

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO, DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
COORDENADORIA ESPECIAL DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Allan Marciel Döring

Estudo do Processo de Difusão do Lantânio, Ferro e Silício, em meio a Fase $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$

Blumenau

2020

Allan Marciel Döring

Estudo do Processo de Difusão do Lantânio, Ferro e Silício, em meio a Fase La(Fe, Si)_{13}

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Coordenadoria Especial de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eng. Cristiano da Silva Teixeira
Coorientador: M. Sc. Eng., Marcelo Augusto Rosa

Blumenau

2020

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

Döring, Allan Marciel

Estudo do Processo de Difusão do Lantânio, Ferro e Silício, em meio a Fase $La(Fe, Si)_{13}$ / Allan Marciel Döring ; orientador, Cristiano da Silva Teixeira, coorientador, Marcelo Augusto Rosa, 2020.

107 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Difusão. 3. Energia de ativação. 4. $La(Fe, Si)_{13}$. 5. Refrigeração Magnética. I. Teixeira, Cristiano da Silva. II. Rosa, Marcelo Augusto. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. IV. Título.

Allan Marciel Döring

Estudo do Processo de Difusão do Lantânio, Ferro e Silício, em meio a Fase La(Fe, Si)_{13}

Este trabalho de graduação foi julgado adequado para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais e aprovado em sua forma final pela Comissão Examinadora e pelo Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina

Blumenau, 04 de dezembro de 2020.

Allan Marciel Döring
Acadêmico

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Cristiano da Silva Teixeira
Presidente/Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Leonardo Ulian Lopes
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Márcio Roberto da Rocha
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado à minha mãe, meu irmão, a Evelin, aos meus amigos de graduação e orientadores.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina, e em nome dela, todos os professores, técnicos e funcionários do campus de Blumenau, por todo conhecimento repassado e estrutura fornecida.

Estendo meus agradecimentos a CODEMGE e a EMBRAPPII pelo fomento ao projeto MAGCHILL e a esta pesquisa, como também aos laboratórios MAGMA, LABMAT, e POLO pela estrutura cedida.

Também ao Prof. Dr. Ing. Paulo Wendhausen pela orientação, supervisão e oportunidade do estágio no MAGMA.

Agradeço de forma especial ao Prof. Dr. Cristiano da Silva Teixeira, por todo ensino e atenção, de forma a ser mais do que um orientador desse trabalho, mas também um orientador pessoal, amigo e exemplo de profissional.

Também ao M. Sc. Eng. Marcelo Augusto Rosa, pela coorientação detalhada, por diversas caracterizações e discussões teóricas, pelo vocabulário íncrito, pela confiança e por toda a amizade e piadas compartilhadas.

Não poderia de deixar de agradecer aos integrantes do MAGMA, pela amizade e conversas construtivas, em especial ao Leonardo, Gustavo, e Felipe pelas experiências, risadas e auxílio na preparação das amostras.

Agradeço imensamente a minha mãe Romi, por viabilizar minha graduação, por todo apoio e incentivo desde sempre, e por ser uma pessoa tão boa, forte e inspiradora.

Da mesma forma ao meu irmão James, por sempre lutar ao meu lado, pelos conselhos e por ser meu maior exemplo de determinação, criatividade, humildade e piadas ruins.

Agradeço fortemente a minha namorada Evelin, por ser uma pessoa tão amável, carinhosa, madura, empática, inteligente, por sempre acreditar no meu potencial e por ser minha fonte de maior alegria. Ainda hoje não acredito na sorte que eu tenho de te ter na minha vida.

Também agradeço aos meus amigos de graduação e de vida, Alexandre, João, Matheus, Pedro e Yuri, por terem tornado esse período da minha vida tão genial, engraçado e inesquecível. Espero que sempre tenhamos uma cerveja para tomar e bons motivos pra brindar.

Por fim, agradeço a toda a minha família pela ajuda nos momentos de desordem absoluta, aos colegas de graduação por toda o crescimento pessoal e científico, e a todos aqueles que me auxiliaram a chegar até aqui. Desejo sempre ter um trocadilho para retribuir a vivência.

“Está na hora de você olhar para dentro e começar a se fazer as grandes perguntas:

Quem é você? E o que você quer?” (IROH, 2006)

RESUMO

A refrigeração magnética é uma tecnologia emergente que necessita do desenvolvimento e aprimoramento de materiais que exibem o efeito magnetocalórico de forma acentuada, como as ligas de La(Fe,Si)_{13} . Tal liga é usualmente obtida por processos de fundição, sendo necessários tratamentos térmicos de recozimento para alcançar homogeneidade da fase La(Fe,Si)_{13} que é usualmente chamada de 1:13. Apesar de tratamentos serem reportados na literatura, não se conhecem parâmetros fundamentais como o coeficiente de difusão e a energia de ativação dos elementos La, Fe e Si, em meio a fase 1:13. Este trabalho tem como objetivo modelar o processo difusivo na formação da fase 1:13 durante o recozimento de um liga com composição química $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ para calcular os coeficientes de difusão e energia de ativação citados. Os estudos são baseados na evolução microestrutural de tratamentos térmicos a 1150°C (1423 K) e a 1050°C (1323 K) partindo do estado bruto de fusão. As análises foram realizadas em imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura em contraste de elétrons retroespalhados, além de aferições magnéticas. Para tanto, é proposto um modelo de crescimento da fase a partir de mecanismos difusivos explícitos na 1ª Lei de Fick. Os valores dos coeficientes de difusão obtidos em cm^2/s oscilam entre 10^{-9} e 10^{-10} para 1050°C , e entre 10^{-11} e 10^{-12} para 1150°C . As energias de ativação aferidas foram de 619 kJ/mol para o Fe, 534kJ/mol para o Si e 704 kJ/mol para o La.

Palavras-chave: fase 1:13, coeficiente de difusão, energia de ativação, refrigeração magnética.

ABSTRACT

Magnetic refrigeration is an emerging technology that demands the development and improvement of materials that exhibit an intense magnetocaloric effect, such as the $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ -based alloys. These alloys are usually obtained by casting and they require post annealing heat treatments in order to achieve a homogeneous microstructure, composed mainly of the so-called 1:13 phase. Although such treatments are widely performed, fundamental parameters regarding the La-Fe-Si system and the formation of the 1:13 phase during annealing are not known, like the diffusion coefficients and activation energies concerning the diffusion of La, Fe and Si through the 1:13 phase. This work aims to model the diffusive process involved in the formation of 1:13 phase during the annealing of a $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ -based alloy in order to determine the aforementioned diffusion parameters. The microstructural evolution of the alloy was investigated over annealing at 1150°C (1423 K) and 1050°C (1323 K). The analyses are based on micrographs obtained via scanning electron microscopy and some magnetic measurements of the as-cast and annealed conditions after different periods of heat treatment. A phase growth model is proposed based on the diffusive mechanisms expected considering Fick's 1st Law. The values of the diffusion coefficients obtained vary between 10^{-9} and 10^{-10} cm^2/s at 1050°C , as well between 10^{-11} and 10^{-12} cm^2/s at 1150°C . The activation energies achieved to Fe is 619 kJ/mol, and 534 kJ/mol to Si, and 704 kJ/mol to La.

Keywords: 1:13 phase, diffusion coefficient, activation energy, magnetic refrigeration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diferença esquemática da magnetização no estado paramagnético e ferromagnético	24
Figura 2 – Alguns sistemas candidatos à refrigerantes magnéticos.	25
Figura 3 - Estruturas do tipo NaZn13 com identificação dos sítios de La, Fe e Si	27
Figura 4– Diagrama de Fases de $Fe_{95}Si_5$ até $La_{33,3}Fe_{33,3}Si_{33,3}$	28
Figura 5 - Esquema de um resfriamento ideal em uma situação de equilíbrio na composição $La(Fe, Si)_{13}$	30
Figura 6 - Estruturas granulares em um lingote solidificado	32
Figura 7 - Micrografia de MEV em configuração BSE do estado bruto de fusão de uma liga com estequiometria $LaFe_{11,3}Si_{1,7}$	34
Figura 8 – Comparação de micrografias (MEV, BSE) do recozimento de uma liga com estequiometria $LaFe_{11,3}Si_{1,7}$	36
Figura 9 – Recorte do diagrama de fases La-Fe-Si com ênfase na fase 1:13.....	37
Figura 10 – Exemplo de um par de difusão.	39
Figura 11 – Ilustração energia de ativação.....	42
Figura 12 – Esquemática da microestrutura do estado bruto de fusão	44
Figura 13 – Análise da composição atômica da zona de difusão do par Fe/LaFeSi.	45
Figura 14 – Esquema de crescimento de fase, ênfase no elemento Lantânio.	46
Figura 15 – Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	49
Figura 16– Cilindros e moedas retirados do lingote de La-Fe-Si.....	50
Figura 17 – Componentes do histeresígrafo.....	51
Figura 18 – Esquema de tratamento de dados para remover fração paramagnética na medida do histeresígrafo	53
Figura 19 – Porta amostra utilizado nos tratamentos de recozimento.	54
Figura 20 – Determinação dos intervalos dos tons de cinza de cada fase através do histograma.	57
Figura 21 – Tratamento de imagens via ImageJ.....	58
Figura 22 – Definição da ampliação utilizada a partir de comparações de regiões da amostra.	59
Figura 23 – Utilização do plot profile.....	61

Figura 24 – Extrapolação gráfica da utilização do ImageJ na determinação do tamanho das fases.....	63
Figura 25 – Fragmentos do lingote de La-Fe-Si no estado bruto de fusão	64
Figura 26 – Defeitos de fundição observados nas amostras.....	65
Figura 27 – Micrografias do estado bruto de fusão (100x e 500x, MEV em contraste de elétrons retroespalhados).....	66
Figura 28 – Análise EDS do estado bruto de fusão.	67
Figura 29 – Análise de EDS em linha.....	68
Figura 30 – Conversão do sinal EDS do La para fases da micrografia	69
Figura 31 – Comparação da análise em linha de EDS com ImageJ.	70
Figura 32 – Micrografias dos tratamentos a 1050°C.	72
Figura 33 – Micrografias dos tratamentos a 1150°C.	73
Figura 34 – Esquema de possibilidade amostras coletadas em regiões diferentes.	75
Figura 36 – Reduções volumétrica da fase Ferrita a partir da magnetometria no T.T. a 1050°C	76
Figura 37 – Reduções volumétricas da fase Ferrita a partir da magnetometria no T.T. a 1150°C	77
Figura 38 – Comparação da redução de ferrita nos tratamentos térmicos a 1050°C e a 1150°C com base na magnetometria	78
Figura 39 – Percentual de fases após T.T. a 1050 °C	79
Figura 40 – Percentual de fases após T.T. a 1150 °C	80
Figura 41 – Comparação do percentual de 1:13 em 4 e 8 horas nas duas temperaturas.....	81
Figura 42 – Comparação da redução de ferrita determinada por imageJ e por magnetometria no T.T. a 1050°C	82
Figura 43 – comparação da redução de ferrita determinada por imageJ e por magnetometria no T.T. a 1150°C	83
Figura 44 – Tamanho médio das fases após T.T. a 1050°C.....	84
Figura 45 – Tamanho médio das fases após T.T a 1150°C.....	85
Figura 46 – Tamanho médio da fase 1:13 após T.T por 4 e 8 horas nas duas temperaturas..	86
Figura 47 – Outra proposta para estimar o coeficiente de difusão a 1050°C.....	89
Figura 48 – Outra proposta para estimar o coeficiente de difusão a 1150°C.....	90
Figura 49 - Gráficos pelos quais se obtiveram as energias de ativação.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados sobre as fases no estado bruto de fusão da liga LaFe _{11,3} Si _{1,7}	35
Tabela 2 – Alguns coeficientes de difusão e energias de ativação conhecidos.....	43
Tabela 3 – Tratamentos térmicos realizados.	54
Tabela 4 – Exemplo de tabela utilizada para determinar a qual fase o pixel pertence.	61
Tabela 5– Exemplo de contagem do tamanho das fases.....	63
Tabela 6 – Percentual e tamanho médio de cada fase no estado bruto de fusão.	71
Tabela 7 – Coeficientes de difusão estipulados a partir do tamanho médio das fases.	87
Tabela 8 – Faixa de coeficientes de difusão a 1050°C e a 1150°C propostas pelo modelo. ...	88
Tabela 9 – Coeficientes de difusão estimados a partir das duas aproximações.	90
Tabela 10 – Estimativa do tempo de T.T. a 1150°C equivalente ao T.T. a 1050°C por 80 horas.	92
Tabela 11 – Dados experimentais do percentual de área de 1:13 após T.T.	93
Tabela 12 – Energias de ativação e coeficientes D ₀ obtidos.	94
Tabela 13 - Energias de ativação e D ₀ conhecidos	95

LISTA DE EQUAÇÕES

$$(1) \text{Fe-}\alpha + \text{L}_{La} \rightarrow 1:13$$

$$(2) J = \frac{1}{A} \frac{\Delta M}{\Delta t}$$

$$(3) J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

$$(4) D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$(5) \ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

$$(6) Y = B - A * Y$$

$$(7) \Delta m_{1:13} = \rho_{1:13} * \Delta V_{1:13} = \rho_{1:13} * A * \Delta x_{1:13} = \rho_{1:13} * A * (x_i - x_0)$$

$$(8) J_y = \frac{1}{A} \frac{F_y * \Delta m}{\Delta t} = \frac{F_y * \rho_{1:13} * \Delta x_{1:13} * A}{\Delta t * A} = J_y = \frac{F_y \rho_{1:13} \Delta x_{1:13}}{\Delta t} \therefore J_{La} = \frac{F_{La} \rho_{1:13} \Delta x_{1:13}}{\Delta t}$$

$$(9) J_y = D_y \frac{(C_{z1}^y - C_{z2}^y)}{x_t} \therefore J_{La} = D_{La} \frac{(C_{Rica}^{La} - C_{\alpha}^{La})}{x_t}$$

$$(10) J_{La} = J_{La}; \frac{F_{La} \rho_{1:13} (x_t - x_0)}{\Delta t} = D_{La} \frac{(C_{Rica}^{La} - C_{\alpha}^{La})}{x_t}$$

$$(11) D_{La} = \frac{F_{La} \rho_{1:13} (x_t - x_0) x_t}{\Delta t (C_{Rica}^{La} - C_{\alpha}^{La})}$$

$$(12) D_{La} = \frac{F_{La} \rho_{1:13} (x_t - x_0) x_t}{\Delta t (C_{Rica}^{La} - C_{\alpha}^{La})} \rightarrow \frac{[\frac{kg}{m^3}][cm][cm]}{[s][\frac{kg}{m^3}]} = \frac{[cm^2]}{[s]}$$

$$(13) \%Ferrita = \frac{J_x}{2,11}$$

$$(14) \%Re = -\frac{\%Fe_i - \%Fe_{tt}}{\%Fe_i} * 100\%$$

$$(15) E = \frac{2 * \sigma}{\sqrt{N}}$$

$$(16) D_{La} = \frac{F_{La} \rho_{1:13} (x_t - x_0) x_t}{\Delta t (C_{Rica}^{La} - C_{\alpha}^{La})} \rightarrow x_t (x_t - x_0) = \frac{D_{La} (C_{\beta}^{La} - C_{\alpha}^{La})}{F_{La} \rho_{1:13}} * \Delta t$$

$$(17) J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{1}{A} \frac{\Delta M}{\Delta t} = \Delta M = D \frac{\Delta C}{\Delta x} A \Delta t$$

$$(18) \Delta M_{1050} = D_{1050} \frac{\Delta C}{\Delta x} A \Delta t_{1050} = \Delta M_{1150} = D_{1150} \frac{\Delta C}{\Delta x} A \Delta t_{1150}$$

$$(19) D_{1050} \Delta t_{1050} = D_{1150} \Delta t_{1150}$$

LISTA DE ABREVIACÕES

BSE – Elétrons Retro Espalhados, sigla originária do termo em inglês *Backscattered Electrons*;

Coef. – Coeficiente;

EDS – Espectroscopia por energia dispersiva;

MAGMA – Grupo de Magnetismo de Materiais Magnéticos da UFSC Florianópolis;

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura;

T.T. - Tratamento Térmico;

Temperatura de transição – Temperatura de transição do estado ferromagnético para o estado paramagnético.

LISTA DE SIMBOLOS

% - Percentual;

1:13 – Equivalente a τ_1 , referente a fase $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ que, neste trabalho, tem composição química $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$;

D Fe – Coeficiente de difusão do elemento ferro;

D La – Coeficiente de difusão do elemento lantânio;

D Si – Coeficiente de difusão do elemento silício;

Fe – Elemento ferro;

Fe- α – Fase ferrita, com 99,5% de Ferro e 0,5% de Silício;

La – Elemento lantânio;

$\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ – Equivalente a 1:13 e τ_1 , referentes a fase com composição química $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$;

LaFeSi – Fase com composição química $\text{La}_1\text{Fe}_1\text{Si}_1$, também chamada de fase rica;

Q Fe – energia de ativação do elemento ferro;

Q La – energia de ativação do elemento lantânio;

Q Si – energia de ativação do elemento silício;

Si – Elemento Silício;

τ_1 – Equivalente a 1:13, referentes a fase $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ que, neste trabalho, tem composição química $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	18
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo Principal.....	21
2.2	Objetivos Específicos	21
3	Fundamentação teórica	22
3.1	O sistema La-Fe-Si	22
3.1.1	Aplicação em refrigeração magnética.....	22
3.1.2	Metalurgia da fase La(Fe,Si)₁₃.....	27
3.2	Difusão.....	39
4	Proposta de modelamento de crescimento por difusão	43
5	Materiais e métodos	49
5.1	Obtenção das amostras.....	50
5.2	Medidas no histeresígrafo	51
5.3	Recozimentos	54
5.4	Caracterizações por Análise de imagens.....	56
5.4.1	Histograma – determinação da fração de fases	56
5.4.2	Plot Profile – determinação do tamanho da fase	59
6	Resultados e discussões.....	64
6.1	O estado bruto de fusão.....	64
6.1.1	Análise Macroestrutural.....	64
6.1.2	Análise Microestrutural	65
6.2	Estado recozido	71
6.2.1	Magnetometria.....	76
6.2.2	Caracterizações pelo ImageJ	79
6.2.3	Coeficiente de difusão	86
6.2.4	Energia de ativação.....	93

7	Conclusão	97
8	Sugestões para trabalhos futuros	100
9	Referências.....	101
	ANEXO I – Identificação de fases do estado bruto de fusão por DRX.....	106
	ANEXO II – Tabela dimensional de amostras.....	107

1 INTRODUÇÃO

A energia elétrica é imprescindível à civilização atual. Seja em tarefas domésticas ou em atividades industriais, ela é a base de processos que abrangem todos os níveis da sociedade. Nesse cenário, estima-se que em países considerados de primeiro mundo mais de 60% da energia elétrica é desperdiçada quando é convertida em outra forma de energia (FRANCO, BLAZQUEZ, *et al.*, 2012).

Neste cenário, cerca de 20% do consumo total de eletricidade é destinado à refrigeração doméstica, como em aparelhos de ar-condicionado e geladeiras (PATEL e GUTFLEISCH, 2018; OSPINA, 2018). Apenas no Brasil, estima-se que o consumo de energia elétrica desse setor triplicou entre os anos de 2006 e 2018 (FERREIRA, SOARES, *et al.*, 2018). A maior demanda por refrigeração não implica apenas maiores gastos energéticos, como também colabora para o aumento da emissão de gases estufa e para a intensificação do aquecimento global (SHAH, WAIDE e PHADKE, 2013). Esses impactos ambientais e econômicos promovem a busca por tecnologias de refrigeração mais eficientes do que as tradicionais, caso da refrigeração magnética, a qual é potencialmente 30% mais eficiente do que a refrigeração convencional (GSCHNEIDNER e PECHARSKY, 2008).

A refrigeração magnética tem seu funcionamento baseado no efeito magnetocalórico, uma resposta térmica de substâncias devido a variação do campo magnético aplicado a elas (BRUCK, 2007). Em contraste à tecnologia tradicional, onde um fluido é utilizado como refrigerante, em um refrigerador magnético um material no estado sólido é aplicado. Esse material manifesta o efeito magnetocalórico de forma acentuada, de forma que é possível aproveitar esse fenômeno para se extrair calor periodicamente do reservatório frio (BALLI, SARI, *et al.*, 2012; FRANCO, BLÁZQUEZ, *et al.*, 2018).

O efeito magnetocalórico é particularmente acentuado em algumas ligas do sistema lantânio-ferro-silício (La-Fe-Si) (GUTFLEISCH, YAN e MÜLLER, 2005). Mais especificamente, ele é observado de forma significativa no composto de estequiometria $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, usualmente chamado de fase 1:13 ou τ_1 (LYUBINA, GUTFLEISCH, *et al.*, 2009). Esse composto é apontado como um promissor candidato à refrigerante magnético em pesquisas como as de (BALLI, SARI, *et al.*, 2012) e (FRANCO, BLÁZQUEZ, *et al.*, 2018).

As ligas à base de La-Fe-Si são frequentemente obtidas por processos de fundição e lingotamento (LIU, GUTFLEISCH, *et al.*, 2011). Apesar da fase 1:13 estar prevista em condições de equilíbrio ao final dos processos de fundição (NIITSU e KAINUMA, 2011), a solidificação de uma liga com a estequiometria da fase 1:13 ocorre em tempos insuficientes para permitir a formação plena dessa fase no estado bruto de fusão (FRANCO, BLAZQUEZ, *et al.*, 2012). Isso significa que uma microestrutura monofásica, ou seja, composta apenas pela fase 1:13, não é alcançada na fundição tradicional. Logo, o estado bruto de fusão da liga é caracterizado pela presença de fases secundárias indesejáveis para a aplicação em refrigeradores magnéticos (BALLI, SARI, *et al.*, 2012).

Para favorecer a formação da fase 1:13, tratamentos térmicos são realizados a temperaturas acima de 900 °C durante períodos que podem ultrapassar uma semana (BLÁZQUEZ, 2015; ROSA, MICHELS, *et al.*, 2019). Apesar dos tratamentos de recozimento para homogeneização serem comumente realizados, ainda não são conhecidos parâmetros da metalurgia da fase 1:13, como o coeficiente de difusão e a energia de ativação para a difusão dos elementos envolvidos. Além disso, não há consenso no estado-da-arte quanto ao mecanismo de formação da fase 1:13 durante o processo de recozimento (HOU, LAMPEN, *et al.*, 2015; LIU, GUTFLEISCH, *et al.*, 2011; NIITSU e KAINUMA, 2011). Todavia, independente do mecanismo proposto, a formação da fase 1:13 envolve essencialmente processos difusivos. Assim, estimar valores para o coeficiente de difusão e de energia de ativação, ainda não reportados na literatura, é um passo importante na compreensão dos fenômenos relacionados a metalurgia da fase $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$.

Através da determinação dos parâmetros difusivos, os tempos de tratamento poderiam ser estimados mesmo para métodos menos convencionais de síntese desse intermetálico, caso da redução-difusão (TEIXEIRA, 2012) e da fusão em tiras (LIU, GUTFLEISCH, *et al.*, 2011). Portanto, a determinação do coeficiente de difusão e da energia de ativação dos elementos da fase 1:13 é um aspecto importante para o avanço dos conhecimentos acerca do sistema La-Fe-Si e, conseqüentemente, para a progressão da ciência de materiais magnetocalóricos.

Apresenta-se neste documento uma proposta inicial para o modelamento matemático do sistema difusivo associado à formação da fase 1:13 visando a determinação do coeficiente de difusão e da energia de ativação dos três elementos

envolvidos nessa fase. Esse modelo está embasado na primeira lei de Fick e em dados obtidos a partir da análise da evolução microestrutural de uma liga de La-Fe-Si durante o recozimento dela. Para tanto, o trabalho é iniciado com a discriminação de seus objetivos no capítulo 2, seguida pela fundamentação de conceitos relevantes no capítulo 3. Os capítulos 4 e 5 tratam da descrição do modelo desenvolvido neste trabalho e da metodologia experimental adotada, respectivamente. O capítulo 6 discute os principais resultados alcançados e finalmente, no capítulo 7, as conclusões da pesquisa são apresentadas e no capítulo 8 são elucidadas sugestões para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

Nesta seção serão expostos o principal objetivo e os objetivos específicos deste estudo.

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

- Estimar coeficientes de difusão e a energias de ativação dos elementos lantânio, ferro e silício em meio a fase $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar recozimentos de uma liga com composição química $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ em duas diferentes temperaturas e em diferentes tempos;
- Determinar o tamanhos médios em um eixo horizontal, e frações das fases ferrita, fase rica em lantânio ($\text{La}_1\text{Fe}_1\text{Si}_1$), e da fase $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ (1:13) na liga em seu estado bruto de fusão e após cada tratamento térmico via análise de micrografias;
- Comparar caracterizações das ligas recozidas nas duas diferentes temperaturas;
- Quantificar a redução da fração de ferrita na liga após cada recozimento através de medidas magnéticas;
- Desenvolver um modelo aproximado de difusão do Fe, La e Si na fase 1:13 com base nas análises micrográficas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este tópico visa esclarecer termos e conceitos discutidos ao longo deste trabalho. Para tanto, primeiramente serão abordados conceitos referentes à liga metálica composta de lantânio (La), ferro (Fe) e silício (Si). Na sequência, será exposta a contextualização sobre a aplicação desse material na refrigeração magnética. Abordar-se-ão ainda aspectos metalúrgicos da fase 1:13, ou seja, a obtenção dela durante o recozimento de ligas La-Fe-Si. Ao final do capítulo, serão elucidados fundamentos sobre o fenômeno de difusão.

3.1 O SISTEMA La-Fe-Si

O sistema La-Fe-Si consiste em um conjunto de possíveis ligas metálicas formadas pelos elementos Lantânio, Ferro e Silício (CALLISTER e RETHWISCH, 2014). Nesse cenário, o termo “liga metálica” pode ser compreendido como uma solução sólida formada majoritariamente por elementos metálicos (HIGGINS, 1993). Para tanto, através do balanço dos elementos nas ligas metálicas, bem como por tratamentos específicos, propriedades diversas podem ser alcançadas (HIGGINS, 1993).

Dentre as diversas possibilidades de proporção dos elementos no sistema La-Fe-Si, destaca-se a estequiometria $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$. Nesse balanço, para cada átomo de lantânio na liga, existem outros 13 átomos de ferro parcialmente substituídos por silício. A fase alcançada com essa proporção é usualmente chamada de fase 1:13, e é de grande interesse por manifestar o efeito magnetocalórico de forma acentuada (PATEL e GUTFLEISCH, 2018). Logo, umas das aplicações possíveis para ligas com tal estequiometria é a refrigeração magnética.

3.1.1 Aplicação em refrigeração magnética

A refrigeração magnética apresenta algumas vantagens quando comparada à refrigeração convencional, como maior eficiência energética (GSCHNEIDNER e PECHARSKY, 2008), menor emissão de gases estufa durante o ciclo de operação (LOZANO, 2009) e a utilização de elementos de máquina menos ruidosos na composição mecânica (LIU, EGOLF e KITANOVSKI, 2010). Grande parte dessas vantagens advém de que o refrigerante utilizado é um material sólido, e não um fluido como na tecnologia tradicional (FRANCO, BLAZQUEZ, *et al.*, 2012). Para tanto, o fenômeno base da tecnologia é o efeito magnetocalórico.

O efeito magnetocalórico pode ser compreendido como uma resposta térmica do material quando esse é submetido a uma variação de campo magnético (KITANOVSKI, 2015). A natureza dessa resposta depende de como a magnetização/desmagnetização do material é conduzida. Por exemplo, em processos adiabáticos de variação do campo magnético aplicado, o efeito magnetocalórico se manifesta como uma variação de temperatura do material (FRANCO, BLÁZQUEZ, *et al.*, 2018).

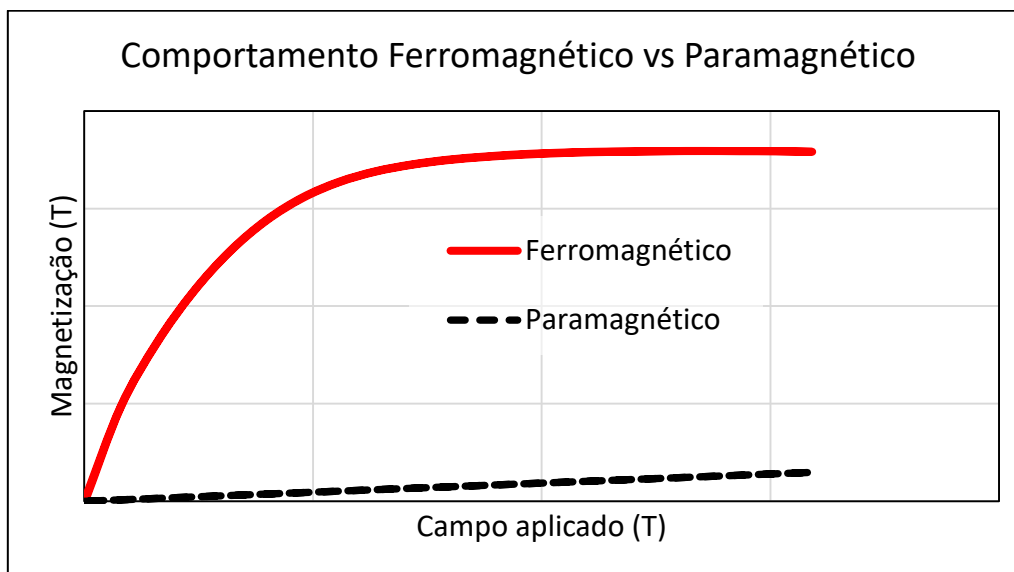
Maiores especificações sobre a origem e o funcionamento desse efeito fogem do escopo deste trabalho, porém podem ser encontradas em (KITANOVSKI, 2015). Contudo, é válido salientar que sistemas que apresentam esse efeito são essenciais na refrigeração magnética.

Dito isso, um dos desafios da refrigeração magnética que englobam a ciência e engenharia de materiais é o desenvolvimento de sistemas que possuam o efeito magnetocalórico de forma pronunciada (FRANCO, BLAZQUEZ, *et al.*, 2012). Para tanto, sabe-se que o efeito é acentuado quando o material a ser utilizado está próximo de sua temperatura de transição de estado ferromagnético-paramagnético, à qual dá-se o nome de “temperatura de Curie” quando essa transição é aferida sem influências de campos magnéticos externos (BUSCHOW, 2003; KITANOVSKI, 2015; ZHANG, SHEN, *et al.*, 2012).

No contexto da refrigeração magnética, é comum aferir-se tal temperatura de transição de estados magnéticos sob a influência de campos magnéticos externos (GSCHNEIDNER e PECHARSKY, 2008). Assim nesse trabalho é adotado o termo “temperatura de transição”, fazendo referência a temperatura em que há a mudança de estados ferromagnético-paramagnético na fase 1:13 e, por consequência, a temperatura em que a fase 1:13 apresenta o efeito magnetocalórico de forma mais acentuada (FRANCO, BLÁZQUEZ, *et al.*, 2018; FUJITA e YAKO, 2013).

Questões quanto à origem dos diferentes estados magnéticos não serão fundamentadas neste trabalho. Entretanto, é importante aclarar a diferença básica entre o ferromagnetismo e o paramagnetismo. Esses termos referenciam diferentes comportamentos, os quais podem ser discernidos em um gráfico que correlaciona um campo magnético aplicado ao material versus a magnetização dele, como é exibido no gráfico esquematizado da figura 1 que é exibida na página seguinte.

