunda ordem

A partir desta seção serão apresentados os materiais magnetocalóricos reais utilizados em protótipos e testados cujos resultados são conhecidos na literatura.

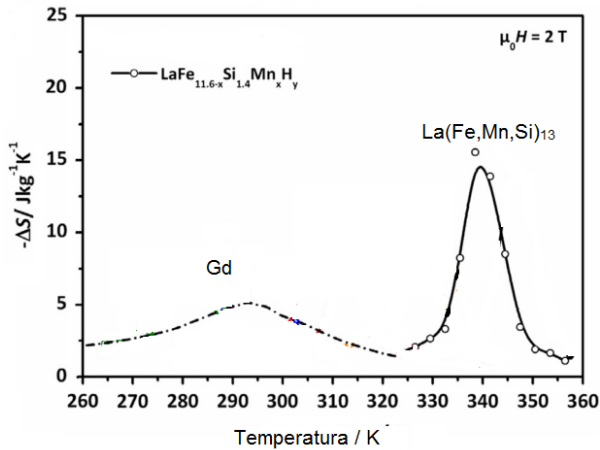
Como o primeiro exemplo, temos o Gadolínio (Gd): material magnetocalórico de referência, tem sua próxima da temperatura ambiente, e apresenta um valor de  $dT_{ad}$  elevado mas uma variação de  $\Delta S_m$  baixa. A transição ocorre de maneira suave e contínua. Como um exemplo da segunda classe de materiais temos o composto à base de La-Fe-Si na estrutura  $\text{NaZn}_{13}$ , cujas propriedades de  $dT_{ad}$  e  $\Delta S_m$  são superiores ao Gd, e a transição se apresenta em um pico estreito e de intensidade elevada (PALSTRA et al., 1983). Estes comportamentos podem ser observados na Figura 5. Estes dois compostos apresentam as classes de materiais magnetocalóricos cuja transição de comportamento magnético é de primeira e segunda ordem, respectivamente. Para os dois casos apresentados os comportamentos de transição são de estados ferromagnéticos para paramagnéticos, o que caracteriza uma  $T_C$ . Porém, outros tipos de materiais magnetocalóricos podem apresentar outros tipos de transições. Desta maneira, será utilizado a expressão temperatura de transição  $T_t$  para esta seção. Os dois casos serão explorados brevemente a seguir (PECHARSKY et al., 2001).

Considerando apenas o desempenho magnetocalórico, os materiais com transições de segunda ordem e de primeira ordem apresentam distintos comportamentos: A transição de segunda ordem, contínua em função da temperatura, apresenta-se de modo suave, com uma abran-



gente temperatura de atuação. Já a transição de primeira ordem mostra um caráter descontínuo, com o valor de pico de  $\Delta S_m$  mais elevado, contemplando apenas uma restrita faixa de temperatura. Estes dois tipos de comportamentos trazem vantagens e desvantagens para a produção de um refrigerante magnético.

Figura 5 – Exemplo de transições magnéticas de primeira e segunda ordem no gráfico de variação de entropia isotérmica em função da temperatura para o metal gadolínio e o composto intermetálico  $\text{La}_1(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}$ .



FONTES:

Adaptado de (KRAUTZ et al., 2014)

### 2.3.4 Transições magnéticas de segunda ordem

Nos materiais apresentando transições de segunda ordem, ou o chamado efeito magnetocalórico convencional, a transição ocorre de maneira contínua devido à variação contínua da magnetização em função do campo aplicado e de temperatura, de modo análogo à investigação feita na seção anterior. A faixa de temperatura onde o EMC é relevante é maior. Na aplicação do RMA, uma abrangente faixa permite uma maior versatilidade de operação para temperaturas de fonte quente, por exemplo. Por outro lado, um material de segunda ordem tende a ter uma intensidade de  $\Delta S_m$  menor quando comparado aos materiais com transição de primeira ordem.

### 2.3.5 Transições de magnéticas primeira ordem

Já em um material de primeira ordem, a transição de ordem magnética na temperatura de transição  $T_t$  gera uma modificação na estrutura cristalina que culmina em uma descontínua transição da magnetização em função da temperatura (PECHARSKY et al., 2001; SMITH et al., 2012). A equação 2.20 relaciona este efeito para  $\Delta S_m$ , onde  $H_1$  é o estado inicial de magnetização e  $H_2$  o estado final. O efeito da descontinuidade é observado através da componente  $\Delta E_H$ , uma variação de entalpia que contribui para a modificação da entropia magnética:

$$\Delta S_m(T)_{\Delta H, P} \cong \int_0^T \frac{(c(T)_{H_2} - c(T)_{H_1})}{T} dT - \left( \frac{\Delta E_{H_1}}{T_{t, H_1}} - \frac{\Delta E_{H_2}}{T_{t, H_2}} \right) \quad (2.20)$$

Esta modificação estrutural em  $T_t$  traduz-se na forma de um elevado EMC para uma estreita faixa de temperatura. Em estruturas cristalinas reais, contendo defeitos e impurezas, esta faixa de  $T_t$  fica um pouco mais larga, mas o efeito ainda tem uma abrangência pequena quando comparada ao efeito magnetocalórico de transições magnéticas de segunda ordem.

Por outro lado, é o maior nível de tensão induzida no material quando este sofre a magnetização. Como já foi mostrado anteriormente, materiais contendo transições de primeira ordem apresentam junto da variação da componente de entropia magnética uma variação estrutural, o que acaba por trazer um maior nível de tensões residuais na microestrutura apresentando transição de primeira ordem.

Vários grupos de pesquisa após a descoberta de transições de primeira ordem (EMC gigante) apresentaram vários outros sistemas de materiais com uma transição de primeira ordem (KITANOVSKI et al., 2015). O versátil sistema  $\text{La}_1(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  apresenta transições de primeira ordem, baixas histereses térmica e magnética, dentre outras características. Este sistema tem despontado como aplicável para protótipos (JACOBS et al., 2014) por apresentar características importantes para aplicação em um RMA. Este sistema será então analisado na próxima seção.

## 2.4 O SISTEMA $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ : PROPRIEDADES E CONCEITOS

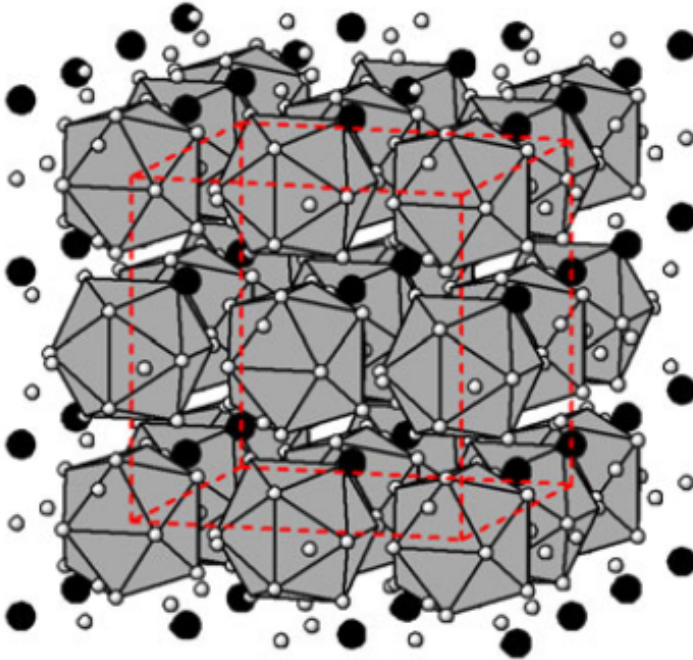
A estrutura cristalina oriunda do composto  $\text{Na}_1\text{Zn}_{13}$ , com o grupo espacial  $Fm\bar{3}c$ , existente nas ligas de La-Fe-Si, apresenta-se na estequiometria  $\text{La}_1(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  e é uma excelente candidata à aplicações em refrigerantes magnéticos devido à seus elevados valores de  $\Delta S_m$  e  $dT_{ad}$ . Seu desempenho poderia apresentar melhor comportamento magnetocalórico com uma estrutura sendo  $\text{LaFe}_{13}$ , contendo apenas átomos de La e Fe, mas esta estequiometria não é estável termodinamicamente (FUJITA; AKAMATSU; FUKAMICHI, 1999). Consequentemente, um elemento estabilizador é utilizado para diminuir a entalpia de formação e possibilitar a formação da fase (FUJITA; AKAMATSU; FUKAMICHI, 1999). Esta fase pode ser obtida quando a composição da liga está na faixa de aprox. 17 % em peso de La (7,14 % atômico), 73-79 % em peso de Fe (84,2 - 75 % atômico) e de 4 a 8 % em peso de Si (8,57 - 17,8 % atômico), o que traduz-se na estequiometria  $\text{La}_1(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ , onde  $x=0,092-0,019$ . Contudo, apenas a composição específica não é o único requerimento para obter um material monofásico de estrutura 1:13, requerendo assim um processamento diferenciado. Nesta seção detalhes da estrutura, diagrama de fases e formas de obtenção da fase 1:13 serão apresentados.

### 2.4.1 Estrutura e propriedades

Como mencionado anteriormente, a estrutura cristalina da fase 1:13 é análoga à estrutura cristalina do composto  $\text{NaZn}_{13}$ , que é composto de sódio e zinco. Uma representação do arranjo cristalino está exposto na Figura 6. Podemos perceber que trata-se de uma estrutura de simetria cúbica, com os vértices dos cubos sendo ocupados por átomos de La. Dentro do cubo, um poliedro é formado pelos átomos de Fe e Si, que ocupam os sítios 96i. Esta estrutura foi descoberta nas ligas de La-Fe-Si por Fujieda, e Hu (FUJITA; AKAMATSU; FUKAMICHI, 1999; HU et al., 2000), reportando um grande EMC associado a uma expansão negativa de aproximadamente 4 % da célula unitária entre o estado ferromagnético e paramagnético. Além disto, ao sofrer o processo de magnetização, uma transição metamagnética de estado paramagnético-para-ferromagnético foi reportada, que foi cunhada de transição metamagnética de elétron itinerante (FUJITA et al., 2003). Graças à transição metamagnética, o material sofre uma transição abrupta de comportamento magnético (contribuindo para o aumento da variação de entro-

pia) associado a uma variação estrutural, tornando esta fase uma boa alternativa para compor o material adequado em termos de propriedades magnetocalóricas.

Figura 6 – Exemplo de parte da célula unitária da estrutura 1:13.



FONTE: retirado de (WANG et al., 2003).

A estrutura 1:13 contendo apenas La, Fe e Si pode ter sua estequiometria entre  $\text{La}_1(\text{Fe}_{11,8}, \text{Si}_{1,2})$  a  $\text{La}_1(\text{Fe}_{11,2}, \text{Si}_{1,8})$ , faixa comum das estequiometrias observadas na literatura (GUTFLEISCH; YAN; MÜLLER, 2005; NIITSU; KAINUMA, 2012). Esta variação gera uma variação de  $T_C$  entre 180 - 240 K entre as estequiometrias reportadas, e isto deve-se à quantidade de Si presente nas amostras, numa relação diretamente proporcional entre quantidade de Si e  $T_C$  (SHEN et al., 2009).

Conclui-se que desta forma a estrutura 1:13 não pode ser utilizada em aplicações sob temperatura ambiente. Outras modificações na estrutura devem ser feitas para que a  $T_C$  aconteça em  $T_{amb}$ , na forma de adicionar átomos intersticialmente ou substituir átomos da

estrutura, modificando assim as distâncias interatômicas e expandindo a rede cristalina.

Uma saída para a modificação estrutural reside na substituição de certos elementos da estrutura por outros. Na estrutura 1:13, duas classes de sítios podem sofrer substituições: os sítios de La, e os sítios de Fe e Si (veja Figura 6). Considerando as regras de Hume-Rothery para solubilidade e a natureza química dos substituintes (HUME-ROTHERY W., 1962), prováveis candidatos para substituições nos sítios ficam restritos: elementos da série dos lantanídeos para a substituição do La, e elementos de transição ferromagnéticos como Co e Ni e/ou quimicamente similares ao Si, como Al .

Hu et. al apresentaram uma modificação nos sítios do Fe por Co, modificando a temperatura de transição magnética para valores mais elevados, porém infelizmente com uma deterioração significativa do desempenho magnetocalórico. Por outro lado, outros pesquisadores (KATTER et al., 2008) descobriram na substituição por Co uma vantajosa reação metalúrgica de desproporção e recombinação da fase 1:13, trazendo assim uma maior facilidade para o processamento destas ligas, uma vez que esta fase apresenta-se muito frágil a temperatura ambiente, inviabilizando métodos comuns de usinagem (KATTER et al., 2008).

Anh, Jun entre outros já reportaram a substituição de sítios de La por outros elementos da série dos lantanídeos. Ela é vantajosa por oferecer mais uma alternativa para a variação de  $T_C$ , e um aumento considerável nas propriedades magnetocalóricas, porém foram reportadas maiores valores de perdas devido a histerese (ANH et al., 2003; JUN et al., 2009; EGGERT et al., 2016).

Outro exemplo para a modificação estrutural e adaptação da fase para a utilização do material em  $T_{amb}$  é a inserção de elementos intersticiais, como o C, N ou H. A adição de elementos intersticiais expande a célula unitária, modificando a distância interatômica Fe-Fe e elevando a  $T_C$  (SHEN et al., 2009). A iniciativa mais bem sucedida é a de Fujita et al, que reportou a inserção intersticial de H, como será observado na seção a seguir.

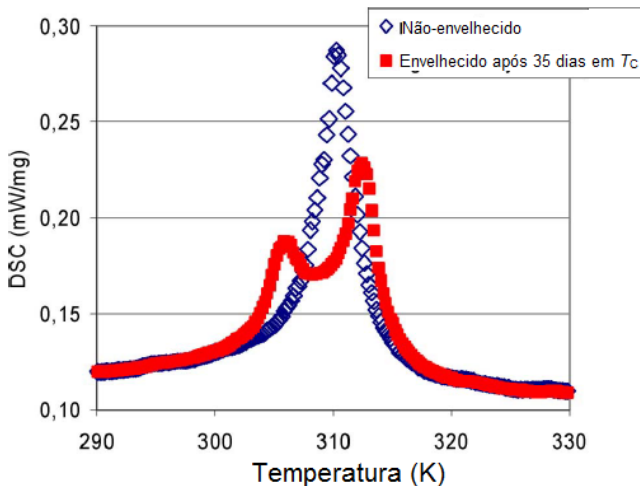
#### 2.4.1.1 Modificação intersticial por hidrogênio e seus desafios

A modificação intersticial reportada inicialmente por Fujita et al. circunda assim a problemática de modificação de  $T_C$  para regiões próximas da ambiente sem consequências detrimental nas proprieda-

des magnetocalóricas, e reporta  $T_{CS}$  entre 185 para 323 K, ao modificar a quantidade de H presente nos interstícios da fase (FUJITA et al., 2003). Para obter a fase hidrogenada, é usualmente realizada uma etapa térmica no pó metálico em temperaturas entre 393 e 673 K, com pressões de gás hidrogênio puro que variam entre 5 a 65 atm e processos que duram entre 1 a 4 h (WANG et al., 2003, 2009; ZHENG et al., 2015; BARCZA et al., 2011). Conforme reportado, uma desvantagem na inserção de H trata-se da baixa estabilidade dos hidretos da fase 1:13, sendo dissociados rapidamente em atmosferas ausentes de H e temperaturas acima de 400 K (FUJITA et al., 2003). Isto inviabiliza a sinterização de pós já hidrogenados. De outro modo, foi almejada a hidrogenação de compostos bulk e/ou porosos.

Infelizmente, a introdução intersticial de hidrogênio dificulta ainda mais a já conhecida fragilidade da fase (LYUBINA et al., 2010; BEZ et al., 2012; KATTER et al., 2008).

Figura 7 – Transição de fase dividida devido ao efeito do tempo sobre o material  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$  após hidrogenação



FONTE: Adaptado de (BARCZA et al., 2011)

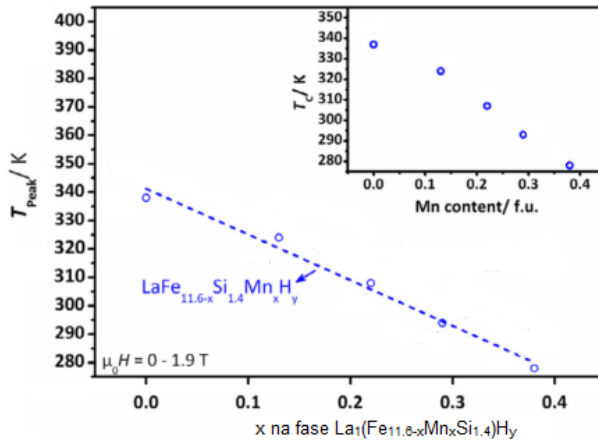
Neste trabalho de Fujita, foi reportado a modificação da  $T_C$  a partir da inserção de H em diferentes níveis, através da variação dos parâmetros de processamento, obtendo várias  $T_{CS}$  diferentes, até a completa saturação dos sítios disponíveis na fase por hidrogênio, assim

obtendo uma  $T_C$  acima de  $T_{amb}$ . Mais tarde, Barcza et al. mostrou a ineficácia deste método para a modificação da  $T_C$  utilizando introduções parciais de H nos sítios devido ao fenômeno de divisão do pico de transição, como mostrado na Figura 7. Deste modo fica evidenciado que para um armazenamento e utilização do material magnetocalórico em temperatura de operação, uma hidrogenação completa deverá ser realizada, ou seja, o material deve ser saturado de H (BARCZA et al., 2011). A solução proposta por Barcza é então controlar a  $T_C$  através da substituição dos sítios do Fe por outro elemento, o Mn.

