



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

Marcelo Augusto Rosa

Fabricação de Compósitos Magnetocalóricos à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$

Florianópolis

2020

Marcelo Augusto Rosa

Fabricação de Compósitos Magnetocalóricos à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$

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

Orientador: Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen,
Dr.

Coorientador: Prof. Cristiano da Silva Teixeira, Dr.

Florianópolis

2020

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

Rosa, Marcelo Augusto
Fabricação de Compósitos Magnetocalóricos à base de LaFe₁₃
xSix / Marcelo Augusto Rosa ; orientador, Paulo Antônio
Pereira Wendhausen, coorientador, Cristiano da Silva
Teixeira, 2020.
145 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. refrigeração
magnética. 3. efeito magnetocalórico. 4. compósitos. 5.
LaFe₁₃-xSix. I. Pereira Wendhausen, Paulo Antônio. II. da
Silva Teixeira, Cristiano. III. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais. IV. Título.

Marcelo Augusto Rosa

Fabricação de Compósitos Magnetocalóricos à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Jaime Lozano Andrés Cadena, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Maria Manuel Fernandes Barbosa, Dra.
Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik IWS

José Domingos Ardisson, Dr.
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2020

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo amor e incentivo à minha carreira.

Aos professores Paulo e Cristiano pela oportunidade de realizar este e outros trabalhos.

Aos colegas do MAGMA pelo companheirismo e auxílio.

Aos engenheiros e amigos Felipe Michels, Allan Döring, Matheus Hemkemaier, Leonardo Antunes e Gustavo Truppel, colegas que desempenharam papel fundamental no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos Thiago, Pedro, Duda, Júlio e Renan pelos puxões de orelha.

A CODEMGE, EMBRAPPII e FAPESC, pelos recursos destinados no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos laboratórios LabMAT, Nanotec, LFFS, LCME e POLO pela possibilidade de utilizar suas infraestruturas na condução de diversos experimentos no âmbito da pesquisa.

RESUMO

Ligas à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ manifestam o efeito magnetocalórico gigante e podem ser potencialmente aplicadas em refrigeradores magnéticos, especialmente naqueles que operam à temperatura ambiente. Entretanto, essas ligas apresentam um comportamento frágil, o que dificulta sua conformação em componentes para refrigeradores e pode causar falha prematura durante os ciclos de refrigeração. A literatura aponta a utilização de compósitos à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ como uma estratégia para contornar a fragilidade das ligas em questão. Esta pesquisa trata do desenvolvimento de rotas de processamento que possibilitem a fabricação de compósitos à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. Utilizou-se um lingote com estequiometria $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$, o qual foi recozido à 1423 K durante 30 h em atmosfera inerte, produzindo uma microestrutura composta por mais de 90% em massa de fase 1:13. Moeu-se a liga recozida para a obtenção de um pó de fase 1:13, o qual foi submetido a um tratamento para hidrogenação à 823 K durante 3 h em atmosfera de gás H_2 para a obtenção de partículas com temperatura de Curie ao redor da temperatura ambiente. A partir do pó hidrogenado, duas rotas de processamento foram utilizadas para fabricar compósitos. A primeira consiste em misturar o pó hidrogenado com pó de Sn e em seguida compactar a mistura sob 525 MPa à temperatura ambiente. A segunda rota é análoga, mas anteriormente ao procedimento de mistura o pó hidrogenado é submetido a um processo eletroquímico de recobrimento com Cu à temperatura ambiente. Esse produz partículas com uma película de Cu em sua superfície, e não se observaram alterações expressivas nas propriedades termomagnéticas do pó recoberto em relação ao pó hidrogenado. Quanto aos compósitos, obtiveram-se porosidades médias de $(12,8 \pm 2,1)\%$ e $(12,1 \pm 2,4)\%$ para as rotas sem e com recobrimento, respectivamente. Avaliou-se o comportamento mecânico dos compósitos via ensaio de compressão e análise de Weibull, a qual revelou que a tensão característica dos compósitos contendo partículas recobertas com Cu é significativamente maior (60,7 MPa contra 49,9 MPa), mas o módulo de Weibull de ambos os tipos de compósito é estatisticamente equivalente (10,9 e 8,8). Em todo o caso, ambas as rotas possibilitam a fabricação de compósitos de matriz metálica com porosidades similares ao estado-da-arte e podem ser potencialmente aplicadas na conformação de componentes para refrigeradores magnéticos.