Figura 1- Diferença esquemática da magnetização no estado paramagnético e ferromagnético



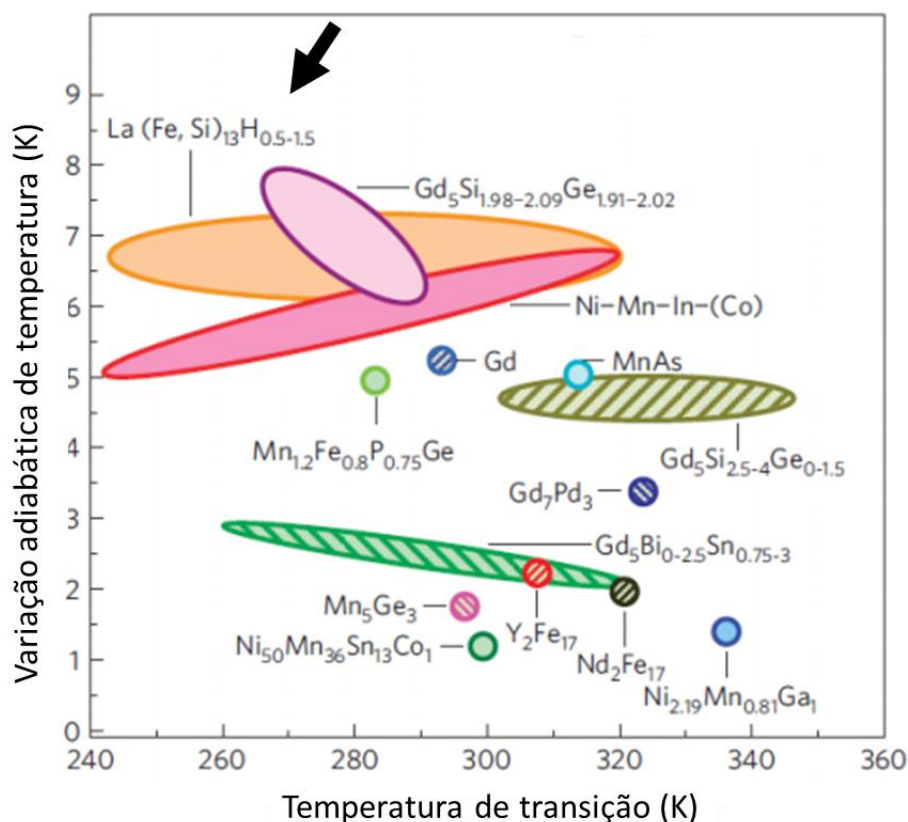
Fonte: do autor.

Na figura 1, observa-se que no paramagnetismo a magnetização aumenta linearmente em função do campo externo aplicado (BUSCHOW, 2003). Já no ferromagnetismo, a magnetização tem aumento não linear em função do campo aplicado e é notavelmente maior do que no comportamento paramagnético (JILES, 1991). Por exemplo, no caso de um lingote de ferro comercial (ferromagnético), a magnetização é cerca de 150 vezes maior do que o ar (paramagnético) dado um mesmo campo externo aplicado (CALLISTER e RETHWISCH, 2014)

Para tanto, uma propriedade de interesse é a polarização de saturação magnética, a qual é definida quando se alcança a máxima densidade de momentos magnéticos do material alinhados em uma única direção e sentido (COEY, 2009). Considerando a curva referente ao estado ferromagnético do esquema da figura 1, a partir do momento em que a saturação magnética é atingida a magnetização se torna constante em função do campo aplicado.

Uma vez entendidas as propriedades magnéticas de interesse para esse trabalho, segue-se para a continuação explanação sobre a aplicação do sistema La-Fe-Si em refrigeração magnética. Na realidade, alguns sistemas são candidatos a atuar como refrigerantes magnéticos, conforme ilustrado na figura 2 (exposta na página seguinte).

Figura 2 – Alguns sistemas candidatos à refrigerantes magnéticos.



Fonte: adaptado de (LIU, SKOKOV, *et al.*, 2012)

Nessa figura 2, o eixo vertical indica a variação adiabática da temperatura, enquanto o eixo horizontal exibe as temperaturas de transição possíveis dos sistemas. De forma geral, deseja-se a maior variação de temperatura adiabática possível aliada a uma boa faixa de temperaturas de transição (PATEL e GUTFLEISCH, 2018). O sistema La-Fe-Si está indicado na figura pela flecha. Maiores informações sobre os demais sistemas podem ser encontradas em (FRANCO, BLÁZQUEZ, *et al.*, 2018).

Para tanto, as ligas à base de La-Fe-Si se destacam por possuírem algumas características, como exemplo:

- Alto efeito magnetocalórico quando comparadas a outros sistemas (FRANCO, BLÁZQUEZ, *et al.*, 2018; FUJITA, AKAMATSU e FUKAMICHI, 1999; LIU, SKOKOV, *et al.*, 2012);
- A possibilidade de alterar a temperatura de transição ferromagnético-paramagnético (temperatura de transição) através do controle da

composição química e/ou tratamento de hidrogenação (BARCZA, KATTER, *et al.*, 2011; LIU, EGOLF e KITANOVSKI, 2010);

- Possuírem menor quantidade de elemento terra-rara em relação das demais ligas com esses elementos, sendo que tal elemento é o lantânio, um dos terras-raras mais abundantes no planeta, implicando menor impacto ambiental (TEIXEIRA, 2012; YANG, 2020).
- Possibilidade de produção em massa dessas ligas por processos tradicionais como fundição e lingotamento, além de processos alternativos, como redução-difusão (TEIXEIRA, 2012) e fusão em tiras (GUTFLEISCH, YAN e MÜLLER, 2005)

Neste ponto, uma observação deve ser feita quanto ao processo de controle da temperatura de transição da fase 1:13. Esse composto possui comportamento paramagnético à temperatura ambiente (LYUBINA, GUTFLEISCH, *et al.*, 2009; TEIXEIRA, 2012) e uma das formas de se alterar o comportamento magnético dessa fase é por meio do processo de hidrogenação, o qual faz com que ela apresente um comportamento ferromagnético à temperatura ambiente (BARCZA, KATTER, *et al.*, 2011).

Com a hidrogenação, a temperatura de transição é modificada conforme exibido na figura 2, em que o sistema é descrito como $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_{0.5-1.5}$, fazendo referência ao acréscimo do elemento hidrogênio (H) no sistema. Outra maneira de se conseguir tal modificação é por meio do controle da composição química, utilizando diferentes elementos (Co, Mo, Mn, Ce, Pr) como substituintes parciais do ferro ou do lantânio na fase 1:13 (HANSEN, KUHN, *et al.*, 2010) (FUJITA e YAKO, 2013) (KRAUTZ, 2014).

A possibilidade de controlar a temperatura de transição do sistema é um ponto importante na seleção do sistema como candidato a refrigerante magnético. Contudo, neste trabalho não serão aprofundados parâmetros de processo para o controle da composição química, tampouco em como os elementos impactam no sistema, detalhes que podem ser encontrados em nas fontes citadas acima e em (BARCZA, KATTER, *et al.*, 2011) e (JIA, SUN, *et al.*, 2009).

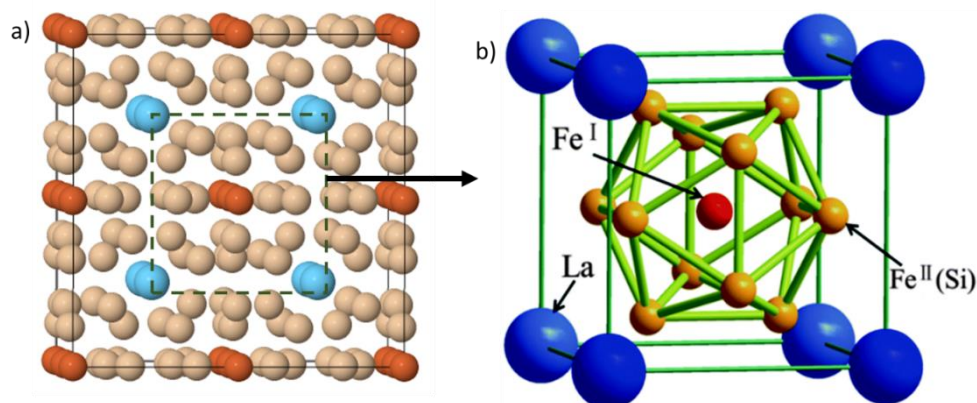
Em resumo, visando aplicação em refrigeração magnética, o sistema La-Fe-Si deve estar na estequiometria $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$. Para tanto, na sequência serão abordados alguns aspectos metalúrgicos dessa fase.

3.1.2 Metalurgia da fase $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$

Diante do interesse na aplicação desta proporção atômica, vale compreender alguns detalhes e aspectos sobre como a fase é obtida.

A estequiometria $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ é organizada em uma estrutura do tipo NaZn_{13} , como representado na figura 3 (BALLI, SARI, *et al.*, 2012; WANG, HUANG, *et al.*, 2015). Nessa organização, uma proporção de silício é fundamental para estabilizar a estrutura que, quando formada apenas por La e Fe é instável (NIITSU e KAINUMA, 2011). Desse modo, para obtenção da fase de 1:13 a estequiometria é dada como $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$, onde $1 \leq x \leq 1,9$ (LIU, SKOKOV, *et al.*, 2012)

Figura 3 - Estruturas do tipo NaZn_{13} com identificação dos sítios de La, Fe e Si



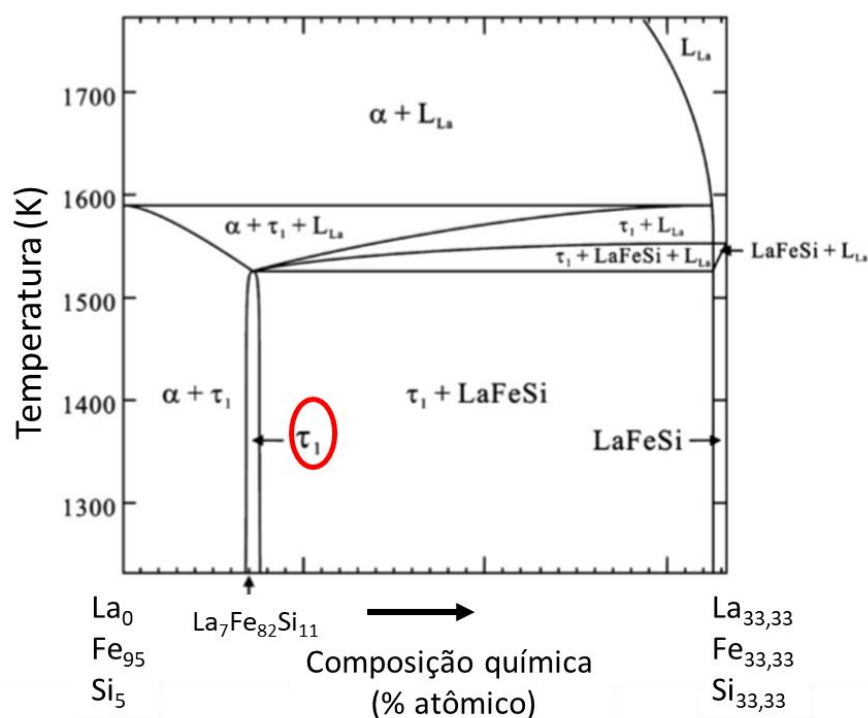
Fonte: Adaptado de a) (KARLSRUHE, 2020) e b) (WANG, HUANG, *et al.*, 2015)

Na figura 3, átomos de La são representados por esferas azuis, enquanto átomos de Fe em laranja forte, e átomos de Fe que são parcialmente substituídos por Si em laranja mais fraco. Para tanto, em 3 a) exibe-se uma representação da célula unitária completa da estrutura de $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$, que contempla 112 átomos no total, sendo 96 deles situados na posição Fe^{II} , 8 na Fe^{I} , e 8 átomos de La, conforme ilustrado na figura 3 b) (FRANCO, BLÁZQUEZ, *et al.*, 2018). Em 3 b), a identificação Fe^{I} da esfera ao centro do icosaedro faz referência a uma posição que somente o ferro ocupa, enquanto Fe^{II} (esferas laranjas) faz referência a sítios de ferro que são parcialmente substituídos por silício (WANG, HUANG, *et al.*, 2015). O quadrado tracejado em 3 a) indica a região que foi representado em 3 b).

Dito isso, a fase formada por essa composição química é usualmente chamada de “1:13” (GSCHEIDNER e PECHARSKY, 2008) ou de “ τ_1 ”, e é estável a temperaturas ambientes, (NIITSU e KAINUMA, 2011) conforme exibido no diagrama de equilíbrio exposto da figura 4. Esse diagrama considera um sistema onde a composição química possível é limitada, de forma que os percentuais atômicos partem de 95% de Fe e 5% Si até alcançarem valores iguais a 33,3% para cada um dos 3 elementos do sistema.

Ainda no diagrama da figura 4, a indicação da fase 1:13 (τ_1) de interesse para refrigeração magnética é circulado em vermelho, e outras fases estão dispostas, como a fase α , também chamada neste contexto de Fe- α ou ferrita; uma fase com alto percentual de lantânio, LaFeSi ($\text{La}_1\text{Fe}_1\text{Si}_1$), ou fase rica (pois é a fase mais rica em lantânio); e L_{La} , representando uma fase líquida rica em lantânio.

Figura 4— Diagrama de Fases de $\text{Fe}_{95}\text{Si}_5$ até $\text{La}_{33,3}\text{Fe}_{33,3}\text{Si}_{33,3}$.



A fase 1:13 nesse diagrama é representado por τ_1 , e a fase rica como LaFeSi. Fonte: adaptado de (NIITSU e KAINUMA, 2011).

Diversos métodos podem ser empregados na obtenção da liga à base de fase 1:13, como o lingotamento via fusão a arco (SONG, YI, *et al.*, 2012), o processo de redução-difusão (TEIXEIRA, 2012), e a fusão em tiras (HOU, LAMPEN, *et al.*, 2015; GUTFLEISCH, YAN e MÜLLER, 2005). No atual contexto deste trabalho, abordar-se-

á apenas o lingotamento tradicional, uma vez que esse foi o processo utilizado na fabricação da liga utilizada nos experimentos desta pesquisa. Dito isso, serão elucidados agora conceitos quanto a liga obtida por lingotamento tradicional.

3.1.2.1 *O estado bruto de fusão*

Para facilitar o entendimento da morfologia do estado bruto de fusão, isso é, estado resultante do lingotamento tradicional, primeiramente serão apontadas considerações baseadas em sistema no equilíbrio conforme descrito em diagramas de fases como o da figura 4. Detalhamentos sobre outros fenômenos metalúrgicos que distanciam o produto fundido de um estado de equilíbrio serão feitos adiante.

Assim, levando em conta um processo reversível, onde o resfriamento ocorre de forma lenta o suficiente para que o sistema esteja em equilíbrio ao longo de todo resfriamento a partir de um estado líquido com composição química adequada, um sistema monofásico homogêneo contendo apenas a fase 1:13 seria formado (NIITSU e KAINUMA, 2011), conforme ilustra a figura 5 (exibida na página seguinte). Nessa figura, considera-se um resfriamento a partir de aproximadamente 1800K (1527°C), indicado pela flecha tracejada em vermelho. A fase líquida (L_{La}) é representada pela cor branca nos círculos, já a fase ferrita (α) na cor preta, e a fase 1:13 em cinza.

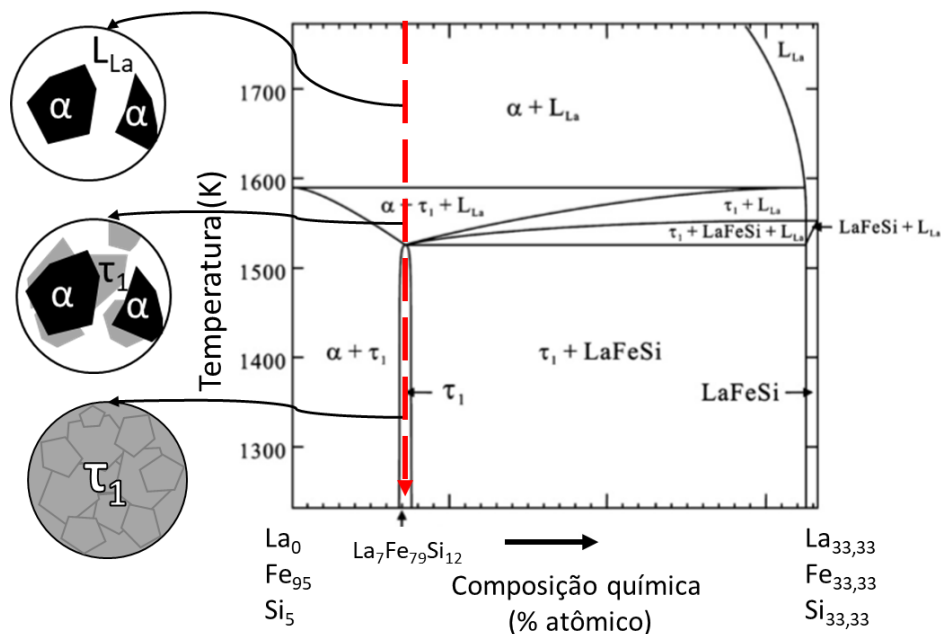
De acordo com a figura 5, a primeira fase a ser solidificada a partir do estado líquido é a ferrita (no diagrama de fases representado como α . Nota-se que quando a temperatura é superior a 1600 K ainda há uma fase líquida rica em lantânio em meio a ferrita. Conforme o resfriamento progride, os cristais de ferrita continuam a crescer.

Uma vez que o sistema atinge temperaturas menores do que cerca de 1600 K, o líquido rico em La reage com os cristais de ferrita periteticamente¹ conforme a equação 1, na qual a ferrita é representada por Fe- α . Os núcleos de fase 1:13 devem ser formados nas interfaces dos grãos já solidificados de ferrita, pois é onde existe e contato direto do líquido com o sólido (CALLISTER e RETHWISCH, 2014; HOSFORD, 2010).



¹ Reação peritética é caracterizada quando uma fase líquida e uma sólida reagem para formar uma única fase sólida diferente durante o resfriamento (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

Figura 5 - Esquema de um resfriamento ideal em uma situação de equilíbrio na composição $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$



A fase 1:13 nesse diagrama é representado por τ_1 , e a fase rica como LaFeSi. Fonte: adaptado de (NIITSU e KAINUMA, 2011).

Ao continuar o resfriamento, a reação peritética continua a acontecer ao passo que a fase 1:13 continua a crescer em detrimento do consumo das duas outras fases (CALLISTER e RETHWISCH, 2014; NIITSU e KAINUMA, 2011), até o que o sistema alcance um estado homogêneo caracterizado pela presença da fase 1:13 (NIITSU e KAINUMA, 2011).

Neste ponto, é válido salientar que o descrito acima é baseado em um conceito generalista de nucleação de fases, conforme é também exposto (NIITSU e KAINUMA, 2011) que discute que a fase Fe- α solidifica e cresce a partir estado fundido e, após isso, a fase 1:13 é formada apenas por reações peritéticas entre Fe- α e L_{La} .

Porém, deve-se atentar que em um processo ideal de solidificação, as fases líquido e sólido são quimicamente homogêneas em toda sua extensão. Em outras palavras, ao longo do resfriamento há tempo suficiente para que essas fases ajustem suas composições químicas via difusão até as estequiometrias discernidas no diagrama de fases. (CALLISTER e RETHWISCH, 2014; CAMPBELL, 2008). Na realidade, a situação é diferente, pois o processo de solidificação da liga ocorre fora do equilíbrio, sem tempo o suficiente a alta temperatura para a total homogeneização da liga.

Em uma abordagem mais prática, para obter o sistema ternário em questão por lingotamento, é necessário aquecer os elementos envolvidos acima de sua temperatura de fusão, usualmente por meio de técnicas como a fusão por arco (JIA, SUN, *et al.*, 2009) (HOU, LAMPEN, *et al.*, 2015). Uma vez que todos os elementos estão em seu estado líquido e misturados nas proporções de interesse, segue-se para o lingotamento propriamente dito (CALLISTER e RETHWISCH, 2014; CAMPBELL, 2008).

No lingotamento, a liga em seu estado líquido é vertida em um molde com geometria definida. Após verter, deixa-se o molde resfriar à temperatura ambiente até que todo o líquido tenha se solidificado. Ao fim desse processo, retira-se do molde uma massa de liga de metálica sólida com geometria definida, a qual é denominada lingote (CAMPBELL, 2008; HOSFORD, 2010).

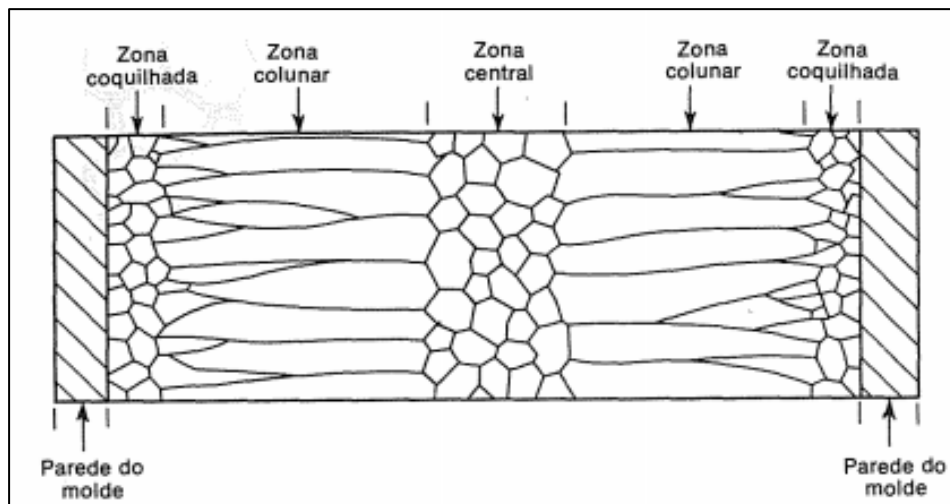
Durante o resfriamento e solidificação do metal alguns fenômenos importantes são observados, como a formação de dendritas, morfologia característica dos grãos de ligas metálicas obtidas por lingotamento (HILL e REZA, 1994). As dendritas são formadas em decorrência principalmente do superresfriamento constitucional. Este fenômeno ocorre quando há diferenças na composição química da fase sólida frente ao estado líquido, devido a fatores como falta de tempo para a difusão e homogeneização, e diferenças da solubilidade dos elementos nas fases sólida/líquida, de forma que a alteração local da estequiometria modifica o ponto de fusão local e favorece a solidificação em uma direção (CAMPBELL, 2008; COLPAERT e COSTA, 2008; HIGGINS, 1993). Maiores detalhamentos não são pertinentes no escopo deste trabalho, porém podem ser encontrados nas fontes citadas.

Além da morfologia dendrítica, aspectos quanto aos tamanhos e formatos dos grãos solidificados no lingote devem ser elucidados. Para tanto, a figura 6 (exposta na página seguinte) exhibe uma morfologia típica da macroestrutura de um lingote. Esta figura será utilizada para auxiliar na explanação de alguns conceitos.

A primeira seção a ser discutida é referente a região mais próxima a parede do molde, também chamada de zona coquilhada. Ao verter o metal fundido, há um rápido resfriamento do metal em contato com a parede do molde que usualmente está em temperatura ambiente (CAMPBELL, 2008). Esse resfriamento repentino impõe condições para uma alta taxa de nucleação heterogênea, o que resulta em uma região de cristais relativamente pequenos com orientações aleatórias, uma vez que o crescimento de um grão é limitado pelo contato com grãos adjacentes (HILL e REZA, 1994). Na

sequência dessa região, observa-se uma estrutura alongada e com orientação preferencial, na qual são normalmente identificados grãos colunares (HOSFORD, 2010).

Figura 6 - Estruturas granulares em um lingote solidificado



Fonte: (HILL e REZA, 1994)

A orientação dos cristais na zona colunar é explicada principalmente pela direção do fluxo de calor, que flui da região mais central do lingote, até suas paredes (HILL e REZA, 1994). Tais grãos têm nucleação iniciada na interface da zona coquilhada já solidificada, liberando calor latente de fusão (COLPAERT e COSTA, 2008). Este calor liberado na nucleação é fornecido ao grão que está sendo formado, de maneira que o líquido na interface tem temperatura inferior em relação ao sólido, o que constitui um cenário de superresfriamento, e favorece o crescimento do cristal em direção contrária ao fluxo de calor, bem como a formação da estrutura dendrítica nas ligas metálicas (HILL e REZA, 1994). Contudo, é válido ressaltar que a estrutura dendrítica em ligas metálicas ocorre principalmente devido ao superresfriamento constitucional (CAMPBELL, 2008). Seguindo na explanação da macroestrutura, a zona colunar tem fim ao encontrar com a zona central.

A região mais central do lingote possui estrutura equiaxial e é formada, dentre outros fatores, pela nucleação devido a heterogeneidades no líquido, bem como da sobreposição do superresfriamento das zonas colunares que tendem a se encontrar (HILL e REZA, 1994). Nesse cenário, os grãos são nucleados e crescem sem direção preferencial, podendo apresentar morfologia dendrítica não direcional (HILL e REZA, 1994).

Em uma interface mais específica para o La-Fe-Si, espera-se a formação de dendritas de ferrita no início da solidificação, conforme indicado no diagrama de fases (figura 5). Na sequência, devido a reação peritética exposta na equação 1, uma camada da fase 1:13 é rapidamente formada entre toda a ferrita e o líquido, de maneira a interromper o contato direto das duas fases. Isso faz com que a cinética de formação da fase 1:13 dependa significativamente da difusão dos elementos envolvidos por essa camada de fase 1:13 já formada, tornando o processo mais lento e limitando a formação dessa fase (HOSFORD, 2010; XIANG, YUNGUI, *et al.*, 2015).

Essa camada que impede o contato da ferrita com o líquido, e que dificulta a formação de um sistema homogêneo de 1:13, culmina na obtenção de da fase sólida metaestável $\text{La}_1\text{Fe}_1\text{Si}_1$ que é rica em lantânio e, por isso, também é chamada de fazer rica (NIITSU e KAINUMA, 2011).

Outro aspecto devido ao resfriamento acontecer fora do equilíbrio fusão é a presença de macrosegregações. Esse fenômeno também é associado a falta de tempo à temperatura elevada para que a difusão ocorra ao longo de todo líquido sólido já formado, o que leva a formação de regiões com diferentes composições químicas no estado bruto de fusão e, portanto, com diferentes distribuições e proporções de fases (COLPAERT e COSTA, 2008).

Além desses aspectos divergentes do previsto no diagrama de fases, gases da atmosfera do forno de fundição, como Ar ou N_2 , podem ficar solubilizados no metal líquido e se precipitam como poros esféricos quando o metal solidifica. Bem como, o efeito Kirkendall e a alteração do volume durante a solidificação do metal podem gerar porosidades ao final do processo de solidificação (CAMPBELL, 2008; HOSFORD, 2010).

Em suma, o fato de o resfriamento no lingotamento ser mais rápido que o tempo necessário para toda reação prevista no diagrama de fases ocorrer é o que leva à formação de fases diferentes da previstas pelo diagrama (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

De fato, a microestrutura observada em um lingote desta liga fundida não é igual a prevista pelo diagrama de fases. Tal comprovação pode ser feita ao observar uma micrografia de microscópio eletrônico de varredura (MEV) na configuração de elétrons retroespalhados (BSE), exposta na figura 7 (exibida na página seguinte). Nessa configuração, diferenças de tons de cinza representam fases com diferentes composições químicas, de maneira que quanto maior a proporção de um elemento mais pesado na fase,

mais clara ela aparecerá. Nesse caso específico, a fase rica (com maior proporção de La) aparece mais clara. Algumas regiões pretas são observadas, referentes a poros ou arrancamentos da preparação da amostra. As demais fases são identificadas na imagem.

Figura 7 - Micrografia de MEV em configuração BSE do estado bruto de fusão de uma liga com estequiometria $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$.

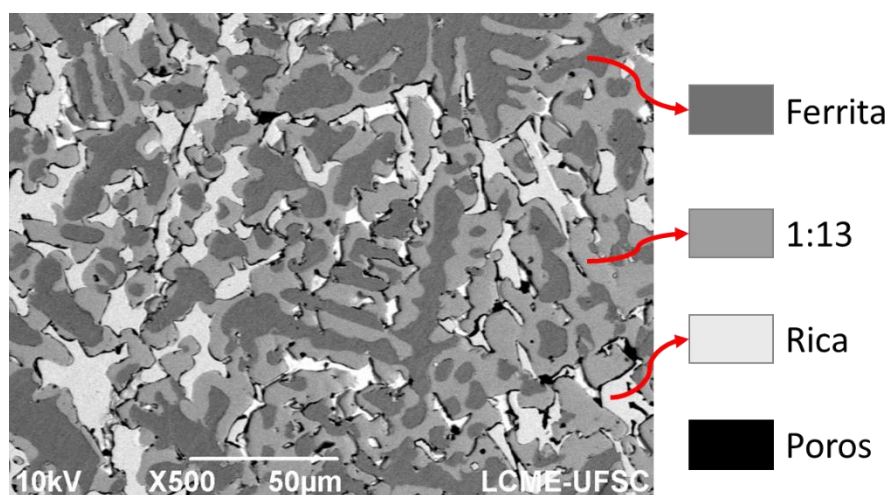


Imagem com ampliação de 500x. Fonte: adaptado de (ROSA, 2020)

Na figura 7, alguns aspectos são observados. Primeiramente, nota-se uma morfologia dendrítica da fase ferrita (cinza mais escuro), como bem observado na parte central da imagem. Já a fase 1:13 (cinza intermediário) aparece sempre em contato com a fase ferrita. Por fim, ao redor da 1:13, a fase rica (cinza mais claro/branco) é observada com pouco ou nenhum contato com a ferrita. Além disso, poros são observados.

Alguns dados importantes das fases em questão, como densidade, estequiometria, e concentração mássica do elemento na fase são expostos na tabela 1 (exibida na página seguinte). As densidades cristalográficas das fases, exposto ao lado da identificação da fase na tabela, foram estipulados com base nos dados de difração de raios x de (ROSA, 2020), e os difratogramas podem ser observados no anexo 1. Esses dados são válidos para o presente estudo uma vez que se trata do mesmo lingote utilizado por (ROSA, 2020). Não obstante, a estequiometria mássica foi calculada com base no peso atômico dos elementos (FESZ, 1997). Note que a concentração mássica do elemento na fase é a multiplicação direta do percentual mássico do elemento pela densidade cristalográfica da fase. A tabela 1 (pagina seguinte) é exposta aqui por conter dados que

foram utilizados na construção do modelo de difusão (capítulo 4 deste trabalho) e na discussão dos resultados.

É válido salientar que dessas três fases dispostas no estado bruto de fusão, a única que apresenta o comportamento ferromagnético à temperatura ambiente é a ferrita, ao passo que a fase rica e 1:13 possuem comportamento paramagnético (LYUBINA, GUTFLEISCH, *et al.*, 2009; ROSA, MICHELS, *et al.*, 2019).

Tabela 1 – Dados sobre as fases no estado bruto de fusão da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$

Fase 1:13 → Densidade cristalográfica: 7200 kg/m ³			
Elemento	Estequiometria		Concentração (kg/m ³)
	Molar	Mássica (g/mol)	
La	1	138,91	1223
Fe	11,3	631,05	5557
Si	1,7	47,74	420
Soma	14	817,70	7200
Fase Rica (LaFeSi) → Densidade cristalográfica: 6180 kg/m ³			
Elemento	Estequiometria		Concentração (kg/m ³)
	Molar	Mássica (g/mol)	
La	1	138,91	3852
Fe	1	55,85	1549
Si	1	28,09	779
Soma	3	222,84	6180
Fase Ferrita (ou Fe – α) → Densidade cristalográfica: 7874 kg/m ³			
Elemento	Estequiometria		Concentração (kg/m ³)
	Molar	Mássica (g/mol)	
La	0	0	0
Fe	99,5	5556,5775	7854
Si	0,5	14,0425	20
Soma	100	5570,62	7874

Fonte: adaptado de (ROSA, 2020).

Visando homogeneizar o estado bruto, tratamentos térmicos de recozimento são realizados para acelerar processos difusos e, através destes, alcançar um estado mais próximo do equilíbrio previsto pelo diagrama de fases (NIITSU e KAINUMA, 2011; SONG, YI, *et al.*, 2012).