#### 2.4.1.2 Modificação da $T_C$ pela substituição parcial com Mn

Após o trabalho de Barcza, Krautz et al. mostraram sistematicamente a relação entre a diminuição da  $T_C$  em função do aumento da quantidade de Mn com menor perda de desempenho magnetocalórico (BARCZA et al., 2011; KRAUTZ et al., 2014). O efeito de substituição de Mn na fase  $La_1(Fe_xMn_ySi_z)_{13}$  pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Variação da  $T_C$  com a substituição parcial dos sítios de Fe por Mn na estequiometria  $La_1(Fe_{11,6-x}Mn_xSi_{1,4})$  para uma variação de campo de H = 0 - 1,9 T



FONTE: Adaptado de (KRAUTZ et al., 2014).

Com a diminuição na temperatura de transição, é possível variar  $T_C$  com amostras saturadas de H para uma mesma estequiometria de

Si. Porém um ponto negativo desta modificação com Mn reside na diminuição de propriedades magnetocalóricas como  $\Delta S_m$ , como pode ser observado nos valores demonstrados na tabela 1. Posto isto, pôde-se então desenvolver materiais magnetocalóricos à base de ligas de La-Fe-Mn-Si contendo a fase 1:13, em diferentes estequiometrias, resultando em uma ampla faixa de temperatura ambiente (KRAUTZ et al., 2014).

Tabela 1 – Comparação entre valores de  $\Delta S_m$  obtidos por outros autores na literatura para compostos contendo Mn.

| Estequiometria   | $\Delta S_m$ (J/kg.K)           | referência            |
|--|---------------------------------|-----------------------|
| $\text{La}_1\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$                   | 24,0 p/ $\Delta H = 0-2$ T      | (KRAUTZ et al., 2014) |
| $\text{La}_1\text{Fe}_{11,47}\text{Mn}_{0,13}\text{Si}_{1,4}$  | 20,2 p/ $\Delta H = 0-2$ T      | (KRAUTZ et al., 2014) |
| $\text{La}_1\text{Fe}_{11,2}\text{Mn}_{0,29}\text{Si}_{1,4}$   | 11,4 p/ $\Delta H = 0-2$ T      | (KRAUTZ et al., 2014) |
| $\text{La}_1\text{Fe}_{11,41}\text{Mn}_{0,32}\text{Si}_{1,26}$ | 11,8 $\Delta p$ / $H = 0-1,6$ T | (BARCZA et al., 2011) |

Por outro lado, um outro grande desafio deste material reside na obtenção da fase 1:13 contendo estas modificações em um material monofásico. Para contextualizar o leitor, é necessário introduzir o diagrama de fases das ligas de La-Fe-Si e como obter a fase de interesse  $\text{La}_1(\text{Fe,Si})_{13}$ .

#### 2.4.2 O diagrama de fase La-Fe-Si

Os compostos obtidos a partir das ligas de La-Fe-Si podem resultar em vários compostos intermetálicos e soluções diferentes. Compostos intermetálicos são compostos que contém dois ou mais elementos metálicos cuja estrutura se diferencia da estrutura de seus constituintes.

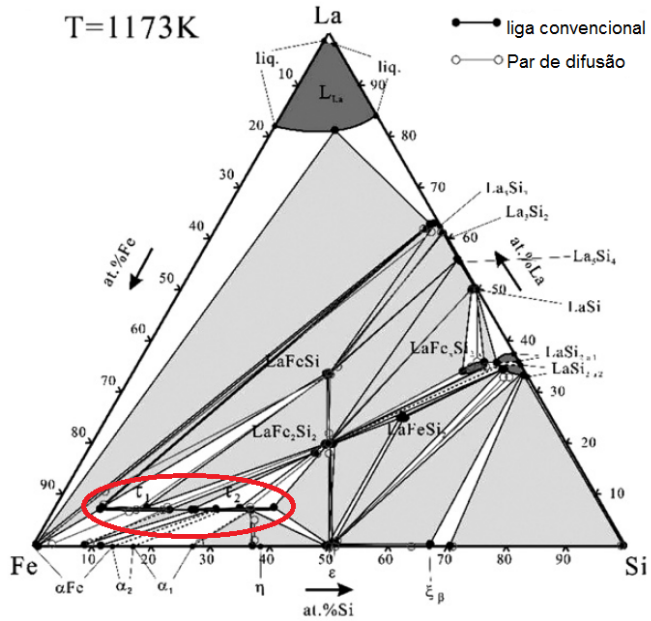
A Figura 9 apresenta uma isoterma do diagrama a 873 K. Neste diagrama de fases, a fase que nos interessa reside na região esquerda, com uma marcação denotando a área de formação da fase 1:13, próxima do vértice da composição do Fe. A formação da fase 1:13 é oriunda de uma reação metalúrgica de cinética muito reduzida, como será visto na próxima seção.

#### 2.4.3 Resfriamento de uma liga com composição $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$

A partir do resfriamento de uma liga ternária  $\text{La}_1(\text{Fe}_{11,5}\text{Si}_{1,5})$ , contendo  $\text{La}_{7,14}\text{Fe}_{82,14}\text{Si}_{10,7}$  em percentual atômico. Uma vez contendo todos os seus constituintes formando uma fase líquida uniforme



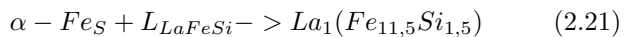
Figura 9 – Isoterma do diagrama ternário La-Fe-Si a 1173 K com a região de formação de fase  $\tau$ -1 (fase 1:13).



FONTE: Adaptado de (NIITSU; KAINUMA, 2012).

e resfriada em condições comuns, em seu processo de resfriamento ocorrem as seguintes reações, de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases:

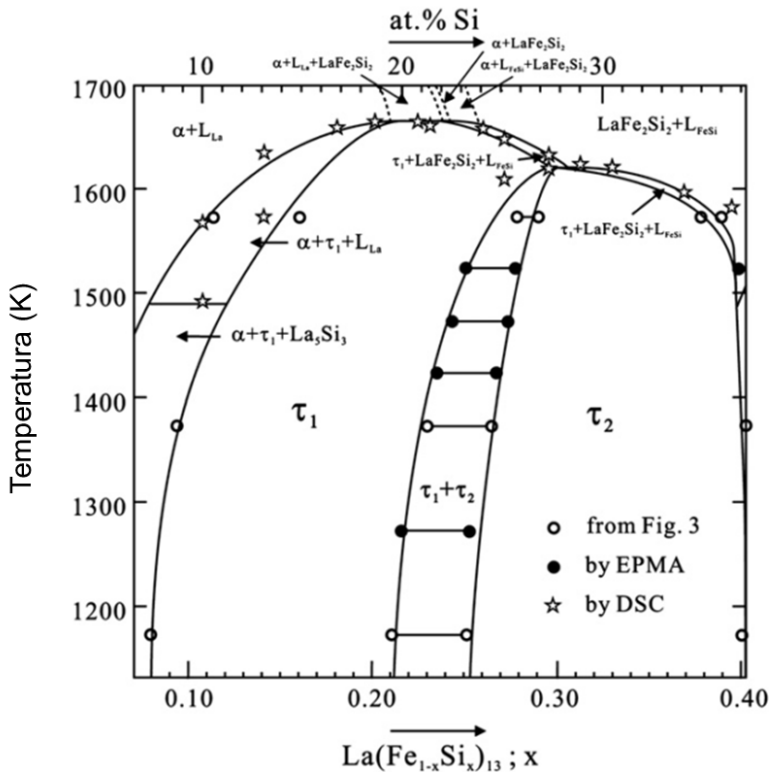
- Solidificação da fase  $Fe - \alpha$  : Durante o processo de resfriamento, o Fe cristaliza-se em  $Fe - \delta$  resfria-se em aproximadamente 1800 K. O líquido restante permanece como uma mistura de fase rica em La, Fe e Si.
- Reação peritética de formação da fase: Graças à presença de Silício na fase de Fe, o campo  $\alpha$  do Fe é aumentado. Em aproximadamente 1530 K, ocorre uma reação peritética para a formação da fase 1:13, como descrito na Figura 10. Esta reação é descrita como:



Onde um sólido e um líquido reagem para formar um segundo sólido. Esta fase 1:13 permanece em equilíbrio até a temperatura ambiente.

Porém durante situações reais, a cinética de formação da fase 1:13 é muito lenta (NIITSU; KAINUMA, 2012). Ao passar a temperatura da formação do peritético, a fase líquida rica em La solidifica-se, obtendo em temperatura ambiente um material bifásico contendo a fase  $\text{La}_1\text{Fe}_1\text{Si}_1$  e Fe- $\alpha$ . Para formar a fase de equilíbrio após esta solidificação, é necessário ativar a difusão de estado sólido através de um

Figura 10 – Diagrama de fases binário obtido através do corte do diagrama de fases ternário. O eixo das abcissas relaciona-se ao aumento do teor de La e Si na fase.



FONTE: Adaptado de (NIITSU; KAINUMA, 2012).

processo térmico de homogeneização.

Esta fase rica em La em altas temperaturas difunde com o Fe para formar a fase de equilíbrio através da difusão de átomos de La e Si (SONG et al., 2012). Esta etapa de formação de fase 1:13 é um processo difusivo, dependente de temperatura e tempo. Vários trabalhos na literatura já foram reportados sobre o tema de fusão e homogeneização convencional da fase 1:13 (NITSU; KAINUMA, 2012; LIU et al., 2011; ZHANG et al., 2008). De maneira geral, concluiu-se que apesar de simples e direto, o processo de homogeneização é extremamente oneroso e custoso, chegando a processamentos de algumas horas em temperaturas mais altas a até várias semanas sob baixas temperaturas.

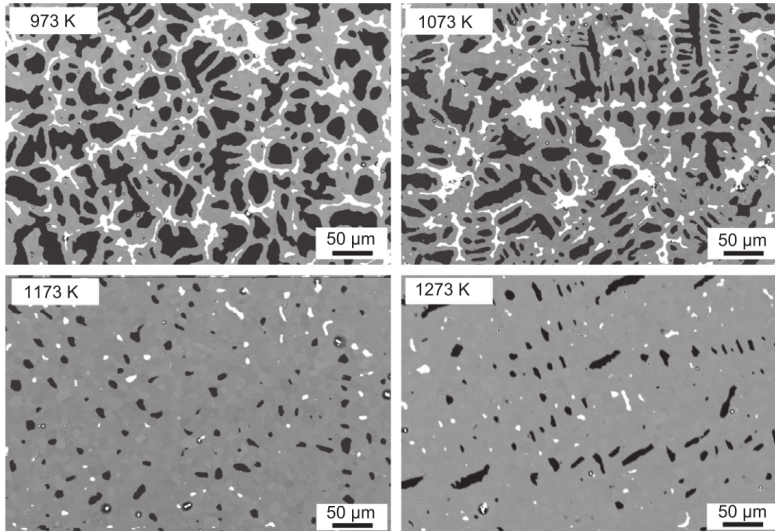
Um exemplo de estudo realizado por Liu et al demonstrou o efeito da temperatura de processamento como observado na Figura 11. Quatro temperaturas de processamento foram escolhidas (973, 1073, 1173 e 1273 K) com um tempo de homogeneização de 4 horas. Nas micrografias de microscópio eletrônico de varredura no modo de elétrons retroespalhados, é possível observar a evolução microestrutural, onde as regiões mais escuras (que representam a fase Fe- $\alpha$ ) e as regiões brancas (evidenciando a fase rica La<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Si<sub>1</sub>) tendem a sumir devido à difusão atômica, gerando a homogeneização da fase 1:13 (LIU et al., 2011).

## 2.5 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DA FASE La<sub>1</sub>(Fe,Si)<sub>13</sub>: ESTADO DA ARTE

Tendo em vista esse problema para obtenção da fase, alternativas foram procuradas para reduzir este período de processamento:

- Gutfleisch et al. utilizou a técnica de resfriamento rápido de *Melt-spinning* para solidificar a liga, e graças ao pequeno tamanho de grão e homogeneidade das fases foi possível formar a fase 1:13 em apenas 2 horas (GUTFLEISCH; YAN; MÜLLER, 2005; LYUBINA et al., 2009; MORRISON et al., 2010). Esta rota de processamento utiliza o elevadíssimo gradiente de temperatura gerado ao vazar o material fundido em uma roda refrigerada de Cu. Após a solidificação, uma rápida homogeneização é necessária para então produzir a fase de interesse 1:13. Morrison reporta um percentual de 95 % de fase desejada após o processo de *melt-spinning* seguido de homogeneização a 1323 K por 2 horas (MORRISON et al., 2010);

Figura 11 – Estudo de evolução microestrutural em função da temperatura de processamento para um tempo fixo de 4 horas através de micrografia realizada no MEV no modo de elétrons retroespalhados.



FONTE:Retirado de (LIU et al., 2011)

- Lyubina, Bez entre outros descrevem um processo de sinterização reativa onde o lingote fundido após solidificação comum é cominuído em pequenas partículas, compactado e sofre o processo de sinterização. A alta temperatura combinada com a altíssima energia de superfície das partículas age como força motriz para a difusão de todas as partículas metálicas de diferentes fases e a formação de um compactado sólido da fase 1:13. Este processo é considerado um processo de difusão de estado sólido para formação da fase. Neste processo o material passa por dois processamentos térmicos, aumentando o gasto energético total utilizado para a produção destas ligas (LYUBINA et al., 2009; BEZ et al., 2012). No que tange à formação de fase, Bez reporta um percentual de fase próximo a 100 % de fase  $\text{La}_1(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  para apenas 6 horas de processamento.
- Katter et Al. também trabalham em uma rota difusiva para formar a fase. Mas ao invés de trabalhar com o lingote fundido, foi reportado uma mistura dos pós elementais de Fe e Si.

Para o La, o pó seria muito reativo para ser processado desta forma. Assim, é utilizado LaH, de elevado custo agregado. Após a compactação e processamento na temperatura de sinterização, o composto dissocia-se, formando La metálico, e formando a fase 1:13 (KATTER et al., 2008). Através desta técnica é possível obter em um tempo de processamento hábil de aproximadamente 8 horas um percentual de fase  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  de 95 % (KATTER et al., 2008);

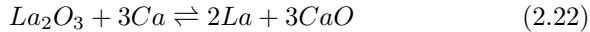
- Teixeira et Al desenvolveram uma adaptação do processo redução-difusão calciotérmico aplicado à produção de compostos magneto-calóricos de La-Fe-Si. Consistindo em uma rota de difusão similar ao processo de sinterização reativa de Katter et Al, o processamento e manuseio dos pós é similar à rota comum de metalurgia do pó convencional, contendo etapa de mistura, compactação e tratamento térmico. O composto precursor para o La é o  $\text{La}_2\text{O}_3$  (mais barato e estável quimicamente que La metálico ou hidretos), que é reduzido pelo Ca, formando La metálico. Este reage com Fe e Si metálicos em altas temperaturas para formar a fase 1:13 em poucas horas de processamento. Um processo subsequente consiste na retirada do produto da redução CaO através de etapas de lavagem e lixiviação, obtendo ao fim do processo um pó contendo aproximadamente 80 % de fase  $\text{La}_1(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  (TEIXEIRA et al., 2012) que devido à hidrogenação *in-situ* durante a etapa de lixiviação, apresenta sua  $T_C$  em aproximadamente 325 K (TEIXEIRA et al., 2012).

## 2.6 REDUÇÃO-DIFUSÃO APLICADO À PRODUÇÃO DE LIGAS DE La-Fe-Si

Sendo este último item o tema principal desta dissertação, é necessária uma rápida introdução às principais leis que regem a formação de fase no processo de Redução-difusão, assim fundamentando as escolhas para a metodologia de otimização apresentada na seção de procedimento experimental. Analogamente, o correto entendimento das reações que ocorrem na etapa posterior de lavagem e lixiviação são importantes para respaldar os resultados obtidos.

### 2.6.1 Aspectos teóricos da formação de fase 1:13 no processo R-D

A formação da fase de interesse depende da reação de redução, e posteriormente, do caminho de difusão. A etapa de redução do  $\text{La}_2\text{O}_3$  pelo Ca é determinada pelo equilíbrio químico abaixo:



A variação de energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^0$ ) entre os dois óxidos pode ser observada pela diferença entre os valores da tabela 2. Desta forma é possível concluir que o CaO é sempre mais estável que o  $\text{La}_2\text{O}_3$ , o que faz com que a reação de redução sempre ocorrerá (CECH, 1974).

Tabela 2 – Energia livre padrão de formação de óxidos de La e Ca.

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

Com relação à interdifusão dos elementos metálicos, a lei que define o coeficiente de difusão é conhecida como a segunda lei de Fick (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1990):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} \quad (2.23)$$

onde

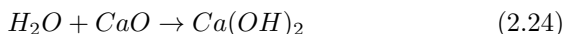
- C: = Concentração do elemento difundido na matriz, em fração mássica;
- t: = Tempo após o início do processo de difusão, em segundos;
- D: = Coeficiente de difusão, em  $\text{m}^2/\text{s}$ ;
- l: = Caminho de difusão percorrido pelo elemento difundido;

A equação 2.23 define de forma geral o estado de segunda lei de Fick que ocorre no processo de redução-difusão. Um dos modos de diminuir o tempo necessário para a difusão ocorrer e favorecer a formação de fase, uma das alternativas é a modificação do valor de  $l$ , diminuindo o caminho livre médio que cada um dos elementos metálicos deve percorrer para formar a fase de interesse  $\text{La}_1(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ .

## 2.6.2 Reações ocorrendo durante o processo de lavagem e lixiviação

Durante a etapa de lavagem e lixiviação, etapas necessárias devido à necessidade de retirada do produto de reação  $\text{CaO}$ , uma série de reações químicas ocorrem até que a retirada de  $\text{CaO}$  seja completa. Esta seção irá expor em detalhe estas reações, o que não havia sido apresentado anteriormente.

Dentro da etapa de lavagem, o pó é imerso em água destilada. Esta água destilada reage com o  $\text{CaO}$ , hidratando-o segundo a reação:



O produto desta reação,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , é uma base fraca e de baixa solubilidade em água, totalizando apenas 1,195 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solubilizado por litro de água (MILLER; WITT, 1928). Deste modo, apenas a água não é capaz de retirar com totalidade o Ca presente na mistura. Deve-se então utilizar outro composto químico para efetivamente retirar o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### 2.6.2.1 Reações ocorrendo durante o processo de lixiviação

A etapa de lixiviação é realizada com uma solução de um ácido fraco, como o ácido acético ou o fórmico. Tanto para o ácido acético como para o fórmico há apenas um  $\text{H}^+$  liberado por molécula, de modo que os exemplos de reações mostrados a seguir podem ser levados em consideração para ambos os ácidos.



O ácido acético trata de reagir o  $\text{CaO}$  que ainda não reagiu, formando sais de Ca. De mesmo modo, o ácido trata de neutralizar o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



A formação de sal de Ca (no caso do ácido acético, acetato de Ca, e no caso do ácido fórmico, formiato de Ca) permite que o Ca seja efetivamente solubilizado na solução, uma vez que a solubilidade deste sal na água é de aprox. 374g/L. A solubilidade do formiato de Ca em

água é de aprox. 166g/L.



Conclui-se desta forma que com relação à retirada de CaO, o ácido acético tem melhor desempenho que o ácido fórmico. Porém sendo este processo otimizado para a hidrogenação completa da liga, há a necessidade de uma maior concentração de hidrogênio na solução (FIESER; FIESER, 1961). Ao mesmo tempo, uma maior concentração de hidrogênio na solução indica uma maior propensão à oxidação dos materiais metálicos mais instáveis na liga. Isto significa que apesar da hidrogenação ocorrer com maior facilidade, há uma corrosão maior da fase 1:13 em função da utilização de um ácido mais forte.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão expostos o procedimento experimental de produção da liga de La-Fe-Si através do processo de Redução-difusão calcotérmica, e os métodos de caracterização usados para avaliar o composto magnetocalórico assim produzido. Através de uma breve descrição do processo, será possível reconhecer os principais parâmetros do processo, responsáveis para a produção de um material monofásico de  $\text{La}_1(\text{Fe,Si})_{13}$ .

O processo se dá através de uma etapa metalúrgica de formação de fase, uma etapa química de retirada dos produtos de reação de redução, e a hidrogenação *in-situ*. Para avaliar as devidas etapas, uma série de caracterizações químicas, estruturais e termomagnéticas são utilizadas a fim de avaliar o desempenho de seu processo. Este capítulo está dividido na seguinte maneira:

- Processo de produção de compostos à base de  $\text{La}_1(\text{Fe,Si})_{13}$ 
  - Preparação da matéria-prima
  - Reação metalúrgica de formação de fase
  - Lavagem e lixiviação e a hidrogenação *in-situ*
- Delineamento dos experimentos
- Caracterização das amostras produzida
  - Análise estrutural
  - Análises químicas
  - Análises termomagnéticas

..

#### 3.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE $\text{La}_1(\text{Fe,Si})_{13}$

O processo de produção da liga de La-Fe-Si é descrito através das etapas seguintes:

##### 3.1.1 Preparação da matéria-prima

No âmbito de preparação para o processo de redução-difusão, a matéria-prima deve ser cuidadosamente tratada a fim de que seja

Tabela 3 – Matérias-primas utilizadas para a produção das ligas de La-Fe-Si pelo processo R-D

| Espécie química                | Formato  | Tamanho de partícula | Fabricante |
|--------------------------------|----------|----------------------|------------|
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pó       | 2 μm                 | Alfa Aesar |
| Fe                             | Pó       | 10 μm                | BASF       |
| Si                             | Pó       | 150 μm               | Alfa Aesar |
| Si moído                       | Pó       | 17 μm                | Alfa Aesar |
| Fe 45% p Si                    | Pó       | 12 μm                | Alfa Aesar |
| Mn                             | Pó       | 50 μm                | Alfa Aesar |
| Ca                             | Grânulos | 5 mm                 | Alfa Aesar |

obtida a maior proporção de fase possível. Desta forma, as seguintes matérias-primas foram utilizadas conforme observado na tabela 3:

Através destas matérias-primas a estequiometria da fase 1:13 a ser preparada como estequiometria padrão é La<sub>1</sub>Fe<sub>11,5</sub>Si<sub>1,5</sub>.

Após a seleção da matéria-prima, os pós são misturados em um vaso de moagem no moinho SPEX Certiprep P, sem esferas, por 30 minutos. Desta maneira, um pó visualmente homogêneo é obtido, e dividido em grupos de 1,5 g. O Ca é utilizado em 100 % de excesso, totalizando 0,2104 g de Ca para a massa de mistura anteriormente especificada. A etapa posterior é a de compactação.

A compactação das amostras têm por objetivo gerar mais contatos entre as partículas e o Ca. Ao mesmo tempo, a falta de espaços vazios pode dificultar a passagem do Ca entre as partículas de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Neste âmbito, a mistura é compactada com o Ca metálico sobre uma pressão de compactação de 60 MPa, de modo que o Ca consiga reduzir a totalidade do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente na amostra. Após esta etapa, o compactado contendo a mistura de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe, Si e Ca está pronta para ser processada, a fim de obter a liga de La-Fe-Si.

### 3.1.2 Reação metalúrgica de formação de fase

Os compactados são colocados dentro de uma retorta de aço inoxidável, e colocado sob um sistema de vácuo que fica junto ao aquecimento do forno. A retorta é então evacuada, e colocada sob uma pressão de aproximadamente 0,33 atm de argônio (Ar) em temperatura ambiente. A mesma é então aquecida até 1423 K por 6 horas com uma taxa de aquecimento de 10 K/min. O resfriamento se dá lentamente, dentro do forno tubular.

### 3.1.3 Lavagem e lixiviação e a hidrogenação *in-situ*

Em uma etapa posterior, os compactados são então quebrados e moídos. A moagem se dá manualmente por um almofariz e pistilo, e passam por uma peneira, até que todos os fragmentos estejam abaixo de  $150\mu\text{m}$ . A etapa de lavagem consiste em emergir o pó em água destilada em três períodos, por 30 minutos cada, em um equipamento de ultrassom. Esta etapa tem por objetivo a retirada do CaO.

Em uma etapa posterior, é realizada uma lixiviação com uma solução de ácido orgânico também no ultrassom, a fim de retirar possíveis resquícios de matéria-prima que ainda estejam presentes no pó. Apesar de comumente utilizada nesta rota de produção de outras ligas de terras raras, na produção de ligas de La-Fe-Si por redução difusão a lixiviação se tornou interessante ao hidrogenar a amostra durante esta fase.

## 3.2 DELINEAMENTO DOS EXPERIMENTOS

O delineamento do trabalho parte dos resultados dos trabalhos desenvolvidos até aqui pelo grupo, e partir destes parâmetros destes trabalhos, alguns foram alterados a fim de obter um melhor rendimento do processo de redução-difusão e propriedades que resultem em melhor desempenho magnetocalórico das amostras produzidas. Após estas variações, é realizada a comparação entre a fase produzida pelo grupo anteriormente, e a fase produzida pelo autor. Desta forma, o estudo é realizado em cada uma destas etapas, nesta sequência:

1. Aumento do rendimento de formação de fase através da modificação dos tamanhos de partícula no processo R-D:

Ao observarmos o tamanho de partículas das matérias-primas, pode-se concluir que o maior tamanho de partícula apresenta-se nas partículas de silício elementar; assim, para otimizar a eficiência desta reação, além da presença de excessos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e Ca, o tamanho de partícula de silício deve se adequar aos outros dois pós precursores; assim, três propostas são apresentadas: uma mantendo o tamanho de partículas de Si em  $150\mu\text{m}$ , realizando um processo similar ao produzido pelo grupo anteriormente a fim de comparação; realizando a moagem do Si por 30 min em um moinho SPEX de alta energia, que tem por objetivo diminuir o tamanho de partícula original; e utilizando um pó que contém Si já

pré-ligado com Fe (Fe45Si), contendo 45 % p de silício, também moído ao mesmo modo que a proposta anterior. Deste modo, objetiva-se facilitar a homogeneidade da mistura. De modo a avaliar a reprodutibilidade de cada uma das propostas, as mesmas são preparadas em três tratamentos térmicos, o que resulta em aprox. 18g de amostra para cada proposta de liga com tamanhos de partícula diferentes.

- (a) Utilização de pós de Si com 150  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula
- (b) Utilização de pós de Si moídos por 30 minutos no moinho SPEX
- (c) Utilização de pós pré-ligados de Fe45Si

## 2. Investigação da lavagem e lixiviação e hidrogenação *in-situ*:

O procedimento para otimização destas etapas de lavagem e lixiviação reside principalmente na retirada do produto de redução da etapa de reação metalúrgica, o CaO, e a hidrogenação química, que é otimizada principalmente pela concentração dos íons  $H^+$ , como num processo comum de difusão. Os estudos dentro desta etapa contemplam:

- Estudo da retirada de CaO: Atávés de uma série de experimentos a variação de massa do composto foi analisada entre cada uma das duas etapas de processamento: após a lavagem e após lixiviação utilizando ácido acético 0,83 mol/L. Isto é realizado de forma a observar a variação de massa referente à retirada de CaO durante as duas etapas - entre lavagem e lixiviação. O estudo foi conduzido em 5 amostras em pó da mistura de liga de La-Fe-Si e CaO, contendo 1 g cada. Estas amostras tiveram seu percentual de CaO obtido através de refinamento Rietveld e o mesmo apresentou percentual mássico na fase de aproximadamente 35 %. Esta mistura é moída abaixo de 150  $\mu\text{m}$  conforme descrito na seção 3.1.3 e submetida à etapa de lavagem. Após esta etapa, a amostra é seca e a massa da amostra após a lavagem é anotada.

Em uma etapa posterior, estas amostras são submetidas à solução de ácido acético por 5 minutos, também sob ação do ultrassom, o ácido com maior capacidade de solubilização dos compostos de Ca presentes. Após este processo, a amostra tem sua massa novamente medida.

- Estudo da modificação intersticial por hidrogênio por ácido: Uma vez analisada a completa retirada do composto CaO

através da modificação de massa, é hora de estudar a otimização da hidrogenação *in-situ* do material e o mecanismo por trás de hidrogenação química através da utilização de ácido acético e ácido fórmico 0,83 mol/L por diferentes tempos de exposição. Para o trabalho desenvolvido nesta seção, a liga produzida com estequiometria  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$  produzida por R-D apresenta aproximadamente 4 % de ferro inicial. O trabalho de otimização tem início na proposta de elevar o tempo de exposição da liga ao ácido acético, uma vez que apenas um tempo de exposição de 5 minutos foi proposto no trabalho anterior. Isto se deve ao fato da temperatura de transição reportada por (TEIXEIRA *et al.*, 2012) não corresponder à de uma liga completamente hidrogenada. Deste modo, uma proposta trata de analisar 4 tempos de exposição ao ácido acético no ultrassom: 5, 15, 30 e 45 minutos, e observar a resposta obtida na transição de comportamento magnético através da técnica de CDV. Ao mesmo tempo, é realizada a análise estrutural via DRX da amostra lixiviada por 30 minutos, para analisar a quantidade de fase 1:13 deteriorada que é transformada em  $Fe - \alpha$  após longos períodos de exposição da liga ao ácido. Outra proposta trata da modificação do ácido utilizado, substituindo o ácido acético por ácido fórmico. Nesta proposta os pós foram submetidos aos tempos de 1,25 , 2,5 , 3,75 , 5, e 15 minutos de exposição ao ácido fórmico e caracterizados através de análises de CDV e DRX.

### 3. Substituição parcial dos sítios de Fe por Mn:

Como já mencionado na introdução do trabalho, a substituição de parte dos sítios 96*i* da fase 1:13 por Mn têm por principal objetivo a diminuição da  $T_C$  do composto após a hidrogenação, de modo a apresentar propriedades magnetocalóricas na faixa da temperatura ambiente. O outro objetivo principal é o de diminuir efeitos de histerese térmica. Este estudo se dará a partir da modificação estrutural através da mistura de pó de Mn à mistura previamente ao processo metalúrgico:

- (a) Substituição parcial da fase 1:13 pela seguinte estequiometria:  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1,5}$ , onde  $x=0,1$  e  $0,3$

Ao fim destas três etapas, as ligas produzidas por redução difusão apresentarão propriedades magnetocalóricas em temperatura ambiente,

sem apresentar problemas de estabilidade de  $T_C$  e com baixa histerese térmica.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA PRODUZIDA

As ligas produzidas por redução-difusão são caracterizadas através de duas classes de análises: Estruturais, térmicas e magnéticas. As análises magnéticas foram realizadas através do equipamento *PPMS* e através do Histeresígrafo Brockhaus.

#### 3.3.1 Análise estrutural: Difractometria de raios x

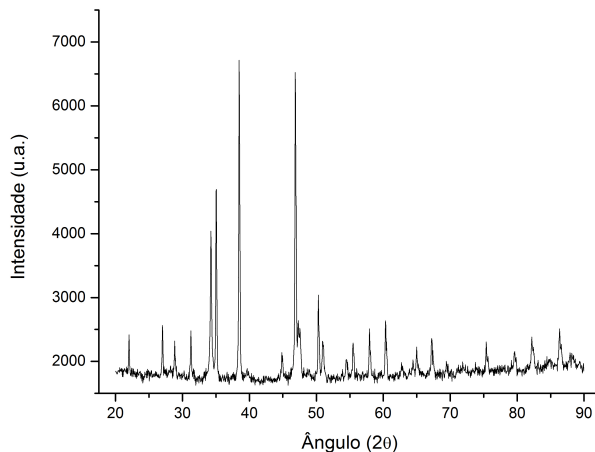
A análise estrutural do arranjo dos átomos é obtida através da técnica de difratometria de raios x. Ela se baseia no fenômeno de difração de ondas eletromagnéticas (no caso, ondas de raios x) que ocorre ao colocar o material sobre um feixe de raios x. As análises que foram realizadas para este trabalho utilizaram um difratômetro de modelo PHILLIPS X'Pert, contendo um alvo de Cu, cuja radiação  $K-\alpha$  ( $\lambda = 0,15404nm$ ) encontrado no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Um gráfico comum para uma amostra de liga à base de La-Fe-Si tem o seu difratograma mostrado na Figura 12;

Graças a esta técnica é possível observar qualitativamente a presença das estruturas dos compostos nas ligas produzidas. Graças ao trabalho desenvolvido por Rietveld entre outros, é possível utilizar a técnica de refinamento Rietveld, e analisar quantitativamente a presença de cada um dos compostos presentes na fase.

##### 3.3.1.1 Refinamento Rietveld

A técnica de refinamento Rietveld foi criada na década de 1960 para aplicação em materiais cristalinos, envolvendo a criação de um modelo matemático que descrevesse os picos observados experimentalmente. Quando bem empregado, o modelo matemático é capaz de fornecer uma série de informações referentes à quantidade e microestrutura das fases presentes, como parâmetro de rede, tamanho de grão entre outros. Para este trabalho os parâmetros principais observados após o refinamento foram o parâmetro de rede cristalino, e percentual de fase para cada amostra analisada. O software utilizado para estas

Figura 12 – Difratoograma que exemplifica o resultado da técnica de difratometria de raios x.



FONTE: Autor.

análises foi o Highscore Plus (RIETVELD, 1969). Os modelos serão analisados através dos fatores  $R_{wp}$  e  $R_{pr}$ , referentes ao resíduo da função de perfil obtido e o resíduo esperado pelo modelo da função de perfil, respectivamente. Ao observarmos a razão entre estes dois fatores, obtemos o resultado de  $\chi^2$ , parâmetro responsável para determinar se o modelo é aplicável ou não e assim determinar o quão próximo ele se aproxima do gráfico real (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005). O fator  $\chi^2$  é obtido através da equação:

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (3.1)$$

Quanto mais próximo este valor de  $\chi^2$  estiver de 1, melhor o modelo em comparação aos resultados observados.

### 3.3.2 Análises termomagnéticas

Para a caracterização térmica e termomagnética, duas técnicas são exploradas de modo a caracterizar a temperatura de transição

magnética: a calorimetria diferencial de varredura (CDV), e a magnetometria de amostra vibrante (MAV) dentro de um PPMS.

### 3.3.2.1 Calorimetria diferencial de varredura

O calorímetro diferencial capta as diferenças de fluxo de calor entre uma região/cadinho contendo o material a ser analisado e uma região padrão, ao serem aquecidas igualmente. Conforme a temperatura é elevada, um material magnetocalórico apresenta uma absorção de energia ao passar pela temperatura de *Curie*, ou seja, um pico endotérmico em um gráfico de fluxo de calor em função da temperatura.

O análogo é também verdadeiro: Ao ser resfriado, o material libera energia em um pico exotérmico no gráfico de fluxo de calor pela temperatura. Nas amostras estudadas nesta dissertação, há um fenômeno de histerese térmica, e desta forma os valores da transição magnética são diferentes entre aquecimentos e resfriamentos.