Palavras-chave: Compósito magnetocalórico. $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. Fase 1:13. Refrigeração magnética à temperatura ambiente.

ABSTRACT

LaFe_{13-x}Si_x-based alloys manifest the giant magnetocaloric effect and may be deployed in magnetic refrigerators, especially those which operate in the room temperature range. However, these alloys present a brittle behaviour, which hinders their processing into refrigerator parts and may even cause a premature failure due to thermomagnetic cycling. The use of LaFe_{13-x}Si_x-based composite materials is regarded as a promising strategy to overcome the brittleness of such alloys. This research approaches ways of fabricating LaFe_{13-x}Si_x-based composites. A cast LaFe_{11.3}Si_{1.7} alloy was annealed at 1423 K for 30 h under inert atmosphere, which resulted in a microstructure composed mainly by the 1:13 phase, over 90% in weight. The annealed alloy was milled to obtain the 1:13 phase in a powdered form, and this powder was subsequently heat treated at 823 K under hydrogen gas for 3 h to tune its Curie temperature around the room temperature range. The hydrogenated powder was used in two different processing routes in the fabrication of composites. The first route consists of mixing the hydrogenated powder with Sn powder and then cold pressing such mixture under 525 MPa. The second route is analogous, but prior to mixing, the hydrogenated powder was electroless plated with Cu at room temperature. The plating process produces particles which contain a thin layer of Cu at their surface, but the thermomagnetic properties remain unchanged relative to the condition prior to coating. Regarding the composites, average porosities of (12.8±2.1)% e (12.1±2.4)% were obtained after the first and second routes, respectively. In order to access the mechanical behaviour of the composites, compression testing and Weibull analysis were performed. They revealed that there is a significant difference in terms of characteristic stress (60.7 MPa versus 49.9 MPa for the composites with and without Cu, respectively) but no difference regarding the Weibull modulus (10.9 and 8.8). Nevertheless, both processing routes allow for the fabrication of metallic matrix composites with porosities similar to the state-of-the-art and may be potentially applied in the obtention of parts for magnetic refrigerators.

Keywords: Magnetocaloric composite. LaFe_{13-x}Si_x. 1:13 phase. Room temperature magnetic refrigeration.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Curvas isomagnéticas de $s = s(T)$.
- Figura 2 – Magnetização adiabática e efeito magnetocalórico associado.
- Figura 3 – Sistema termodinâmico.
- Figura 4 – M , V , c_H e s em função de T para transições de 1ª e de 2ª ordem.
- Figura 5 – Curvas de $\Delta_{ST} = \Delta_{ST}(T, H_0)$ para os compostos $Gd_5Si_{2,5}Ge_{1,5}$ e $Gd_5Si_2Ge_2$.
- Figura 6 – Quatro estágios do ciclo do RMA.
- Figura 7 – Diagrama s - T do ciclo do RMA.
- Figura 8 – Configurações de RMA.
- Figura 9 – Módulo de ΔT_s em função da T_C para diversos sistemas, $\Delta\mu_0 H_0 = 2$ T.
- Figura 10 – Estrutura cristalina da fase 1:13.
- Figura 11 – Seção do diagrama de equilíbrio do sistema La-Fe-Si.
- Figura 12 – Outra seção do diagrama de equilíbrio do sistema La-Fe-Si.
- Figura 13 – $\Delta_{ST} = \Delta_{ST}(T)$ para compostos $LaFe_{11,5}Si_{1,5}H_z$ e $\Delta\mu_0 H_0 = 5$ T.
- Figura 14 – Comportamento termomagnético de $La_{1,04}Fe_{11,44}Si_{1,56}H_z$ antes e após envelhecimento.
- Figura 15 – Curvas de $\Delta_{ST} = \Delta_{ST}(T)$ para diferentes estequiometrias de fase 1:13 e para o Gd, $\Delta\mu_0 H_0 = 2$ T.
- Figura 16 – Exemplos de distribuições de Weibull.
- Figura 17 – Distribuição de Weibull de amostras de liga $LaFe_{11,2}Si_{1,8}$.
- Figura 18 – Panorama das rotas de processamento.
- Figura 19 – Procedimento de recozimento.
- Figura 20 – Curva esquemática de $T = T(t)$ do recozimento.
- Figura 21 – Procedimento de moagem.
- Figura 22 – Procedimento de hidrogenação.
- Figura 23 – Curva esquemática de $T = T(t)$ da hidrogenação.
- Figura 24 – Procedimento de recobrimento com Cu.
- Figura 25 – Procedimento de mistura com pó de Sn.
- Figura 26 – Procedimento de compactação.
- Figura 27 – Amostras após sinterização.
- Figura 28 – Exemplo de medida de VSM.
- Figura 29 – Rotina de determinação da densidade geométrica.
- Figura 30 – Rotina de caracterização microestrutural.