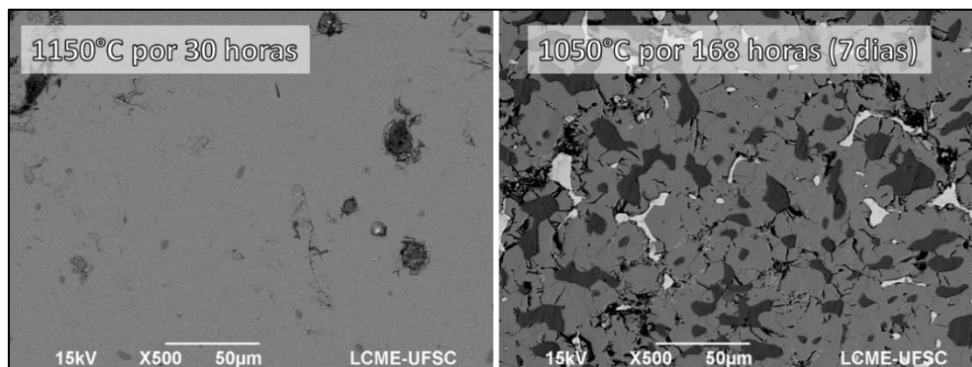
3.1.2.2 *Recozimento da liga*

No intuito de favorecer a formação da fase 1:13, tratamentos térmicos (T.T.) são realizados. Os tratamentos em questão consistem em recozimentos, que são definidos como tratamentos nos quais os materiais são expostos a um conjunto definido de temperatura e tempo, a fim de promover (dentro outros fins) uma determinada microestrutura (CALLISTER e RETHWISCH, 2014; CHIAVERINI, 1988). Normalmente, estes tratamentos são feitos em algum tipo de atmosfera inerte, como argônio, a fim de evitar oxidações do metal tratado.

Diversos são os patamares de tempo e temperatura apontados pela literatura como forma de homogeneizar a microestrutura, de forma a permitir que a maior quantidade possível de fase 1:13 seja formada. Para tanto, estudos como os de (LIU, GUTFLEISCH, *et al.*, 2011), comprovam que a temperatura exerce papel mais fundamental no tratamento do que o tempo de patamar, uma vez que um estado homogeneizado é alcançado em 10 dias quando tratado por 1000°C, enquanto quando tratado a 1050°C obtém-se resultado equivalente em apenas 7 dias. Concomitantemente, conforme apontado por (ROSA, MICHELS, *et al.*, 2019) estados de homogeneização são alcançados em 30 horas de tratamento à 1150°C, conforme exibido na figura 8, que é exibida na página seguinte. Essas diferenças estão associadas ao aumento expressivo da difusividade dos elementos envolvidos em função da temperatura, conceito que será aprofundado na sequência do capítulo.

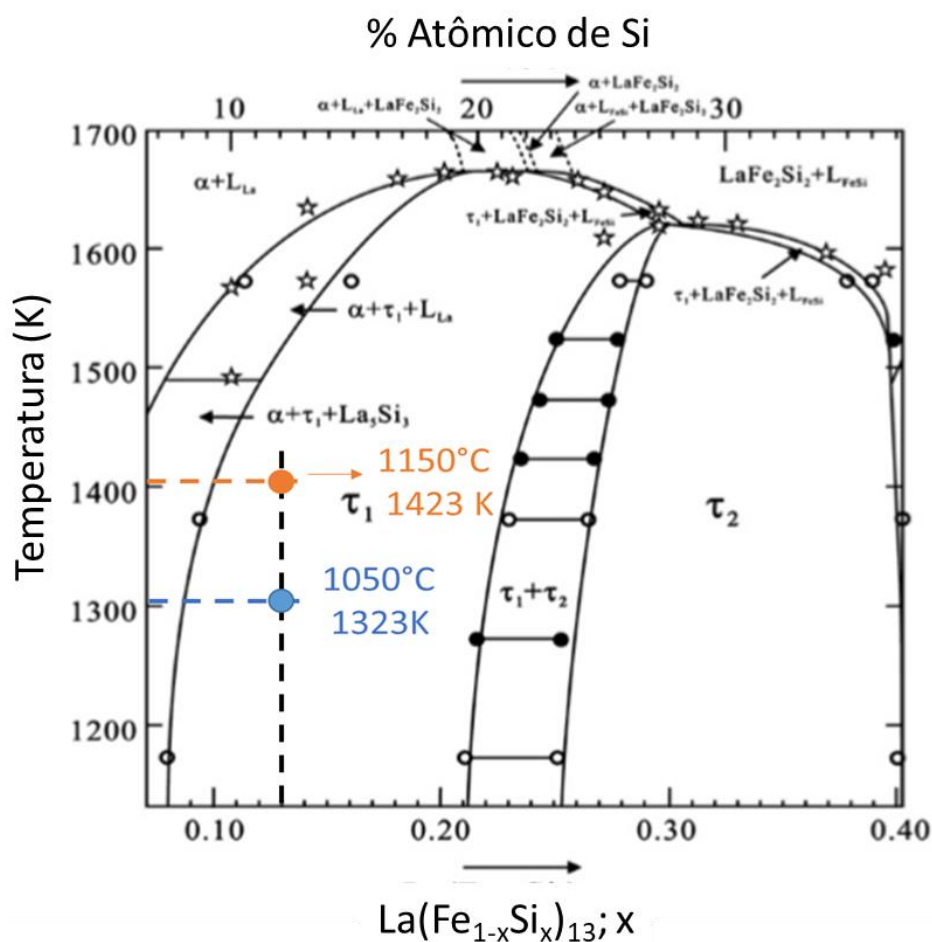
Nesse contexto, estudos de (ROSA, MICHELS, *et al.*, 2019) identificaram que há uma maior progressão microestrutural nos tempos iniciais de T.T. Isso indica que um estudo nos tempos iniciais poderia fornecer maiores entendimentos sobre a formação da fase 1:13. Ainda é válido ressaltar que as temperaturas de recozimento da figura 8, para a composição química citada, estão dentro do campo monofásico da 1:13, conforme exibido na figura 9, que é exposta na página seguinte.

Figura 8 – Comparação de micrografias (MEV, BSE) do recozimento de uma liga com estequiometria $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$



Imagens com contrastes BSE, ampliação de 500x. Fonte: Adaptado de (ROSA, MICHELS, *et al.*, 2019).

Figura 9 – Recorte do diagrama de fases La-Fe-Si com ênfase na fase 1:13



A fase 1:13 nesse diagrama é representado por τ_1 , e a fase rica como LaFeSi . Fonte: adaptado de (NIITSU e KAINUMA, 2011).

A figura 9 representa um recorte de um diagrama de fases, de maneira a dar ênfase na região de formação da fase 1:13, com quantidade de lantânio fixas, mudando apenas a proporção de ferro e silício no eixo horizontal. Nessa figura, a linha vertical preta tracejada corresponde a um $x=0,13$, composição química das micrografias da figura 8, já as linhas e pontos coloridos correspondem as temperaturas utilizadas. Nota-se nesta figura algumas fases não citadas ao longo deste trabalho, como a fase τ_2 , que consiste numa variação polimórfica da fase 1:13 (τ_1), porém apresenta menor efeito magnetocalórico, além da LaFe_2Si_2 , e do líquido rico em ferro L_{FeSi} (NIITSU e KAINUMA, 2011). Estas fases não serão discutidas neste documento.

Esses tratamentos são realizados para favorecer a formação da 1:13 pois, quanto maior a fração dessa fase, maior o efeito magnetocalórico, ou seja, mais efetiva seria a refrigeração magnética. Contudo, frações residuais de ferrita ($\approx 5\%$), podem ser desejáveis visando maior estabilidade mecânica da liga (FRANCO, BLÁZQUEZ, *et al.*, 2018). Ou ainda, pode-se dispersar a fase 1:13 homogeneizada em matrizes metálicas ou poliméricas para adequar a resistência mecânica da liga homogeneizada (ROSA, 2020). Maiores detalhamentos sobre tal aspecto mecânico não serão elucidadas aqui, porém podem ser encontradas nas fontes citadas. Contudo, o fato importante é que recozimentos são feitos para obter maior percentual de 1:13.

Contudo, apesar de recozimentos serem reportados, o mecanismo de formação da fase 1:13 durante o recozimento não é um consenso, destacando-se três propostas. A primeira destacada aqui sugere que a 1:13 (τ_1) nucleia e cresce por reações peritéticas entre as fases Fe- α e fase LaFeSi durante a solidificação, e cresce por difusão entre a fase 1:13 durante o recozimento, podendo ser nucleadas novas fases 1:13 por processos difusivos (NIITSU e KAINUMA, 2011).

Similarmente, segundo (HOU, LAMPEN, *et al.*, 2015) a fase 1:13 somente cresce partir da lamela já formada na reação peritéticas, e não nucleia em outros pontos durante o recozimento.

Outro modelo sugere uma reação de decomposição eutetóide das fases do estado bruto devido a macrosegregações, na qual formam-se lamelas de ferrita e lantânio, com uma morfologia similar à perlita observada em aços carbono (CALLISTER e RETHWISCH, 2014)). Essa proposta não descarta a camada de 1:13 já formadas periteticamente, porém propõe que através da reação eutética entre estas lamelas também

se forma a fase 1:13 (lamelas de ferrita + lamelas La \rightarrow 1:13) (LIU, GUTFLEISCH, *et al.*, 2011).

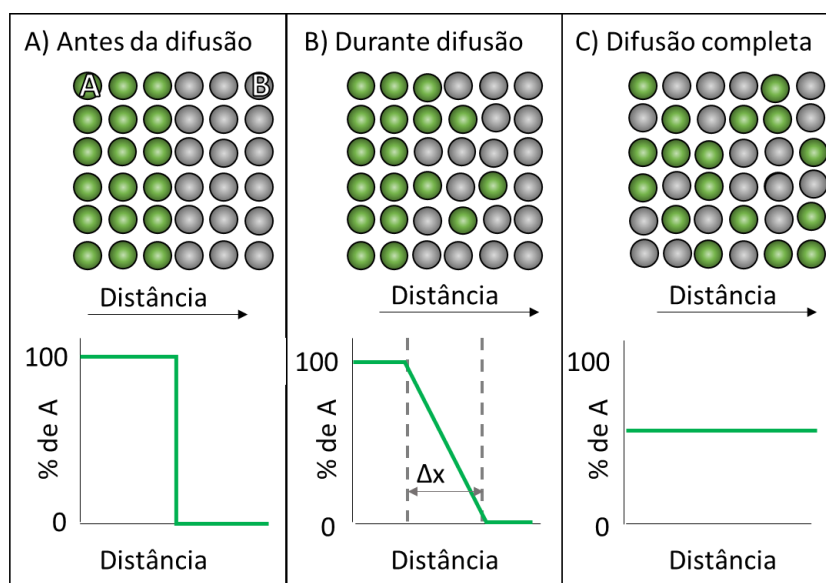
Apesar da divergência do mecanismo propostos, há um ponto que coincide em todas as afirmativas: A fase 1:13 é consolidada ao longo de tratamentos térmicos através de mecanismos de difusão. Contextualizada a importância deste fenômeno nessa pesquisa, aspectos sobre o mesmo serão abordados na sequência.

3.2 DIFUSÃO

Difusão pode ser compreendida como todo transporte de matéria através de movimentos atômicos (CALLISTER e RETHWISCH, 2014). De fato, todo transporte de massa no interior de um sólido, seja um líquido, gás, ou outro sólido, ocorre por mecanismos de difusão (ASKELAND, PHULÉ, *et al.*, 2010).

A Figura 10 exibe um exemplo de difusão, onde placas de átomos A (representados pela cor verde) e de Átomos B (em cinza) são postas em contato uma com a outra. Nesse exemplo, como A e B são solúveis entre si, a difusão ocorre em decorrência da diferença de composição química, com objetivo de homogeneizar o sistema. No esquema representado nesta figura, considera-se um tempo infinito de reação. Δx representa uma distância a ser determinada.

Figura 10 – Exemplo de um par de difusão.



Fonte: adaptado de (ASKELAND, PHULÉ, *et al.*, 2010)

Diversas são as formas e caminhos pelos quais átomos podem se mover no interior do sólido, como pelos interstícios entre os átomos, por lacunas na rede cristalina, ou mesmo pelos contornos de grão (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

Considerando esses diferentes mecanismos de difusão, é válido expor que este processo depende de diversos fatores, como quantidade de defeitos cristalinos, quais átomos estão difundindo em meio a quais átomos, a temperatura em que se encontra o sistema, entre outros (ASKELAND, PHULÉ, *et al.*, 2010; CALLISTER e RETHWISCH, 2014). Todos estes fatores influenciarão na quantidade de átomos (e, portanto, massa) que são transportados de um espaço ao outro em um determinado tempo, podendo deixar o processo mais rápido ou mais lento (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

Assim, a difusão é usualmente associada a uma taxa de transferência de massa, normalmente expressada como um fluxo médio de difusão (J) (CALLISTER e RETHWISCH, 2014). Este fluxo pode ser definido como a quantidade de massa (ΔM) que atravessa uma área unitária (A) ao longo de um tempo (Δt), podendo ser expresso conforme a equação 2 (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

$$J = \frac{1}{A} \frac{\Delta M}{\Delta t} \quad (2)$$

Em uma outra abordagem, conhecida como a primeira lei de Fick, considera que existe uma diferença de concentração química (ΔC) entre os sistemas em difusão, ao longo de uma distância (Δx) (CALLISTER e RETHWISCH, 2014), como já ilustrado na figura 10. Essa diferença atua como força motriz da difusão e, portanto, é proporcional ao fluxo atômico, e inversamente proporcional a distância que separa tal divergência de composição (ASKELAND, PHULÉ, *et al.*, 2010). O fluxo médio pode ser, por fim, ser equacionado através a inserção de uma constante chamada coeficiente de difusão (D). A equação matemática que engloba estas considerações é também a expressão que define a primeira lei de Fick (ASKELAND, PHULÉ, *et al.*, 2010), conforme exibido na equação 3.

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (3)$$

A primeira lei de Fick leva consigo um sinal de negativo, devido à consideração que o gradiente químico (ΔC), ao longo do comprimento (Δx), varia da maior concentração para a menor concentração (CALLISTER e RETHWISCH, 2014), como é ilustrado com a inclinação da reta no quadro “B” da figura 10 (acima). Assim, o sinal negativo é utilizado para compensar o fluxo do elemento da região mais concentrada para a menos concentrada, de forma a tornar o fluxo uma grandeza positiva.

É preciso salientar que conforme ilustrado na figura 10, a primeira lei de Fick é válida para regimes estacionários. Isso quer dizer que o fluxo descrito por essa lei é embasado em situações em que as concentrações dos componentes da difusão são consideradas constantes ao longo do tempo (CALLISTER e RETHWISCH, 2014). Ou seja, é válido para situações em que o perfil de concentração das fases que dão origem a força motriz seja considerado constante e/ou contínuo ao longo do tempo.

Dito isso, é válido salientar que um componente importante da primeira lei de Fick é a existência do coeficiente de difusão “D”. Este coeficiente, usualmente expresso em unidades de área por tempo, como cm^2/s , tem papel fundamental no entendimento do processo difusivo, pois é um indicativo da taxa de difusão dos átomos no sistema (ASKELAND, PHULÉ, *et al.*, 2010; CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

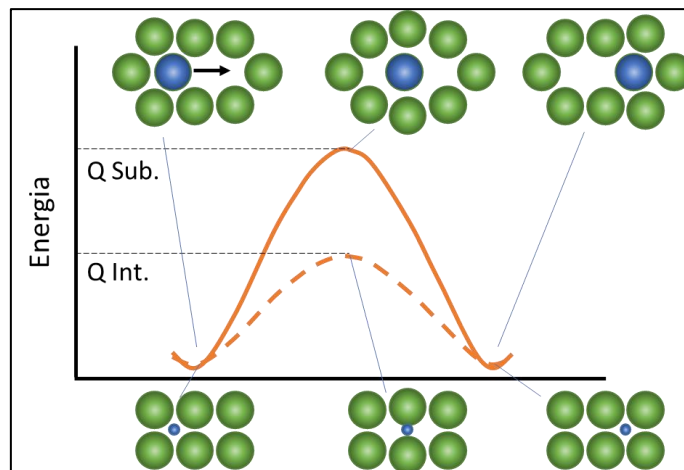
O coeficiente de difusão (D) pode ser equacionado de acordo com a temperatura em que o processo difusivo ocorre, e a energia de ativação do sistema (Q), como exige a equação 4. Nesta equação, existem ainda duas constantes não abordadas até então: “R”, que é a constante universal dos gases; e D_0 , uma constante independente da temperatura que é estimada como o coeficiente de difusão quando a razão $1/T$ é igual a 0 (ASKELAND, PHULÉ, *et al.*, 2010; CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

É válido aclarar que a energia de ativação (Q) pode ser compreendida como uma barreira energética para que a difusão possa ocorrer (ASKELAND, PHULÉ, *et al.*, 2010). A magnitude dessa barreira depende da energia de ligação química dos átomos, como também dos tamanhos relativos entre eles, e do mecanismo de difusão. Esse último fator é exemplificado na figura 11 (exposta na página seguinte), que expõe uma energia de ativação menor para difusões intersticiais do que por vacâncias (ASKELAND, PHULÉ, *et al.*, 2010). Nesta figura, as esferas azuis representam átomos em difusão. “Q Sub”

representa a energia de ativação para difusão por mecanismos substitucional por vacâncias, enquanto “Q int” a energia para difusão intersticial.

Figura 11 – Ilustração energia de ativação.



Fonte: adaptado de (ASKELAND, PHULÉ, *et al.*, 2010).

Compreendido o conceito da energia de ativação, pode-se descrever formas de obter valores para tal dado. Com este intuito, a equação 4 pode ser linearizada utilizando a função logarítmica, possibilitando além de obter valores de Q, valores de D_0 , ou D, conforme exibe a equação 5 (CALLISTER e RETHWISCH, 2014), a qual é comparada com uma equação de reta na equação 6.

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5)$$

$$Y = B - A * X \quad (6)$$

Nesta linearização, considerando que R, Q, e D_0 são constantes, $\ln D$ é igual aos valores de “Y” numa função de reta, enquanto $1/T$ aos valores de “X”, já a razão Q/R corresponde ao coeficiente angular da reta (A), e o logaritmo natural de D_0 coeficiente linear (B). A tabela 2 (na página seguinte) exibe alguns coeficientes de difusão e valores de energia de ativação já estabelecidos para alguns sistemas de acordo com os átomos em difusão, o meio em que se difundem e a temperatura do processo. Os valores indicados com “*” (asterisco) foram calculados pela equação 5 a partir dos valores encontrados na literatura.

A análise da tabela 2 revela a forte influência da temperatura no processo difusivo pois, considerando um mesmo par difusivo como a autodifusão do Fe em Fe- α , nota-se que uma variação de temperatura igual a 400°C resulta numa variação em 6 ordens de grandezas no coeficiente de difusão.

Tabela 2 – Alguns coeficientes de difusão e energias de ativação conhecidos.

Átomo em difusão	Difusão ocorrendo em	Temperatura (°C)	D (cm ² /s)	Energia de ativação (kJ/mol)	D ₀ (cm ² /s)
Fe	Ferro - α	500	$3,0 \times 10^{-17}$	251	3,45
Fe	Ferro - α	900	$1,8 \times 10^{-11}$	251	3,45
Fe	Ferro - γ	900	$1,1 \times 10^{-13}$	284	0,57
Fe	Ferro - γ	1100	$7,8 \times 10^{-12}$	284	0,57
C	Ferro - α	900	$1,7 \times 10^{-10}$	80	0,0062
C	Ferro - γ	900	$5,3 \times 10^{-7}$	148	0,23
C	C	1100	$*5,5 \times 10^{-26}$	682	5
Si	Si	1100	$*5,5 \times 10^{-15}$	460	1800
O	Al ₂ O ₃	1100	$*1,2 \times 10^{-21}$	635	1900

Fonte: Adaptado de (ASKELAND, PHULÉ, *et al.*, 2010) e (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

Descritos todos os aspectos teóricos fundamentais para a compreensão desta pesquisa, o próximo tópico trata de outro importante fundamento da pesquisa: o modelamento elaborado para alcançar dados de coeficiente de difusão e energia de ativação.

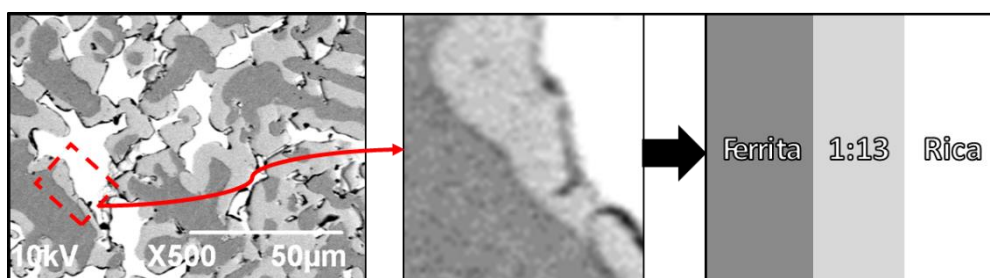
4 PROPOSTA DE MODELAMENTO DE CRESCIMENTO POR DIFUSÃO

Este tópico tem como objetivo descrever modelamentos matemáticos e considerações propostas neste trabalho para estimar o coeficiente de difusão dos elementos na fase 1:13, bem como a energia de ativação dos elementos nela. É válido salientar que a fase 1:13 no presente estudo possui composição química LaFe_{11,3}Si_{1,7}, conforme explícito na tabela 1 da fundamentação teórica (página 35).

A primeira consideração feita é quanto a distribuição das fases na micrografia do estado bruto de fusão. Conforme já exposto na revisão, e reapresentado na Figura 12, a fase ferrita é disposta em ilhas dendríticas, contornadas por uma camada da fase 1:13, a qual é circundada por porções de fase rica.

Isto configura um cenário em que há uma camada de 1:13 entre ferrita e fase rica. Com esta exposição, é plausível afirmar que a microestrutura pode ser idealizada como placas de fases intercaladas na sequência ferrita, 1:13, rica, conforme esquematizado na Figura 12. Nessa figura, mais à esquerda, se encontra a micrografia do estado bruto de fusão já exibido na figura 7 da revisão. Uma seção dessa micrografia da figura 7 é ampliada manualmente para ilustrar a esquematização da microestrutura em placas.

Figura 12 – Esquematização da microestrutura do estado bruto de fusão

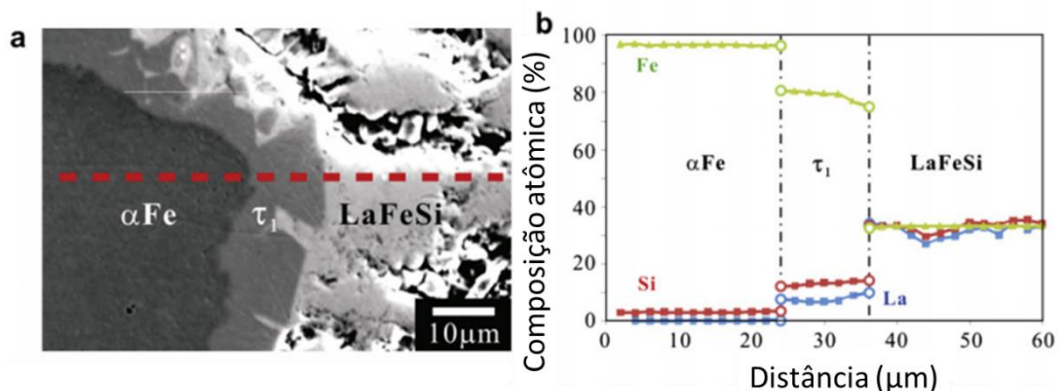


Fonte: do autor.

Assim, como parte da esquematização da microestrutura, considera-se que existe uma camada de 1:13 com tamanho inicial conhecido ao longo de um eixo horizontal. Como também, afirma-se camada crescerá neste eixo horizontal, ao longo do tempo, somente através de processo difusivos em detrimento das demais fases.

Além desta esquematização, considera-se que a composição química das fases é homogênea ao longo de uma placa da fase, conforme comprovado por (NIITSU e KAINUMA, 2011). Essas autoras comprovaram com análise de EDS grande homogeneidade química das fases após tratamento térmico, ou seja, com pouca variação do percentual atômico dos elementos ao longo das fases, conforme exhibe a figura 13 (exposta na página seguinte). Nessa figura, em “a” observa-se uma micrografia de MEV em contraste BSE o resultado do o recozimento do par difusivo Fe/LaFeSi a 900°C (1173 K) por 12 horas, onde uma camada de fase 1:13 foi formada; enquanto em “b” é exposto a análise de EDS relativa a composição atômica em percentual dos elementos em cada fase.

Figura 13 – Análise da composição atômica da zona de difusão do par Fe/LaFeSi.



A fase 1:13 nessa figura é representado por τ_1 , e a fase rica por LaFeSi. Fonte: adaptado de (NIITSU e KAINUMA, 2011).

Sabe-se que a estequiometria das fases é alterada mediante a difusão do sistema ao longo do recozimento. Isso é, a fase 1:13 tem seu teor de Si modificado ao longo do recozimento, por exemplo. De fato, se observado na figura 13, pode-se perceber parece haver uma tendência quase linear da composição fase 1:13, porém mais caracterizações seriam necessárias para comprovar tal hipótese.

Entretanto, essas alterações de composição não são relevantes, já que são pouco expressivas principalmente no caso da fase ferrita e da fase rica, conforme também pode ser observado em relação ao percentual atômico do ferro na figura 13. Portanto, para uma primeira aproximação pode-se afirmar para este modelamento que a homogeneidade das fases ferrita e rica é constante ao longo do tempo. Isto é, os componentes da difusão são constantes. Assim, considera-se que ao longo de toda uma placa da fase ferrita e rica a composição química é a mesma que exposta na tabela 1, de acordo com a referida fase.

Adicionalmente, as análises serão feitas sobre a contribuição de cada um dos elementos das fases, de maneira a simplificar as correlações e possibilitar alguns dos cálculos descritos abaixo.

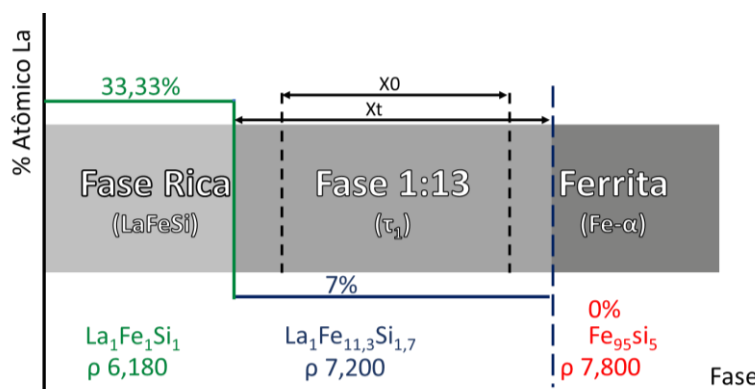
Para tanto, todas considerações até aqui feitas podem ser resumidas nos pontos abaixo:

- Existem 3 fases no estado bruto de fusão, a ferrita, 1:13 e rica
- As fases podem ser aproximadas a placas;
- Inicialmente existem placas de fase 1:13 entre Fe- α e fase rica;

- Composição das fases é homogênea ao longo do comprimento da fase e do tempo;
- Somente a fase 1:13 pode ser formada entre as fases Fe- α e rica (NIITSU e KAINUMA, 2011)
- Há um tamanho inicial da fase 1:13 em um eixo horizontal (denominado aqui como x_0), que aumenta ao longo de tratamento térmico, alcançando um tamanho ao final de cada tratamento (x_t);
- Para aumentar este tamanho, átomos devem se difundir, e se encontrar na proporção certa para formar a fase 1:13;

Estes pontos também são ilustrados na Figura 14, que esquematiza o sistema proposto, com base no perfil de concentração do elemento lantânio. Nesta figura, o eixo vertical representa o percentual atômico de La em cada fase, enquanto o eixo horizontal apenas descreve a fase. A notação “ x_0 ” e “ x_t ”, explicadas nas considerações acima, representam tamanho inicial da 1:13 e seu tamanho final após recozimento respectivamente. A letra ρ representa a densidade da fase identificada conforme tabela 1.

Figura 14 – Esquema de crescimento de fase, ênfase no elemento Lantânio.



Fonte: do autor.

Conforme as considerações acima, para a fase 1:13 crescer a difusão deve ocorrer. Dada todas as explicações, e principalmente que os componentes de difusão são constantes, ou seja, que composição das fases é estacionária no sentido que as mudanças ao longo do tempo são desprezíveis ao final dos T.T., a primeira lei de Fick (equação 3 já exposta) pode ser aplicada como descrição do fluxo difusivo do sistema.

Para tanto, a variação de tamanho da fase 1:13 ($\Delta x_{1:13}$, definida em unidades de comprimento, como cm), é associada a uma variação de volume da mesma ($\Delta V_{1:13}$,

expressa em cm³ por exemplo). Essa alteração de volume é associada a uma variação de massa ($\Delta m_{1:13}$, cuja unidade dimensional considerada é Kg). Tal flutuação de massa pode ser reescrita em função da densidade ($\rho_{1:13}$, com unidades de Kg/m³) da fase em crescimento, a variação do tamanho da mesma (Δx), e uma área unitária (A). Esse raciocínio é equacionado na equação 7 na qual x_t representa o tamanho da fase no eixo horizontal após o tratamento térmico, enquanto x_0 o tamanho da fase no estado bruto de fusão.

$$\Delta m_{1:13} = \rho_{1:13} * \Delta V_{1:13} = \rho_{1:13} * A * \Delta x_{1:13} = \rho_{1:13} * A * (x_t - x_0) \quad (7)$$

A massa que é alterada ao longo do tratamento térmico é relativa aos elementos que constituem a fase 1:13, uma vez que a fase como um todo não se difunde pelo sistema. Dessa forma, é possível considerar que existe uma proporção de acordo com fração mássica que cada elemento exerce na variação de mássica da 1:13. A fração mássica (F_y) é obtida pela divisão da concentração mássica do elemento “y” na 1:13 pela concentração mássica total da fase 1:13, conforme tabela 1 e, portanto, é adimensional. Assim, inserindo o termo F_y na equação na equação 7, e inserindo a equação 7 na definição de fluxo médio da equação 2 da fundamentação teórica, obtém-se um fluxo mássico médio descrito pela equação 8, que é inicialmente descrita em termos gerais e na sequência exemplificada para o elemento lantânio.

$$J_y = \frac{1}{A} \frac{F_y * \Delta m}{\Delta t} = \frac{F_y * \rho_{1:13} * \Delta x_{1:13} * A}{\Delta t * A} = J_y = \frac{F_y \rho_{1:13} \Delta x_{1:13}}{\Delta t} \therefore J_{La} = \frac{F_{La} \rho_{1:13} \Delta x_{1:13}}{\Delta t} \quad (8)$$

Da mesma maneira, a primeira lei de Fick (equação 3) pode ser considerada de acordo com a fração relativa de cada um dos elementos da fase, como é descrito na equação 9, que consideração a fração do fluxo mássico médio relativa ao elemento lantânio. Neste contexto, o termo “ C_{z1}^y ” corresponde à concentração mássica (em Kg/m³) de cada um dos elementos, os quais são discriminados no sobrescrito “y”, e em cada uma das fases discernidas no subscrito “z1” ou “z2”. Nota-se que, como a equação é referente a fase 1:13, as concentrações “C” são referente as fases vizinhas (ferrita e rica), conforme exposto na figura 12, com os valores de concentração da tabela 1. Também deve-se compreender que o termo “ x_t ” representa ao tamanho da fase após tratamento térmico, correspondendo também o caminho difusivo, ou a distância que separa as diferentes

concentrações mássicas dos elementos nas fases. Ainda nessa equação, o termo “ D_y ” corresponde ao coeficiente de difusão do elemento “y” pela fase 1:13. Novamente, a equação 9 é descrita em termos gerais e depois exemplificada para o elemento lantânio.

$$J_y = D_y \frac{(C_{z1}^y - C_{z2}^y)}{x_t} \therefore J_{La} = D_{La} \frac{(C_{Rica}^{La} - C_{\alpha}^{La})}{x_t} \quad (9)$$

É válido esclarecer que se considera que os átomos de La fluem da fase rica em direção a ferrita, bem como o fluxo líquido de Si se dá da fase rica para a ferrita. Já, o fluxo resultante dos átomos de Fe deve ser originário da fase ferrita para a rica e, por isso, deve-se realizar a inversão da diferença de concentrações na equação 9 para evitar contribuição negativa.