Para as análises realizadas neste trabalho, utilizou-se um equipamento Jade DSC da Perkin Elmer, disponível no departamento de Engenharia Química da UFSC, varrendo a faixa de temperatura entre 243 e 373 K.

### 3.3.2.2 Magnetometria por histeresígrafo

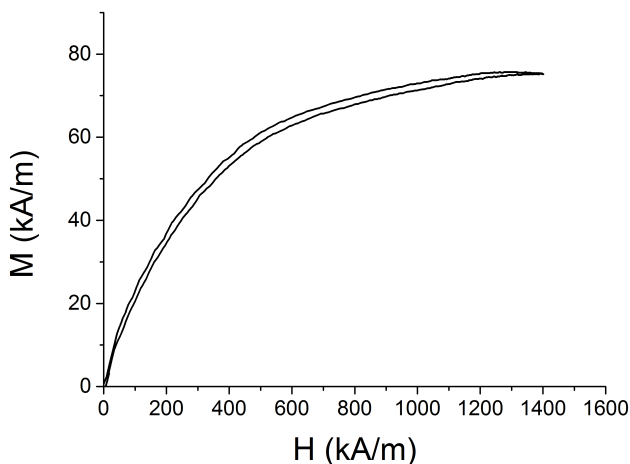
A primeira análise a ser realizada após o processamento térmico é a da magnetometria por área, realizada no histeresígrafo Brockhaus. Este equipamento mede a magnetização de uma amostra dividida por sua área, e com a fase 1:13 apresentando comportamento paramagnético após a etapa de reação metalúrgica, (a  $T_C$  apenas é elevada para a temperatura ambiente após a introdução de hidrogênio), a magnetização observada é decorrente do percentual de ferro-alfa no material produzido.

Assim é possível observar a eficiência do processo metalúrgico, analogamente à análise estrutural. Ao elevar o campo externo aplicado  $H$ , como observado na Figura 13, o valor de magnetização de saturação ( $M_S$ ) medido no histeresígrafo é comparado com o valor de  $M_S$  de  $Fe - \alpha$  de 2,11 T, como é observado na equação 3.2 abaixo:

$$\%Fe - \alpha = \frac{M_S}{2,11} * 100 \quad (3.2)$$



Figura 13 – Análise de magnetometria por Histeresígrafo Brockhaus demonstrando o valor de magnetização de saturação  $M_S$ , no valor mais elevado.



FONTE: Autor.

Durante a etapa de otimização do tratamento térmico foram realizadas 2 medições para cada tratamento térmico, o que totaliza 6 medições por proposta de modificação dos pós precursores.

### 3.3.2.3 Magnetometria de amostra vibrante no PPMS

Dentre as análises citadas, a mais importante seja a determinação das propriedades termomagnéticas que podem ser obtidas através da técnica de magnetometria de amostra vibrante no equipamento PPMS (do inglês *Physical Property Measurement System*) *Dynacool* da empresa *Quantum Design*). A técnica consiste na aplicação de um campo magnético externo na região do material magnetocalórico, que por sua vez é colocado numa haste que faz um movimento periódico, oscilando para cima e para baixo. O resultado é uma magnetização oscilante, que é captada por diferenças de potencial em uma bobina secundária, e mais tarde então tem seu sinal transferido para unidades de magnetização.

Para realizar os cálculos de  $\Delta S_m$ , é necessário a mensuração das curvas de magnetometria em diversas temperaturas, ou seja, estabelecer

um gráfico de Magnetização ( $M$ ) em função do campo aplicado ( $H$ ) para uma determinada região de temperatura. Desta forma, e fazendo uso da equação 2.13 é possível obter os valores de variação de entropia isotérmica para a determinada variação de campo aplicado. O campo aplicado para as medições de magnetização em função da temperatura para a determinação de  $T_C$  foi de 0,01 T.

Para as curvas de magnetização em função do campo aplicado (utilizado para a construção do gráfico de  $\Delta S_m$ ), foi utilizado um campo externo entre  $\mu_0 H = 0 - 2$  T.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos através da metodologia apresentada no capítulo anterior. Os resultados dividem-se entre a otimização do rendimento do processo de redução difusão (ou seja, a reação metalúrgica); o estudo referente à hidrogenação do pó através da via química durante a etapa de lixiviação do pó; e por último, a modificação estrutural da fase 1:13 com a substituição parcial dos sítios 96*i* de Fe por Mn como mostrado na Figura 6.

### 4.1 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO METALÚRGICA

A análise do estudo realizado para a otimização da reação metalúrgica é apresentado em duas etapas, iniciando pela análise estrutural e os resultados obtidos pelo refinamento Rietveld (análise que é obtida a partir dos resultados de DRX) para as três propostas de misturas contendo pós com tamanhos de partícula diferentes. Em uma segunda etapa, a mistura contendo o melhor rendimento de reação (e assim o menor teor de Fe- $\alpha$ ) terá seu comportamento termomagnético avaliado a temperatura ambiente e em baixas temperaturas.

#### 4.1.1 Análise estrutural e refinamento Rietveld

A análise mais importante nesta etapa é a análise estrutural via DRX. Em um primeiro momento o gráfico de DRX será apresentado de modo a observar qualitativamente a altura do pico de Fe- $\alpha$  em  $2\theta = 45^\circ$ , o que evidencia a eficiência da reação metalúrgica. Em uma segunda etapa o modelo de refinamento Rietveld será apresentado, oferecendo informações mais detalhadas sobre as estruturas presentes nas amostras analisadas. A primeira proposta de mistura analisada será a mistura contendo tamanho de partícula de Si de  $150\ \mu\text{m}$ .

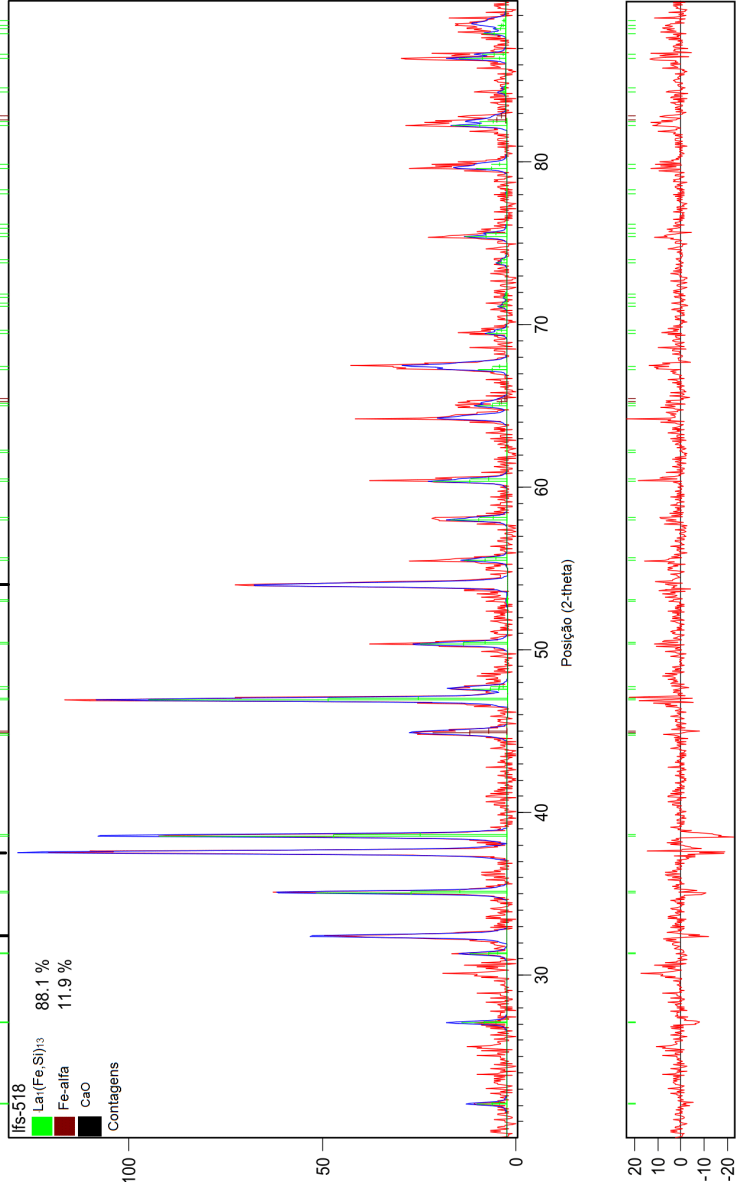
##### 4.1.1.1 Uso de silício elementar com tamanho de partícula de $150\ \mu\text{m}$

O resultado da reação de redução-difusão contendo a mistura com tamanho de partícula de 150 microns têm seu difratograma apresentado na Figura 14, através da curva vermelha. Através dela, é

possível notar os picos referentes à presença majoritária da estrutura  $\text{La}_1(\text{Fe,Si})_{13}$ , os picos da fase referente ao  $\text{CaO}$ , e um pequeno pico representando a fase de  $\text{Fe-}\alpha$ .

Pode-se comparar os resultados da amostra na curva vermelha com os pontos observados no modelo da Figura 14 na curva azul, junto com a imagem de resíduos do modelo, abaixo das duas curvas. Pode-se notar uma pequena diferença de intensidade entre os picos pertencentes à fase 1:13.

Figura 14 – Difratoograma referente ao modelo de refinamento Rietveld referente à amostra com mistura contendo tamanho de partícula de Si de 150 microns.



FONTE: Autor.

O modelo gerado apresenta os parâmetros das fases Fe- $\alpha$  e 1:13 geradas na tabela 4. Realizando um processo com parâmetros similares, obteve-se um percentual de 88 % de fase 1:13, o que é acima do valor reportado inicialmente pelos outros trabalhos do grupo, que é de 80 % de fase 1:13 (TEIXEIRA et al., 2012). O parâmetro de rede observado da fase 1:13 (11,505 Å) é maior que o esperado com esta estequiometria de 1,5 de Si, estando acima dos valores citados por outros autores da literatura, que é de 11,475 Å (LYUBINA et al., 2009).

O parâmetro de rede da fase Fe- $\alpha$  também difere do valor comum de 2,88 Å. Isto pode ser relacionado com o silício presente na fase Fe- $\alpha$ , o que diminui o parâmetro de rede para 2,857 Å, o que pode indicar um percentual próximo de 10 % em peso na solução (STANCIU et al., 2017).

Tabela 4 – Principais parâmetros para as fases analisadas via refinamento Rietveld para a proposta de Si com tamanho de partícula de 150  $\mu\text{m}$

| Amostra              | % 1:13 | % Fe - $\alpha$ | a 1:13 (Å) | a Fe- $\alpha$ (Å) | $\chi^2$ |
|----------------------|--------|-----------------|------------|--------------------|----------|
| Si 150 $\mu\text{m}$ | 88,1   | 11,9            | 11,505     | 2,857              | 1,3164   |

#### 4.1.1.2 Uso de silício pré-ligado ao ferro com tamanho de partícula de 12 $\mu\text{m}$

A mistura contendo o silício pré-ligado com a liga Fe % p 45Si tem seu resultado de difratometria apresentado na Figura 15 na curva vermelha. Observa-se um pico de Fe-*alpha* de baixa intensidade em relação à proposta de mistura com Si 150  $\mu\text{m}$ . Assim, pode-se concluir qualitativamente um menor percentual de Fe- $\alpha$  em relação à outra mistura. O modelo que gerou os resultados quantitativos é apresentado na Figura 15 sob a curva azul, e pode-se observar uma grande concordância entre o modelo e os dados observados, o que pode ser conferido através do gráfico de resíduos, a ser observado na região inferior da imagem.

Com a utilização do pó de silício pré-ligado ao ferro, em uma liga Fe45 % em peso de Si, traz uma redução significativa no percentual de Fe- $\alpha$  de 11,9 para 4,3 %, como é observado na tabela 5. Em termos de produção da fase de interesse, este é um importante resultado ao mostrar que o processo R-D apresenta rendimentos similares a outros processos bem consolidados na literatura, como o processo de *melt-spinning* (GUTFLEISCH; YAN; MÜLLER, 2005), e o de sinterização reativa

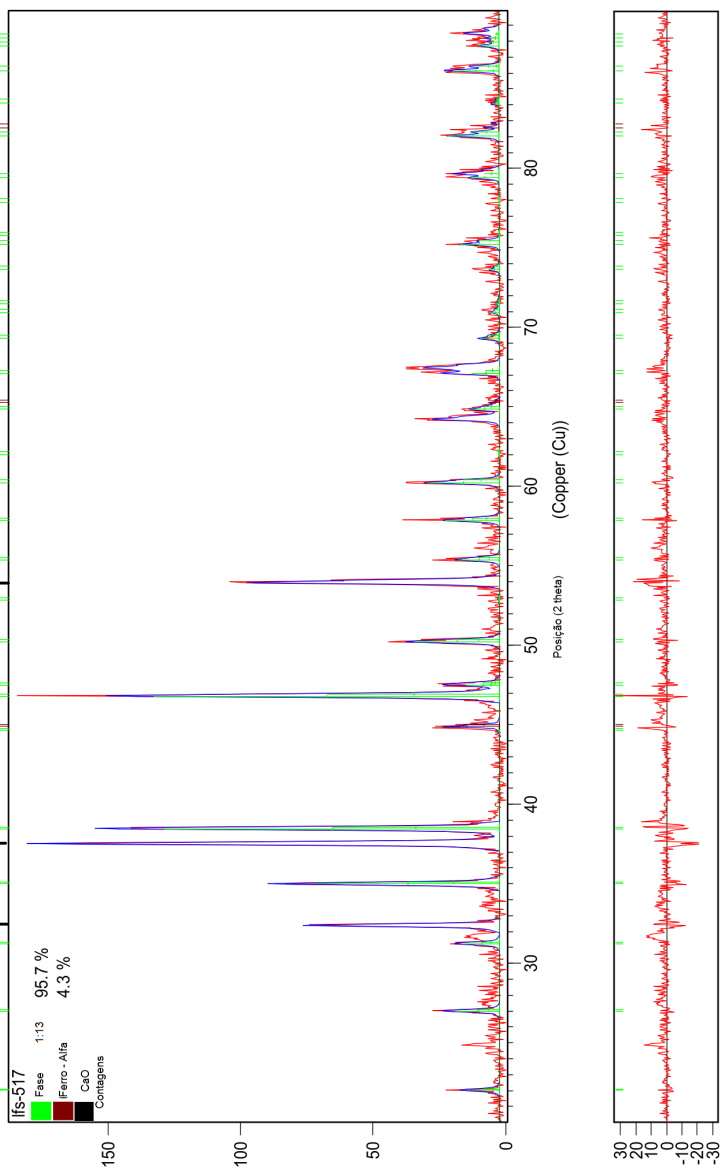
(BARCZA et al., 2011), para tempos similares de processo de produção. Outro ponto interessante é a elevação do parâmetro de rede de 11,505 para 11,526 Å, um valor elevado se comparado com outros parâmetros de rede reportados na literatura.

O modelo demonstra também a variação do parâmetro de rede de Fe- $\alpha$  em relação à amostra com menor rendimento de fase, contendo tamanho de partícula de 150  $\mu\text{m}$ , com um parâmetro de rede no Fe- $\alpha$  de 2,851 Å; esta variação pode ser atribuída à uma maior parcela de Si na fase (Fe,Si)- $\alpha$ , o que corrobora com o trabalho de Fujieda (FUJIEDA; FUKAMICHI; SUZUKI, 2013), que atribui percentuais baixos de formação de fase 1:13 à fases 1:13 com elevado teor de Si. Conforme o rendimento da reação é elevado, e há uma maior presença de fase 1:13, há uma maior presença de Fe na estrutura 1:13, aumentando a presença de Si na fase (Fe,Si)- $\alpha$ , modificando seu parâmetro de rede (FUJIEDA; FUKAMICHI; SUZUKI, 2013).

Tabela 5 – Principais parâmetros para as fases analisadas via refinamento Rietveld para a proposta de Si pré-ligado contendo tamanho de partícula de 12 micrômetros

| Amostra               | % 1:13 | % Fe - $\alpha$ | a 1:13 (Å) | a Fe- $\alpha$ (Å) | $\chi^2$ |
|-----------------------|--------|-----------------|------------|--------------------|----------|
| FeSi 12 $\mu\text{m}$ | 95,7   | 4,3             | 11,526     | 2,851              | 1,344    |

Figura 15 – Difratoograma referente ao modelo de refinamento Rietveld referente à amostra com mistura contendo Si pré-ligado ao Fe, com tamanho de partícula médio de 12 microns.



FONTE: Autor.



#### 4.1.1.3 Uso de silício elementar com tamanho de partícula de 17 $\mu\text{m}$

Por último, a substituição do Si 150 micrômetros por Si moído por 30 minutos é apresentada na Figura 16 na curva em vermelho. Novamente, o teor de ferro é mais baixo em relação às misturas contendo Silício com tamanho de partícula de 150 microns. Neste difratograma pode-se observar menores picos de CaO após a reação metalúrgica, o que indicam uma menor quantidade de CaO na amostragem de pó analisado.