Figura 31 – Esquema da estratégia de secção para análise metalográfica.

Figura 32 – Procedimento de ensaio de compressão.

Figura 33 – Micrografias da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ no estado bruto de fusão (contraste: ER).

Figura 34 – Difratoograma de amostra em pó ($<100\ \mu\text{m}$) de liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ no estado bruto de fusão.

Figura 35 - Micrografias da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ (contraste: ER).

Figura 36 – Difratoogramas de amostras em pó ($<100\ \mu\text{m}$) de liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$.

Figura 37 – Curvas de $M = M(H_o)$, à temperatura ambiente, de amostras em pó ($<100\ \mu\text{m}$) de liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$.

Figura 38 – Primeiro quadrante de curvas de $M = M(H_o)$ à temperatura ambiente.

Figura 39 – Micrografias de pó de Sn (contraste: ES).

Figura 40 – Distribuição granulométrica de pó de Sn.

Figura 41 – Micrografias de pó após moagem (contraste: ES).

Figura 42 – Micrografias de pó após hidrogenação (contraste: ES).

Figura 43 – Difratoogramas de pós ($<100\ \mu\text{m}$) após moagem e após hidrogenação.

Figura 44 – Evolução do parâmetro de rede das fases 1:13 e ferrita.

Figura 45 – Micrografias de pós após hidrogenação e após recobrimento com Cu. Ampliações: 50x e 200x.

Figura 46 – Micrografias de pó após recobrimento com Cu (contraste: ES).

Figura 47 – Espectros de EDS de regiões em partículas recobertas com Cu.

Figura 48 – Micrografias de partícula recoberta com Cu.

Figura 49 – Difratoogramas de pós após hidrogenação e após recobrimento com Cu.

Figura 50 – Distribuição granulométrica de pó após moagem.

Figura 51 – Distribuição granulométrica de pó após hidrogenação.

Figura 52 – Distribuição granulométrica de pó após recobrimento com Cu.

Figura 53 – Curvas calorimétricas de pó após moagem.

Figura 54 – Curvas calorimétricas de pós após hidrogenação e após recobrimento com Cu.

Figura 55 – Curvas de $M = M(T)$ sob $\mu_o H_o = 0,1\ \text{T}$.

Figura 56 – Derivada de $M = M(T)$ sob $\mu_o H_o = 0,1\ \text{T}$ e curva calorimétrica (aquecimento). Pó moído.

Figura 57 – Derivada de $M = M(T)$ sob $\mu_o H_o = 0,1\ \text{T}$ e curva calorimétrica (aquecimento). Pó hidrogenado.

Figura 58 – Derivada de $M = M(T)$ sob $\mu_0 H_0 = 0,1 \text{ T}$ e curva calorimétrica (aquecimento). Pó recoberto.

Figura 59 – Curvas de $M = M(T, \mu_0 H_0)$ de pó moído.

Figura 60 – Curvas de $M = M(T, \mu_0 H_0)$ de pó hidrogenado.