Assim, selecionado apenas a fração do fluxo médio mássico de relativa ao lantânio conforme equação 8, e igualando isto ao fluxo médio mássico relativo ao lantânio da equação 9, pode-se estimar o coeficiente de difusão da forma que é exposta nas equações 10 e 11.

$$J_{La} = J_{La}; \frac{F_{La\rho_{1:13}}(x_t - x_0)}{\Delta t} = D_{La} \frac{(C_{Rica}^{La} - C_{\alpha}^{La})}{x_t} \quad (10)$$

$$D_{La} = \frac{F_{La\rho_{1:13}}(x_t - x_0)x_t}{\Delta t(C_{Rica}^{La} - C_{\alpha}^{La})} \quad (11)$$

O coeficiente estimado pela equação 11 possui unidades de comprimento ao quadrado pelo tempo (como cm^2/s), igualmente ao encontrado na literatura. Para tanto, uma análise dimensional é exposta na equação 12.

$$D_{La} = \frac{F_{La\rho_{1:13}}(x_t - x_0)x_t}{\Delta t(C_{Rica}^{La} - C_{\alpha}^{La})} \rightarrow \frac{[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}][\text{cm}][\text{cm}]}{[\text{s}][\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}]} = \frac{[\text{cm}^2]}{[\text{s}]} \quad (12)$$

Este modelo foi utilizado para calcular os coeficientes de difusão dos três elementos na fase 1:13. Neste contexto, os únicos dados mensurados e alterados na fórmula, de acordo com cada amostra, são os valores de “ x_t ” e “ Δt ”, sendo que “ Δt ” era considerado o tempo de patamar na temperatura desejada. Os demais valores são conhecidos e, o termo “ x_0 ” foi estimado com base em análises micrográficas conforme será explicado na seção 5 “matérias e métodos”.

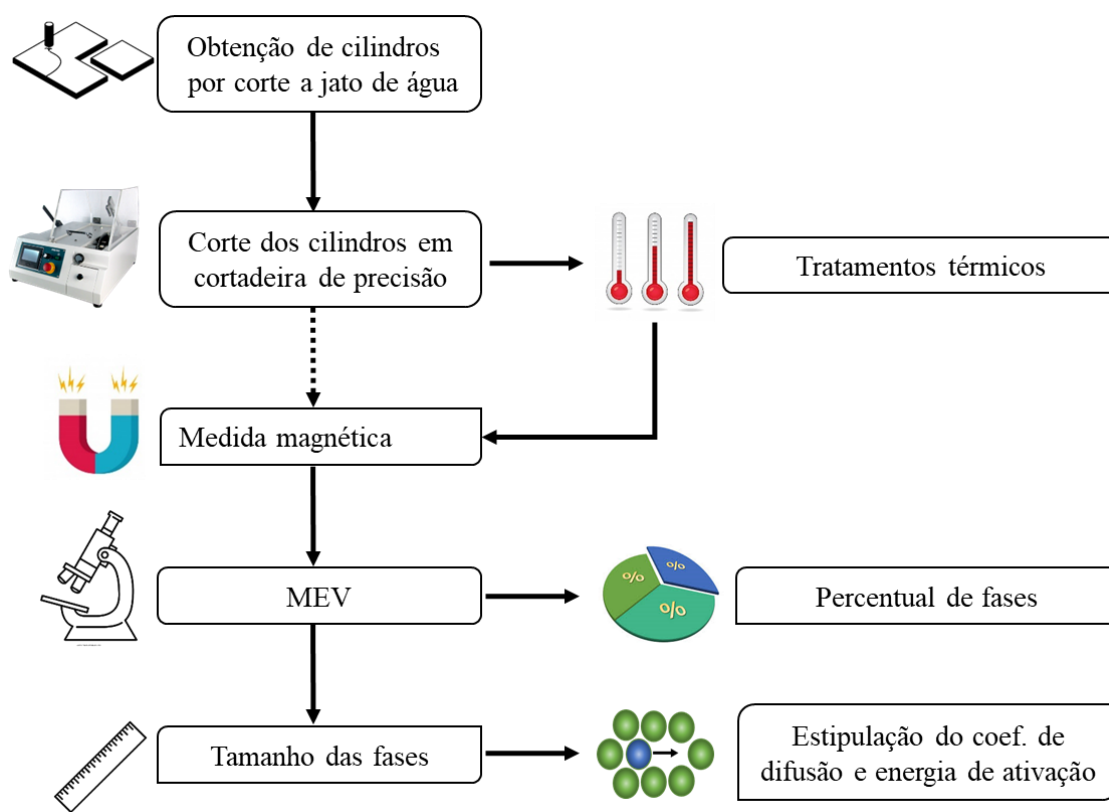
Agora que fundamentações bibliográficas foram elucidadas, e todas as considerações matemáticas e teóricas estão feitas, a seguir serão descritos os materiais e métodos utilizados para realizar esta pesquisa.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Este tópico tem como objetivo elucidar procedimentos experimentais realizados na composição deste trabalho. Nesse intuito, detalhes sobre obtenção de amostras, tratamentos térmicos realizados, e exemplos de manipulação de dados são expostos nos subtópicos abaixo.

Os procedimentos realizados serão expostos na ordem de acontecimentos deles, conforme é ilustrado na Figura 15, que exibe o fluxograma experimental desta pesquisa. Nessa figura, a flecha com tracejada representa que amostras foram caracterizadas no seu estado bruto de fusão, além da caracterização após T.T. As caracterizações nos dois estados foram as mesmas, conforme será detalhado no decorrer deste capítulo.

Figura 15 – Fluxograma dos procedimentos experimentais



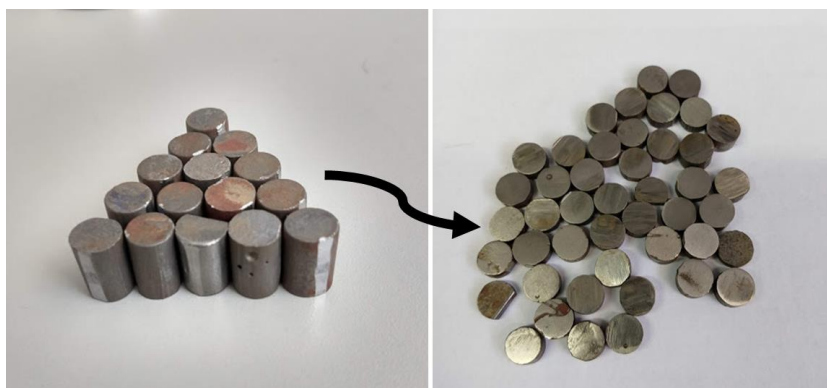
Fonte: do autor.

5.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

O lingote de La-Fe-Si, cuja composição química global é $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$, foi obtido via de lingotamento tradicional, comercialmente, através da empresa Less Common Metals (LCM²). O lingote foi inicialmente fraturado com um martelo em pedaços menores, a fim de facilitar o manuseio.

A partir de um destes fragmentos, escolhido de uma região mais central do lingote, retirou-se cilindros através de corte por jato d'água. Estes cilindros, com aproximadamente 15 mm de altura cada, e 10 mm de diâmetro, foram então cortados em uma cortadeira de precisão em outras 3 “moedas”, ou seja, cilindros com o mesmo diâmetro, porém com altura reduzida, conforme exibe a Figura 16. Estas moedas consistiram nas amostras usadas ao longo deste trabalho, maiores informações de geometria das podem ser encontradas no anexo 2. Nessa figura, à esquerda são exibidos os cilindros cortados por jato de água, e à direita as amostras (moedas) obtidas através do corte dos cilindros.

Figura 16– Cilindros e moedas retirados do lingote de $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$.



Fonte: do autor.

Algumas faixas verticais metálicas podem ser vistas nos cilindros da figura 16. Essas faixas são superfícies metálicas expostas após retirada de parte da camada de óxido com uma lima. Este procedimento foi realizado para adequar o tamanho da amostra para as medidas realizadas no histeresígrafo, procedimento que será explanado na sequência.

² Site da empresa da cidade de Cheshire, Reino Unido: <http://www.lesscommonmetals.com/>

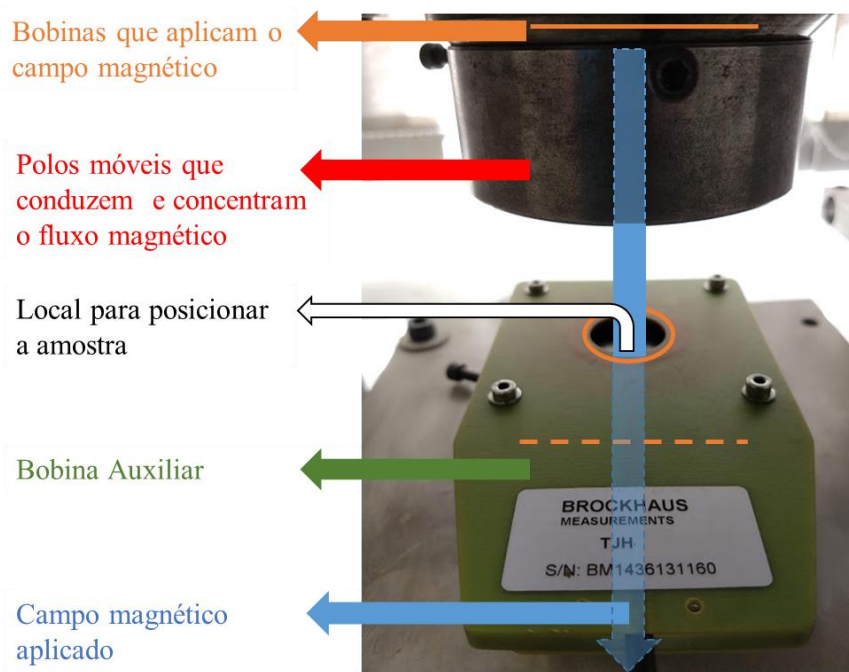
5.2 MEDIDAS NO HISTERESÍGRAFO

O histeresígrafo, da fabricante *BrockHaus*, consiste em um equipamento para aferições de propriedades magnéticas. Neste equipamento, existem duas bobinas internas que induzem um fluxo magnético, o qual é conduzido por dois cilindros metálicos (polos) que se movimentam verticalmente até contatar a amostra. Desta forma, todo o fluxo magnético perpassa pelos polos e a amostras, sem passagens intencionais pelo ar, de forma a se aproximar da configuração de um circuito magnético fechado.

A medida no histeresígrafo é realizada com auxílio de uma bobina móvel auxiliar, a qual é inserida ao redor da amostra que será analisada. No presente trabalho, utilizou-se uma bobina de 10 mm de abertura. A aferição das propriedades magnéticas é realizada pela bobina auxiliar, de maneira que quando há a variação do fluxo magnético da amostra, há a indução de uma corrente alternada na bobina.

Os componentes citados do histeresígrafo são esquematizados na Figura 17. As barras laranjas representam a posição das bobinas que aplicam o campo magnético, o qual é representado pela flecha azul na vertical. A barra tracejada laranja indica que existe uma bobina que aplica campo abaixo da bobina auxiliar. Note que na bobina auxiliar há uma elipse que indica o lugar onde a amostra deve ser posicionada.

Figura 17 – Componentes do histeresígrafo.



Fonte: do autor.

Durante a medição no histeresígrafo, conversões diversas são realizadas pelo software do próprio equipamento a partir do valor de corrente induzida na bobina auxiliar. Essas conversões resultam nas informações de diversas propriedades magnéticas ao longo e ao final do procedimento.

O histeresígrafo foi utilizado para aferição da polarização das amostras em dois momentos: antes e após cada tratamento térmico. Através desta medida magnética, pode-se estimar a quantidade de fase ferromagnética da amostra. Tal estipulação foi realizada levando em consideração os valores de polarização de saturação magnética da amostra.

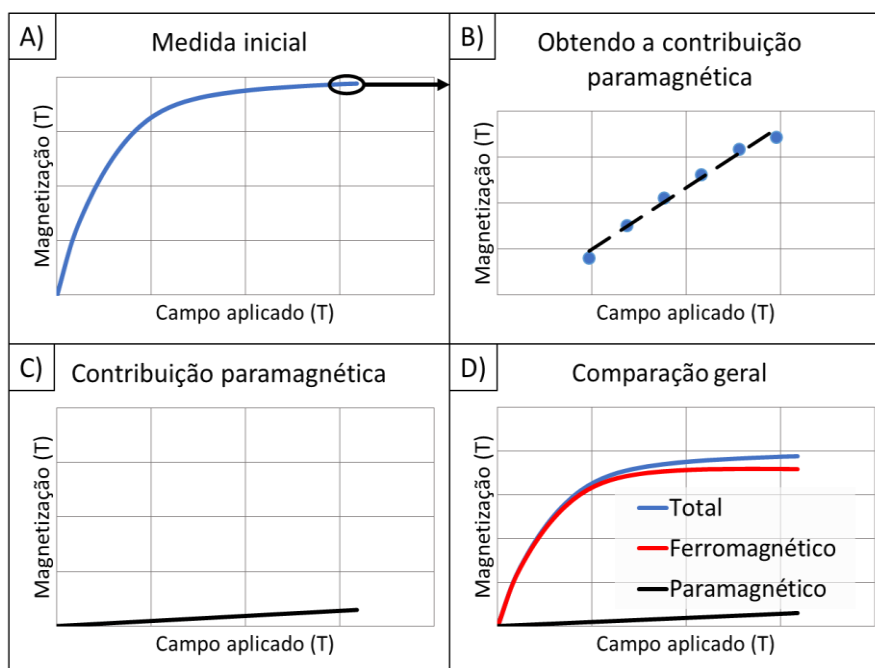
Para obter o valor de polarização de saturação da fração ferromagnética da amostra fez-se um tratamento de dados utilizando o Microsoft Excel. Nesse software inseriu-se dados obtidos pelo histeresígrafo, e construiu-se gráficos com os 6 últimos pontos de campo aplicado pelo histeresígrafo e sua respectiva magnetização na amostra. Desses 6 pontos, traça-se uma linha de tendência e, desta reta, utiliza-se o coeficiente angular como a magnetização referente a fração paramagnética.

Assim, retira-se de todos os pontos, o valor deste coeficiente angular multiplicado pelo campo aplicado pelo equipamento, de maneira a restar apenas a contribuição ferromagnética da amostra na análise. O máximo valor atingido neste gráfico é determinado como polarização de saturação.

Um exemplo deste tratamento de dados é ilustrado na Figura 18 (exposta na página seguinte). Nesta figura, em A) observa-se uma medida total e global da amostra com a magnetização em função de um campo aplicado; em B) os últimos 6 pontos da curva total aparecem em azul, e a linha tracejada preta correspondem a linha de tendência estimada, da qual se retira o coeficiente angular; já em C) o valor da magnetização paramagnética (estimada pelo coeficiente da reta) em função do campo aplicado; por fim em D) uma comparação geral dos valores totais (azul), unicamente ferromagnético (vermelho) e unicamente paramagnético (preto).

Uma vez determinado a polarização de saturação da amostra, pode-se comparar ele valor com o valor teórico da polarização de saturação do Ferro- α , exposto como 2,11T em temperatura ambiente (25°C) (CULLITY; GRAHAM, 2009). Aqui, é válido salientar que a única fase ferromagnética a temperatura ambiente na liga é a ferrita, e que as propriedades magnéticas desta fase são similares às observadas no ferro- α e, por isso, a comparação é válida.

Figura 18 – Esquema de tratamento de dados para remover fração paramagnética na medida do histeresígrafo



Fonte: do autor.

Para tanto, a estimativa da quantidade de ferrita é feita de forma que, se a saturação da amostra alcançasse 2,11T, significaria que a amostra seria constituída unicamente (100%) dessa fase e, quanto menor esse valor, menor a porcentagem de ferrita. Essas considerações são equacionadas de acordo com a equação 13, na qual J_x é polarização de saturação de uma amostra “x”.

$$\%Ferrita = \frac{J_x}{2,11} \quad (13)$$

Deve-se atentar que as amostras foram lixadas em uma lixa de granulometria 80 antes da medida magnética, a fim de remover quaisquer camadas oxidadas superficiais. Além disto, buscou-se alcançar superfícies planas e paralelas nas amostras, visando maior contato entre polos e amostras e, portanto, maior precisão da medida no histeresígrafo.

Uma vez realizadas as medidas magnéticas em todas as amostras antes do tratamento térmico, as frações de ferrita antes e após o tratamento térmico foram estimadas com base na equação 14, onde %Re significa o percentual de redução, %Fe_i indica o percentual de ferrita inicial da amostra e %Fe_{tt} o percentual estimado após o T.T.

Uma metodologia muito similar para aferir a redução da ferrita em ligas de La-Fe-Si foi utilizada por (BEZ, 2013).

$$\%Re = -\frac{\%Fe_i - \%Fe_{tt}}{\%Fe_i} * 100\% \quad (14)$$

Descritos os procedimentos de magnetometria, segue-se para os T.T. realizados.

5.3 RECOZIMENTOS

Para realizar o recozimento utilizou-se de um forno tubular de resistência da marca Sanchis. Nesse forno, introduzia-se uma retorta de aço, e dentro desta, um porta amostra.

O porta amostras em questão, exibido na Figura 19, consiste em uma barra de aço com furos de diâmetro iguais. O porta amostra é exibido com uma régua para referência. As amostras possuíam diâmetro e altura menor do que as dos furos. Nesses furos, posicionou-se as amostras, de forma que tratou-se 3 amostras para cada uma das combinações entre tempo e temperaturas, conforme explícito na tabela 3.

Figura 19 – Porta amostra utilizado nos tratamentos de recozimento.



Fonte: do autor.

Tabela 3 – Tratamentos térmicos realizados.

Temperatura de patamar (°C)	Tempo de patamar (h)	Temperatura de patamar (°C)	Tempo de patamar (h)
1150	0,5	1050	4
1150	1	1050	8
1150	1,5	1050	16
1150	2	1050	80
1150	4		
1150	8		

Fonte: do autor.

Neste ponto, vale notar que os recozimentos foram feitos em temperaturas em que a formação da fase 1:13 era favorecida, de acordo com o diagrama de fases, igualmente ao exibido na figura 9. Já as temperaturas e tempos utilizados são compilados na tabela 3. Essas duas diferentes temperaturas foram escolhidas com base em experimentos passados do MAGMA, visando comparar diferentes evoluções. Além disso, não foram realizados tratamentos acima de 1150°C por limitações do forno.

É importante salientar que nenhuma amostra foi tratada por dois tempos diferentes, como também não houve acúmulo de tempos de tratamento. Cada uma das amostras foi tratada, a partir do estado bruto de fusão, por um par de tempo e temperatura.

As amostras foram sempre posicionadas em furos adjacentes do porta amostras, sendo posicionadas no fundo da retorta, a qual era posicionada na zona quente do forno. A zona quente do forno é delimitada por medições periódicas internas do laboratório. Pedacos de telas de aço inoxidável (SAE 304) foram postos em cima das amostras, de forma a tampar os furos, impedindo qualquer tipo de deslocamento ou mistura entre as amostras.

Após posicionar as amostras, a retorta era então submetida ao processo de purga. Tal processo é iniciado com um vácuo, através de bomba mecânica, mantendo pressões de 10^{-4} mPa por 5 minutos. Após isto, por duas vezes consecutivas, adiciona-se 1 atm de argônio na retorta, seguido por mais um processo de vácuo (10^{-4} mPa) por 2 minutos. Ao fim deste procedimento a retorta foi preenchida com 1 atm de argônio, sendo fechada com uma válvula borboleta, podendo enfim iniciar o aquecimento.

No intuito de alcançar as temperaturas estipuladas, utilizou-se taxas de aquecimento de 10°C/min, além de isolar as extremidades do forno com lã cerâmica, para evitar oscilações de temperatura por passagem de ar.

Uma vez que a temperatura do forno atingia seu patamar, verificava-se esporadicamente a temperatura na parte exterior do fundo da retorta com um termopar. Ao fim do tempo de patamar, o forno desligava automaticamente. O resfriamento foi realizado logo após o desligamento do forno, através da imersão da retorta em um reservatório com água a temperatura ambiente.

Com auxílio de um pirômetro óptico, aferia-se a temperatura da retorta, até que a mesma estivesse abaixo de 40°C em sua extensão, para então retirar as amostras da retorta e resfriá-las na mesma água, a fim de permitir seu armazenamento nos *ziplocks* poliméricos identificados.

5.4 CARACTERIZAÇÕES POR ANÁLISE DE IMAGENS

Visando caracterização das amostras em MEV, uma preparação metalográfica foi realizada. A preparação foi realizada com água, em lixas d'água na seguinte ordem de granulometria: 120, 320, 600, 800, 1200, 2000. É válido ressaltar que além das amostras tratadas termicamente, amostras do estado bruto também foram preparadas e caracterizadas em MEV.

Terminado tal processo de preparação, seguiu-se para a caracterização no MEV da fabricante JEOL®, modelo JSM-6390LV, do laboratório central de microscopia eletrônica (LCME) da UFSC – Florianópolis, com auxílio de um operador qualificado para utilização do equipamento.

As imagens foram obtidas com 10 kV de tensão no filamento, em ampliações iguais para todas as amostras (100x, 200x, 500x e 1000x), visando comparações igualitárias entre cada tratamento. Utilizou-se majoritariamente o sensor de elétrons retroespalhados, bem como a sonda de análise espectrometria de energia dispersiva (EDS).

Para utilização da sonda EDS, a tensão no filamento foi aumentada para 15 kV. Assim, o EDS foi utilizado em dois diferentes modos: análise em área para quantificar percentuais atômicos em tonalidade diferente da micrografia em BSE; e análise em linha para aferir proporcionalmente a presença dos elementos Fe, La e Si em cada ponto da linha traçada. Após os comandos, o próprio software do MEV fornece um relatório de EDS com dados como um espectro de fótons contados por energia inserida e quantidade em porcentagem de cada elemento na área selecionada.

As micrografias em MEV foram salvas para serem tratadas pelo software livre ImageJ³, procedimento explicado a seguir.

5.4.1 Histograma – determinação da fração de fases

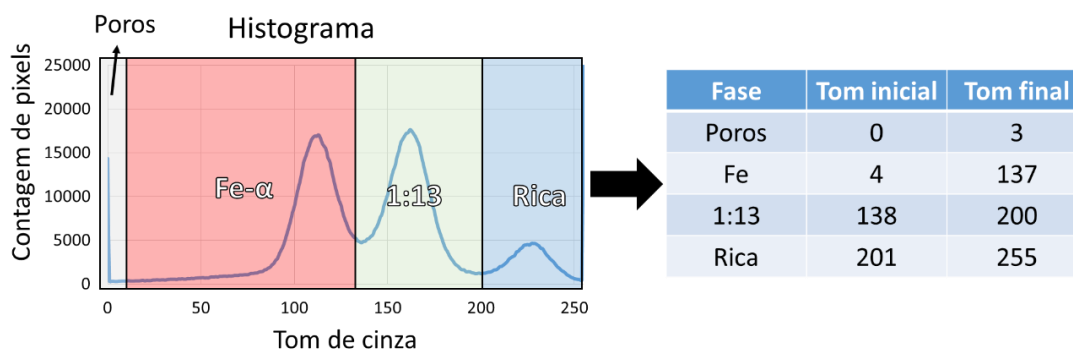
A partir das micrografias em MEV, com auxílio do software ImageJ, pode-se calcular a fração relativa de cada fase em cada amostra. Para isso, utilizou-se do recurso histograma, que faz a contagem cumulativa de pixels com determinado tom de cinza. Nessa contagem, os tons de cinza variam de 0 a 255, sendo 0 o tom mais escuro possível.

³ Software pode ser encontrado em <https://imagej.nih.gov/ij/>

Nesse cenário, diferentes tons representam diferentes fases e, pelo histograma, é possível observar picos e vales. Sumariamente, cada pico do histograma representa uma contagem grande de um determinado tom (ou similares), e tons similares representam uma determinada fase. Desta forma, se o histograma apresentar um único pico, a amostra teria apenas uma fase; 3 picos representariam 3 fases, e assim por diante.

Como cada pixel na imagem apresenta um tom de cinza, e todo pixel é uma fração de fase ou poro, então pode-se estimar qual intervalo de tom de cinza que uma fase pode ter. Os tons de cinza dos vales entre os picos do histograma foram utilizados como valor de máximo e mínimo possível de cada uma das fases, conforme ilustra a Figura 20. Nessa imagem, à esquerda, pode-se ver um histograma com seções coloridas para cada fase identificada; enquanto na direita há uma tabela com os intervalos de tom determinados pelos vales das fases.

Figura 20 – Determinação dos intervalos dos tons de cinza de cada fase através do histograma.



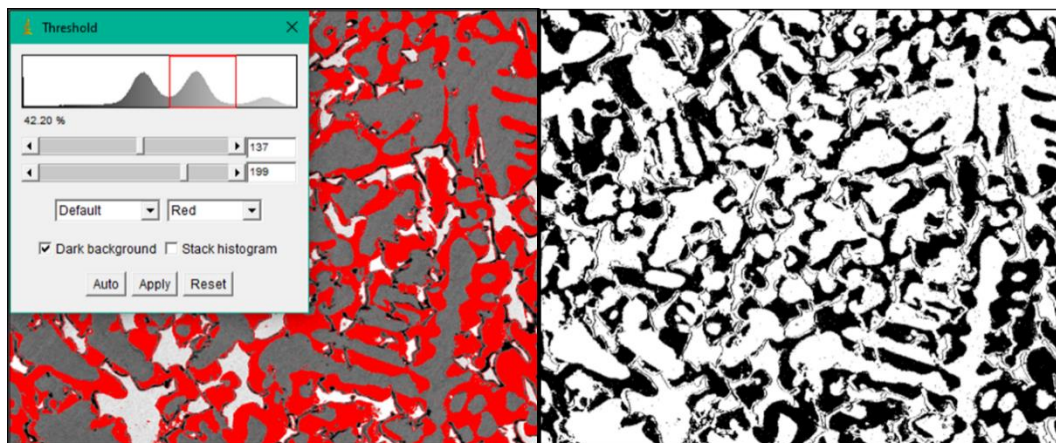
Fonte: do autor.

Os valores dos vales de tons das fases de cada amostra foram salvos, para serem utilizados como base no processo de quantificação do tamanho das fases, processo que será explicado no próximo subtópico.

Através dos dados obtidos pelo histograma pode-se determinar diferentes fases presentes na micrografia, e estimar-se frações em área de cada uma das fases, conforme exhibe a Figura 21 (exposta na página seguinte). Deve ser notado que a figura é exibida aqui apenas para ilustrar a metodologia, a qual será descrita de forma detalhada com base

na figura 20. Na esquerda da figura 21, exibe-se a ferramenta “*threshold*” prestes a ser aplicada; na direita, a ferramenta já aplicada.

Figura 21 – Tratamento de imagens via ImageJ.



Fonte: do autor.

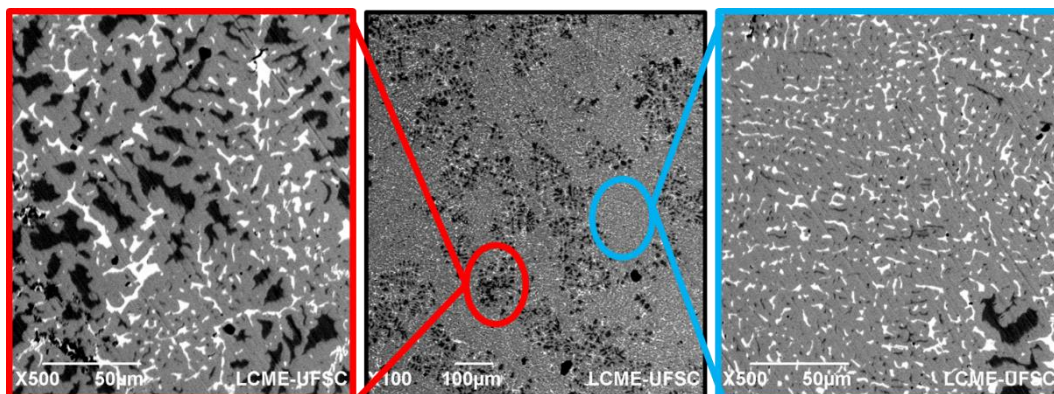
No quadro à esquerda da figura 21, observa-se a ferramenta *threshold*, na qual deve-se inserir o valor mínimo e máximo de tom de cinza que se deseja analisar (vale das fases conforme figura 20), sendo exibido em vermelho os tons que serão abrangidos pela seleção. Ao aplicar ferramenta imagem torna-se binarizada, como é exibido no quadro a direita na figura 21. Esse procedimento faz com que a imagem tenha apenas dois tons extremos, sendo preto a faixa de tons selecionada, e branco tudo aquilo que está fora desta faixa.

Essa metodologia foi realizada para quantificar a fração de área de cada fase em todas as amostras separadamente. Esse cálculo de fração é realizado através do próprio imageJ, utilizando a ferramenta de análise de área na imagem binarizada para determinada fase, que retorna o valor do percentual de área em preto. Realizando este procedimento nas 3 fases, obtêm-se então a fração área relativa de cada fase. Deve-se notar que alguns poros (regiões com tom de cinza menor que 3) foram percebidos, o quais foram inicialmente descontados do cálculo de fração de área.

É válido citar que este procedimento foi realizado com microscopias de magnificação de 100x. A utilização deste aumento foi escolhida através de comparações de micrografias da mesma amostra em diferentes magnificações, como ilustra a Figura 22 (exibida na página seguinte).

⁴ Tradução literal para português seria limite ou limiar

Figura 22 – Definição da ampliação utilizada a partir de comparações de regiões da amostra.



Fonte: do autor.

Essa figura 22 tem como objetivo ilustrar a metodologia para escolher a ampliação utilizada. Conforme ilustra a figura, a ampliação de 100x (micrografia central) contempla de forma mais representativa a amostra, enquanto as micrografias em 500x (nas laterais da figura), podem representar diferentes regiões entre si.

Esta mesma magnificação foi utilizada na determinação do tamanho de fase médio de cada amostra. Definida a ampliação padrão, realizou-se as operações referentes ao *plot profile*⁵.

5.4.2 Plot Profile – determinação do tamanho da fase

A fim de estimar o tamanho das fases nas micrografias, utilizou-se de outra ferramenta do software ImageJ, o *plot profile*. Esse recurso permite traçar uma linha ao longo da imagem e obter o tom de cada um dos pixels ao longo desta linha.

Primeiramente estabeleceu-se a escala de tamanhos. Para tanto, desenhou-se uma linha com a ferramenta “*Line*”⁶ do ImageJ sobre a escala da micrografia, e através da ferramenta “*Set Scale*”⁷, inseriu-se dados do tamanho da linha da escala conhecida em µm da micrografia, e do tamanho da linha desenhada em pixels (este valor é informado

⁵ Tradução literal do inglês: traçar mapa do perfil.

⁶ Tradução literal do inglês: linha

⁷ Tradução literal do inglês: estabelecer escala.

pelo programa). Através disso, determinou-se que cada pixel da imagem corresponde a 1 μm , na ampliação de 100x.

Na sequência, para padronização das posições das aferições, utilizou-se da ferramenta “*grid*”⁸, que fornecia uma grade de guia para desenho da linha. A tela utilizada como guia possuía dimensões de 45000 μm^2 por quadrado da rede, condição que fornecia 5 linhas horizontais (além das verticais) para ser utilizadas como guia de desenho da ferramenta “Linha”.

Depois, traçou-se uma linha por cima de uma das linhas horizontais do *grid*, de forma que cada linha abrangesse toda a micrografia horizontalmente. Concluído isto, utilizou-se o comando de *plot profile*, que fornece um gráfico correlacionando o tom encontrado (no eixo das ordenadas) com a posição dele em relação a linha traçada (eixo das abcissas). Um total de 5 análises de linha foi realizada em cada micrografia.

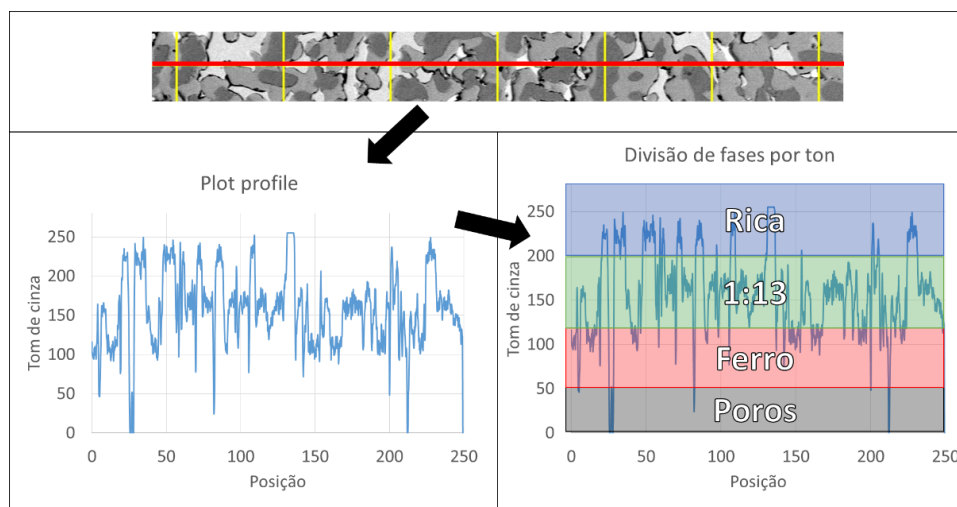
Conforme já explanado, através os valores de vales dos tons obtidos pelo histograma, pode-se inferir um intervalo de tons de cinza que cada fase possuía, de forma a determinar que cada tom pertencia a uma fase, conforme já ilustrado na Figura 20.