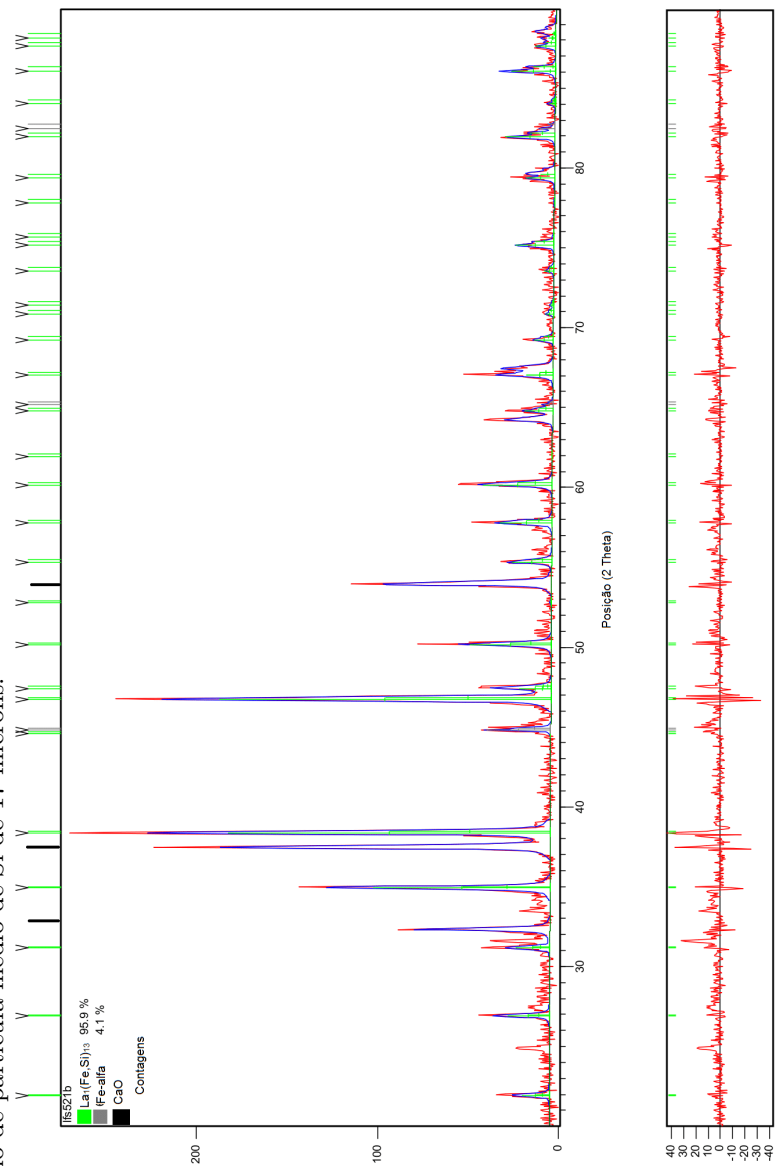
O modelo utilizado fornece os parâmetros de rede e percentuais de fase das fases Fe- $\alpha$  e 1:13 na tabela 6. Similarmente à amostra de Si pré-ligado, o valor percentual de fase 1:13 total também é de cerca de 4 %.

Tabela 6 – Principais parâmetros para as fases analisadas via refinamento Rietveld para a proposta de Si moído por 30 minutos

| Amostra             | % 1:13 | % Fe - $\alpha$ | a 1:13 ( $\text{\AA}$ ) | a a Fe- $\alpha$ ( $\text{\AA}$ ) | $\chi^2$ |
|---------------------|--------|-----------------|-------------------------|-----------------------------------|----------|
| Si 17 $\mu\text{m}$ | 95,8   | 4,2             | 11,526                  | 2,851                             | 1,7596   |

A terceira opção para modificação da matéria-prima a ser utilizada obteve resultados bem similares em relação ao silício já pré-ligado. O silício em menor tamanho de partícula tem por objetivo facilitar a difusão entre os três elementos metálicos e assim assegurar uma rápida homogeneização da liga metálica.

Figura 16 – Difratoograma referente ao modelo de refinamento Rietveld referente à amostra com mistura contendo tamanho de partícula médio de Si de 17 microns.



FONTE: Autor.

Assim, conclui-se que tanto o Si pré-ligado ao Fe como o silício moído apresentam resultados semelhantes, e ambas opções são capazes de fornecer resultados muito similares. Podemos correlacionar estes valores de rendimento de reação ao tamanho de partícula dos pós precursores, 12 e 17  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Novamente, o mesmo comportamento com relação ao parâmetro de rede da fase (Fe,Si)- $\alpha$  é observado, o que pode reforçar o comportamento de uma maior concentração de átomos de Fe nos sítios 96*i* produzida por uma reação mais eficiente (FUJIEDA; FUKAMICHI; SUZUKI, 2013).

De modo a resumir o trabalho de análise quantitativa da otimização da reação metalúrgica, que serão apresentadas em detalhe nas seções seguintes, o gráfico da Figura 17 apresenta e compara os principais resultados obtidos por outros trabalhos do grupo, e depois demonstra o processo evolutivo de otimização do rendimento da reação através da modificação dos tamanhos de partícula utilizados - caracterizada pela diminuição de percentual de  $Fe-\alpha$  e aumento da formação de fase desejada  $La_1Fe_{11,5}Si_{1,5}$ .

#### 4.1.2 Análise do histeresígrafo sob temperatura ambiente

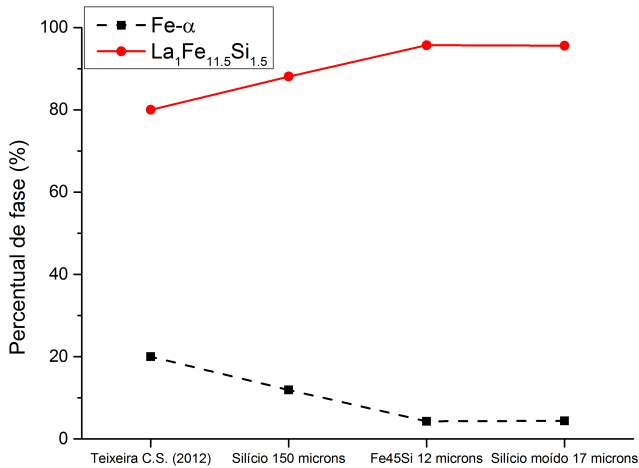
De modo a ter uma visão mais representativa do processo, os compactados após o processamento metalúrgico das misturas têm seus comportamentos magnéticos avaliados em temperatura ambiente, no histeresígrafo, sob um campo externo máximo de aproximadamente 1400 kA/m. O valor de magnetização médio obtido em temperatura ambiente para cada um dos grupos de amostras é apresentado na tabela 7, junto com o correspondente percentual de  $Fe-\alpha$  obtido conforme a equação 3.2.

Tabela 7 – Resultados de magnetização de saturação ( $M_S$ ) para as propostas de otimização de fase e seu correspondente percentual de  $Fe-\alpha$

| Amostra                     | $M_S$             | % $Fe-\alpha$  |
|-----------------------------|-------------------|----------------|
| Si 150 microns              | $0,207 \pm 0,018$ | $9,8 \pm 0,98$ |
| Silício pré-ligado          | $0,104 \pm 0,021$ | $4,9 \pm 1,04$ |
| Silício moído $\mu\text{m}$ | $0,124 \pm 0,02$  | $5,9 \pm 0,90$ |

Pode-se perceber a concordância entre os valores de  $Fe-\alpha$  obtidos na difratometria de raios x e o histeresígrafo, validando a técnica de

Figura 17 – Percentual de fase obtido através do trabalho de C. S. Teixeira e a evolução da eficiência da reação metalúrgica em função de cada uma das diferentes modificações propostas.



FONTE: Autor.

DRX como uma forma confiável de analisar a eficiência da reação.

#### 4.1.3 Comportamento magnético em baixas temperaturas

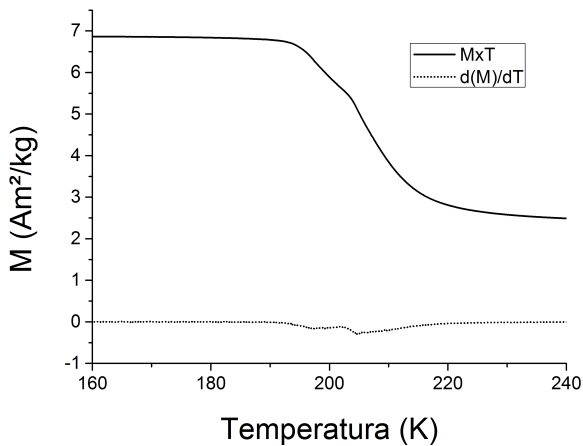
Os resultados da amostra com maior percentual de fase 1:13 será então considerados como sendo a amostra "otimizada", sendo esta a mistura contendo silício moído com tamanho de partícula de 17 microns, 10 % de excesso de terra-rara e 100 % de excesso de Ca é utilizado.

Uma vez que o composto produzido nesta etapa ainda contém CaO, este subproduto pode influenciar de maneira expressiva os valores de  $\Delta S_m$  por ter comportamento magnético diferente das outras fases presentes no pó. Além disto, a quantidade exata de produto de reação CaO também não pôde ser quantificada, o que também pode imprecisar ainda mais o valor de  $\Delta S_m$ . Devido a estes fatores, não foram realizadas medidas para obter a variação de entropia magnética (MxH).

Este grupo de misturas teve seu comportamento magnético avaliado através de análises de magnetização em função da temperatura na Figura 18 sob um campo aplicado  $\mu_0 H = 0,01$  T.

Ao observar o gráfico, observa-se que um "degrau" na magnetização, em aproximadamente em 203 K. Isto pode ser um indicativo de mais de uma temperatura de transição. Para solucionar esta questão, é possível analisar a derivada da curva de magnetização, o que permite extrair exatamente os valores de  $T_C$  destas duas fases, em 207 e em 200 K, aproximadamente. Isto pode ser atribuído a duas diferentes razões Fe/Si na estequiometria da fase 1:13, gerando duas temperaturas de transição diferentes. Este comportamento pode ser evidência de uma má homogeneização da mistura durante alguma das etapas prévias, resultando em diferentes razões de Fe/Si na fase 1:13, gerando  $T_C$ s diferentes. Este fenômeno pode ser atenuado ou extinguido com um maior tempo de homogeneização da liga, conforme reporta Fujieda em seu trabalho, onde diferentes tempos de homogeneização para a produção de um material 1:13 monofásico levam à diferentes valores de  $T_C$  (FUJIEDA; FUKAMICHI; SUZUKI, 2013).

Figura 18 – Magnetização em função da temperatura e derivada da magnetização em função da temperatura da amostra contendo o processo metalúrgico otimizado.



FONTE: Autor.

Tabela 8 – Resultados para variação de massa em percentual após etapas de lavagem e lixiviação

| Amostra no.     | 01 % | 02 % | 03 % | 04 % | 05 % | média |
|-----------------|------|------|------|------|------|-------|
| Após lavagem    | 13,9 | 15,2 | 15,7 | 14,1 | 16,9 | 15,2  |
| Após lixiviação | 35,6 | 34,2 | 36,4 | 37,6 | 38,1 | 36,38 |

## 4.2 ESTUDO DA LAVAGEM, LIXIVIAÇÃO E HIDROGENAÇÃO *IN-SITU*

O estudo realizado para a completa eliminação do CaO existente no pó proveniente do processo de R-D acaba por também hidrogenar o material. O objetivo nesta seção é então retirar o produto CaO enquanto a hidrogenação química satura a liga de La-Fe-Si com H, obtendo ao fim do processo de R-D otimizado uma liga saturada de H com  $T_C$  próxima de 340 K (o que indica uma saturação completa da fase 1:13) para aplicações em compósitos.

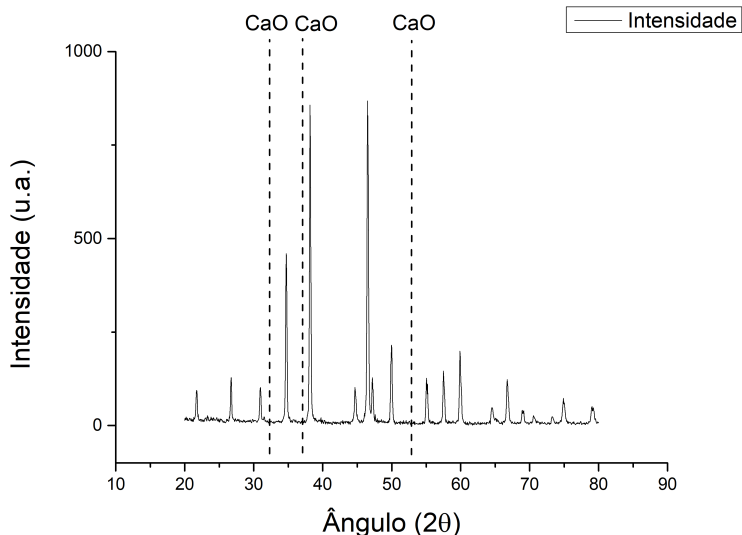
### 4.2.1 Lavagem e lixiviação: remoção de CaO

De modo a observar a variação de massa, o estudo foi conduzido relacionando a perda de massa da mistura após cada uma das etapas de lavagem e lixiviação conforme mostrado na tabela 8. Conforme teorizado na seção 2.6.2, a retirada de CaO ocorre inicialmente com a etapa de lavagem, agindo na retirada de CaO e formando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . De maneira mais determinante, a etapa secundária com ácido trata de retirar mais material em sua etapa com ácido fraco, formando sais de Ca que são solúveis em água. Assim pode-se concluir que a variação de massa (e por consequência a retirada de CaO) é mais efetiva devido à presença do ácido acético, cujo sal, acetato de Ca, tem grande solubilidade em água. De forma a confirmar a retirada total do CaO, uma das amostras é submetida à difratometria de raios x como mostra a Figura 19, demonstrando a ausência completa da fase CaO, conforme evidenciado pela ausência dos picos principais da fase.

### 4.2.2 Hidrogenação *in-situ*

Conforme visto na seção 2.4.1, a temperatura de transição magnética após o processo de reação metalúrgica têm sua  $T_C$  em aprox. 207 K. A

Figura 19 – Difratoograma evidenciando a ausência de picos de CaO após o processo de lixiviação, como evidenciado pelas linhas denotadas no difratograma.



FONTE: Autor.

modificação desta temperatura para o maior valor possível (aproximadamente 340 K) durante a etapa de lixiviação é o objetivo desta seção. Os resultados serão divididos em:

- Estudo da hidrogenação em função do tempo para a lixiviação realizada com ácido acético 0,83 M
- Estudo da hidrogenação em função do tempo para a lixiviação realizada com ácido fórmico 0,83 M
- Comparação entre a hidrogenação realizada pelos ácidos acético e fórmico

#### 4.2.2.1 Variação do tempo de exposição da liga produzida por redução-difusão ao ácido acético

O primeiro resultado a ser analisado é a modificação da  $T_C$  da liga em função do tempo de exposição ao ácido acético 0,83M. Após

isto, uma das amostras é analisada estruturalmente via DRX para a amostra com tempo de exposição ao ácido de 30 minutos.

#### *4.2.2.1.1 Análise de CDV*

O resultado é observado através da variação da temperatura de transição da liga, exposto no aquecimento das amostras na Figura 20. Em todos os casos, a lixiviação gerou uma variação da  $T_C$  entre 338,8 e 334,7 K (65,8 e 61,7 ° C), respectivamente, o que pode evidenciar saturação com  $\Delta T$  de aproximadamente 131 e 127 K para tempos de exposição maiores que 5 minutos de lixiviação com ácido acético. Estes valores estão muito próximos da reportada saturação de uma liga com esta estequiometria (WANG et al., 2003).

A amostra de 5 minutos apresenta um comportamento diferente das outras amostras, com mais de um pico sendo apresentado. Após um processo de aquecimento, apenas um pico de fluxo de calor é observado. Este comportamento é comum em amostras que não foram completamente saturadas com hidrogênio, pois é um indicativo de uma ocupação não homogênea dos sítios de H. Após o resfriamento, os sítios preenchem os sítios uniformemente conforme a presença de H presente, assim estabilizando o pico em uma temperatura menor. Isto pode ser um indicativo que tempos de 5 minutos de exposição não são suficientes para a completa saturação dos sítios de fase 1:13 da amostra analisada.

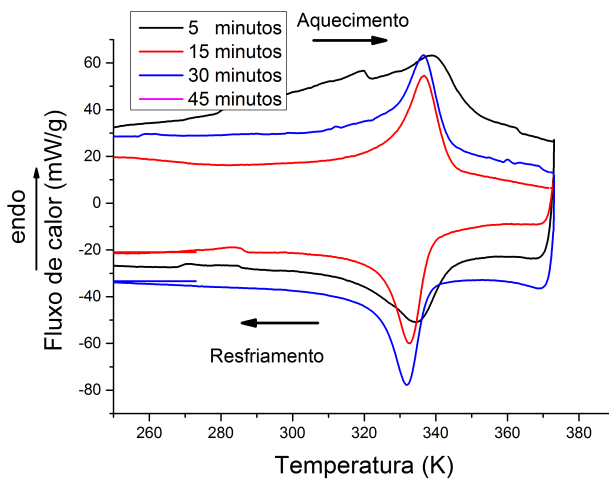
Nas outras amostras, picos são apresentados demonstrando um comportamento de saturação da fase, com  $T_{CS}$  variando entre 332 e 335 K. Esta variação é pequena e pode ser associada à heterogeneidades na razão Fe/Si na fase 1:13.

#### *4.2.2.1.2 Análise estrutural*

A análise estrutural da amostra após 30 minutos de lixiviação é mostrada na Tabela 9. O parâmetro de rede é modificado de aprox. 11,52 Å para 11,607 Å, o que evidencia a expansão da rede cristalina pelo hidrogênio presente na solução ácida. A partir da teoria proposta para a hidrogenação (conforme será descrito nas seções seguintes), pode ser concluído também que uma pequena parcela da degradação da fase é responsável pela formação do hidrogênio molecular que hidrogena o material.