Figura 61 – Curvas de $M = M(T, \mu_0 H_0)$ de pó recoberto com Cu.

Figura 62 – Valores de T_C obtidos via calorimetria (DSC) e magnetometria (VSM), $\mu_0 H_0 = 0$.

Figura 63 – Curvas de $\Delta sT = \Delta sT(T, \mu_0 H_0)$ de pó após moagem.

Figura 64 – Curvas de $\Delta sT = \Delta sT(T, \mu_0 H_0)$ de pó após hidrogenação.

Figura 65 – Curvas de $\Delta sT = \Delta sT(T, \mu_0 H_0)$ de pó após recobrimento com Cu.

Figura 66 – ΔsT à $T = T_C$ sob $\Delta \mu_0 H_0 = 1 \text{ T}$ e $\Delta \mu_0 H_0 = 2 \text{ T}$.

Figura 67 – Distribuições granulométricas de pós após moagem e após hidrogenação.

Figura 68 – Curvas de compactabilidade dos pós após moagem e após hidrogenação.

Figura 69 – Curvas de compactabilidade de pó hidrogenado misturado com pó de Sn (0, 20% e 30% em massa).

Figura 70 – Porosidade média de R, P1 e P2.

Figura 71 – Porosidade de compósitos magnetocalóricos.

Figura 72 – Micrografias de compósitos P1 e P2 (contraste: ER). Seção longitudinal.

Figura 73 – Micrografias de compósitos P1 e P2 (contraste: ER). Seção transversal.

Figura 74 – Resistência à compressão média de R, P1 e P2.

Figura 75 – Dispersão de resistência à compressão em função da porosidade.

Figura 76 – Dispersão de resistência à compressão em função da porosidade com barras de variação.

Figura 77 – Gráficos de Weibull para R, P1 e P2.

Figura 78 – Gráficos de Weibull para R, P1 sem falhas prematuras e P2.

Figura 79 – Tensão característica média de R, P1 e P2.

Figura 80 – Módulo de Weibull médio de R, P1 e P2.

Figura 81 – Tensão característica em função do volume para R, P1 e P2.

Figura 82 – Distribuição acumulada de Weibull para R, P1 e P2.

Figura 83 – Distribuição acumulada de Weibull para R, P1 e P2. Região de alta probabilidade.

Figura 84 – Distribuição acumulada de Weibull para R, P1 e P2. Região de baixa probabilidade.

Figura 85 – Resistência em função do volume para compósitos P1 e P2.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades selecionadas de ligantes.

Tabela 2 – Composição química das fases presentes na liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ no estado bruto de fusão.

Tabela 3 – Frações de fases de liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ nos estados fundido e recozido.

Tabela 4 – Sumário das medidas de difração de laser.

Tabela 5 – Densidade aparente, escoabilidade e diâmetro de partícula médios de pós antes e após a hidrogenação.

Tabela 6 – Estatísticas de Tukey-Kramer ($\alpha = 5\%$) para o parâmetro porosidade.

Tabela 7 – Sumário de propriedades dos materiais R, P1 e P2.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
- POLO – Laboratórios de Pesquisa em Refrigeração e Termofísica
- RMA – Regenerador Magnético Ativo
- MAGMA – Grupo de Pesquisa em Magnetismo e Materiais Magnéticos
- VSM – Magnetometria de Amostra Vibrante
- DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura
- R/D – Redução-difusão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
- ER – Elétrons Retroespalhados
- ES – Elétrons Secundários
- EDS – Espectrometria por Energia Dispersiva
- MO – Microscopia Óptica
- DRX – Difractometria de Raios X
- Nanotec – Laboratório de Nanotecnologia
- ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*
- CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- LabMat – Laboratório de Materiais
- PPMS – *Physical Properties Measurement System*

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔT_s – Variação adiabática de temperatura, efeito magnetocalórico