Assim, a utilização a ferramenta *plot profile* é ilustrada na Figura 23 (exibida na página seguinte). Na figura, no quadro superior, observa-se um recorte de uma micrografia: as linhas em amarelo são linhas verticais do *grid*, enquanto a linha vermelha representa a linha desenhada no software por cima de uma linha horizontal do *grid*. Embaixo, na esquerda, gráfico similar ao fornecido pelo *plot profile*. Na direita, embaixo, um esquema exibindo a divisão entre fases por tom: toda parte do traçado do gráfico que está dentro de um retângulo de determinada fase, pertence a esta fase.

A partir desta ferramenta, também é possível obter uma tabela que lista o tom de cinza e a posição encontrada ao longo da linha desenhada. Esta tabela foi então inserida no software Microsoft Excel.

⁸ Tradução literal do inglês: grade.

Figura 23 – Utilização do plot profile



Fonte: do autor.

No Excel, utilizou-se de funções condicionais para caracterizar o tom de cinza como pertencente a uma fase ou outra, de acordo com os valores de vales (intervalos de tom) estabelecido pelo histograma para cada micrografia (conforme exibido na figura 20). São os valores de tom desses vales que delimitam os valores tom máximo e mínimo para cada fase.

A tabela 4 ilustra esta tratativa de dados: à esquerda, um exemplo de valores obtidos de um histograma; à direita, exemplo de uma tabela que determinava a qual fase um pixel da linha traçada pertencia de acordo com os valores do histograma.

Tabela 4 – Exemplo de tabela utilizada para determinar a qual fase o pixel pertence.

Histograma			Plot Profile				
Fase	Tom inicial	Tom final	Tom de cinza	Poros	Ferrita	1:13	Rica
Poros	0	2	2	0	0	0	0
Ferro	3	137	121	121	1	0	0
1:13	138	200	187	187	0	2	0
Rica	201	255	208	208	0	0	3

Fonte: do autor.

Conforme apontado na planilha esquematizada na tabela 4, primeiramente descontava-se todos os pixels da linha que são relativos aos poros da micrografia, de forma a constar na coluna “- poros” (menos poros) o valor de 0 para os pixels

considerados como poros, repetindo os valores dos demais tons. As análises seguintes foram feitas com base dos valores contidos na coluna “- poros”, para facilitar equacionamento das funções do excel.

Nas colunas das fases, todos os tons eram convertidos para 0, exceto os que estavam dentro do intervalo especificado da fase. Assim, quando o pixel tinha um tom de cinza pertencente a ferrita, na coluna desta fase aparecia o número 1; se fosse pertencente a fase 1:13, apareceria 2 em sua coluna; a mesma lógica se aplica para a fase rica. Note que a numeração diferente (1, 2 e 3) para cada fase foi utilizada apenas para organização interna.

Após essa determinação, utilizando em cada uma das colunas fase a ferramenta “subtotal - contagem” do Excel, obteve-se o dado de quantas vezes o número diferente de 0 apareceu em sequência interrupta. A quantidade total de vezes que o número (1, 2 ou 3) apareceu constava em uma coluna própria para contagem de cada uma das fases. Realizado tal procedimento, calculou-se a média das contagens, conforme é ilustrado na tabela 5 (exposta na página seguinte). Nessa tabela, retângulos coloridos são postos para auxiliar a identificar a contagem de cada fase.

Visando uma melhor compreensão da metodologia, a Figura 24 (exposta na página seguinte) exhibe uma extrapolação gráfica da utilização do plot profile para estimar o tamanho das fases. Deve-se entender que a figura em questão não foi utilizada para a determinação dos tamanhos, é apenas um artefato para aclarar a proposto de quantificação.

A partir da figura 24, pode-se entender que uma sequência de pontos com tons de cinza pertencentes a uma mesma fase representa uma medida de tamanho de fase. Por exemplo, uma medida para a ferrita seria 9 μm , e outra seria 14 μm , de acordo com a cota mensurada na figura 24; enquanto da 1:13 seria 4 μm ; e da rica 6 μm . De acordo com a figura exemplo, o tamanho médio da fase ferrita nessa linha seria de 17,5 μm . Perceba que uma fase inicia no ponto que a outra termina, como também ilustra a figura.

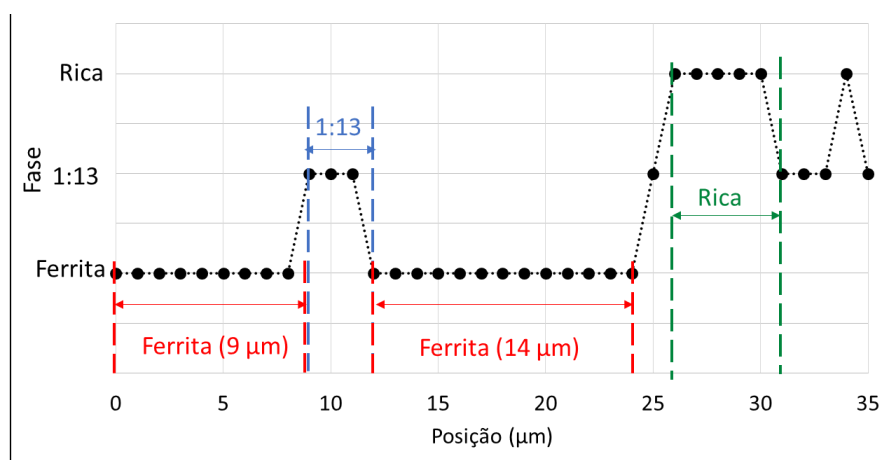
Uma vez realizada todas estas operações relacionadas ao *plot profile*, em 5 linhas horizontais de cada amostra, pode-se estimar o tamanho médio de cada uma das fases na referida amostra. Essa conversão é simplificada devido a escala de 1 pixel para cada 1 μm . Assim, para cada amostra, obteve-se a média de pixels em sequência de cada fase em cinco linhas diferente. Esta média de contagem de cada fase nas 5 linhas representa o tamanho de cada fase (em μm) da amostra.

Tabela 5– Exemplo de contagem do tamanho das fases

Tom de cinza	Plot Profile					Contagem		
	- Poros	Ferro	01:13	Rica		Ferro	01:13	Rica
2	0	0	0	0				
121	121	1	0	0	1			
187	187	0	2	0		1		
208	208	0	0	3			1	
89	89	1	0	0				
101	101	1	0	0				
120	120	1	0	0	3			
1	0	0	0	0				
150	150	0	2	0		1		
230	230	0	0	3				
242	242	0	0	3			2	
Média					$(3+1)/2=2$	$(1+1)/2=1$	$(1+2)/2= 1,5$	

Fonte: do autor.

Figura 24 – Extrapolação gráfica da utilização do ImageJ na determinação do tamanho das fases.



Fonte: do autor.

Determinado o tamanho das fases, iniciou-se o processo para quantificar o coeficiente de difusão (D) para cada tratamento. Este dado foi levantado conforme explicado nas equações do tópico “4 Modelo proposto”, mais especificamente na equação 11.

Em posse dos valores de coeficiente de difusão para cada elemento e temperatura, os valores foram linearizados pela função logarítmica, como exposta na equação 5 da revisão bibliográfica, a fim de calcular a energia de ativação de cada elemento.

Por fim, descritos todos os procedimentos experimentais realizados, a apresentação e discussão dos resultados obtidos é feita no tópico seguinte.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados da pesquisa. As primeiras discussões são referentes ao lingote de $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ em seu estado bruto de fusão, contemplando observações macro e microestruturais. Na sequência, são abordados resultados após os tratamentos térmicos, iniciando pelas análises magnéticas, seguidas por explorações quanto as micrografias. Por fim, serão elucidados coeficientes de difusão estipulados, culminando nos valores de energias de ativação obtidos.

6.1 O ESTADO BRUTO DE FUSÃO

Para iniciar as análises, as primeiras observações feitas quanto ao lingote bruto são de caráter macroscópico.

6.1.1 Análise Macroestrutural

Para iniciar os estudos descritos neste documento, o lingote de $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ foi primeiramente quebrado em pedaços menores. Ao se atentar a estes fragmentos, pode-se observar alguns defeitos de fundição como os observados na Figura 25 (exibida na próxima página). Além disso, a figura 26 (também exposta na próxima página) exhibe poros observados nas amostras após o corte dos cilindros extraídos do lingote por jato de água.

Nesses fragmentos de tamanhos diversos observam-se poros. A geometria quase esférica desses poros sugere que algum gás ficou aprisionado durante a solidificação do lingote. O referido gás poderia ser alguma umidade no molde que evaporou ao contatar com o metal em altíssima temperatura, bem como algum gás da atmosfera que estava em solução no estado líquido ou que foi englobado pelo metal ao ser vertido no molde.

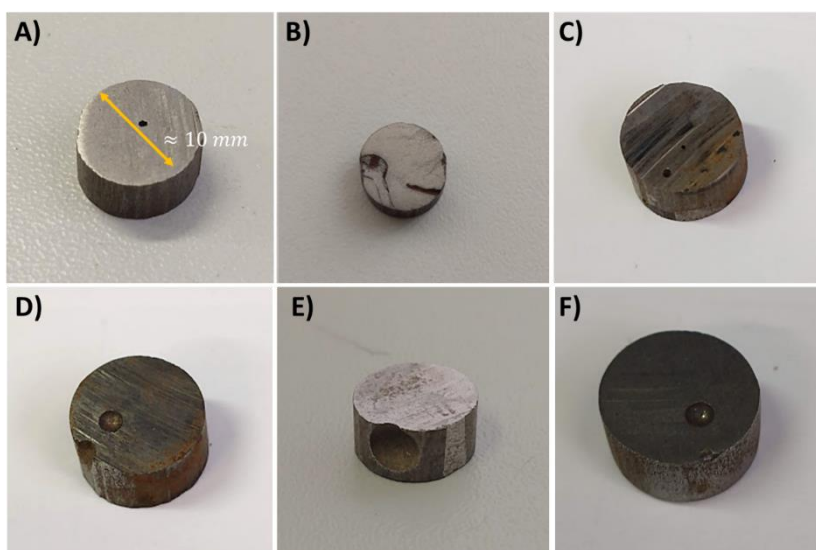
Para tanto, conforme elucidados na fundamentação teórica e ilustrado na figura 7, fases diferentes da 1:13 são esperadas em um lingote fundido. Assim, o próximo passo consiste na avaliação microestrutural do estado bruto de fusão.

Figura 25 – Fragmentos do lingote de La-Fe-Si no estado bruto de fusão.



Os círculos destacam defeitos de fundição. Fonte: do autor.

Figura 26 – Defeitos de fundição observados nas amostras.

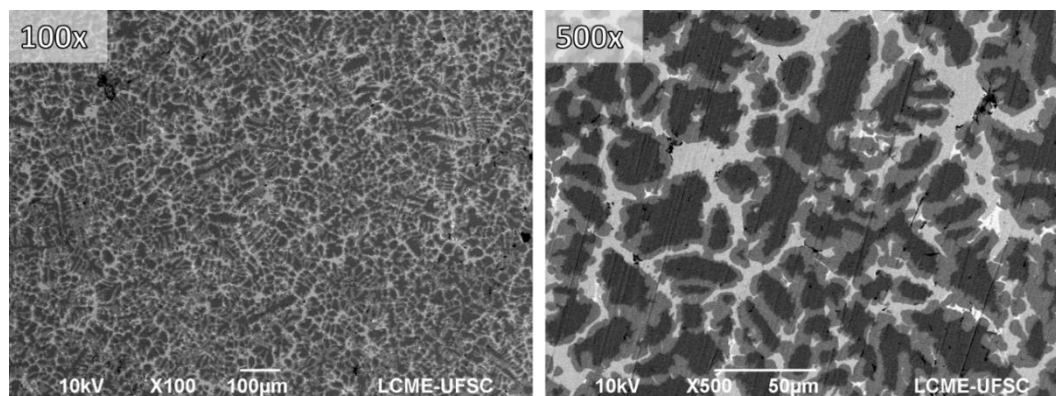


Fonte: do autor.

6.1.2 Análise Microestrutural

A primeira análise a ser feita quanto a microestrutura no estado bruto de fusão é baseada na Figura 27 (página seguinte), na qual são exibidas duas micrografias de MEV em modo BSE do estado bruto de fusão, em magnificações de 100x (à esquerda) e 500x (à direita).

Figura 27 – Micrografias do estado bruto de fusão (100x e 500x, MEV em contraste de elétrons retroespalhados).



Fonte: do autor.

A figura 27 exibe um sistema heterogêneo com três tonalidades diferentes. Na configuração de BSE, cada tonalidade representa uma fase com diferente composição química, sendo que quanto mais claro o tom de cinza de uma determinada fase, mais pesados são os elementos que a compõem. Ainda são notáveis nestas figuras os microporos que podem ser advindos preparação metalográfica, ou da própria solidificação do lingote, observados em tons de preto.

O fato do estado bruto ser heterogêneo concorda com o resfriamento fora do equilíbrio previsto no diagrama de fases, que configura um cenário distante do equilíbrio, que prevê um sistema monofásico para esta estequiometria (Figura 4– Diagrama de Fases de $\text{Fe}_{95}\text{Si}_5$ até $\text{La}_{33,3}\text{Fe}_{33,3}\text{Si}_{33,3}$, página 28). Também condizente com o sistema heterogêneo, a morfologia dendrítica, mais visível na micrografia em 500x, também era esperada por ser característica do lingotamento tradicional e pelo o que é reportado em literatura (LYUBINA, GUTFLEISCH, *et al.*, 2009) (CAMPBELL, 2008).

Uma vez que se observam três diferentes fases, através da sonda de EDS do MEV buscou-se comparar a composição química delas.

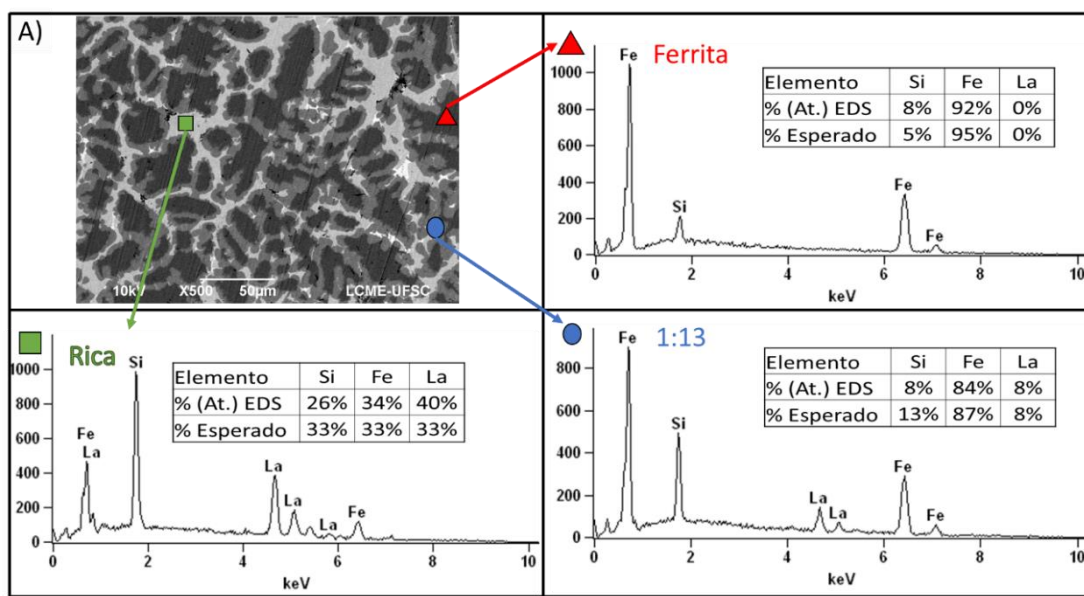
6.1.2.1 Análises de EDS

O EDS foi realizado aqui apenas para identificar com clareza qual tonalidade representa determinada fase, as quais que foram discriminadas pela análise de DRX por ROSA, 2020, anexo I.

Para tanto, a Figura 28 (exibida na próxima página) consiste em uma representação dos resultados obtidos por EDS, com base na micrografia do estado bruto

já exibida anteriormente. No esquema, cores e símbolos identificam as fases. O eixo vertical dos gráficos nessa figura corresponde a contagem de fótons em cada energia exposta no eixo horizontal. Quantificações e gráficos foram retirados do relatório fornecido pelo software do próprio MEV.

Figura 28 – Análise EDS do estado bruto de fusão.



Fonte: do autor.

Através dos resultados expostos na figura 28 pode-se comprovar a partir da figura, que a porção cinza mais escura corresponde à ferrita, enquanto a mais clara à fase rica, e o cinza intermediário à fase 1:13. Além disso, os percentuais aferidos pela sonda são muito parecidos com os valores esperados segundo a estequiometria das fases (tabela 1).

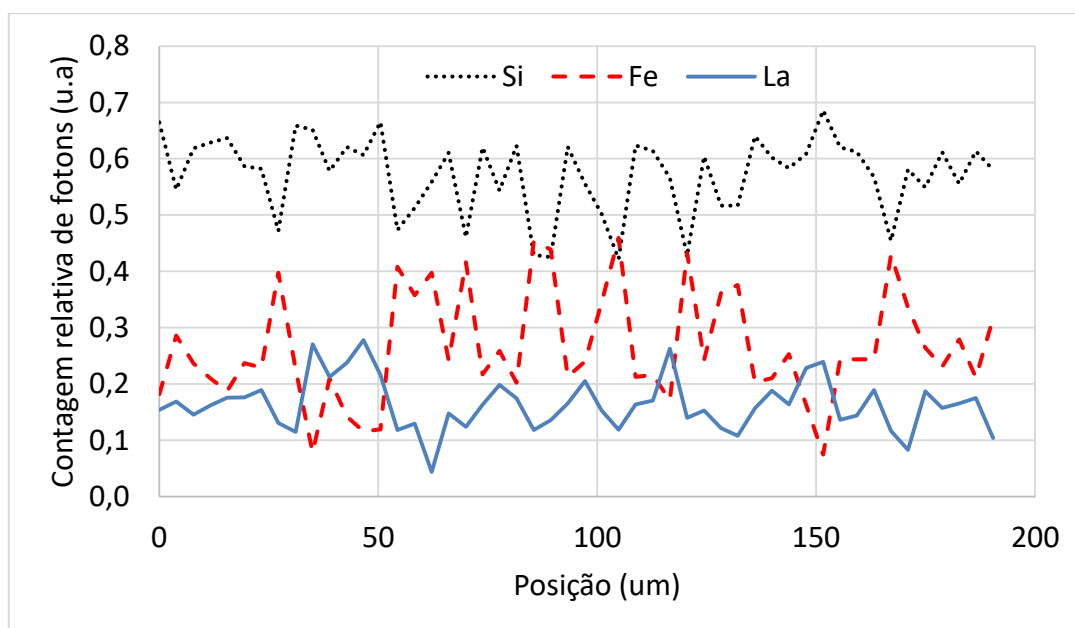
É válido ressaltar a liga metálica utilizada nessa pesquisa foi também aplicada no contexto de outras pesquisas, de forma que as fases que compõem o estado bruto do lingote já haviam sido identificadas por DRX de maneira detalhada por (ROSA, 2020). Nessas caracterizações, ROSA, 2020, conclui grande heterogeneidade do lingote, além da identificação das 3 fases ferrita, 1:13 e rica.

Uma vez que as fases foram identificadas, o que se pode notar ao observar a micrografia do estado bruto, é que de fato a ferrita possui morfologia dendrítica. Como também se nota que envolve a ferrita, existe uma camada de 1:13, a qual é envolta pela fase rica. A microestrutura observada está de acordo ao que é reportado para o estado bruto de fusão desse tipo de liga, conforme exposto na fundamentação teórica

(BLÁZQUEZ, 2015; LIU, GUTFLEISCH, *et al.*, 2011; NIITSU e KAINUMA, 2011) . Outrossim, percebe-se que as fases estão intercaladas de forma análoga ao modelo proposto, conforme figura 12 (página 44).

Ainda pelo EDS e utilizando a análise em linha, obteve-se um gráfico que correlaciona a quantidade relativa de fótons dos elementos selecionados (La, Fe e Si) em unidade arbitrária (u. a.) no seu eixo vertical, com relação ao ponto da linha no eixo horizontal, conforme exhibe a Figura 29.

Figura 29 – Análise de relativa EDS em linha no estado bruto.



Fonte: do autor.

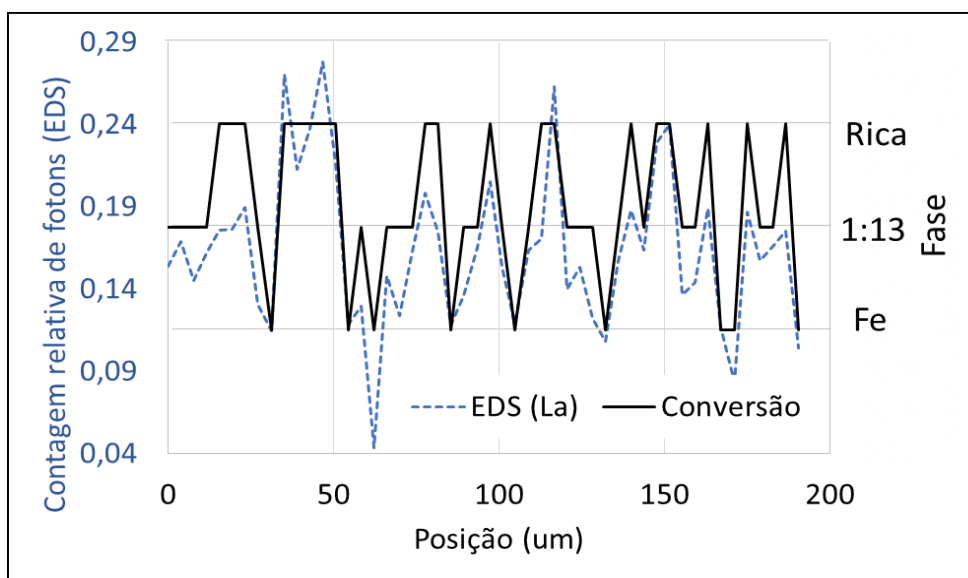
Na Figura 29 deve-se observar que as contagens relativas de silício são maiores do que para os demais elementos por característica da análise por EDS. Isso ocorre pois a energia necessária para excitar elétrons de silício e gerar diferentes fótons é menor do que a do lantânio e do ferro, já que o silício tem o menor número atômico. Como um mesmo feixe de energia foi utilizado, o elemento mais facilmente excitável aparece como maior contagem relativa, por emitir mais fótons com diferentes energias. Ou seja, a maior contagem relativa de silício não significa que existe mais silício do que outros elementos na liga. Não foram utilizados padrões da sonda do EDS para corrigir tais flutuações pois seriam necessário utilizar feixes mais energético e, com isso, seria perdido informações de contrastes de tons de cinza que são fundamentais neste estudo.

Em todo caso, pela figura 29 pode-se associar um maior número de fótons relativos de um elemento em um ponto com uma maior quantidade do referido elemento

nesse ponto. Portanto, concentrando-se apenas na análise do elemento lantânio, pode-se estimar que nos pontos onde há menos fótons de La é a fase ferrita, que é a fase de menor concentração de La, conforme apresentado na tabela figura 28. Já os pontos que há mais fótons de La corresponde a fase rica e, no meio dos extremos há a fase 1:13.

Portanto, associando os picos de contagem de La à fase rica, os vales à ferrita e os pontos intermediários à 1:13, pode-se obter um gráfico que correlaciona a posição do ponto de análise com a fase estipulada, conforme exibe a Figura 30. Nesta figura, o eixo vertical à esquerda corresponde a quantidades de fótons relativas computados para o La em cada ponto, igual ao que consta na figura 29; o eixo vertical secundário (à direita) representa uma conversão do sinal EDS nas fases presentes na liga; o eixo horizontal exprime o ponto de análise.

Figura 30 – Conversão do sinal EDS do La para fases da micrografia



Fonte: do autor.

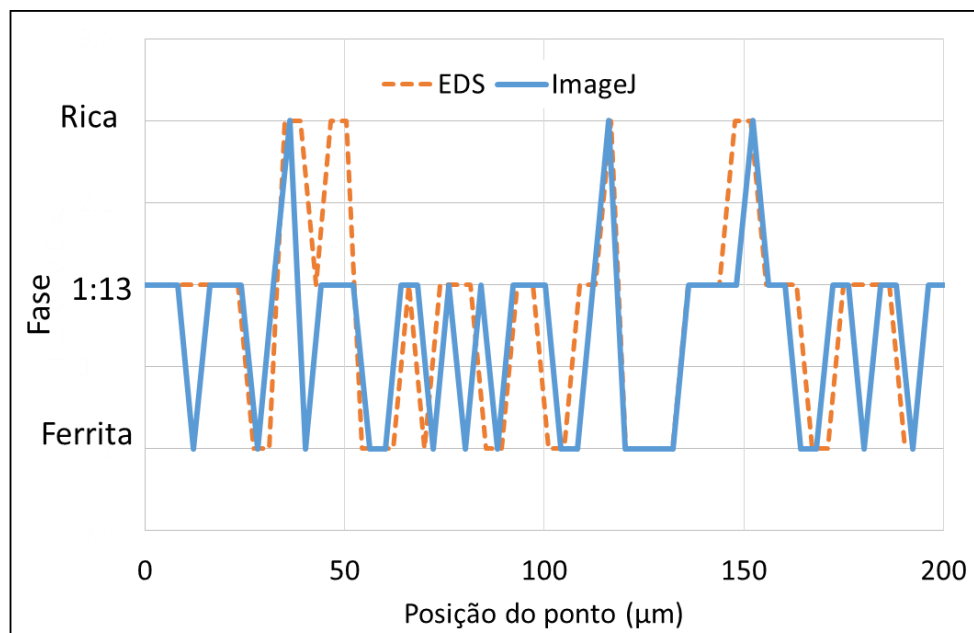
Pode-se notar na figura acima que há uma oscilação na sequência das fases, o que é concordante com a distribuição de fases no estado bruto de fusão. Isto é, seguindo uma linha reta na micrografia, haverá braços (ou ramos) dendríticos de ferrita intercalados pela fase 1:13 e a rica em lantânio.

Contudo, o principal intuito de realizar a conversão de EDS para fases é comparar à análise que conduziu grande parte dos dados obtidos, a estipulação de fases por ImageJ que será abordada na sequência.

6.1.2.2 Análises em ImageJ

Através dos recursos deste software, pode-se obter quantificações de percentual e do tamanho de cada fase no estado bruto de fusão. Substancialmente, a análise feita nesse software com base nas tonalidades é comparável com a o realizado pelo EDS, conforme exhibe a Figura 31.

Figura 31 – Comparação da análise em linha de EDS com ImageJ.



Fonte: do autor.

Para elaborar a figura acima, buscou-se realizar a análise em linha do ImageJ na mesma região que foi feito via EDS. Evidentemente, a posição exata não é garantida, porém a análise mostra perfis muito parecidos. Pode-se dizer que, em suma, as fases apontadas pela conversão de sinal de EDS são as mesmas apontadas pela análise em ImageJ pela conversão de tonalidades de tons de cinza.

A partir deste embasamento, a quantificação da fração de fases do estado bruto de fusão, bem como a estipulação dos tamanhos dessas, são expostas na tabela 6 (encontrada na próxima página) que exhibe o percentual estimado das fases, bem como seu tamanho médio, acompanhado do erro padrão estimado para a média das aferições. O erro normal foi aferido de acordo com a equação 15 (página seguinte), na qual erro é representado pela letra “E”, enquanto o desvio padrão pelo símbolo “ σ ”, e “N” representa o número de medidas aferidas (MORETTIN e BUSSAB, 2010).

$$E = \frac{2*\sigma}{\sqrt{N}} \quad (15)$$

Tabela 6 – Percentual e tamanho médio de cada fase no estado bruto de fusão.

Fase	Fração de área (%)	Tamanho médio (µm)
Ferrita	41 ± 6	6,8 ± 0,7
1:13	41 ± 6	4,9 ± 0,4
Rica	18 ± 2	4,8 ± 0,3

Fonte: do autor.

Com base na tabela 6, pode-se perceber um maior tamanho médio da ferrita. Possivelmente o maior tamanho médio dessa fase é explicado por ela ser a primeira a solidificar. Contudo, tabela 6 tem caráter informativo, uma vez que os dados dessa tabela foram estabelecidos como ponto inicial comum a todas as amostras, usados na elaboração de diversos gráficos e resultados que serão expostos na sequência.

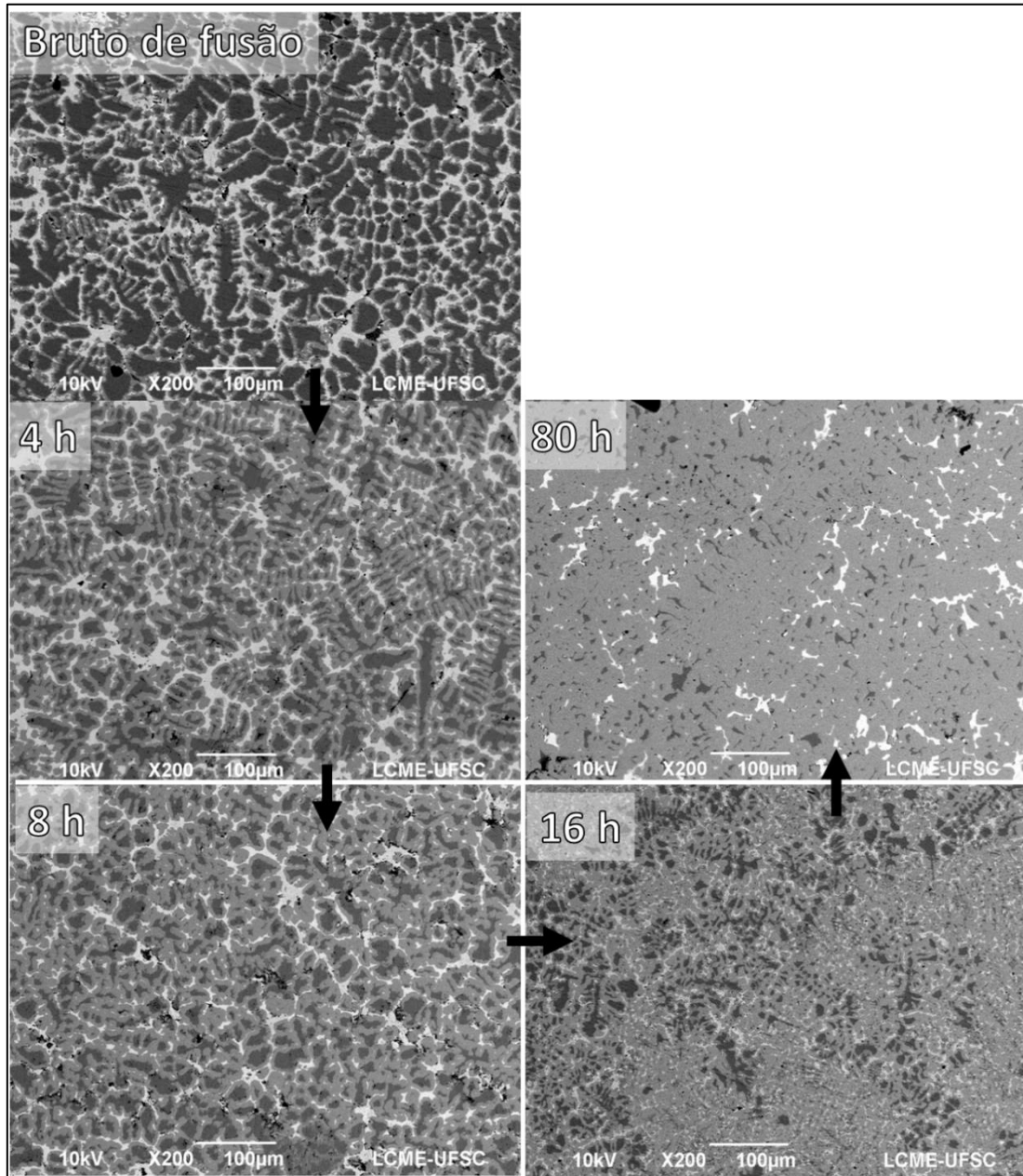
Uma vez elucidados os principais aspectos do estado bruto de fusão, pode-se comentar sobre resultados após os tratamentos térmicos, a iniciar pelas micrografias obtidas.