Figura 20 – Gráfico de CDV referente à modificação da temperatura de transição da liga de La-Fe-Si produzida por Redução-difusão em função do tempo de exposição da mesma à uma solução de ácido acético 0,83 M



FONTE: Autor.

Tabela 9 – Principais parâmetros obtidos da análise Rietveld para a amostra exposta por 30 minutos ao ácido acético

| Amostra          | % 1:13 | % Fe - $\alpha$ | a 1:13 ( $\text{\AA}$ ) | a Fe- $\alpha$ | $\chi^2$ |
|------------------|--------|-----------------|-------------------------|----------------|----------|
| Ác. acé. 30 min. | 93,6   | 6,4             | 11,607                  | 2,869          | 1,01     |

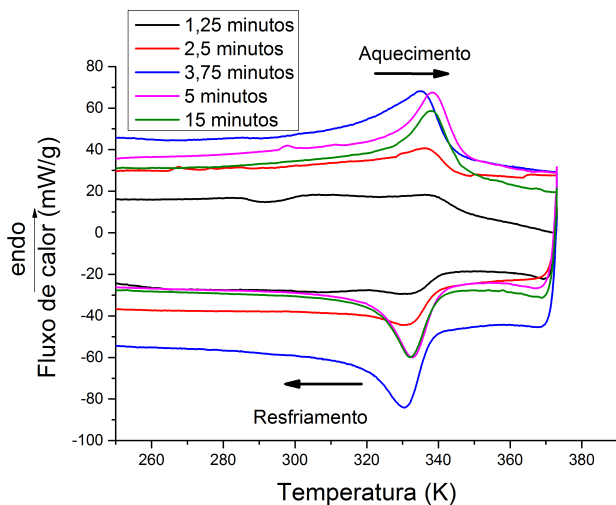
#### 4.2.2.2 Variação do tempo de exposição da liga produzida por redução-difusão ao ácido fórmico

O ácido fórmico foi utilizado em uma solução 0,83 Mol/L (a mesma concentração molar utilizada para o ácido acético de modo a comparar assim os dois ácidos), e a liga base foi exposta à uma lixiviação de 1,25, 2,5, 3,75, 5, e 15 minutos. Os resultados serão apresentados em função de sua temperatura de transição em análise de CDV e por sua estrutura cristalina através de DRX.

#### 4.2.2.2.1 Análise de CDV

Os resultados têm seus resultados apresentados na Figura 21. Como pode ser percebido pelo gráfico, os valores da temperatura de transição estão entre 335 e 337 K, também evidenciando um comportamento de saturação da estrutura. Na análise do gráfico é possível perceber que a amostra de menor tempo (1 minuto e 15 segundos) não apresenta nenhum pico definido, o que indica que não houve a hidrogenação completa do material e a  $T_C$  desta amostra ainda está em temperaturas abaixo da resolução do equipamento (243 K).

Figura 21 – Gráfico de CDV referente à modificação da temperatura de transição da liga de La-Fe-Si produzida por Redução-difusão em função do tempo de exposição da mesma à uma solução de ácido fórmico 0,83 M



FONTE: Autor.

Uma vez obtido a saturação de parte da estrutura no pó medido, o pico de temperatura de transição aparece em pequena intensidade na amostra com 2,5 minutos de exposição, e esta intensidade do pico aumenta nas amostras com tempo de exposição subsequentes, o que pode indicar que parte do pó medido apresenta uma hidrogenação incompleta para a amostra de 2,5 minutos de exposição, o que explicaria o pico de baixa intensidade em relação às amostras com maior tempo

de exposição.

A partir de 3 minutos e 45 segundos de exposição, o pico de transição assume o comportamento comum para materiais saturados, o que pode indicar que tempos superiores de exposição ao ácido são desnecessários, pois levam a uma degradação posterior do material.

#### *4.2.2.2.2 Análise estrutural*

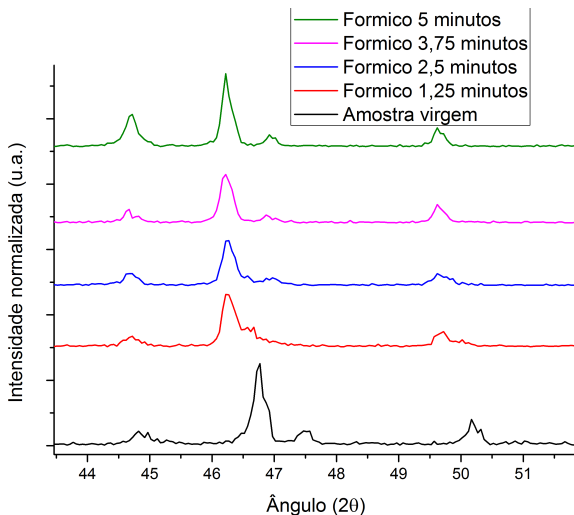
Os resultados estruturais via refinamento Rietveld têm seus principais resultados apresentados na Tabela 10.

O parâmetro de rede na amostra que foi hidrogenada pela ação do ácido fórmico passou de 11,52 para 11,61 Å, um valor mais próximo de outras referências na literatura para o material saturado. Ao analisar apenas os resultados para o parâmetro de rede para os tempos de 1,25 a 5 minutos, é de se esperar que a hidrogenação química esteja saturando os sítios de 1:13 mesmo para 1,25 minutos de exposição. De modo contrário, não são observados picos de transição definidos para 1,25 minutos de exposição ao ácido fórmico na análise de CDV.

Uma possível razão para este resultado discrepante é a presença de regiões com diferentes graus de saturação de hidrogênio - regiões mais próximas à superfície do pó, onde a expansão do retículo é máxima (e desta forma o pico de refração encontra-se em menores valores de  $2\theta$ ) e outras regiões onde há uma menor concentração de  $H_2$ , com um parâmetro de rede menor. Esta hipótese traria como resultado principal picos de difração largos em amostras com menor tempo de hidrogenação, conforme evidenciado na Figura 22, onde os picos de 2 amostras, de 1,25 e 2,5 minutos de ácido fórmico  $\theta = 46,3$  são mais alargados. Este comportamento de alargamento já é descrito na literatura em outros trabalhos (ZHENG et al., 2015), onde a hidrogenação parcial é gerada através do processo convencional por tratamento térmico com hidrogênio em diferentes temperaturas.

O aumento excessivo do percentual de Fe- $\alpha$  entre 3,75 e 5 minutos de exposição ao ácido fórmico também é um resultado importante pois demonstra a importância da correta parametrização deste parâmetro assim evitando uma corrosão excessiva da fase de interesse e o aumento do percentual de fases indesejadas.

Figura 22 – Difratoograma de análises de XRD na região de  $2\theta = 44 - 52$  graus para as amostras do estudo de exposição da liga ao ácido fórmico



FONTE: Autor.

Tabela 10 – Resultados dos parâmetros de refinamento Rietveld para o estudo de tempo de exposição da liga produzida por R-D ao ácido fórmico.

| Amostra      | % 1:13 | % $Fe - \alpha$ | a 1:13 ( $\text{\AA}$ ) | a (Fe,Si)- $\alpha$ ( $\text{\AA}$ ) | $\chi^2$ |
|--------------|--------|-----------------|-------------------------|--------------------------------------|----------|
| 1,25 minutos | 94,2   | 5,8             | 11,617                  | 2,870                                | 1,17     |
| 2,5 minutos  | 94,8   | 5,2             | 11,6147                 | 2,869                                | 0,88     |
| 3,75 minutos | 94     | 6               | 11,617                  | 2,868                                | 1,82     |
| 5 minutos    | 82,9   | 17,1            | 11,6176                 | 2,868                                | 0,85     |

#### 4.2.2.3 Comparação entre a hidrogenação realizada pela exposição ao ácido fórmico e ácido acético

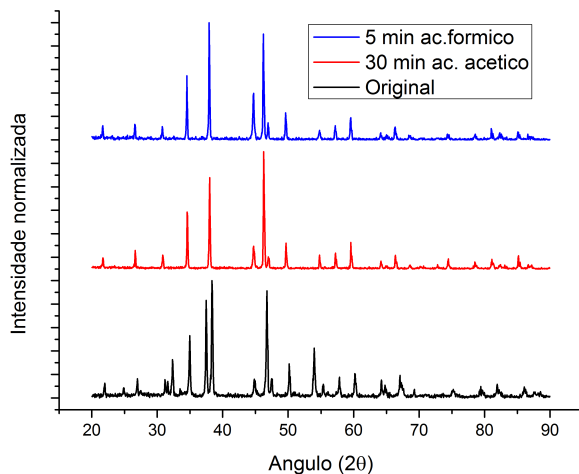
Após a análise dos dois estudos realizados, podemos comparar estes dois estudos com relação à modificação da temperatura de transição e da degradação da fase gerada. Para fazer esta análise, compararemos as ligas expostas à 30 minutos de exposição ao ácido acético e por 5 minutos de exposição ao ácido fórmico.

Podemos comparar o desempenho das duas etapas de hidro-

gação no gráfico da Figura 23, onde os difratogramas têm parte de seu gráfico apresentado para as amostras virgem, com exposição ao ácido acético por 30 minutos, e ao ácido fórmico por 5 segundos.

A primeira diferença é a ausência dos picos de CaO entre as amostras lixiviadas, evidenciando a eficiência do processo de lixiviação. Pode-se perceber também o aumento do percentual da fase (Fe,Si)- $\alpha$ , evidenciado pelo pequeno aumento do pico em aprox.  $2\theta = 45^\circ$ .

Figura 23 – Difratograma comparativo referente à modificação dos picos da liga de La-Fe-Si produzida por Redução difusão em função do tempo de exposição da mesma à soluções de ácidos acético e fórmico 0,83 M e a amostra virgem.



FONTE: Autor.

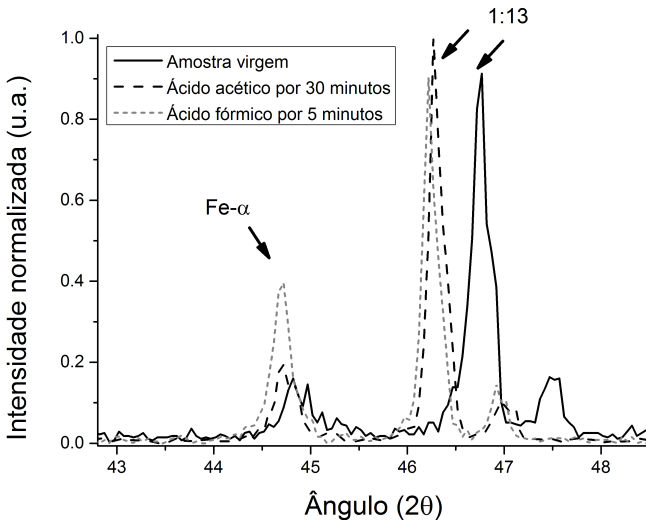
A expansão da rede após as etapas de lixiviação, caracterizada pelo deslocamento para a esquerda dos picos da fase 1:13 no gráfico da Figura 24. Nota-se a expansão mais acentuada na amostra lixiviada com ácido fórmico após 5 minutos, assim evidenciando uma maior inserção de hidrogênio na amostra. O parâmetro de rede da fase relaciona-se à esta informação, uma vez que o parâmetro de rede da amostra lixiviada por ácido acético é de  $11,607 \text{ \AA}$ , em relação ao parâmetro obtido com o processo realizado por ácido fórmico por 5 minutos, onde o parâmetro de rede é de  $11,617 \text{ \AA}$ . Apesar de haver uma maior tendência de introdução de hidrogênio nos interstícios utilizando

ácido fórmico, há uma maior tendência de formação de  $(\text{Fe,Si})\text{-}\alpha$  devido à corrosão da fase 1:13.

O ponto negativo para a utilização de ácidos mais fortes é a elevada taxa de degradação da fase de interesse, onde a quantidade de  $(\text{Fe,Si})\text{-}\alpha$  passa de 6 % em 3,75 minutos para 17,1 % em peso na amostra com 5 minutos de exposição. Deste modo, apesar de a hidrogenação com ácido fórmico ser bem sucedida, a degradação da fase impossibilita sua aplicação prática se realizada com um incorreto tempo de exposição.

Ao comparar os dois tempos, um importante resultado é obtido ao mostrar que, se bem parametrizada, a hidrogenação química com ácido fórmico ou acético é um método tão válido quanto a hidrogenação gasosa.

Figura 24 – Difratoograma comparativo referente à modificação dos picos da liga de La-Fe-Si produzida por Redução-difusão comparando a hidrogenação por ácido acético e fórmico, apresentando a região entre  $2\theta = 43\text{-}50$  graus.



FONTE: Autor.

A diferença nos tempos de hidrogenação entre o ácido acético e fórmico pode ser relacionada aos diferentes pHs nas duas soluções, que relacionam-se com a concentração de hidrogênio presentes nas duas soluções. A força motriz para este fenômeno é o gradiente químico de

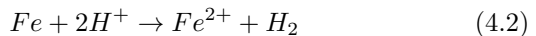
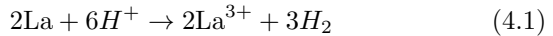
hidrogênio entre a interface da fase 1:13, e a solução ácida aquosa. Valores suficientemente elevados deste gradiente são imprescindíveis para a completa saturação da fase.

Assim, comparamos a concentração das duas soluções:

- Solução ácido acético 0.83 mol: pH = 1.73 ;  $[H_3O^+] = 0,00407$  mol/L
- Solução ácido fórmico 0.83 mol: pH = 2.39 ;  $[H_3O^+] = 0,01862$  mol/L

Pode-se perceber que a solução de ácido fórmico contém mais que 4 vezes a concentração de íons  $H^+$ . O íon de hidrogênio não entra na liga; mas sim o hidrogênio monoatômico é que entra na fase (WLODARCZYK et al., 2016). Desta forma é necessário que o íon primeiramente reaja formando uma molécula de hidrogênio, para mais tarde ser dissociada em hidrogênio monoatômico. Uma maior concentração de íons significa que uma haverá uma maior formação de hidrogênio monoatômico na região da interface metálica, conforme o mecanismo de formação do hidrogênio que é proposto a seguir:

- Formação de hidrogênio molecular a partir do íon  $H^+$ :  
É teorizado que a formação do hidrogênio que é inserido na fase vêm através da da degradação das fases metálicas (WLODARCZYK et al., 2016):



Assim forma-se o hidrogênio molecular na interface entre a liga metálica e a solução.

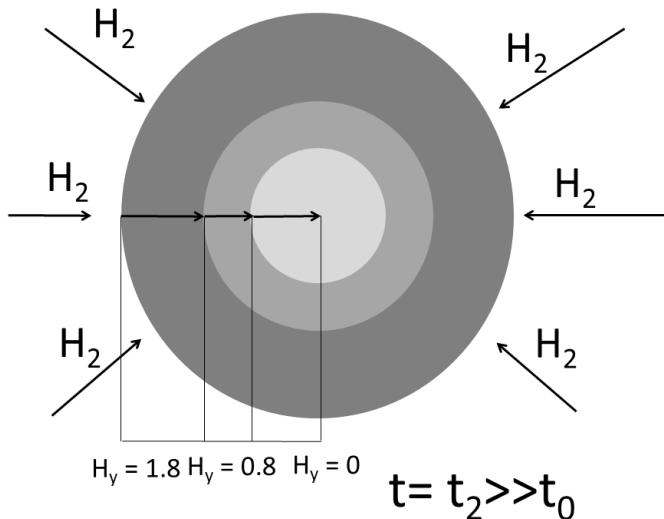
- Difusão do hidrogênio para rede cristalina:  
Parte das moléculas de  $H_2$  dissociam-se então, na região da interface metálica, e o átomo de hidrogênio entra na rede cristalina. Utilizando um modelo de difusão de partícula esférica, a difusão é regida pela equação 4.3 (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1990):

$$C = 6\sqrt{\frac{Dt}{\pi r^2}} \quad (4.3)$$

Assim, conclui-se que a concentração de hidrogênio na fase 1:13 será função do tempo de exposição da liga, do coeficiente de di-

fusão (que aqui relaciona-se com o coeficiente de difusão  $D$ ) e do tamanho de partícula que está sendo hidrogenada.

Figura 25 – Ilustração referente à introdução de H por via líquida.



FONTE: Autor.

As hipóteses descritas nos itens acima podem explicar a hidrogenação incompleta das amostras de ácido fórmico e ácido acético nas análises de CDV das Figuras 20 e 21 nas amostras com menor tempo de exposição. Uma forma de ilustrar este comportamento é através da Figura 25, onde é demonstrado o comportamento de hidrogenação de uma esfera monofásica da fase  $La_1(Fe,Si)_{13}$  por via química.

Conforme o tempo de exposição aumenta e a difusão de H ocorre para o interior da estrutura, a concentração de H nos sítios aumenta em função do tempo até o limite de ocupação dos sítios da fase 1:13 - aproximadamente 1.8 sítios por estrutura cristalina segundo (WANG et al., 2003).

Dependendo do tamanho de partícula que é hidrogenado, o tempo de hidrogenação não é suficiente para hidrogenar satisfatoriamente o pó, o que resulta em uma distribuição de parâmetros de rede (conforme observado na Figura 22) e também, temperaturas de transição diferentes como na Figura 20 referente a 5 minutos de hidrogenação por ácido acético.



Desta forma, conclui-se que o processo de hidrogenação química pode ser realizado com soluções com pH conhecidas, em partículas com distribuição conhecida e tempos de exposição definidos, objetivando a hidrogenação completa da fase e evitando a degradação ao utilizar tempos incorretos.

#### 4.3 MODIFICAÇÃO DA FASE $\text{La}_1(\text{Fe,Si})_{13}$ POR Mn

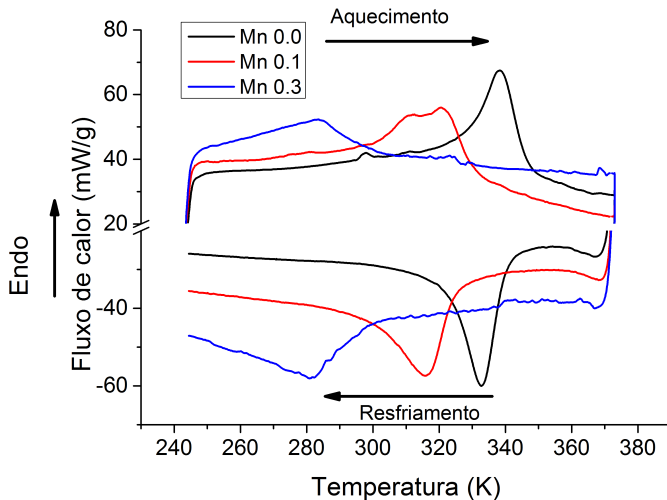
A última proposta de otimização do processo de redução-difusão têm por objetivo a modificação estrutural dos sítios 96 *i* de Fe e Si por Mn. Uma vez que a etapa de formação de fase está otimizada, não serão apresentadas análises estruturais via DRX; de outro modo, o comportamento termomagnético da fase antes e após a lixiviação de 5 minutos por ácido fórmico será realizada através das análises de PPMS e CDV.

A modificação têm por objetivo a diminuição da temperatura de transição magnética para menores valores após a hidrogenação completa da fase. A etapa se deu em três propostas: a liga contendo a fase  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$ , sem modificação por Mn, e duas alterações na estequiometria da fase  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1,5}\text{H}_y$ , onde  $X = 0,1$  e  $0,3$ .

##### 4.3.1 Comportamento térmico

A transição de fase dos compostos magnetocalóricos produzidos por redução-difusão têm suas transições sumarizadas após a hidrogenação sob ácido fórmico no gráfico presente na Figura 26. Pode-se concluir que as adições de Mn modificam a  $T_C$ , com os seguintes valores de 338 K para a estequiometria  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{H}_y$ , 320 para a amostra  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,4}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_{1,5}\text{H}_y$ , e 283,6 K para a amostra  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,2}\text{Mn}_{0,3}\text{Si}_{1,5}\text{H}_y$ . De modo análogo aos resultados do estudo de lixiviação apresentado na seção anterior, é possível notar um pico dividido na amostra com 0,1 de Mn, que pode evidenciar uma hidrogenação incompleta da fase no pó analisado, o que pode ser devido à análise de CDV de um pó com granulometria maior que a necessária para a saturação de H para o tempo determinado de 5 minutos ácido fórmico.

Figura 26 – Gráfico de CDV referente à modificação da temperatura de transição da liga de LFS produzida por R-D substituída com Mn após a lixiviação por ácido fórmico 5 minutos.



FONTE: Autor.

### 4.3.2 Comportamento magnético

Os resultados do comportamento magnético das amostras é exposto nesta seção, que contém os resultados das curvas de magnetização em função da temperatura (MxT) para observar o valor de  $T_C$  e de magnetização em função do campo aplicado (MxH) sob o grupo de temperaturas próximas à  $T_C$  para avaliar a variação de entropia magnética.

#### 4.3.2.1 Curvas de MxT

A curva de magnetização em função da temperatura para as amostras com os diferentes teores de Mn pode ser observada na Figura 27, antes e após a magnetização, onde o campo magnético externo foi de  $H = 0,01$  T. Pode-se perceber a diferença de temperatura entre as 6 curvas, divididas em 2 grupos - antes e após a lixiviação.

A faixa contínua para a variação de temperatura indica uma

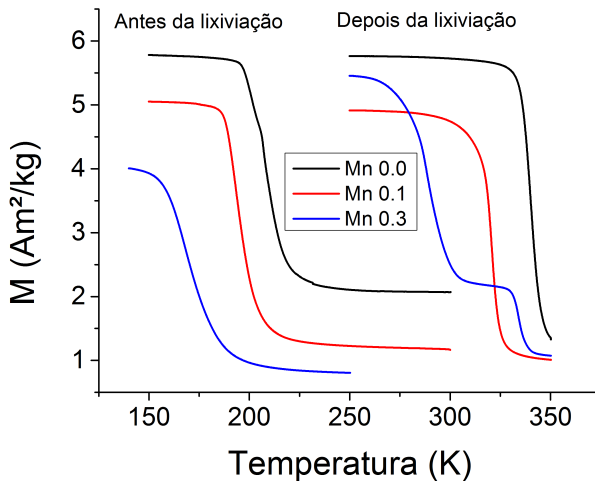
transição de fase de segunda ordem, com uma tendência à transições mais suaves com o aumento do teor de Mn, conforme reportado na literatura (KRAUTZ et al., 2014).

Para a determinação da  $T_C$  é realizada a derivada das curvas, como mostrado no exemplo da Figura 18. Os resultados estão listados na Tabela 11 .

Pode-se notar na amostra medida contendo o teor de Mn  $x = 0,3$  lixiviada duas regiões de transição, na etapa de aquecimento e de resfriamento, o que pode indicar uma falta local de Mn (dado que a segunda transição ocorre em temperatura mais elevada). Se a variação não ocorresse após o resfriamento, isto poderia ser indicativo de uma hidrogenação não completa.

Os valores após a lixiviação apresentam-se ligeiramente diferentes em relação aos pós levados à análise de CDV devido à pequenas diferenças de estequiometria da fase 1:13 em relação à razão estequiométrica Fe/Mn/Si.

Figura 27 – Gráfico de magnetização em função da temperatura referente à modificação da temperatura de transição da liga de LFS produzida por R-D substituída com Mn, antes e após a hidrogenação para a liga  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1,5}$  onde  $x = 0, 0,1$  e  $0,3$ .



FONTE: Autor.

Tabela 11 – Valores de  $T_C$  antes e após o processo de lixiviação das amostras modificadas parcialmente por Mn.

| Amostra   | $T_C$ antes lixiviação | $T_C$ após lixiviação | $\Delta T$ |
|---|------------------------|-----------------------|------------|
| $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5}\text{Mn}_{0,0}\text{Si}_{1,5}$ | 208 K                  | 338 K                 | 130 K      |
| $\text{La}_1\text{Fe}_{11,4}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_{1,5}$ | 197 K                  | 318 K                 | 121 K      |
| $\text{La}_1\text{Fe}_{11,2}\text{Mn}_{0,3}\text{Si}_{1,5}$ | 170 K                  | 287 K e 340 K         | 117 K      |

#### 4.3.2.2 Curvas de Magnetização em função do campo

Nesta seção serão apresentadas as curvas de magnetização em função do campo externo aplicado, para a faixa de temperaturas ao redor da  $T_C$  obtida na seção anterior. Através destas medições é efetuado o cálculo da variação isotérmica de temperatura através da relação de Maxwell descrita na seção 2.3.2.

Nas Figuras 28, 29 e 30 é apresentado o gráfico de magnetização em função do campo externo aplicado dentre a faixa de temperaturas para as amostras contendo  $x=0, 0,1$  e  $0,3$ . Baseado na faixa de temperatura contendo a transição de fase, as análises apresentam faixa mais longa de análises conforme o teor de Mn aumenta.

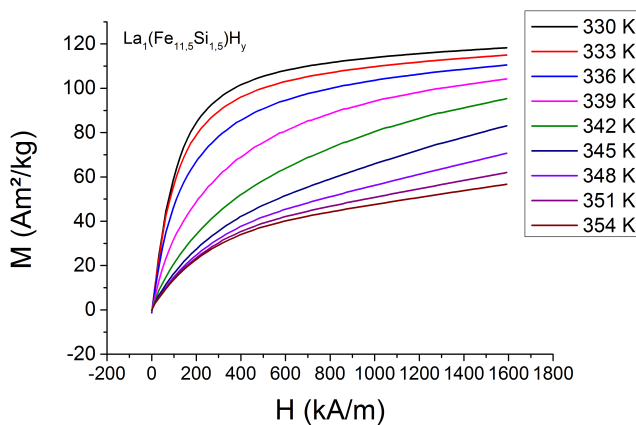
A análise também é capaz de revelar que há um elevado percentual de  $\text{Fe-}\alpha$  nas amostras com lixiviação de 5 minutos, uma vez que mesmo em temperaturas maiores de  $T_C$  há uma magnetização com comportamento ferromagnético.

Para a amostra contendo  $x=0,3$  de Mn pode ser observado um elevado valor de magnetização após o fim da transição - isto deve-se à presença de parte da amostra não conter a mesma quantia de Mn na estequiometria da fase 1:13, ainda se mantendo no estado ferromagnético para aquela faixa de temperatura observada.

#### 4.3.2.3 Variação de entropia isotérmica $\Delta S_m$

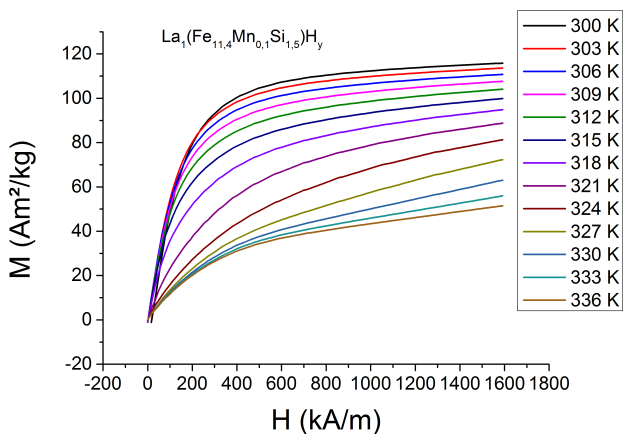
Através dos gráficos de  $M \times H$  obtidos na seção anterior, a variação de entropia isotérmica ( $\Delta S_m$ ) é calculado para as três amostras, como visto na Figura 31. O valor máximo obtido em  $\text{J/kg.K}$  é de 2,81 para a estequiometria  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,2}\text{Mn}_{0,3}\text{Si}_{1,5}$ , 6 para a estequiometria  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,4}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_{1,5}$  e 8,17 para a estequiometria  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5}\text{Mn}_{0,0}\text{Si}_{1,5}$ . Estes valores são referentes a uma variação de campo de campo externo de 2 T.

Figura 28 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado para a região de temperaturas próximas da  $T_C$  para a amostra com Mn  $x=0$ .



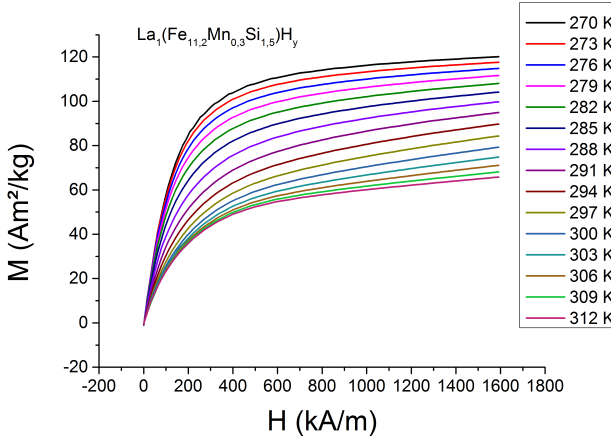
FONTE: Autor.

Figura 29 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado para a região de temperaturas próximas da  $T_C$  para a amostra com Mn  $x=0,1$ .



FONTE: Autor.

Figura 30 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado para a região de temperaturas próximas da  $T_C$  para a amostra com Mn x=0,3.

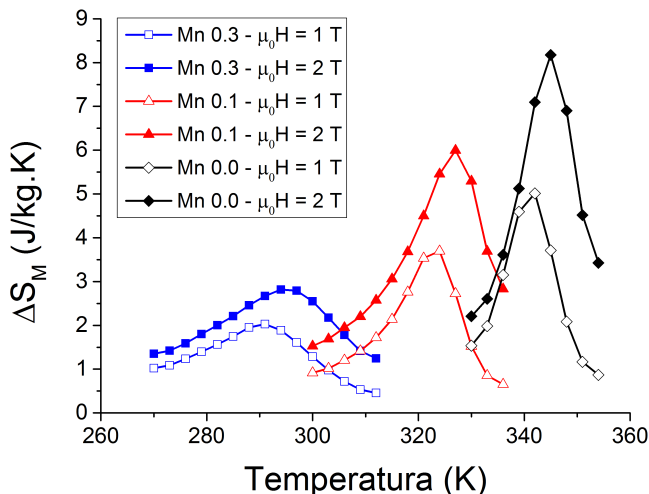


FONTE: Autor

A curva sem Mn contém uma faixa de atuação larga, de aproximadamente 20 K, o que demonstra o comportamento de uma transição de segunda ordem. Outra confirmação do comportamento com transição de segunda ordem é o aumento substancial dos valores de variação de entropia conforme  $\mu_0 H$  aumenta, porém sem um aumento da faixa de atuação (SMITH et al., 2012). Conforme o teor de Mn aumenta, esta faixa também é expandida, como é de acordo com a literatura (KRAUTZ et al., 2014). Apesar do alargamento da faixa de atuação, as amostras contendo Mn apresentam uma redução no seu valor de variação de entropia devido a redução do teor de Fe na razão Fe/Si/Mn na fase 1:13, bem como o aumento do caráter de transição de ordem de segunda fase (KRAUTZ et al., 2014).

Estes valores podem ser comparados à outros valores para ligas de estequiometria similares reportadas na literatura produzidos por outros métodos de síntese para amostras contendo Mn na tabela 1. O valor de  $\Delta S_m$  obtido é baixo quando comparado a outros valores da literatura. O principal fator responsável por este valor é o elevado teor de Fe- $\alpha$  decorrente da hidrogenação com ácido fórmico de 5 minutos, que causa uma elevada degradação da fase 1:13 e por consequência elevado teor de Fe- $\alpha$ , fase ferromagnética que impacta a densidade de

Figura 31 – Curvas de variação isotérmica de entropia em função da temperatura de medição para as amostras contendo modificação com Mn para a liga  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1,5}$  onde  $x=0, 0,1$  e  $0,3$ .

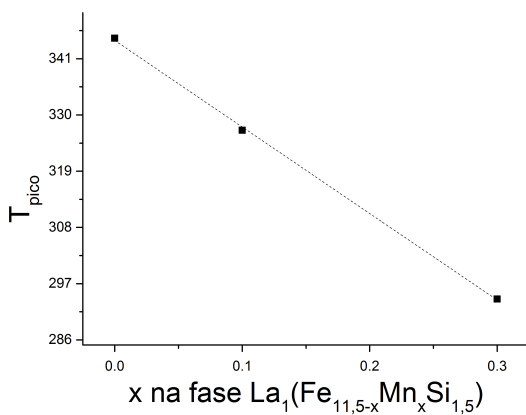


FONTE: Autor.

fluxo magnético que passa pela fase 1:13. A elevada permeabilidade da fase (Fe,Si)- $\alpha$  em relação à fase 1:13 traduz-se em uma baixa magnetização interna da fase em questão, assim reduzindo os valores totais de  $\Delta S_m$ . A amostra contendo Mn  $x=0,3$  em especial apresenta parte de sua composição uma região com menor teor de Mn, o que significa que há uma parcela de fase 1:13 que apresenta uma  $T_C$  com valores mais elevados, assim reduzindo o valor de  $\Delta S_m$ .

Pode-se observar a capacidade de modificação da  $T_C$  através do gráfico mostrado na Figura 32, com o valor da temperatura do pico de  $\Delta S_m$  com a substituição por Mn apresentando uma tendência linear de modificação de  $T_C$  com o conteúdo de Mn na célula unitária da fase 1:13.

Figura 32 – Gráfico mostrando a dependência da temperatura do pico de  $\Delta S_m$  com o conteúdo de Mn  $x$  na célula unitária  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1,5}$



FONTE: Autor.



## 5 CONCLUSÕES

Um processo de síntese de ligas metálicas conhecido como redução difusão foi investigado, almejando a produção de uma liga quase monofásica de  $\text{La}_1(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}$  em forma de pó com elevadas propriedades magnetocalóricas em temperatura ambiente.

O trabalho foi dividido em três etapas de investigação: O estudo do rendimento de produção de fase durante a reação metalúrgica, a modificação da lavagem e lixiviação onde ocorre a introdução intersticial de H na fase, e por último a substituição parcial da fase 1:13 por Mn de modo a trazer a  $T_C$  para  $T_{amb}$ .

A etapa de aumento do rendimento da reação foi realizada através da modificação dos pós precursores de Si utilizados. Ao utilizar menores tamanhos de partícula de silício, o percentual de fase de interesse produzida na liga passou de 88 para valores próximos de 96 % ao utilizar tamanhos de partícula entre 13 e 17  $\mu\text{m}$  para 6 horas de tratamento térmico a 1423 K, conforme evidenciado por análises de refinamento Rietveld, calculadas partir da difratometria de raios x. Os resultados de magnetização a temperatura ambiente por histeresígrafo corroboram com os resultados obtidos por DRX. O resultado obtido de 96 % de fase 1:13 obtida para 6 horas de processamento térmico é um resultado muito semelhante ao comparado às outras técnicas de metalurgia do pó aplicadas à produção desta liga já reportadas.

A liga após o processo de aumento de rendimento de formação de fase desejada teve o comportamento de sua transição magnética avaliada pelo equipamento PPMS, onde foram apontadas  $T_{CS}$  em 207 e 200 K. Os resultados obtidos nesta análise evidenciam heterogeneidades na razão Fe/Si da fase 1:13 da liga, gerando temperaturas de transição diferentes. Todavia, tempos maiores de homogeneização ou a diminuição dos tamanhos de partícula dos pós precursores podem contornar esta problemática.