6.2 ESTADO RECOZIDO

Ao longo deste tópico, serão expostas discussões quanto ao observado após os tratamentos térmicos realizados. Neste intuito, é válido abordar micrografias desses estados.

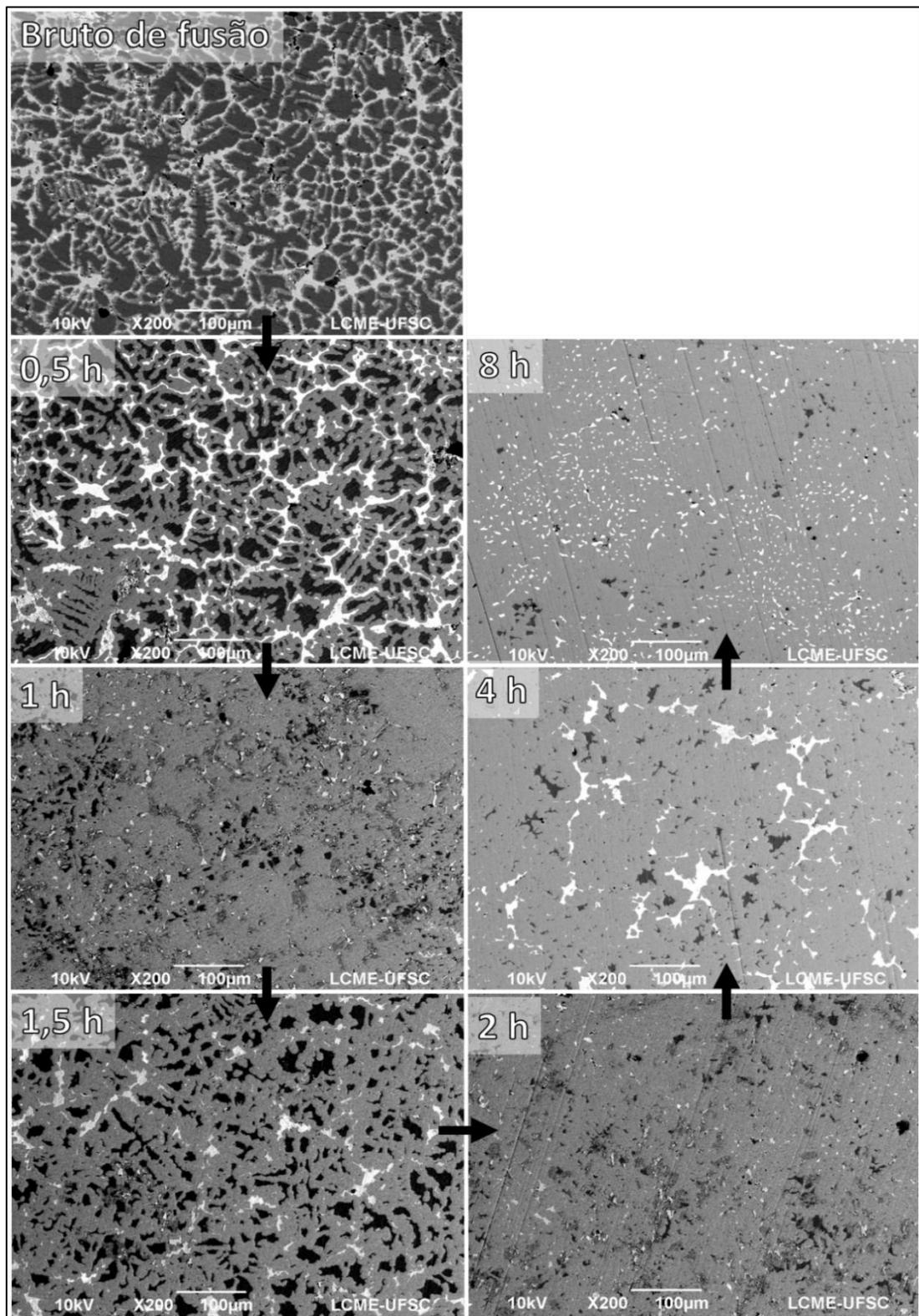
As figuras 32 e 33 (expostas nas páginas 72 e 73 respectivamente) exibem micrografias de MEV (BSE) com ampliações de 200x dos tratamentos a 1050 e 1150 °C, respectivamente. A ampliação dessas imagens foi escolhida para poder facilitar o discernimento das fases, porém é válido salientar que as análises foram feitas em ampliações de 100x.

Figura 32 – Micrografias dos tratamentos a 1050°C.



Fonte: do autor.

Figura 33 – Micrografias dos tratamentos a 1150°C.



Fonte: do autor.

As micrografias exibidas na Figura 32 (1050 °C) exibem um comportamento muito compatível a evolução prevista a partir do diagrama de fases. Ao longo do tratamento, a lamela de fase 1:13 cresce entre frações de ferrita e de fase rica, em detrimento do consumo dessas fases. Na imagem de 4 horas, ainda é possível notar o aspecto dendrítico da fase ferrita. Já com 8 horas, a morfologia das fases rica e ferrita começa a ser mais equiaxial. De fato, é esperado que as dendritas secundárias sejam consumidas mais rapidamente que as dendritas primárias por serem mais finas. Com 16 horas de tratamento, observa-se uma dispersão de fase rica em uma matriz de 1:13, ao passo que também se nota algumas ilhas de ferrita diminutas. Por fim, ao término de 80 horas, a estrutura se aproxima de um sistema homogêneo, com veios de fase rica e ferrita dispersos na matriz de 1:13.

Na sequência, a Figura 33 (1150 °C) exhibe alguns aspectos diferentes. Primeiramente, nota-se que com apenas 30 minutos de patamar há uma grande evolução microestrutural, sendo observada quantidade significativamente maior de fase 1:13 do que no estado bruto. Continuando a análise do fluxograma, a amostra tratada por 1 hora já apresenta uma morfologia muito distinta, quase como se alcançasse uma matriz de 1:13 com ilhas de ferrita e rica dispersas em seu meio. Um avanço tão rápido em relação à amostra tratada por 0,5h, em pouco tempo de diferença, chama atenção. Porém, não intriga mais do que quando comparada com a próxima micrografia, da amostra tratada por 1,5 horas, que parece ter regredido no tratamento, pois observa-se menor quantidade da fase 1:13.

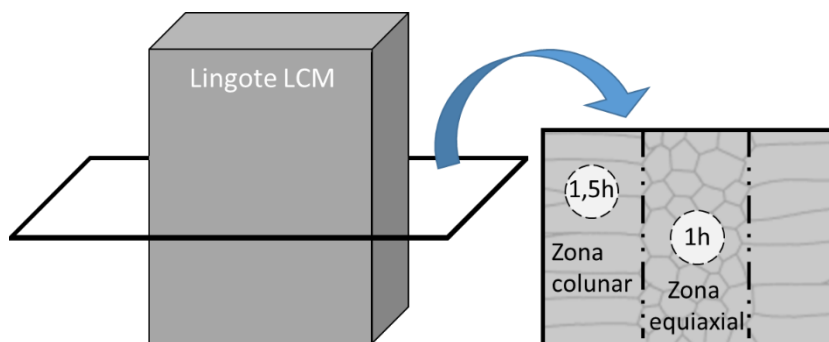
Entretanto, antes de concluir-se tal percepção, deve-se lembrar que as micrografias provêm de amostras diferentes. Neste contexto, a explicação mais plausível para o que se observa é que as amostras foram retiradas de diferentes regiões do lingote. Como já abordado, existem heterogeneidades no estado bruto e fusão e, todavia, essa característica é esperada para ligas obtidas por lingotamento. A Figura 34 ilustra esse raciocínio.

Na Figura 34 (exibida na página seguinte), uma seção transversal do lingote é esquematizada para ilustrar que, por exemplo, a amostra que foi tratada por 1,5 horas foi retirada de uma região pertencente a zona colunar, enquanto aquela tratada por 1 hora da zona equiaxial.

Assim, uma possível explicação é que amostras retiradas da zona equiaxial possuem maior quantidade de grãos por área e, portanto, grãos menores, como é ilustrado

na Figura 34. Tal fator influi na taxa de difusão, que ocorre de forma mais rápida nos contornos de grão (CALLISTER e RETHWISCH, 2014), de maneira a parecer que o tratamento por uma hora tenha ocorrido de forma mais rápida.

Figura 34 – Esquema de possibilidade amostras coletadas em regiões diferentes.



Fonte: do autor.

Contribuindo para esse raciocínio, pode-se observar na figura 33 que o tratamento por 0,5 hora é muito similar ao observado no tratamento por 1,5 horas; o mesmo pode ser dito entre os de 1 e 2 horas.

Outrossim, nas micrografias dos tratamentos por 4 e 8 horas a 1150°C (figura 34), observa-se uma distribuição de fases que se assemelha as amostras de 0,5 e 1,5 horas, com regiões mais delimitadas de cada fase. Assim, é possível que essas 4 micrografias são originárias de uma mesma região do lingote, enquanto as de 1 e 2 horas de outra região.

Outra explicação plausível para essa diferença é a macrosegregação. Conforme elucidado na fundamentação teórica, é comum ocorrerem segregações da composição química ao se solidificar um lingote. O resultado dessa segregação é justamente regiões com diferentes morfologias e diferentes composições químicas ao longo do material quando no estado bruto de fusão. Assim, as amostras podem ter tido comportamentos diferentes por terem sido retiradas de regiões com distribuição de fases distintas pela macrosegregação, que está associada a heterogeneidades da composição química e, assim, causa diferentes distribuições de fases.

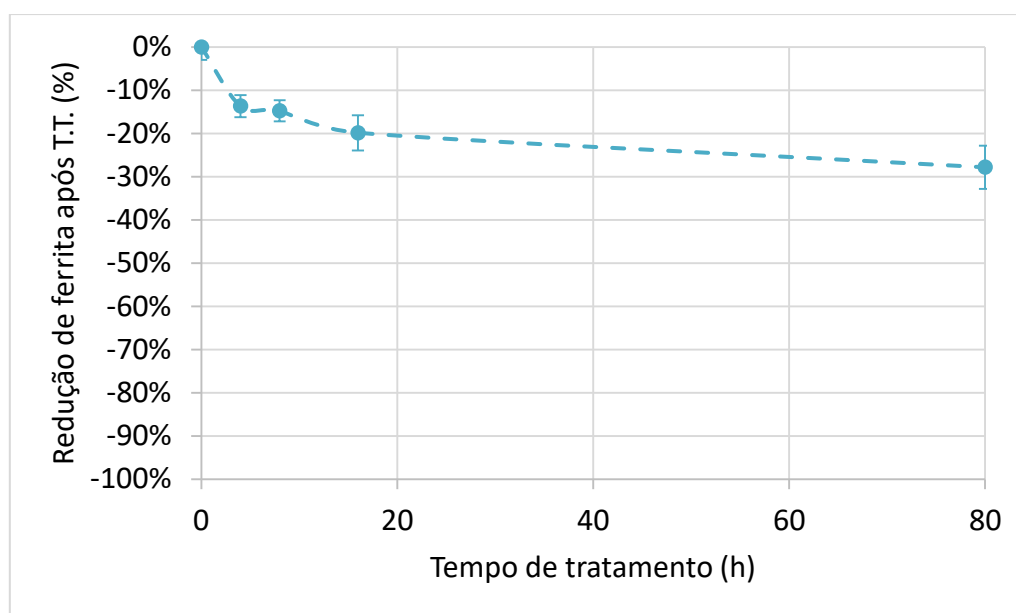
Por fim, ainda pode-se observar que após 8 horas de tratamento a 1150°C, a microestrutura tende para um sistema homogêneo, com uma distribuição de fase rica e ferrita dispersas e arredondadas.

Contudo, visando análises mais quantitativas dos T.T, caracterizaram-se as amostras via ImageJ e por medidas magnéticas. Portanto, na sequência serão abordadas essas análises, iniciando com as aferições magnéticas.

6.2.1 Magnetometria

Através de medidas magnéticas antes e após T.T. pôde-se estimar a redução da fração de ferrita em cada T.T. As figuras 35 e 36 exibem um gráfico que correlaciona a redução de ferrita em percentual. É válido ressaltar que o percentual de ferrita por magnetometria foi determinado pela equação (13), enquanto a redução dessa foi estipulada de acordo com a equação 14. A figura 36 é exibida na página seguinte.

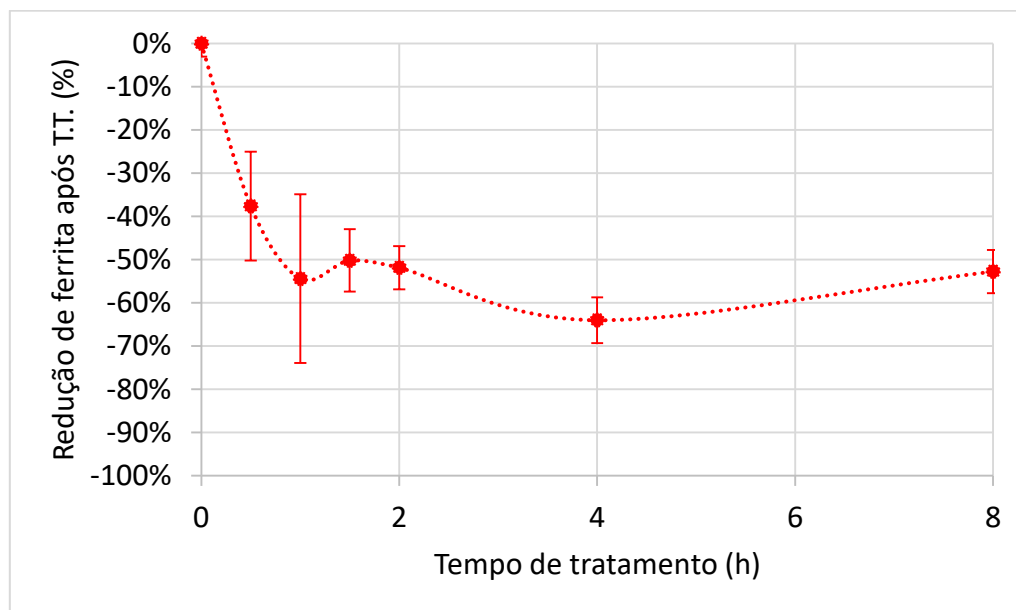
Figura 35 – Reduções volumétrica da fase Ferrita a partir da magnetometria efetuada nas amostras após T.T. a 1050°C



Fonte: do autor.

Nestas figuras e nas demais apresentadas neste trabalho, as linhas pontilhadas são apenas um recurso para facilitar a visualização e não representam linhas de tendência. Quando houver linhas de tendências plotadas nos gráficos, isso será devidamente sinalizado e explanado

Figura 36 – Reduções volumétricas da fase Ferrita a partir da magnetometria efetuada nas amostras após T.T. a 1150°C



Fonte: do autor.

Observa-se nas figuras 35 e 36 que de fato, após os tratamentos térmicos, há uma redução na fração de ferrita. Isso era esperado pois a ferrita deve ser consumida, juntamente com a fase rica, para formar a 1:13, o que vai ao encontro dos resultados obtidos via microscopia.

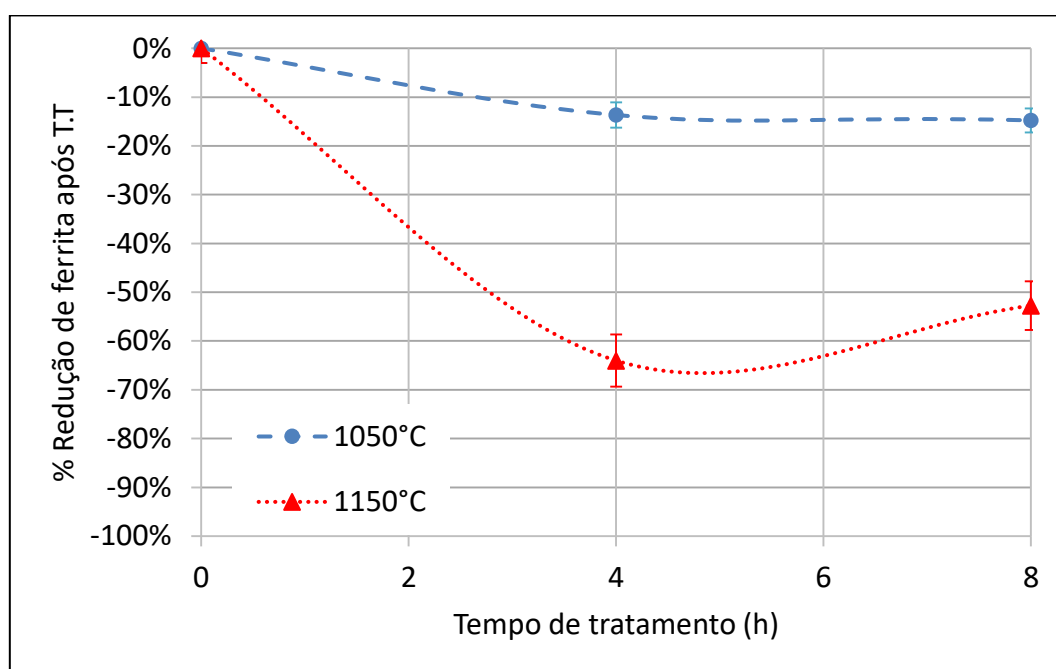
Essa constatação indica que a medida magnética pode ser utilizada como forma de acompanhar a eficácia de tratamentos térmicos deste sistema. Tal observação é importante pois esse tipo de medida é notavelmente mais rápida, não sendo necessária a preparação metalográfica, nem toda a utilização de MEV e ImageJ. Contudo, é uma medida indireta, pois é obtida por uma conversão matemática a partir de outras grandezas. Adicionalmente, ela não possibilita a quantificação da fração de fases que apresentem comportamento paramagnético às temperaturas de análise.

Outro aspecto importante a ser observado é a que a curva de redução parece mais vertiginosa nos tempos iniciais de tratamento. Isso pode ser explicado, principalmente, pelo fato de que a única forma da ferrita ser reduzida é através da formação da fase 1:13 mediante difusão. Como ao longo do tratamento térmico somente a fase 1:13 é formada, e essa fase é o espaço que separa as fases ferrita e rica, conforme o T.T progredir, maior será a fração de 1:13 e o espaçamento entre ferrita e rica. Dessa forma, quanto maior o caminho difusivo, mais lenta será a formação da 1:13 e, por consequência, a redução da

ferrita. Logo, era esperado uma redução maior no início da curva, já que o caminho difusivo tende a ser maior quanto maior o tempo de tratamento térmico.

Por fim, outro fator marcante é a influência da temperatura. Com uma diferença de 100°C no tratamento é notável a diferença de inclinação entre as curvas, sendo mais íngreme a curva referente ao tratamento de 1150°C . Como também, levando em conta os mesmos tempos de tratamentos, nota-se que a redução de ferrita é cerca de 30% maior na temperatura mais elevada. A Figura 37 ilustra essa observação.

Figura 37 – Comparação da redução de ferrita aferida nas amostras após nos tratamentos térmicos a 1050°C e a 1150°C com base na magnetometria



Fonte: do autor.

Essa diferença pode ser entendida facilmente pois, a difusão possui relação exponencial com a temperatura conforme expresso na equação 4, bem como há uma maior agitação do sistema em maiores temperaturas. Isso significa que pequenos aumentos na temperatura impõem grandes aumentos na difusividade. Portanto, quanto maior a temperatura, maior a taxa de difusão e, se a taxa de difusão é maior, a redução de ferrita tende a ocorrer mais rapidamente.

Os resultados alcançados aqui pela magnetometria são similares aos obtidos por (BEZ, 2013), que também utilizou medidas magnéticas para aferir o grau de redução da fase ferromagnética de um sistema a base de La-Fe-Si.

Assim, comprovada que a medida magnética contempla informações quanto ao tratamento térmico, na sequência serão explanados resultados obtidos através das quantificações pelo ImageJ.

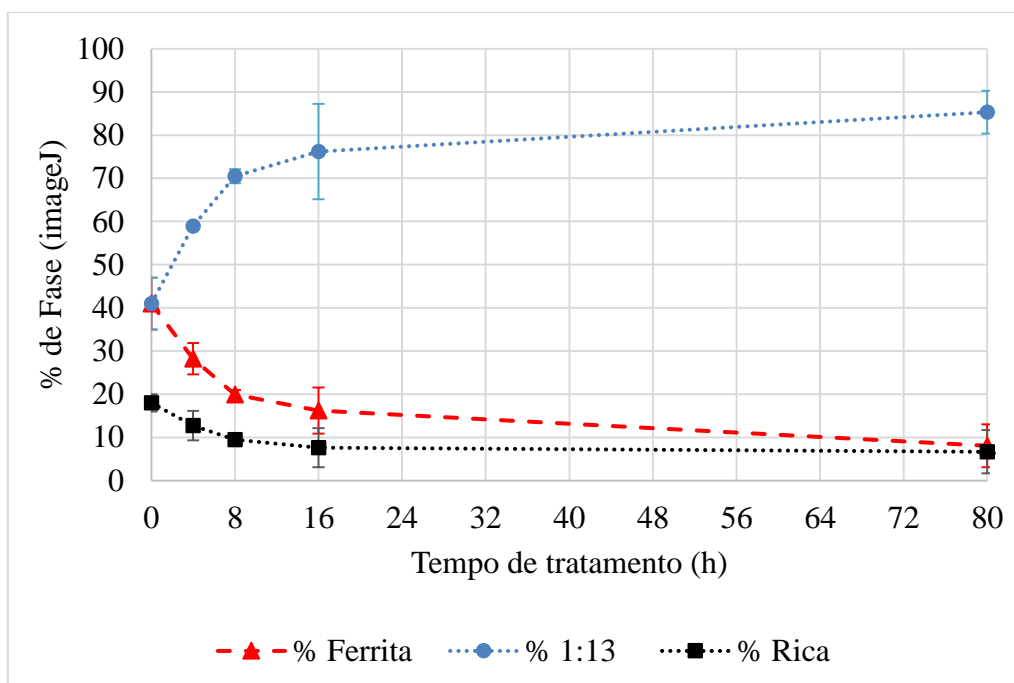
6.2.2 Caracterizações pelo ImageJ

Através do software, alcançou-se dados quanto a fração de área de cada fase, bem como ao tamanho médio de cada fase após os tratamentos térmicos. Primeiramente, serão aclarados resultados referentes a frações de área.

6.2.2.1 Frações de área

Analisando micrografias obtidas em MEV em ampliações de 100x, pode-se estipular as frações de área de cada uma das fases nas amostras. A Figura 38 exibe um gráfico compilando os percentuais calculados no eixo vertical de acordo com o tempo e T.T no eixo horizontal para amostras tratadas a 1050°C. Novamente os pontos dos gráficos representam a médias das áreas, a linha tracejada é apenas para melhor acompanhamento dos pontos.

Figura 38 – Percentual de fases após T.T. a 1050 °C



Fonte: do autor.

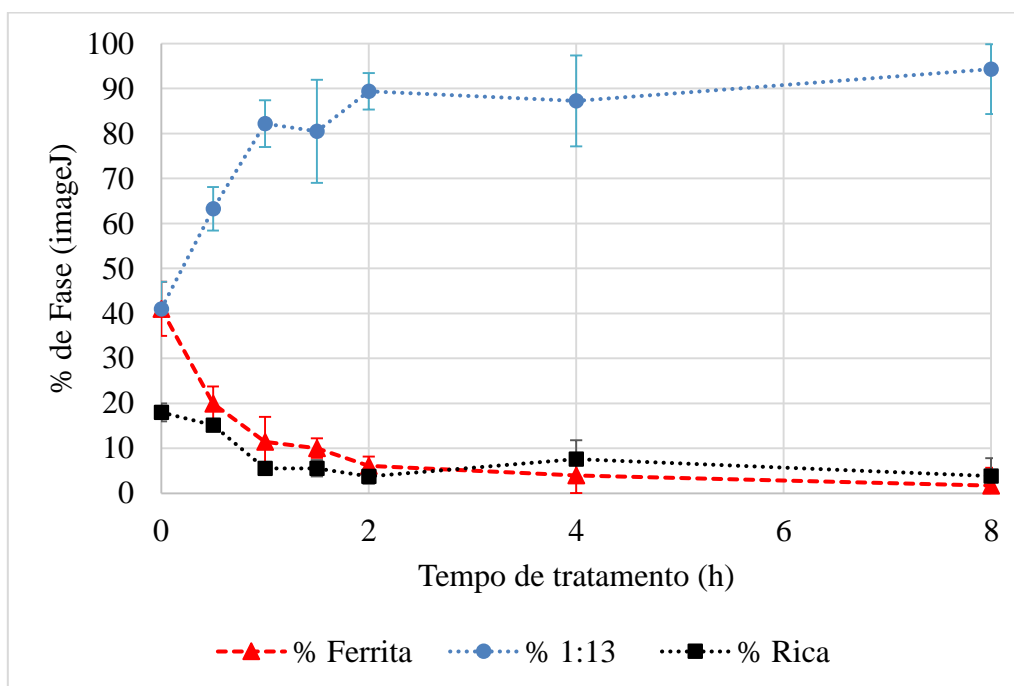
Alguns pontos podem ser destacados a partir da figura acima. Primeramente, nota-se que o percentual de fase 1:13 torna-se soberano entre as demais fases, e que ela cresce em detrimento das demais fases. Isso era esperado pois é concordante com proposto pelo

diagrama de fases, uma vez que na composição química especificada é prevista apenas a fase 1:13. Assim, como a liga foi resfriada fora do equilíbrio, quando se fornece energia térmica e tempo suficiente, o sistema possui maior mobilidade para alcançar um estado de equilíbrio. Ou seja, deve ser formada ao longo dos tratamentos térmicos a fase prevista pelo diagrama de fases, que no caso dessa liga é a 1:13 nas temperaturas que foram realizados os T.T., até que todo o sistema fosse homogêneo.

Além disso, nota-se que há um rápido crescimento da 1:13 nos tempos iniciais de tratamento, parecendo chegar a um patamar ou uma evolução muito lenta nos tempos maiores. Mais uma vez, isso pode ser explicado pelo caminho difusivo entre ferrita e rica ser a fase 1:13 que cresce ao longo dos tratamentos; quanto maior o caminho, mais lento o processo.

O mesmo raciocínio pode ser utilizado para entender a Figura 39, que ilustra as medidas obtidas nos tratamentos a 1150°C.

Figura 39 – Percentual de fases após T.T. a 1150 °C



Fonte: do autor.

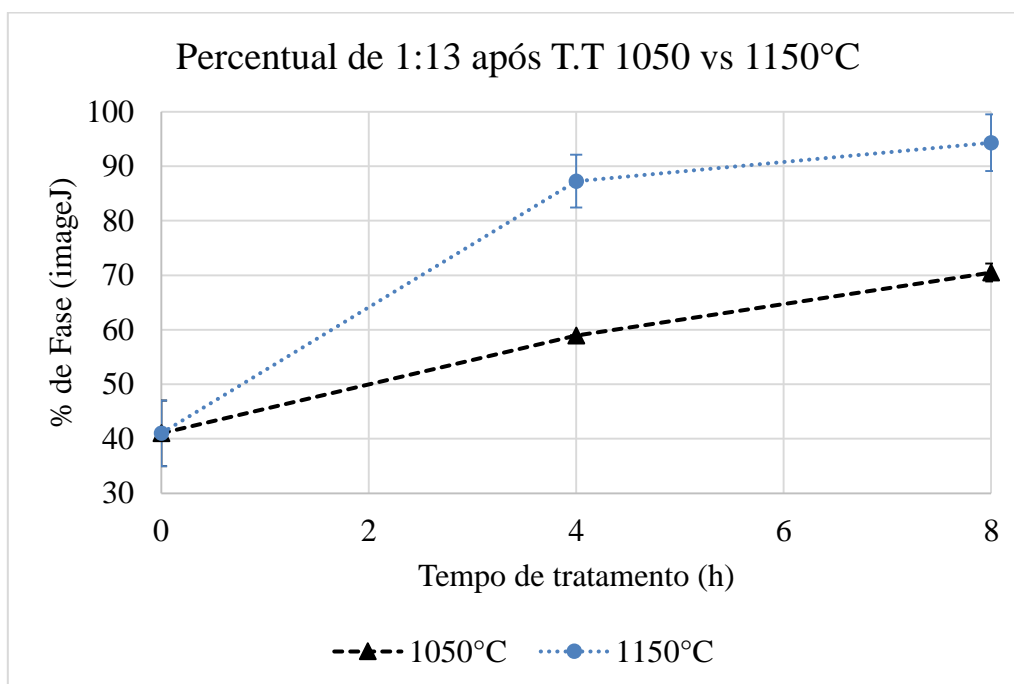
A princípio, pode-se relatar as mesmas observações do gráfico anterior: a a fração fase 1:13 cresce plenamente em detrimento das demais fases, como também há uma taxa maior de formação de 1:13 nos primeiros pontos do gráfico. Entretanto, outros pontos devem ser elucidados. De início, nota-se que o percentual de fase 1:13 atinge valores próximos a 80% com apenas 1 hora de tratamento. A fase aproxima-se desse percentual

em tempos de 16 horas de tratamento a 1050°C, porém apenas alça-se 80% de 1:13 após 80 horas a 1050°C. O que indica a grande eficácia do tratamento a 1150°C. Nesse contexto, ainda pode-se destacar que o percentual máximo de 1:13 atinge valores próximos de 95% com 8 horas de tratamento a 1150°C, muito próximo de um estado plenamente homogêneo.

Não obstante, ao observar as duas outras fases, percebe-se que há uma certa flutuação nos valores médios, como se os tamanhos dessas ora crescem, ora diminuissem. Na verdade, como já explanado, isso é explicado por heterogeneidades iniciais da amostras devido ao processo de lingotamento.

Contudo, o fator mais notável é a grande diferença de percentual de 1:13 formado quando comparado os mesmo tempos nas duas temperaturas. A Figura 40 exibe uma comparação do percentual de fase 1:13 nos tempos iguais do tratamento nas duas temperaturas.

Figura 40 – Comparação do percentual de 1:13 em 4 e 8 horas nas duas temperaturas.



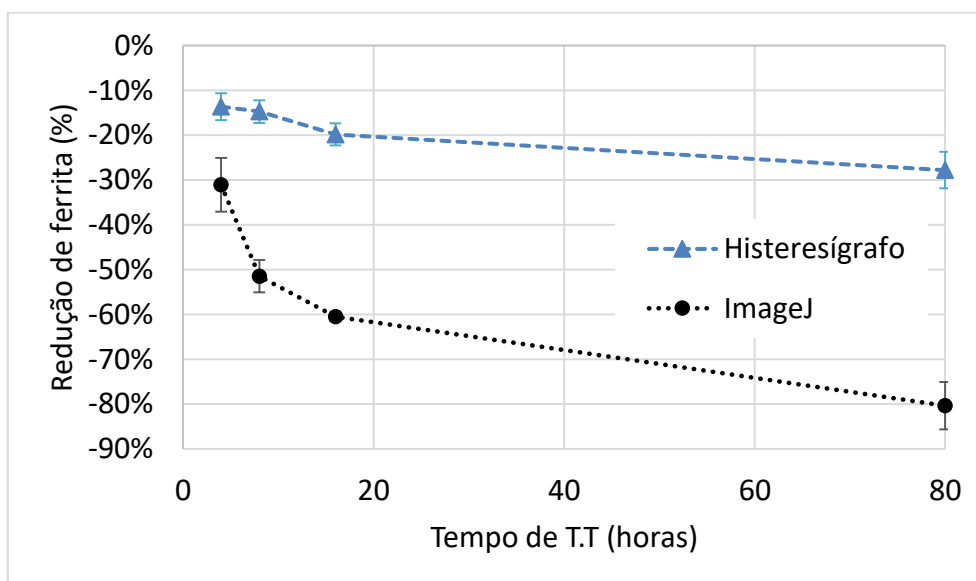
Fonte: do autor.