No tocante a etapa de lavagem e lixiviação, foi evidenciado que a etapa com ácido é determinante para a completa retirada do produto de redução CaO, devido à formação de sais de Ca que solubilizam-se mais facilmente na solução. Já com relação à modificação da  $T_C$  durante a etapa de lixiviação, a lixiviação mostrou-se capaz de alterar a  $T_C$  para valores entre 335 e 338 K utilizando ácido acético e ácido fórmico. Estes valores estão muito próximos da  $T_C$  reportada com a hidrogenação completa da fase 1:13. Os tempos necessários para hidrogenação completa por via química são muito menores que os reportados na literatura

para as hidrogenações realizadas por via térmica, e no caso do ácido fórmico é possível concluir que com apenas 4 minutos é possível saturar completamente a fase 1:13 trazendo degradações de aproximadamente 1 % em peso - dentro dos parâmetros observados de concentração de ácido e razão massa de liga/volume de ácido utilizados. Pode-se então concluir que esta é uma poderosa técnica para potencialmente substituir a hidrogenação gasosa.

Através de análise de DRX e refinamento Rietveld foi possível avaliar de modo extensivo a degradação da fase em função do tempo e a expansão do retículo cristalino da fase 1:13, evidenciando uma degradação elevada para amostras lixiviadas por ácido fórmico por tempos acima de 5 minutos.

Sendo a hidrogenação função do tamanho de partícula, tempo de exposição da fase ao hidrogênio, e do coeficiente de difusão (que por vez é função da concentração de hidrogênio presente na solução de ácido) é necessário parametrizar este processo cuidadosamente de modo a obter uma fase 1:13 hidrogenada completamente sem haver uma degradação demasiada pelo ácido. Uma menor distribuição de tamanho de partícula pode assim acelerar o processo de hidrogenação e diminuir a chance de gerar pós hidrogenados parcialmente.

Por último, a proposta de investigação do processo que tinha por objetivo modificar a temperatura de transição da fase 1:13 após a hidrogenação completa apresentou sucesso na substituição parcial de Fe por Mn. na fase  $\text{La}_1(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_3$ , modificando a  $T_C$  de 208 para 194 K para a fase  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,4}\text{Mn}_{0,1}\text{Si}_{1,5}$ , e 175 K para a fase  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,2}\text{Mn}_{0,3}\text{Si}_{1,5}$ , assim mostrando a capacidade do processo de redução-difusão de controlar a  $T_C$  da fase 1:13 através da substituição parcial da fase com Mn. Os valores de  $T_C$  após a hidrogenação para as ligas contendo Mn foram modificadas de 338 para 318 com  $x=0,1$  de Mn e 287 K para  $x=0,3$  de Mn na estequiometria  $\text{La}_1\text{Fe}_{11,5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1,5}$ . A variação de temperaturas entre as amostras hidrogenadas e não-hidrogenadas mostradas na 11 novamente evidenciam pequenas diferenças em relação às estequiometrias nominais de Mn ou Si das amostras analisadas. Outra evidência desta diferença da estequiometria nominal de Mn ou Si é a presença de duas regiões de transição na amostra contendo Mn  $x= 0,3$  na Figura 27. Estas heterogeneidades são prejudiciais para o desempenho do material em aplicações em protótipos. Deve-se atentar para a modificação do processo de mistura dos pós precursores ou o tamanho de partícula dos mesmos, de modo a obter uma melhor mistura dos pós iniciais, evitando assim heterogeneidades microestruturais, e também favorecer a reação de formação de fase pela diminuição dos tamanhos

de partículas iniciais.

Os resultados de variação de entropia magnética após a hidrogenação realizada com 5 minutos de exposição ao ácido fórmico apresentam valores relativamente baixos de  $\Delta S_m$  ao comparados com estequiometrias similares na literatura, o que pode ser relacionado ao alto teor de Fe- $\alpha$  na fase, devido ao demasiado tempo de exposição da liga ao ácido fórmico. A modificação com Mn alterou o formato da curva de variação de entropia e também seus valores, de modo similar a comportamentos já previamente reportados na literatura. Em uma amostra das amostras, foi observado uma falta de Mn localizado, o que modificou a  $T_C$  de parte do pó analisado, o que pode significar uma heterogeneidade proveniente da etapa de mistura dos pós, realizado no moinho SPEX.

Desta maneira pôde-se mostrar que o processo de redução aplicado à produção de ligas de fase 1:13 é uma alternativa viável para a preparação de ligas magnetocalóricas com  $T_{CS}$  próximas da  $T_{amb}$ , obtendo ao final do processo uma liga com elevado percentual de fase de interesse - aproximadamente 94 % em peso - após a lixiviação, apresentando performance magnetocalórica para aplicação em refrigeradores magnéticos.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos nesta dissertação, é possível sugerir algumas propostas de estudos a serem realizados no futuro:

- Analisar as amostras modificadas com Mn no PPMS uma vez que as mesmas passem pelo processo otimizado de hidrogenação química;
- Modificar o processo de mistura dos pós utilizados e/ou diminuir o tamanho de partícula dos pós iniciais de modo a promover uma melhor homogeneidade de fase produzida e também um maior rendimento de reação metalúrgica de formação de fase;
- Realizar medições de variação de temperatura adiabática nas amostras modificadas por Mn após a hidrogenação química;
- Utilizar técnicas de termogravimetria para determinar o percentual mássico de hidrogênio absorvido através do processo de hidrogenação química;
- De posse das variações de concentração de hidrogênio obtidas graças as técnicas de termogravimetria, é possível calcular o coeficiente de difusão do hidrogênio através do processo de hidrogenação química;
- Utilizar o processo de redução-difusão otimizado para a produção de outras estequiometrias da família de ligas de La-Fe-Mn-Si, de modo a avaliar o rendimento do processo otimizado para estequiometrias com menor teor de Si e/ou Mn;
- Estudar a produção de compósitos de matriz polimérica de La-Fe-Mn-Si para aplicação em protótipos de RMAs e assim avaliar o comportamento da liga em uma aplicação prática de refrigeração;
- Analisar a cinética de absorção de hidrogênio por via química em uma liga de La-Fe-Si que não seja produzida por R-D através da utilização de um medidor de pH, uma vez que o CaO presente na mistura do R-D modifica o pH da solução;
- Analisar alternativas de inserção de hidrogênio intersticial utilizando plasma de hidrogênio;



## REFERÊNCIAS

- ANH, D. T. K. et al. Magnetism and magnetocaloric effect in  $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  compounds. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 262, n. 3, p. 427–431, 2003. ISSN 03048853.
- BAHL, C. R. et al. Operational test of bonded magnetocaloric plates. **Int. J. Refrig.**, v. 76, p. 245–251, 2017. ISSN 01407007.
- BARCZA, A. et al. Stability and magnetocaloric properties of sintered  $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_z$  alloys. **IEEE Trans. Magn.**, v. 47, n. 10, p. 3391–3394, 2011. ISSN 00189464.
- BEZ, H. N. et al. Synthesis of Room-Temperature Magnetic Refrigerants Based on La-Fe-Si by a Novel Process. **IEEE Trans. Magn.**, v. 49, n. 8, p. 4626–4629, aug 2013. ISSN 0018-9464.
- BEZ, H. N. et al. an Approach To Directly Fabricate Magnetic Refrigerants From Cast La-Fe-Si Alloys. **Fifth IIF-IIR Int. Conf. Magn. Refrig. Room Temp.**, n. September, p. 103–108, 2012.
- BROWN, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature. **J. Appl. Phys.**, v. 47, n. 8, p. 3673–3680, 1976. ISSN 00218979.
- BYRON BIRD, R.; STEWART, W.; LIGHTFOOT, E. **Transport Phenomena**. [S.l.: s.n.], 2005. 103–111 p. ISSN 01436112. ISBN 978-0-470-11539-8.
- CARON, L. et al. On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 321, n. 21, p. 3559–3566, nov 2009. ISSN 03048853.
- CECH, R. Cobalt-rare earth intermetallic compounds produced by calcium hydride reduction of oxides. **J. Met.**, v. 26, 1974.
- EGGERT, B. G. F. et al. Feasibility of Nd Substitution in  $(\text{La}, \text{Nd})(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  Magnetocaloric Compound Obtained by the Reduction-Diffusion Process. **IEEE Trans. Magn.**, v. 52, n. 5, p. 1–4, 2016. ISSN 00189464.
- FIESER, L.; FIESER, M. **Advanced Organic Chemistry**. [S.l.]: Reinhold, 1961.

FUJIEDA, S.; FUKAMICHI, K.; SUZUKI, S. Microstructure and isothermal magnetic entropy change of  $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$  in a single-phase formation process by annealing. **J. Alloys Compd.**, Elsevier B.V., v. 566, p. 196–200, 2013. ISSN 09258388.

FUJITA, A.; AKAMATSU, Y.; FUKAMICHI, K. Itinerant electron metamagnetic transition in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  intermetallic compounds. v. 85, n. 8, p. 4756–4758, 1999.

FUJITA, a. et al. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds and their hydrides. **Phys. Rev. B**, v. 67, n. 10, p. 104416, mar 2003. ISSN 0163-1829.

GASKELL, D. **Introduction to the Thermodynamics of Solids**. [S.l.: s.n.], 1994. 503 p. ISSN 00218936. ISBN 1560329920.

GUTFLEISCH, O.; YAN, A.; MÜLLER, K.-H. Large magnetocaloric effect in melt-spun  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ . **J. Appl. Phys.**, v. 97, n. 10, p. 10M305, 2005. ISSN 00218979.

HU, F.-X. et al. Great magnetic entropy change in  $\text{La}(\text{Fe},\text{M})_{13}$ , (M= Si,Al) with Co doping. **Chinese Phys.**, v. 9, n. 7, 2000.

HUME-ROTHERY W., R. G. V. **The Structure of Metals and Alloys .pdf**. [S.l.: s.n.], 1962.

ISAAC, M.; VUUREN, D. P. van. Modeling global residential sector energy demand for heating and air conditioning in the context of climate change. **Energy Policy**, v. 37, n. 2, p. 507–521, 2009. ISSN 03014215.

JACOBS, S. et al. The performance of a large-scale rotary magnetic refrigerator. **Int. J. Refrig.**, Elsevier Ltd and IIR, v. 37, n. 1, p. 84–91, 2014. ISSN 01407007.

JUN, S. et al. Effect of R substitution on magnetic properties and magnetocaloric effects of  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$  compounds with R= Ce, Pr and Nd. **Chinese Phys. B**, v. 18, n. 1-2, p. 2058–2062, 2009. ISSN 0925-8388.

KATTER, M. et al. Magnetocaloric Properties of  $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})_{13}$  Bulk Material Prepared by Powder Metallurgy. **IEEE Trans. Magn.**, v. 44, n. 11, p. 3044–3047, 2008. ISSN 0018-9464.



KITANOVSKI, A. et al. Magnetocaloric Energy Conversion. p. 1–21, 2015.

KRAUTZ, M. et al. A new type of  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ -based magnetocaloric composite with amorphous metallic matrix. **Scr. Mater.**, v. 95, n. 1, p. 50–53, 2015. ISSN 13596462.

KRAUTZ, M. et al. Systematic investigation of Mn substituted  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  alloys and their hydrides for room-temperature magnetocaloric application. **J. Alloys Compd.**, Elsevier B.V., v. 598, p. 27–32, 2014. ISSN 09258388.

LANDOLT-BÖRNSTEIN. **Diffusion in solid metals and alloys**. [S.l.: s.n.], 1990.

LIU, J. et al. Systematic study of the microstructure, entropy change and adiabatic temperature change in optimized La-Fe-Si alloys. **Acta Mater.**, Acta Materialia Inc., v. 59, n. 9, p. 3602–3611, may 2011. ISSN 13596454.

LOZANO, J. A. et al. Development of a novel rotary magnetic refrigerator. **Int. J. Refrig.**, Elsevier Ltd, v. 68, p. 187–197, 2016. ISSN 01407007.

LYUBINA, J. et al.  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ -based magnetic refrigerants obtained by novel processing routes. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 321, n. 21, p. 3571–3577, 2009. ISSN 03048853.

LYUBINA, J. et al. Novel design of  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  alloys towards high magnetic refrigeration performance. **Adv. Mater.**, v. 22, n. 33, p. 3735–9, sep 2010. ISSN 1521-4095.

MILLER, L. B.; WITT, J. C. Solubility of Calcium Hydroxide. **J. Phys. Chem.**, v. 33, n. 2, p. 285–289, 1928. ISSN 0092-7325.

MORRISON, K. et al. Contributions to the entropy change in melt-spun  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ . **J. Phys. D. Appl. Phys.**, v. 43, n. 13, p. 132001, 2010. ISSN 0022-3727.

NIITSU, K.; KAINUMA, R. Intermetallics Phase equilibria in the Fe-La-Si ternary system. **Intermetallics**, Elsevier Ltd, v. 20, n. 1, p. 160–169, 2012. ISSN 0966-9795.

PALSTRA, T. T. et al. Study of the critical behaviour of the magnetization and electrical resistivity in cubic  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$

compounds. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 36, n. 3, p. 290–296, 1983. ISSN 03048853.

PECHARSKY, V. et al. Thermodynamics of the magnetocaloric effect. **Phys. Rev. B**, v. 64, n. 14, p. 1–13, 2001. ISSN 0163-1829.

PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2005. 731 p.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. a. Giant Magnetocaloric Effect in  $Gd_5 Si_2 Ge_2$ . **Phys. Rev. Lett.**, v. 78, n. 23, p. 3–6, 1997. ISSN 0031-9007.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. a. Magnetocaloric effect from indirect measurements : Magnetization and heat capacity. **J. Appl. Ph.** v. 86, n. 1, p. 565–575, 1999.

PULKO, B. et al. Epoxy-bonded La-Fe-Co-Si magnetocaloric plates. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 375, p. 65–73, 2015. ISSN 03048853.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Crystallogr.**, International Union of Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969. ISSN 00218898.

RUSSEK, S. L.; ZIMM, C. B. Potential for cost effective magnetocaloric air conditioning systems. **Int. J. Refrig.**, v. 29, n. 8, p. 1366–1373, 2006. ISSN 01407007.

SANDEMAN, K. Gas-free refrigeration. **Magn. Technol. Int.**, p. 30–32, 2011.

SHEN, B. G. et al. Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials. **Adv. Mater.**, v. 21, n. 45, p. 4545–4564, dec 2009. ISSN 09359648.

SMITH, A. et al. Materials Challenges for High Performance Magnetocaloric Refrigeration Devices. **Adv. Energy Mater.**, v. 2, n. 11, p. 1288–1318, 2012. ISSN 16146832.

SONG, F. et al. Formation of 1:13 Phase in La(Fe,Si) -Based Compounds Fe(Si) Couple by Diffusion of LaFe,Si. **IEEE Trans. Magn.**, v. 48, n. 11, p. 3757–3759, 2012.

- STANCIU, C. et al. Characterisation of the Fe-10 wt% Si nanocrystalline powder obtained by mechanical alloying and annealing. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 441, p. 455–464, 2017. ISSN 03048853.
- TEIXEIRA, C. S. et al. A new feature of the reduction-diffusion process applied for the synthesis of magnetocaloric  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  compounds. **J. Alloys Compd.**, v. 541, p. 84–87, 2012. ISSN 09258388.
- TREVIZOLI, P. V. Estudo experimental de um sistema de avaliação de materiais com efeito magnetocalórico para aplicações em refrigeração. 2010.
- TUŠEK, J. et al. A comprehensive experimental analysis of gadolinium active magnetic regenerators. **Appl. Therm. Eng.**, v. 53, n. 1, p. 57–66, 2013. ISSN 13594311.
- VON MOOS, L. et al. Experimental investigation of the effect of thermal hysteresis in first order material  $\text{MnFe}(\text{P},\text{As})$  applied in an AMR device. **Int. J. Refrig.**, Elsevier Ltd and IIR, v. 37, n. 1, p. 303–306, 2014. ISSN 01407007.
- WANG, F. et al. Magnetic properties and magnetic entropy change of  $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_y$  interstitial compounds. **J. Phys. Condens. MATTER**, v. 15, p. 161–167, 2003.
- WANG, J. et al. The hydrogenation behavior of  $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$  magnetic refrigerating alloy. **J. Alloys Compd.**, v. 485, n. 1-2, p. 313–315, oct 2009. ISSN 09258388.
- WEISS, P. et al. Le phénomène magnétocalorique. **J. Phys. Theor. Appl.**, v. 7, n. 1, p. 103–109, 1917.
- WLODARCZYK, P. et al. Chemical hydrogenation of  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})$  family of intermetallic compounds. **Solid State Science**, Elsevier Masson SAS, v. 61, p. 246–251, 2016. ISSN 12932558.
- YU, B. et al. Review on research of room temperature magnetic refrigeration. **Int. J. Refrig.**, v. 26, n. 6, p. 622–636, 2003. ISSN 01407007.
- ZHANG, H. et al. Phase formation with  $\text{NaZn}_{13}$  structure in metamagnetic  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.9}\text{Si}_{1.1}$  compounds. **J. Rare Earths**, The Chinese Society of Rare Earths, v. 26, n. 5, p. 727–730, 2008. ISSN 10020721.

ZHENG, H. et al. The high-temperature hydrogenation behavior of  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  and splitting of  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_y$  magnetocaloric transition. **J. Alloys Compd.**, Elsevier Ltd, v. 646, p. 124–128, 2015. ISSN 09258388.