A figura 40 exibe de forma clara a diferença da temperatura no processo difusivo responsável por aumentar a quantidade de fase 1:13. Note que o perfil das curvas é muito similar: um aumento mais repentino do percentual de fase nos tempos mais iniciais, e uma tendência de amenização da taxa de nos tempos posteriores. Entretanto, diferença dos percentuais é ampla. Com base na Figura 41, partindo-se do estado bruto para o ponto

em 4 horas, há um aumento de quase 20% quando tratado a 1050°C, contrastante com os quase 40% a 1150°C. Em acréscimo a essa desigualdade, nota-se que mesmo após 8 horas de tratamento a 1050°C, não se atinge o percentual de fase 1:13 do tratamento a 4h por 1150°C, nem mesmo se for considerado os valores que abrangem as barras de erro.

Complementarmente, ao focar análises no percentual de redução de ferrita, é possível perceber que há uma tendência de redução do percentual similar quando comparado resultados obtidos pelos tratamentos de imagens e pela magnetometria, conforme exibe a Figura 41 e 42 (figura 42 é exibida na página seguinte). A redução de ferrita aferida pelo ImageJ é na realidade uma normalização dos dados já expostos nas figuras anteriores, considerando o valor inicial do estado bruto o ponto de partida, e que após a cada T.T. sabe-se o percentual de ferrita, de forma similar ao elucidado na equação 14 para redução magnética da ferrita.

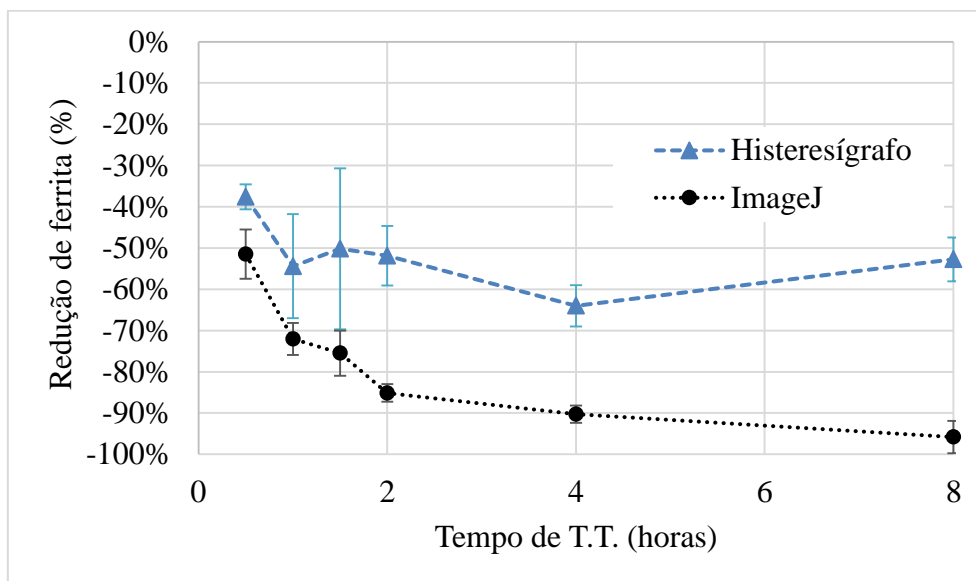
Figura 41 – Comparação da redução de ferrita determinada por imageJ e por magnetometria no T.T. a 1050°C



Fonte: do autor.

Primeiramente, ao se analisar as figuras 41 e 42, deve entender que os valores exatos de cada ponto alcançados pelas duas diferentes técnicas não são diretamente comparáveis entre si, pois a medida magnética é de cunho indireta e a via micrografia ser direta.

Figura 42 – comparação da redução de ferrita determinada por imageJ e por magnetometria no T.T. a 1150°C



Fonte: do autor.

Contudo, o aspecto importante nas figuras 41 e 42, é a percepção de que as duas técnicas de aferição de ferrita demonstram tendências similares, que a ferrita é de fato consumida ao longo dos tratamentos térmicos. Tal percepção corrobora com o que foi discutido até aqui, pois tanto com a técnica magnética de medida indireta, quanto com a observação direta pela análise micrográfica, percebe-se o mesmo comportamento.

Dessa forma, apesar da medida magnética não ter sido utilizada no modelamento da difusão, os resultados aqui demonstram um potencial para que a magnetometria seja utilizada em outras ligas do sistema La-Fe-Si para caracterização de fases.

Após a análise de percentual de fases, pode-se iniciar discussões quanto ao tamanho médio das fases após cada tratamento térmico.

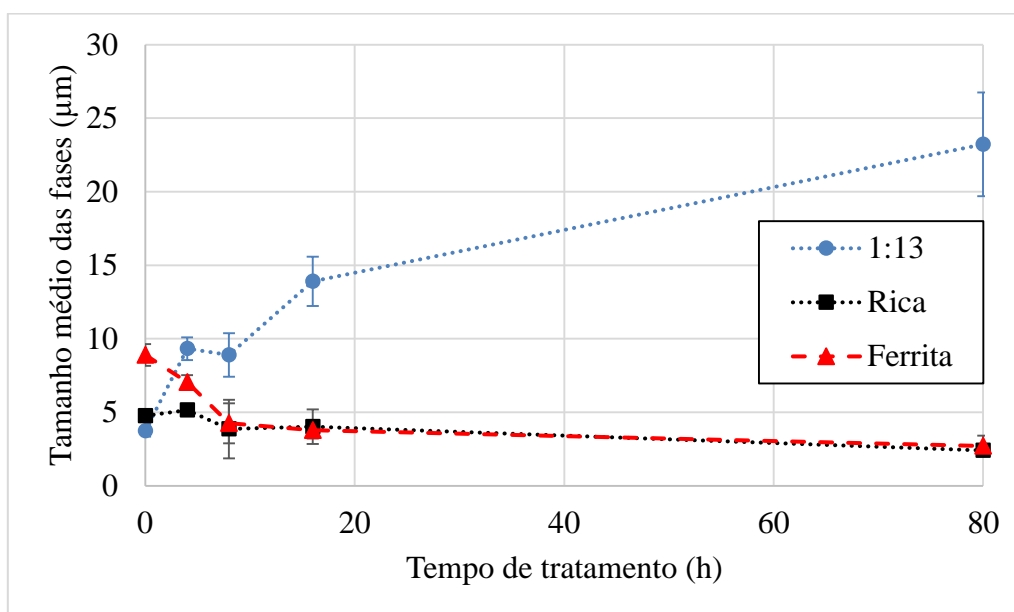
6.2.2.2 Tamanho médio das fase

Visando melhor compreensão da evolução microestrutural, bem como para posterior considerações no cálculo do coeficiente de difusão, o tamanho médio de cada fase ao longo de um eixo horizontal ao final de cada tratamento térmico foi estipulado.

A Figura 43 (exposta na página seguinte) exhibe a compilação das médias para o tratamento a 1050°C. Nesta figura, as 3 fases são representadas, sendo o tamanho médio considerado em micrometros (μm).

Algumas observações podem ser feitas a partir de figura acima. De início, percebe-se que os tamanhos fases seguem comportamento similar ao percentual de fases: a fase 1:13 cresce em detrimento do consumo das outras duas, como esperado, visto que é a fase prevista no diagrama de fases e, portanto, somente essa fase deveria crescer.

Figura 43 – Tamanho médio das fases após T.T. a 1050°C

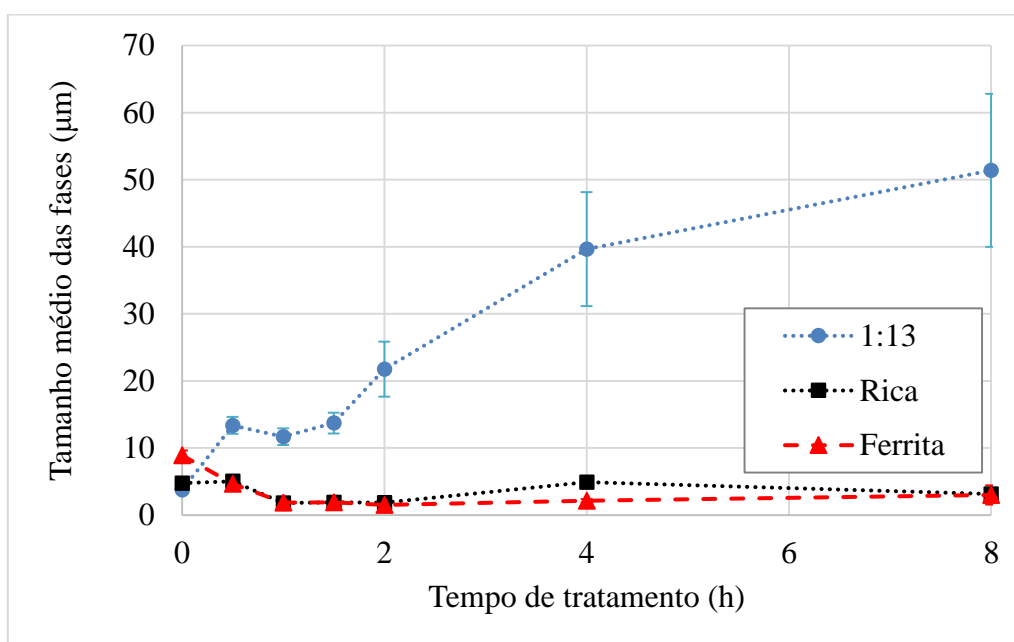


Fonte: do autor.

É válido notar que, assim como existe um percentual residual de fases, há também um tamanho média diminuto das fases ferrita e rica ao final do tratamento de 80 horas, indicando que o estado próximo porém não igual a um homogêneo. Dito isso, a figura 44 (exposta na próxima página) exhibe a compilação de médias de tamanho das fases após o tratamento a 1150°C.

Algumas análises podem ser feitas com base na figura disposta acima, da maneira complementar aquelas feita sob a Figura 44. Do mesmo modo no T.T. a 1050°C, o que se observa na figura 44 é que o tamanho médio da fase 1:13 cresce enquanto o das demais fases diminuí. Isso é compatível com o discutido até agora, pois a fase 1:13 cresce em detrimento das fases adjacentes.

Figura 44 – Tamanho médio das fases após T.T a 1150°C

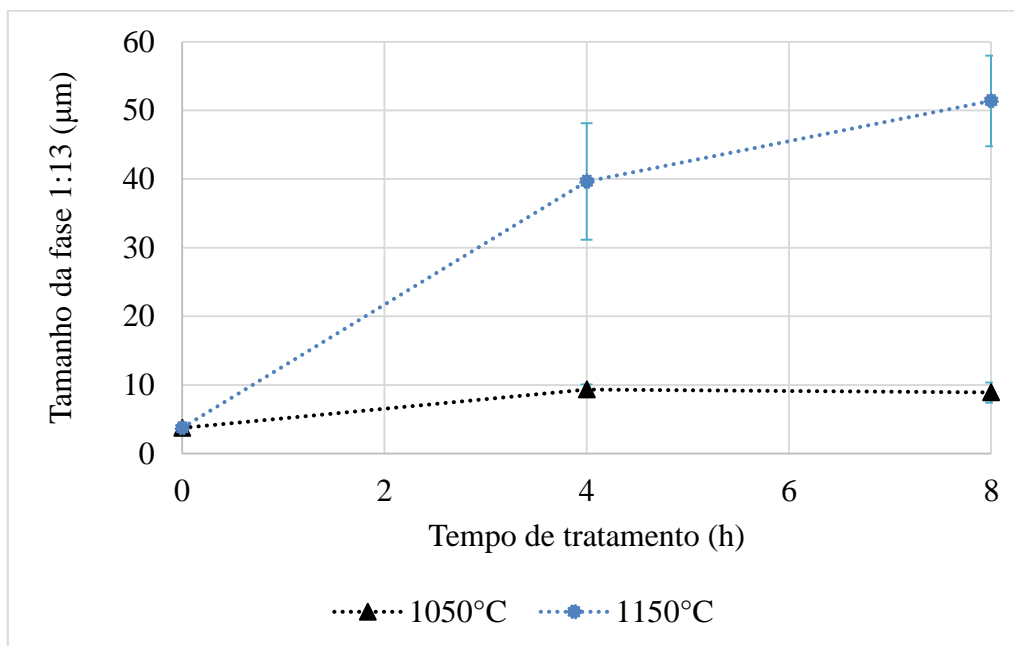


Fonte: do autor.

Deve-se salientar que existem barras erros para todas as fases na figura 44, porém elas são dimuntas nos pontos referentes a fase ferrita e rica. Essa variação pequena de medida pode ser explicada por dois fatos: o tamanhos das fases serem menores e, portanto, a barra da variação é menor; e por serem fases com tamanho decrescente. O fato de serem fases que não estão em crescimento implica que existe um valor máximo possível quando no estado bruto, o que delimita a maior variação plausível. Como também, o valor mínimo que poderia existir é 0, não muito longe do valor médio entre 2 e 3 µm. Assim, a aptitude de valores destas fases é notavelmente menor do que os observados na fase 1:13, o que implica no erro maior observado nos pontos da fase em crescimento.

Em suma, o que se percebe novamente é a diferença aabrutba dos 100°C no tratamento. A Figura 45 (exposta na página seguinte) exhibe uma comparação dos tamanhos médias da fase 1:13 entre os tempos em comum dos tratamentos térmicos. Primeiramente, nota-se que o tamanho final da fase 1:13 é cerca de 50 µm após 8 horas de tratamento a 1150°C, valor substancialmente maior do que obtido após 80 horas por 1050°C (≈23µm). Essa observação, concorda com o racioncínio até aqui explanado, que a variação de 100°C implica modificações drásticas na difusão atômico, fazendo com que a fase cresça de maneira significativamente mais rápida.

Figura 45 – Tamanho médio da fase 1:13 após T.T por 4 e 8 horas nas duas temperaturas



Fonte: do autor.

Observando a figura 45, torna-se evidente como a taxa de crescimento da 1:13 é maior a 1150°C do que a 1050°C, devido ao aumento da difusão no sistema. Novamente, deve-se ater que o a média de tamanho menor em 8 horas a 1050°C em relação a 4 horas de 1050°C pode ser explicado por serem tratamentos separados, e por uma possível região inicial diferente do lingote.

Também nota-se que as barras de erro dos tratamentos a 1050°C parecem inexistentes, devido ao fator escala, uma vez que o tamanho da 1:13 no tratamento a 1150°C é muito maior que as medias do tratamento a temperatura inferior.

Em suma, sabe-se que a temperatura tem forte influência no coeficiente de difusão (equação 4) e, para tanto, as estimativas dos coeficientes com base nos tamanhos médios da fase 1:13 são elucidadas no próximo tópico.

6.2.3 Coeficiente de difusão

Obtido os valores de tamanho média da fase 1:13 no estado bruto e nos após recozimento, pode-se calcular coeficiente de difusão para os elementos envolvidos, conforme a equação 11 já exposta. Os coeficientes obtidos para cada grupo de T.T. são exibidos na tabela 7 da página seguinte.

Tabela 7 – Coeficientes de difusão estipulados a partir do tamanho médio das fases.

Tratamento a 1150°C				Tratamento a 1050°C			
Tempo (h)	D Fe (cm ² /s)	D La (cm ² /s)	D Si (cm ² /s)	Tempo (h)	D Fe (cm ² /s)	D La (cm ² /s)	D Si (cm ² /s)
0,5	4,1 x10 ⁻⁰⁹	1,5 x10 ⁻⁰⁹	2,6 x10 ⁻⁰⁹	4	4,2 x10⁻¹¹	1,5 x10⁻¹¹	2,6 x10⁻¹¹
1	2,1 x10 ⁻⁰⁹	7,6 x10 ⁻¹⁰	1,3 x10 ⁻⁰⁹	8	1,0 x10⁻¹¹	3,7 x10⁻¹²	6,4 x10⁻¹²
1,5	1,8 x10 ⁻⁰⁹	6,4 x10 ⁻¹⁰	1,1 x10 ⁻⁰⁹	16	1,5 x10 ⁻¹¹	5,5 x10 ⁻¹²	9,6 x10 ⁻¹²
2	1,1 x10 ⁻⁰⁹	3,9 x10 ⁻¹⁰	6,8 x10 ⁻¹⁰	80	6,2 x10 ⁻¹²	2,2 x10 ⁻¹²	3,9 x10 ⁻¹²
4	6,3 x10⁻¹⁰	2,3 x10⁻¹⁰	4,0 x10⁻¹⁰				
8	5,9 x10⁻⁰⁹	2,1 x10⁻⁰⁹	3,7 x10⁻⁰⁹				

Fonte: do autor.

Diversas análises podem ser feitas a partir dos dados da tabela acima. Primeiramente, comparando-se apenas os valores obtidos nos tempos de tratamentos iguais (4 e 8 horas, destacado em negrito), nota-se que os coeficientes obtidos para um elemento a 1150°C são de uma até três ordens de grandezas menores do que os estipulados para o mesmo elemento a 1050°C. Essa diferença nas ordens de grandezas é de fato esperado, uma vez que o coeficiente de difusão tem relação exponencial com a temperatura (conforme equação 4). Além disso, percebe-se que o coeficiente do La é sempre o menor obtido em uma linha (um T.T.), seguido pelo D Si e, portanto, o maior de cada linha na tabela 7 é o D Fe.

Nesse ponto, não é possível afirmar que seria esperado um valor de coeficiente de difusão maior ou menor para um determinado elemento em relação aos demais. Isso pois todos os átomos possivelmente se difundem apenas por mecanismo substitucionais, uma vez que em todas as três fases observadas (ferrita, 1:13 e rica) os elementos possuem sítios atômicos bem definidos. Além disso, a estrutura da fase 1:13 é complexa, de forma que o espaçamento disponível para difusão dos átomos diferente para cada elemento, conforme foi ilustrado na figura 3. Nesse sentido, o tamanho do átomo não é o único influente na difusão, mas também os espaçamentos entre os sítios atômicos e defeitos cristalinos, por exemplo, que não foram aqui caracterizados.

Outro aspecto notável da tabela 7 é que há uma variação de uma ordem de grandeza dos valores de coeficiente de difusão em uma mesma coluna, ou seja, em um mesmo elemento. Por exemplo, observando a coluna D La a 1150°C, observa-se que os valores flutuam por ordens de grandeza entre 10⁻⁹ e 10⁻¹⁰. Apesar da grandeza 10⁻¹⁰

aparecer em maior quantidade, não é possível afirmar qual ordem de grandeza seria a mais exata ou condizente. A mesma percepção é observada para todas colunas quando analisadas individualmente.

Para tanto, essa variação observada pode ser devida as diferentes regiões do lingote que as amostras advieram nos diferentes grupos de T.T. Isso implicaria em diferenças do tamanho médio final e, assim, no produto obtido na operação envolvendo o tamanho inicial e final das fases (equação 11), podendo resultar nas flutuações observadas. Nesse cenário, uma explicação possível é que as amostras que foram retiradas da região colunar teriam as menores ordem de grandeza, pois possuiriam maior tamanho de ferrita inicial, o que desaceleraria a formação da 1:13, e assim possuiriam menor tamanho de 1:13 após T.T. Como o tamanho final da 1:13 é multiplicador na equação 11, variações desses valores são capazes de alterar ordens de grandeza no coeficiente de difusão.

Assim, como não se obteve um valor único ou uma distribuição estreita de valores de coeficiente, não sendo possível selecionar um único valor, destaca-se na tabela 8 os máximos e mínimos de coeficientes de difusão obtidos no atual modelamento com base na equação 11.

Tabela 8 – Faixa de coeficientes de difusão a 1050°C e a 1150°C propostas pelo modelo.

Elemento	Coeficiente de difusão a 1050°C (cm ² /s)		Coeficiente de difusão a 1150°C (cm ² /s)	
	Mínimo obtido	Máximo obtido	Mínimo obtido	Máximo obtido
La	2,2 x10 ⁻¹²	1,5 x10 ⁻¹¹	2,3 x10 ⁻¹⁰	5,9 x10 ⁻⁰⁹
Fe	6,2 x10 ⁻¹²	4,2 x10 ⁻¹¹	6,3 x10 ⁻¹⁰	2,1 x10 ⁻⁰⁹
Si	3,9 x10 ⁻¹²	2,6 x10 ⁻¹¹	4,0 x10 ⁻¹⁰	3,7 x10 ⁻⁰⁹

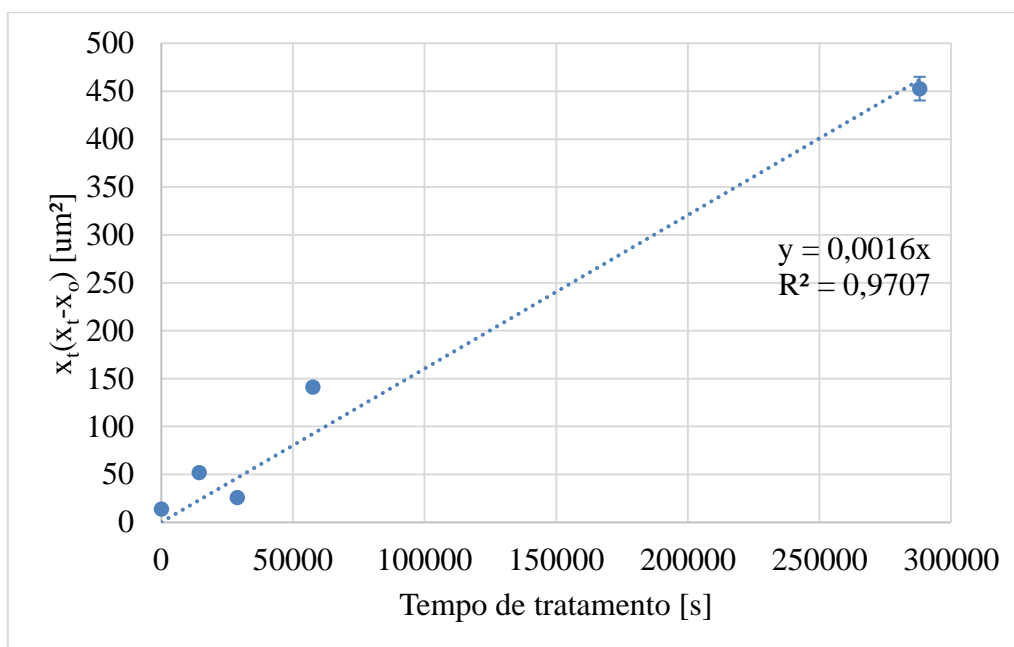
Fonte: do autor.

Ponto importante da tabela 8 é que todos os coeficientes, dada uma mesma coluna, possuem mesma ordem de grandeza. Além disso, quando comparados os valores de mínimo obtidos nas duas temperaturas, percebe-se que aqueles alcançados a 1150°C são duas ordens de grandeza menores do que os aferidos a 1050°C. A mesma diferença de ordem de grandezas é observada quando comparada as colunas de máximo obtidos.

Entretanto, buscando estipular um único valor de coeficiente de difusão para cada elemento em uma temperatura, a partir do conjunto de dados já obtidos, plotou-se um gráfico relacionando a produto do tamanho final e a diferença de tamanhos final-inicial, pelo tempo de tratamento. Para isso, um rearranjo matemático foi realizado a partir da equação 11, conforme é exibido na equação 16. Note que a equação referência apenas o elemento La, porém o mesmo foi feito para todos os elementos. Os gráficos resultantes são expostos nas figuras 46 e 47. A figura 47 é exibida na página posterior.

$$D_{La} = \frac{F_{La\rho_{1:13}}(x_t - x_0)xt}{\Delta t(C_{Rica}^{La} - C_{\alpha}^{La})} \rightarrow x_t(x_t - x_0) = \frac{D_{La}(C_{\beta}^{La} - C_{\alpha}^{La})}{F_{La\rho_{1:13}}} * \Delta t \quad (16)$$

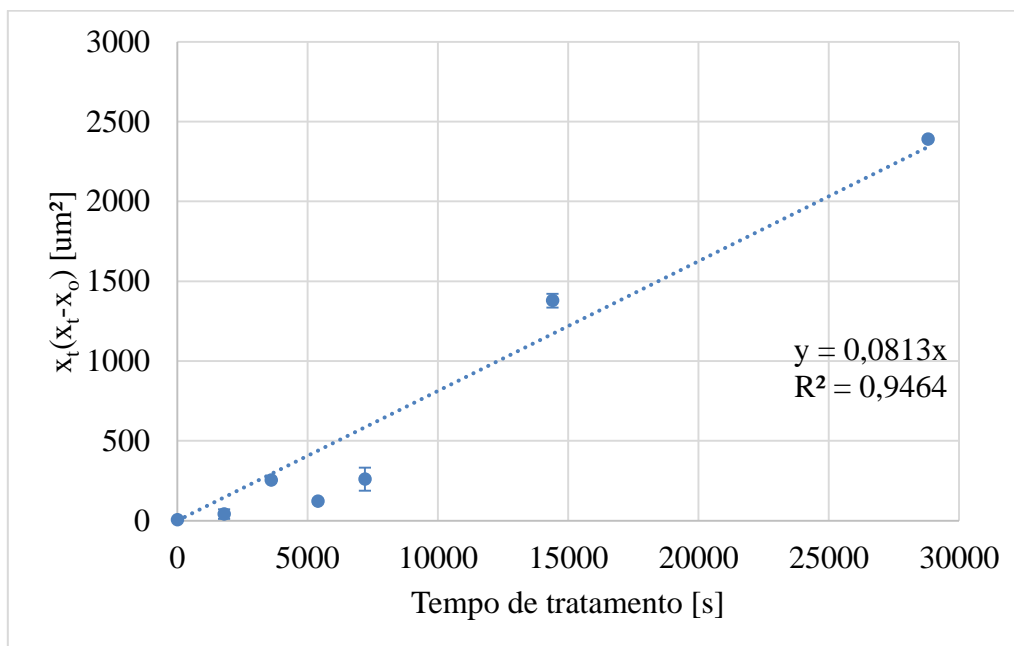
Figura 46 – Outra proposta para estimar o coeficiente de difusão a 1050°C – Produto dos tamanhos médios de fase 1:13 vs tempo de T.T.



Fonte: do autor.

As duas figuras acima expõem uma distribuição de pontos acerca da linha de tendência. Utilizou-se o método de regressão linear dos mínimos quadrados, sendo definida a intersecção no eixo Y como 0, pois a equação 16 não possui coeficiente linear (comparando com a equação da reta, equação 6). Assim, nas figuras acima as linhas de fato possuem representação física. Os valores de R^2 , parâmetro estatístico que afere o quão próximo está a regressão linear dos pontos experimentais (MORETTIN e BUSSAB, 2010), mostram uma 97% de proximidade para 1050 °C e 94% para 1150°C.

Figura 47 – Outra proposta para estimar o coeficiente de difusão a 1150°C– Produto dos tamanhos médios de fase 1:13 vs tempo de T.T.



Fonte: do autor.

Assim, realizando todas as operações matemáticas previstas no tópico “4 Proposta de modelamento de crescimento por difusão” (Página 43), estimou-se o coeficiente a de difusão dos 3 elementos a partir dos coeficientes angulares das retas observadas nas figuras 46 e 47. Este valor é exposto na tabela 9 identificado como requisito “angular”, por ter partido de um coeficiente angular, sendo exibidos juntamente com os valores de máximo e mínimo obtidos a partir da equação 11.

Tabela 9 – Coeficientes de difusão estimados a partir das duas aproximações.

Requisito	Tratamento a 1150°C			Tratamento a 1050°C		
	D Fe (cm^2/s)	D La (cm^2/s)	D Si (cm^2/s)	D Fe (cm^2/s)	D La (cm^2/s)	D Si (cm^2/s)
Máximo	$5,9 \times 10^{-09}$	$2,1 \times 10^{-09}$	$3,7 \times 10^{-09}$	$4,2 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-11}$	$2,6 \times 10^{-11}$
Mínimo	$6,3 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-10}$	$4,0 \times 10^{-10}$	$6,2 \times 10^{-12}$	$2,2\text{E}^{-12}$	$3,9 \times 10^{-12}$
Angular	$7,3 \times 10^{-10}$	$4,6 \times 10^{-10}$	$2,7 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-11}$	$5,1\text{E}^{-12}$	$8,9 \times 10^{-12}$

Fonte: do autor.

Descritos os valores de coeficiente estipulados, pode-se observar alguns pontos. Primeiramente, atendo-se apenas a linha do requisito angular, percebe-se que as ordens

de grandeza dos coeficientes dos 3 elementos tiveram a mesma ordem de grandeza nos tratamentos a 1150°C. Além disso, nota-se que os valores obtidos pelo requisito angular se aproximam muito dos valores dos mínimos coeficiente alcançados, estando situados dentro do intervalo alcançado de coeficientes mínimos e máximos. A única exceção a essa observação é o D Si a 1150°C que alcançou pelo requisito angular um valor menor do que o mínimo obtido anteriormente.

Como a partir da equação 16 obteve-se apenas um valor de coeficiente para cada elemento, e os valores obtidos estão de forma geral dentro da faixa de valores máximos e mínimos alcançados experimentalmente pelo método da equação 11, estabelece-se que os valores obtidos a partir do coeficiente angular da equação 16 como os coeficientes centrais e globais desse trabalho. Assim, deste ponto em diante, esses serão os coeficientes utilizados nas próximas análises.

Para tanto, a fim de comparar se os coeficientes estipulados das duas temperaturas são coerentes entre si, buscou-se uma equivalência entre coeficientes de difusão e tempos de tratamento. Para um coeficiente ser compatível com o outro, deveria ser possível estimar T.T. em tempos equivalentes a partir dos valores dos coeficientes.

Nesse instituto, estipulou-se que para um T.T ser equivalente ao outro a variação de massa da fase 1:13 deveria ser mesma, uma vez que neste trabalho foi considerado um ponto de partida igual para todas as amostras no tratamento de dados, além de ter tido modelo pautado em fluxos mássicos médios. Logo, se o ponto inicial é o mesmo, e a variação de massa ao longo de um T.T. é a mesma, o percentual final de 1:13 deveria ser o mesmo ao final dos tratamentos. Essa estimativa tempos de tratamentos equivalentes foi feita com base nas equações 2 e 3, de maneira a alcançar a equação 17 que expressa a variação mássica de 1:13 em um tratamento térmico, sendo que J representa fluxo mássico médio e o fluxo estimado da primeira lei de Fick, conforme equação 2 e 3.

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{1}{A} \frac{\Delta M}{\Delta t} = \Delta M = D \frac{\Delta C}{\Delta x} A \Delta t \quad (17)$$

Assim, pode-se comparar tempos de tratamentos térmicos conforme as equações 18 e 19, na qual o subscrito 1050 indica o tratamento a 1050°C, enquanto o subscrito 1150 aos realizados a 1150°C. É válido salientar que pela proposta de modelo, a variação de concentração química (ΔC) é considerada constante, e que a variação de tamanhos da

1:13 (ΔX) são considerados iguais ao final de dois tratamentos equivalentes, bem como a área (A) é considerada como unitária.

$$\Delta M_{1050} = D_{1050} \frac{\Delta C}{\Delta X} A \Delta t_{1050} = \Delta M_{1150} = D_{1150} \frac{\Delta C}{\Delta X} A \Delta t_{1150} \quad (18)$$

$$D_{1050} \Delta t_{1050} = D_{1150} \Delta t_{1150} \quad (19)$$

Desta forma, estabeleceu-se como parâmetro inicial o T.T. por 80 horas a 1050°C, e estipulou-se um tempo de T.T. a 1150°C equivalente, de acordo com cada coeficiente de difusão dos três elementos. Os tempos de T.T equivalentes são expostos na tabela 10.

Tabela 10 – Estimativa do tempo de T.T. a 1150°C equivalente ao T.T. a 1050°C por 80 horas.

Tempo em horas de T.T. a 1150°C equivalente a um T.T. por 80 horas a 1050°C partir dos coeficientes dos diferentes elementos			
Coeficiente	D Fe	D La	D Si
Tempo calculado (h)	1,5	0,9	2,6

Fonte: do autor.

Para tanto, pode-se comparar os tempos calculados para o T.T. equivalente da tabela 10 com dados experimentais de frações de área, que são compilados na tabela 11 (exibida na próxima página).

Pode-se perceber ao observar a tabela 10 que os tempos estimados pelos coeficientes dos três elementos são diferentes entre si. Para tanto, os tempos estimados para o Fe (1,5 h) e La (0,9 h) são muito próximos do observado experimentalmente na tabela 11 que é exibida na página seguinte. Isso pois a 1050°C por 80 h obteve-se 81% de 1:13, enquanto entre os tempos de 0,5 a 1,5 h observa-se uma flutuação entre 63% e 84%. Como já discutido anteriormente, a flutuação de percentuais finais após 1 h e 1,5 h de T.T. são possivelmente devido a heterogeneidades do estado bruto de fusão. Todavia, pode-se dizer que nos T.T a 1150°C entre 0,9 h e 1,5 h, faixas de percentuais de 1:13 próximas 81% seriam encontradas. Já o tempo estimado a partir dos coeficientes do silício (2,6 h) é superior a todos os outros, e superior as frações compatíveis, uma vez que com duas horas de T.T. a 1150°C já se obtém frações acima de 87% de 1:13.

Tabela 11 – Dados experimentais do percentual de área de 1:13 após T.T.

T.T. a 1050°C		T.T. a 1150°C	
tempo (horas)	% 1 :13	tempo (horas)	% 1:13
0	41,87	0	41,87
4	58,92	<u>0,5</u>	<u>63,28</u>
8	65,265	<u>1</u>	<u>84,04</u>
16	76,17	<u>1,5</u>	<u>80,50</u>
<u>80</u>	<u>81,14</u>	2	89,38
		4	87,26
		8	94,32

Fonte: do autor.

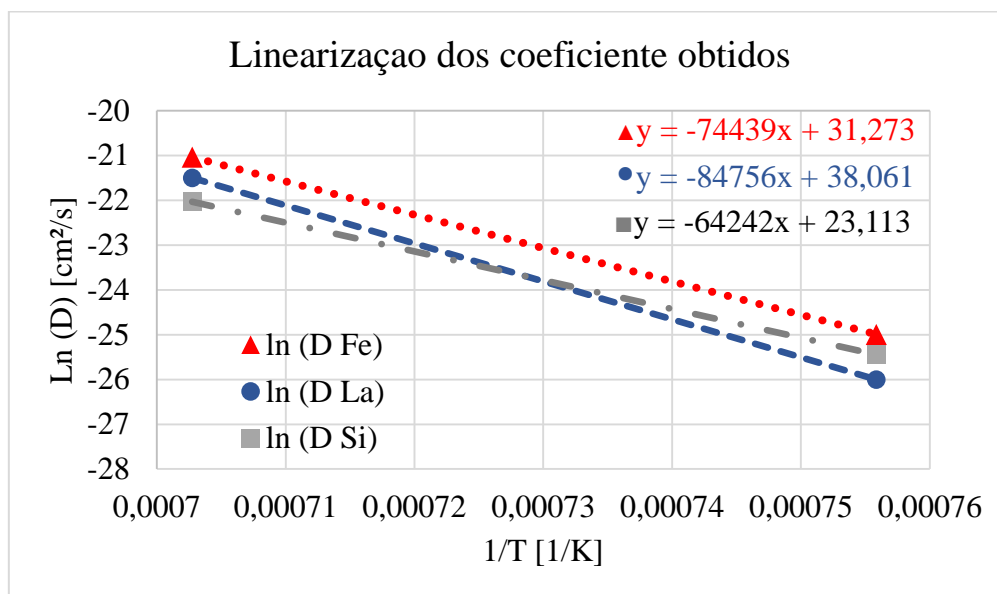
De toda forma, a equivalência de tempos de T.T. alcançadas é algo coerente com o encontrado experimentalmente. Isso demonstra que apesar das simplificações feitas por esse modelo, os coeficientes calculados de maneiras independentes possuem certa correlação entre si, pois não indicaram tempos de T.T. equivalentes muito grandes, como por exemplo dezenas de horas ou pouquíssimos minutos.

Após essas análises, pode-se iniciar as discussões quanto aos valores de energia de ativação obtidos a partir dos valores de coeficiente de difusão do requisito “angular” exibidos na tabela 9.

6.2.4 Energia de ativação

Através dos coeficientes de difusão alcançados, pode-se calcular a energia de ativação a partir da linearização dos coeficientes obtidos nas duas temperaturas para os diferentes elementos, conforme equação 5. Para esse processo, plotou-se gráficos que correlacionam o inverso da temperatura com o logaritmo natural do coeficiente obtido. Esses gráficos são exibidos na Figura 48 (exposta na página seguinte).

Figura 48 - Gráficos pelos quais se obtiveram as energias de ativação.



A partir das regressões lineares expostas no gráfico, pode-se estipular as energias de ativação de cada elemento, com base em casa um dos requisitos, bem como o coeficiente D_0 , conforme exhibe a tabela 12.

Tabela 12 – Energias de ativação e coeficientes D_0 obtidos.

Q Fe (kJ/mol)	Q La (kJ/mol)	Q Si (kJ/mol)		D_0 Fe ($\text{cm}^2\text{/s}$)	D_0 La ($\text{cm}^2\text{/s}$)	D_0 Si ($\text{cm}^2\text{/s}$)
618,6	704,3	533,9		31,3	38,1	23,1

Fonte: do autor.

A primeira observação a ser feita na tabela 12 é que a menor energia de ativação obtida foi para o Si, e maior para o do La. Como já explanado, apesar do La ser o maior átomo nesse sistema, não seria possível afirmar com certeza qual dos elementos possui difusão mais lenta e/ou menor energia de ativação apenas pelo tamanho relativo entre os átomos, devida a complexidade da estrutura cristalina da $1:13$. Contudo, os resultados desse trabalho podem indicar que o La seja o elemento com maior barreira energética e com menor coeficiente de difusão no sistema $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$. Isso pois o coeficiente de difusão é inversamente proporcional a energia de ativação (equação 4), e os menores

coeficiente obtidos foram para o lantânio nos dois os métodos (pela equação 11 e pela equação 16), como também a maior energia de ativação encontrada foi a do lantânio.

A fim de contextualização de valores obtidos, os coeficientes de ativação podem ser comparados com alguns valores já conhecidos retirados da tabela 2, e resumidos na tabela 13. Ainda na tabela 13 são expostos os dados obtidos nessa pesquisa, sendo esses dados indicados com um “*” (asterisco). A partir da comparação dos valores obtidos experimental com os da tabela 13, percebe-se que as energias alcanças para sistema em estudo são mais próximos dos sistemas de difusão Si/Si ou O/Al₂O₃. Esses sistemas, assim como diversos intermetálicos, possuem ligações de caráter mais covalente e/ou iônicos, sendo essas ligações mais fortes que as observadas na autodifusão do ferro, o que impacta em barreiras energéticas maiores para a difusão (CALLISTER e RETHWISCH, 2014). Para tanto, pode ser plausível que as energias de ativação dos elementos no sistema La(Fe,Si)₁₃ sejam maiores do que os observados na autodifusão do ferro, por exemplo, dada a complexidade maior da fase 1:13, conforme ilustrado na figura 3 da fundamentação teórica. Contudo, não é possível fazer maiores comparações e discussões, visto que não outros há trabalhos conhecidos que estipularam esses parâmetros no sistema La(Fe, Si)₁₃.

Tabela 13 - Energias de ativação e D0 conhecidos

Átomo em difusão	Difusão ocorrendo em	Energia de ativação (kJ/mol)	D ₀ (cm ² /s)
Fe	Ferro - γ	284	0,57
C	Ferro - γ	148	0,23
Si	Si	460	1800
O	Al ₂ O ₃	635	1900
Fe	La(Fe, Si) ₁₃	619*	31*
La	La(Fe, Si) ₁₃	704*	38*
Si	La(Fe, Si) ₁₃	534*	23*

Fonte: Adaptado de (ASKELAND, PHULÉ, *et al.*, 2010; CALLISTER e RETHWISCH, 2014), e dados do autor.

Também é válido salientar que foram encontradas diferentes energias de ativação para os diferentes elementos, o que é um aspecto positivo. Isso pois as barreiras

energéticas possivelmente são diferentes para cada elemento, e as forças de ligações químicas dos três elementos provavelmente são distintas entre si. Logo, dada a complexidade do sistema 1:13, e que o presente estudo consiste em uma abordagem simplificada, os valores encontrados para energias de ativação são considerados coerentes para uma primeira aproximação.

Uma vez discutidos os resultados alcançados, pode-se então elucidar as conclusões deste trabalho.

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho, com o objetivo de determinar o coeficiente de difusão dos elementos La, Fe e Si na fase 1:13, foram realizados tratamentos térmicos à 1150°C e à 1050°C por diferentes tempos. A partir de técnicas como microscopia eletrônica de varredura e análise das micrografias obtidas, foi possível constatar que, ao longo do recozimento, o percentual de fase 1:13 aumenta, em detrimento do consumo das fases ferrita e rica (LaFeSi). No final do tratamento por 8 horas a 1150°C, aferiu-se 95% em volume de 1:13, 3% de ferrita e 2% de fase rica. Por outro lado, após 8 horas de tratamento a 1050°C identificou-se 70% de 1:13, 20% de ferrita e 10% de fase rica.

Ainda quanto a caracterização das frações de fases da liga, as aferições magnéticas antes e após T.T. demonstram tendências muito similares ao que foi observado pelas análises de imagem para a fase ferrita, constatando a redução progressiva do percentual dessa fase após cada T.T. Essa percepção é importante pois a magnetometria ainda não é estabelecida como uma forma de verificação de eficácia de tratamentos térmicos nessas ligas. Logo, uma conclusão adicional deste trabalho é a indicação da possibilidade de se utilizar a medida magnética como base de análise em experimentos mais rotineiros do sistema La-Fe-Si. Isso representa uma grande vantagem pois esse tipo de medida é mais rápida do que a aferição por imagem, pois não é necessária preparação metalográfica e o uso do MEV. Além disso, a medida magnética possibilita uma medida mais global da amostra em comparação às micrografias do MEV, pois na magnetometria caracteriza-se toda a área da amostra em uma única medida. Contudo, ressalta-se que a magnetometria é uma medida indireta, uma vez que ela é realizada através da conversão matemática de outras grandezas, enquanto a microscopia é uma medida de cunho direto. Também é válido salientar a necessidade de uma interpretação criteriosa das possíveis fases com diferentes comportamentos magnéticos presentes no material na temperatura em que a caracterização é realizada.

De modo similar ao observado quanto ao percentual de fases, através das análises micrográficas percebeu-se que o tamanho médio da fase 1:13 aumenta ao longo dos tratamentos térmicos, em detrimento da diminuição do tamanho médio da ferrita e da fase rica. Ao final do T.T. a 1150°C por 8 horas, identificou-se como tamanho médio da fase 1:13 aproximadamente 51 μm , enquanto para ferrita 3 μm e fase rica 4 μm . Não obstante,

ao final do mesmo tempo de T.T. a 1050°C o tamanho médio determinado para 1:13 foi de 9 μm , 5 μm para ferrita, e por fim 4 μm para fase rica.

Através do modelo desenvolvido para estipular o coeficiente de difusão e a energia de ativação conseguiu-se estipular valores de coeficientes para três elementos (La, Fe, e Si) nas duas diferentes temperaturas. Como não há na literatura outros trabalhos que mensuram esses valores na fase 1:13, não foi possível fazer uma comparação direta das ordens de grandezas obtidas. Contudo, na primeira abordagem realizada alcançou-se uma dispersão de valores de até duas ordens de grandeza para cada temperatura. Após essa percepção utilizou-se uma segunda abordagem que permitiu avaliar um único valor de coeficiente para cada par elemento/temperatura. A partir dessa segunda abordagem se estabeleceram valores centrais, neste trabalho, para os coeficientes de difusão em cm^2/s em meio a fase 1:13, sendo obtido a 1050°C: $D_{\text{La}} \approx 5,1 \times 10^{-12}$, $D_{\text{Fe}} \approx 1,4 \times 10^{-11}$, $D_{\text{Si}} \approx 8,9 \times 10^{-12}$. Enquanto a 1150°C aferiu-se: $D_{\text{La}} \approx 4,6 \times 10^{-10}$, $D_{\text{Fe}} 7,3 \times 10^{-10}$, e $D_{\text{Si}} \approx 2,7 \times 10^{-10}$.

A partir desses valores centrais de coeficientes estimou-se tempos de T.T. equivalentes, sendo estimado que um T.T. a 1050°C por 80 horas é equivalente a um T.T. a 1150°C por entre 0,9 e 1,5 horas. De fato, a estimativa é compatível com o obtido experimentalmente em termos de fração de fase 1:13, pois no T.T. a 1050°C por 80 horas alcançou-se 81% de 1:13, e frações entre 84% e 81% foram aferidas nos T.T. a 1150°C por 1 hora e 1,5 horas respectivamente. Isso é um ponto de destaque para o modelamento pois os valores de coeficientes alcançados nas duas temperaturas de forma independentes possuem coerência entre si.

As energias de ativação obtidas foram de 704,3 kJ/mol para o lantânio, 618,6 kJ/mol para o ferro e 533,9 kJ/mol para o silício. Esses valores são maiores do que os observados para a autodifusão do ferro em ferro- γ (248 kJ/mol) e mais próximos com valores de sistemas de difusão mais complexos, e com energias de ligação química mais fortes, como do oxigênio em meio a alumina (635 kJ/mol). Uma possível explicação para os valores de energia de ativação mais elevada é de que a fase 1:13 possui uma estrutura complexa e que provavelmente possui ligações de caráter mais fortes, como covalentes e iônicas, que também são observadas em outros intermetálicos. Contudo, essa é a primeira tentativa conhecida de se estimar esses valores e, portanto, não é possível realizar uma comparação direta das energias de ativações obtidas nesse modelamento.

As heterogeneidades do estado bruto de fusão da liga metálica foram ponto de grande aprendizado para a continuidade da pesquisa. Percebeu-se que a estipulação de um patamar único e igual para todas as amostras muitas vezes não é representativo, tendo em vista o processo de fabricação. Assim, deve-se considerar para possíveis pesquisas aprofundadas nesse modelamento a utilização de amostras advindas de uma mesma região do lingote em toda a pesquisa, ou serem utilizadas ligas a partir obtidas por diferentes métodos de produção.

Além disso, identifica-se limitações no modelo utilizado, como a consideração de que não há alteração na composição química das fases ao longo do tratamento térmico. Sabe-se que há difusão no sistema e que as fases alteram sua composição ao longo do tratamento, porém as que foram consideradas desprezíveis nessa abordagem.

Por fim, a presente pesquisa representa um avanço para a determinação dos parâmetros de difusão da liga de La-Fe-Si. É estabelecida uma primeira aproximação matemática a ser destacada com ponderações, mas com aspectos positivos por alcançar valores que poderão ser comparados com eventuais estudos subsequentes. Desta forma, foram identificadas limitações do modelo de modo a facilitar aprofundamentos e melhorias em pesquisas futuras em temas correlatos.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ficam aqui registrados sugestões de pesquisas a serem feitas com base neste trabalho:

- Analisar perfil de concentração química ao longo da fase 1:13, visando compreender o gradiente de concentração, utilizando técnicas como microscopia eletrônica de transmissão;
- Aplicar o mesmo modelo em ligas obtidas por outros métodos, como por fusão em tiras ou redução-difusão
- Utilizar o modelo proposto em ligas obtidas por fusão tomando cuidado para selecionar apenas amostras da mesma região do lingote (como a zona central);
- Realizar maiores estudos quanto as medidas magnéticas, por exemplo excetuando medidas em diversas amostras da liga e comparar diretamente com análises por imagem das mesmas amostras, buscando estabelecer equivalências da medida magnética com a aferição por imagem;
- Utilizar os coeficientes de difusão alcançados para estimar um tratamento térmico equivalente a uma temperatura intermediária (como 1100°C) e mensurar se a fração de área de fase 1:13 alcançada é equivalente a prevista;
- Utilizar os coeficientes de difusão alcançados para estimar um tratamento térmico para alcançar um tamanho médio de 1:13 em uma temperatura ou tempo intermediário e comparar com o alcançado.

9 REFERÊNCIAS

ASKELAND, D. R. et al. **The science and engineering of materials**. 6^a. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.

BALLI, M. et al. **Implementation of La(Fe, Co)_{13-x}Si_x materials in magnetic refrigerators: practical aspects**. Materials Science And Engineering, v. 117, n. 8, p. 629-634, Maio 2012. ISSN <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2012.03.016>.

BARCZA, A. et al. **Stability and Magnetocaloric Properties of Sintered La(Fe, Mn, Si) H Alloys**. IEEE transactions on magnetics, v. 47, n. 10, p. 3391-3394, 2011. ISSN 10.1109/TMAG.2011.2147774.

BEZ, H. N. **Desenvolvimento de processo de fabricação de refrigerantes magnéticos à base de La(Fe,Si)₁₃H_y**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. 110 p. disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/107368>.

BLÁZQUEZ, J. S. E. A. **Effect of α -Fe impurities on the field dependence of magnetocaloric response in LaFe_{11.5}Si_{1.5}**. Journal of Alloys and Compounds, v. 646, p. 101-105, 2015. ISSN <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.0850925-8388>.

BRUCK, E. **Magnetocaloric refrigeration at ambient temperature**. In: BUSCHOW, K. H. J. Handbook of Magnetic Materials. North-Holland: [s.n.], 2007. p. 235–291.

BUSCHOW, K. H. J. . & B. F. R. **Physics of magnetism and magnetic materials**. New York: Plenum Publishers , v. 7, 2003.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. Rio de Janeiro: LTC, v. 4, 2014. ISBN 978-85-216-2517-9.

CAMPBELL, F. C. **Elements of metallurgy and engineering alloys**. [S.l.]: ASM International, 2008.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 6^a Edição. ed. São paulo: [s.n.], 1988.

COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. 1. ed. New York: Cambridge University Press, v. 1, 2009.

COLPAERT, H.; COSTA, L. V. D. D. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4^a. ed. [S.l.]: Editora Blucher., 2008.

FERREIRA, T. V. B. et al. **Nota Técnica: Uso de Ar Condicionado no Setor Residencial Brasileiro: Perspectivas e contribuições para o avanço em eficiência energética.** Empresa de Pesquisa Energética - Ministérios de Minas e Energias. Brasília, p. 43. 2018. (<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes>).

FESZ, M. Ptable - **Free online Periodic Table.** Ptable, 1997. Disponível em: <<https://www.ptable.com/?lang=pt>>. Acesso em: 07 mar. 2020.

FRANCO, V. et al. **The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models.**, Sevilla, v. 42, p. 305-342, 29 Maio 2012. ISSN <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100356>.

FRANCO, V. et al. **Magnetocaloric effect: from materials research to refrigeration devices.** Progress In Materials Science, 93, p., abr. 2018, abril 2018. 112-232. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100356> .

FUJITA, A.; AKAMATSU, Y.; FUKAMICHI, K. **Itinerant electron metamagnetic transition in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds.** Journal of Applied Physics, v. 85, n. 4756, 1999. ISSN <https://doi.org/10.1063/1.370471>.

FUJITA, A.; YAKO, H. **Stability of metallic, magnetic and electronic states in NaZn_{13} -type $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ magnetocaloric compounds.** Scripta Materialia, v. 67, n. 6, p. Pages 578-583, Setembro 2013. ISSN <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.03.033>.

GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. **Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects.** international journal of refrigeration, Iowa, 25 Janeiro 2008 <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.01.004>.

GUTFLEISCH, O.; YAN, A.; MÜLLER, K. H. **Large magnetocaloric effect in melt-spun $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$.** JOURNAL OF APPLIED PHYSICS , n. 97, p. 4, Maio 2005. ISSN DOI: 10.1063/1.1847871.

HANSEN, R. et al. **Properties of magnetocaloric $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})$ produced by powder metallurgy.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 322, p. 3447–3454, 2010. ISSN <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.06.043>.

HIGGINS, R. A. **Engineering Metallurgy - Applied Physical Metallurgy.** Great Britain: J W Arrowsmith Ltd, 1993. ISBN 0 340 56830 5.

HILL, R.; REZA, A. **Physical metallurgy principles.** 3ª. ed. Boston: WS Publishing Company, 1994.

HOSFORD, W. F. **Physical metallurgy**. [S.l.]: CRC press, 2010.

HOU, X. et al. **Formation mechanisms of NaZn₁₃-type phase in giant magnetocaloric La–Fe–Si compounds during rapid solidification and annealing**. Journal of Alloys and Compounds, v. 646, p. 503-511, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.173>.

JIA, L. et al. **Magnetocaloric effects in the La (Fe, Si) ₁₃ intermetallics doped by different elements**. Journal of Applied Physics, v. v. 105, n. n. 7, p. p. 07A924, 2009, 2009. <https://doi.org/10.1063/1.3072021>.

JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. 1. ed. New Delhi : Thomson Press (India) Ltd, v. 1, 1991.

KARLSRUHE, F. **ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)**. ICDS, 2020. Disponível em: <<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de>>. Acesso em: 05 out. 2020.

KITANOVSKI, A; Tušek, J., Tomc, U., Plaznik, U., Ozbolt, M., Poredoš, A. **Magnetocaloric Energy Conversion from theory to applications**. 1. ed. [S.l.]: Springer International Publishing, v. 1, 2015.

KRAUTZ, M. E. A. **Systematic investigation of Mn substituted La (Fe, Si) ₁₃ alloys and their hydrides for room-temperature magnetocaloric application**. Journal of Alloys and Compounds, v. 598, p. 27-32, Junho 2014. ISSN <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.015>.

LIU, B. Y.; EGOLF, P. W.; KITANOVSKI, A. **A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010**. International journal of refrigeration , Xi'an Jiaotong, 14 Abril 2010. 1029-1060. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2010.04.002>.

LIU, J. et al. **Systematic study of the microstructure, entropy change and adiabatic temperature change in optimized La–Fe–Si alloys**. Acta Materialia, Dresden, 21 Março 2011. 10p. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.02.033>.

LIU, J. et al. **Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions**. Nature Mater, n. 11, p. 620-626, 2012. ISSN <https://doi.org/10.1038/nmat3334>.

LOZANO, J. A. C. **Síntese e caracterização de materiais com efeito magnetocalórico à base de manganês para aplicações em refrigeração magnética**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Julho 2009. 128p. Disponível em <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/93314>.

LYUBINA, J. et al. **La(Fe,Si)₁₃-based magnetic refrigerants obtained by novel processing routes**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 321, n. 21, p. 3571–3577, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.04.116> .

MORETTIN, P. A.; BUSSAB, W. D. O. BUSSAB, WILTON OLIVEIRA. **Estatística básica**. São Paulo: [s.n.], 2010.

NIITSU, K.; KAINUMA, R. **Phase equilibria in the FeLaSi ternary system**. Intermetallics, Tohoku, 1 Outubro 2011. 10p. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.06.005>.

OSPINA, C. **Cooling Your Home but Warming the Planet: How We Can Stop Air Conditioning from Worsening Climate Change**. Climate Institute. New York, p. 9. 2018. Disponível em: <http://climate.org/wp-content/uploads/2018/08/>.

PATEL, P.; GUTFLEISCH, O. **Advanced magnetic materials could drive next-generation energy technologies**. MRS Bulletin, v. 43, n. 12, p. 918-919, 2018. ISSN DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.300>.

PEREIRA, C. D.; LAMBERTS, R.; GHISI, E. **Nota técnica referente aos níveis mínimos de eficiência energética de condicionadores de ar no Brasil**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 9. 2013. Disponível em <http://cb3e.ufsc.br/publicacoes/relatorios>.

ROSA, M. A. **Consolidação de Materiais Particulados à base de LaFe₁₃-xSix em Compósitos de Matriz Metálica**, Dissertação de Mestrado, Curso de Pósgraduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Univerisade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

ROSA, M. A.; Michel F.; . **α -Fe Content and Microstructural Evolution Assessment during the Homogenizing of LaFe₁₃-xSix based Alloys**. SBPmat, Balneário Camburiú, p. Apresentação de Poster, 2019 Setembro 2019.

SHAH, N.; WAIDE, P.; PHADKE, A. **Cooling the planet: Opportunities for deployment of superefficient room air conditioners**. Lawrence Berkeley National Lab.(LBNL). Berkeley, Estado Unidos da América, p. 115. 2013. DOI: 10.2172/1171749.

SONG, F. U. et al. **Influence of silicon and carbon elements on formation of 1:13 phase and microstructure in LaFe₁₃-ySi_y compounds**. Journal of Rare Earths, v. 30, n. 12, p. 1225-1227, 2012. ISSN 10.1016/S1002-0721(12)60210-5.

TEIXEIRA, C. S.. **Síntese de compostos intermetálicos à base de La(Fe,Si)₁₃ para**

aplicações em refrigeração magnética. 2012. 128 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pósgraduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012..

WANG, W. et al. **Zero thermal expansion in NaZn 13-type La (Fe, Si) 13 compounds.** Physical Chemistry Chemical Physics, v. 17, n. 4, p. 2352-2356, 2015.

XIANG, C. et al. **Effects of the excess iron on phase and magnetocaloric property of LaFe_{11.6}Si_{1.4}.** JOURNAL OF RARE EARTHS, v. 33, n. 12, p. 1293-1297, 2015. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60559-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60559-7).

YANG, L. E. A. **Direct formation of La(Fe, Si)₁₃ phase with enhanced mechanical property of off-stoichiometric La_{1.7}Fe_{11.6}Si_{1.4} alloys by directional solidification.** Journal of Alloys and Compounds, v. 817, n. 15, p. 152694, 2020. ISSN <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152694>.

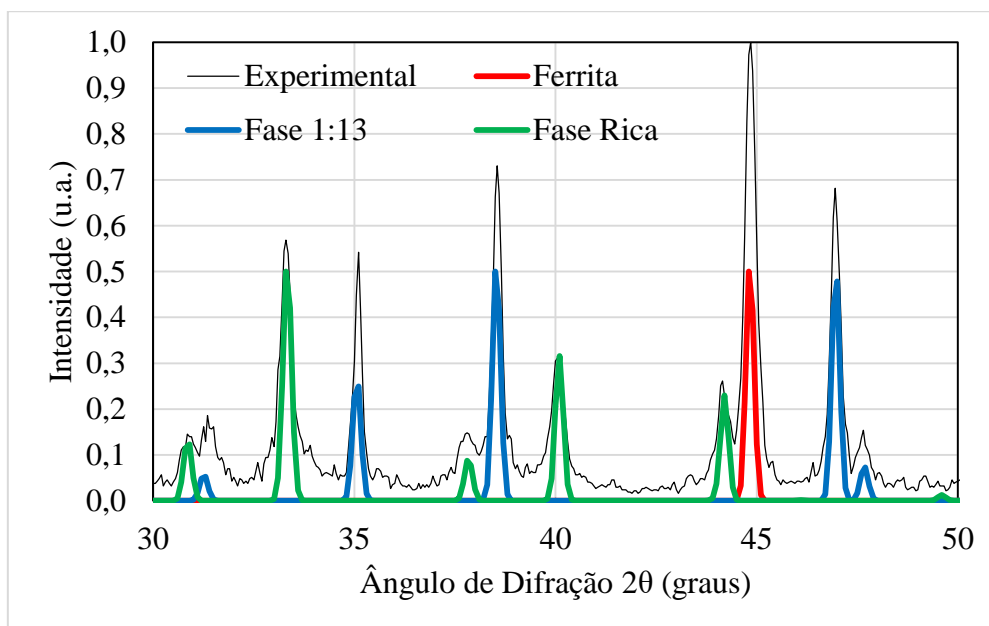
ZHANG et al. **Simultaneous enhancements of Curie temperature and magnetocaloric effects in the La_{1-x}Ce_xFe_{11.5}Si_{1.5}C_y compounds.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 324, n. 4, p. 484-487, Fevereiro 2012. ISSN <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.08.028>.

ZHANG, P. et al. **Direct formation of NaZn13-structure La(Fe, Si)₁₃ phase by directional solidification.** Materials Letters, Ningbo, v. 193, p. 34-37, 2017. ISSN <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.084>.

ANEXO 1 – IDENTIFICAÇÃO DE FASES DO ESTADO BRUTO DE FUSÃO POR DRX.

A identificação das fases pode ser observada pela sobreposição dos picos experimentais com picos de cartas cristalográficas obtidas em (KARLSRUHE, 2020). A figura A1 exibe um recorte da varredura completa do DRX, enquanto a tabela A1 exibe dados adaptados do percentual de fase determinado por ROSA, 2020, através do refinamento de Rietveld no lingote em seu estado bruto de fusão.

Figura A1 – Recorte do DRX experimental do estado bruto de fusão do lingote de $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ feito por ROSA, 2020.



Fonte: Adaptado de (Rosa, 2020)

Tabela A1 – Fases identificadas por ROSA, 2020, no estado bruto de fusão.

Fase identificada	Percentual
Ferrita	30,9%
1:13	24,3%
LaFeSi (rica)	44,8%

Fonte: Adaptado de (Rosa, 2020)

Maiores discussões quanta as caracterizações desse lingote por DRX podem ser encontradas na dissertação citada. Contudo, fato importante para o atual trabalho é que as fases foram identificadas por DRX e são compatíveis com as identificadas com o EDS.

ANEXO 2 – TABELA DIMENSIONAL DE AMOSTRAS

Amostra	Diâmetro 1	Diâmetro 2	Diâmetro 3	Média diâmetros	Altura (mm)	Área (mm ²)	Volume (mm ³)	Temperatura de T.T. (°C)	Tempo (horas)
01	10,00	9,92	10,04	9,99	4,40	78,33	344,64	1150	0,5
02	10,18	9,82	10,12	10,04	4,94	79,17	391,09	1150	0,5
03	9,80	10,18	10,14	10,04	5,06	79,17	400,59	1150	0,5
04	10,20	9,66	10,18	10,01	4,74	78,75	373,26	1150	1,0
05	9,88	9,92	10,02	9,94	5,74	77,60	445,41	1150	1,0
06	9,78	10,04	9,98	9,93	4,48	77,49	347,17	1150	1,0
07	9,80	10,10	9,92	9,94	5,44	77,60	422,13	1150	1,5
08	9,74	9,88	10,08	9,90	5,72	76,97	440,29	1150	1,5
09	9,66	9,86	10,00	9,84	4,52	76,04	343,72	1150	1,5
10	9,92	10,20	10,14	10,09	5,52	79,90	441,07	1150	2,0
11	10,10	9,80	10,00	9,97	4,56	78,01	355,75	1150	2,0
12	9,92	10,12	10,20	10,08	5,58	79,80	445,28	1150	2,0
13	9,72	9,92	10,05	9,90	4,22	76,92	324,61	1150	4,0
14	10,06	9,82	9,96	9,95	5,18	77,70	402,50	1150	4,0
15	9,88	9,84	9,92	9,88	5,82	76,66	446,18	1150	4,0
16	10,22	9,86	10,00	10,03	4,82	78,96	380,57	1150	8,0
17	9,96	9,82	9,72	9,83	5,00	75,94	379,71	1150	8,0
18	9,96	9,98	9,98	9,97	6,26	78,12	489,03	1150	8,0
19	9,86	10,22	10,30	10,13	4,20	80,54	338,27	1050	4,0
20	9,82	10,10	10,00	9,97	5,42	78,12	423,41	1050	4,0
21	9,72	9,80	10,00	9,84	4,80	76,04	365,01	1050	4,0
22	9,86	10,02	10,00	9,96	4,40	77,91	342,81	1050	8,0
23	9,92	10,06	9,90	9,96	5,12	77,91	398,90	1050	8,0
24	10,06	9,96	9,82	9,95	5,48	77,70	425,81	1050	8,0
25	9,72	9,92	10,10	9,91	4,72	77,18	364,30	1050	16,0
26	9,82	9,68	9,88	9,79	5,54	75,32	417,30	1050	16,0
27	10,02	10,00	10,06	10,03	4,20	78,96	331,62	1050	16,0
28	10,12	9,82	9,92	9,95	4,30	77,81	334,57	1050	80,0
29	9,70	9,82	9,68	9,73	5,32	74,40	395,83	1050	80,0
30	9,82	9,98	10,12	9,97	5,10	78,12	398,41	1050	80,0

fonte: do autor.