ΔS_T – Variação isotérmica de entropia magnética, efeito magnetocalórico

s – Entropia específica total

T – Temperatura

H – Intensidade do campo magnético no meio

s_M – Entropia específica magnética

s_R – Entropia específica de rede

s_E – Entropia específica eletrônica

H_0 – Intensidade do campo magnético aplicado

T_0 – Temperatura inicial

q – Calor

u – Energia interna específica

w – Trabalho

M – Magnetização

N_d – Fator desmagnetizante

μ_0 – Permeabilidade magnética do vácuo

c_H – Capacidade calorífica isomagnética

T_C – Temperatura de Curie

V – Volume

ΔS_{mag} – Contribuição magnética da variação isotérmica de entropia magnética

ΔS_{str} – Contribuição estrutural da variação isotérmica de entropia magnética

x – Subíndice referente ao teor de Si na estequiometria da fase 1:13, $LaFe_{13-x}Si_x$

τ_1 – Composto $LaFe_{13-x}Si_x$, fase 1:13, polimorfo cúbico

τ_2 – Composto $LaFe_{13-x}Si_x$, fase 1:13, polimorfo tetragonal

α – Fase ferro com teores variáveis de silício em solução sólida substitucional ou nível de significância, dependendo do contexto

$Fe-\alpha$ – Fase ferro com teores variáveis de silício em solução sólida substitucional

L_{La} – Fase líquida rica em lantânio

z – Subíndice referente ao teor de H na estequiometria da fase 1:13 hidrogenada, $LaFe_{13-x}Si_xH_z$

P_f – Probabilidade acumulada de falha, distribuição de Weibull

σ – Tensão aplicada ou limite de resistência à compressão, dependendo do contexto

σ_0 – Tensão característica, parâmetro de escala da distribuição de Weibull
 m – Módulo de Weibull, parâmetro de forma da distribuição de Weibull ou massa, dependendo do contexto
 n – Número de dados, tamanho da amostra
 i – Ordem do dado de resistência
 V_0 – Volume de amostra ensaiada mecanicamente
 V' – Volume de amostra para o qual se deseja estimar a resistência
 σ' – Resistência esperada para amostra hipotética
 ρ – Densidade
 T_m – Temperatura de fusão
 K – Condutividade térmica
 σ_e – Tensão limite de escoamento
 t – Tempo
 ρ_g – Densidade geométrica
 m – Massa
 d – Diâmetro
 h – Altura
 Φ – Porosidade
 M_{ferro} – Componente ferromagnética da magnetização total
 M_{para} – Componente paramagnética da magnetização total
 k – Constante de proporcionalidade
 x_{Fe} – Fração mássica de ferrita
 $M_{\text{ferro,máx}}$ – Magnetização máxima da componente ferromagnética da magnetização total
 M_s – Magnetização de saturação da ferrita

LISTA DE EQUAÇÕES

- (1) $s = s_M + s_R + s_E$
- (2) $du = \partial q + \partial w$
- (3) $H = H_o - N_d M$
- (4) $\partial w = \mu_o H dM$
- (5) $\partial q = T ds$
- (6) $du = T ds + \mu_o H dM$
- (7) $ds = \left(\frac{\delta s}{\delta T}\right)_H dT + \left(\frac{\delta s}{\delta H}\right)_T dH$
- (8) $c_H = \left(\frac{\delta q}{\delta T}\right)_H = T \left(\frac{\delta s}{\delta T}\right)_H$
- (9) $\left(\frac{\delta s}{\delta H}\right)_T = \mu_o \left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H$
- (10) $ds = \frac{c_H}{T} dT + \mu_o \left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H dH$
- (11) $\Delta s_T = \mu_o \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H dH$
- (12) $\Delta T_s = -\mu_o \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{c_H} \left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H dH$
- (13) $\Delta s_T = \Delta s_{mag} + \Delta s_{str}$
- (14) $\alpha + L_{La} \leftrightarrow \tau_1$
- (15) $P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_o} \right)^m \right]$
- (16) $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P_f} \right) \right] = m \ln \sigma - m \ln \sigma_o$
- (17) $P_f = \frac{i-0,3}{n+0,4}$
- (18) $\left(\frac{\sigma_o}{\sigma'} \right)^m = \frac{V'}{V_o}$
- (19) $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$
- (20) $La \rightarrow La^{+3} + 3e^-$
- (21) $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$
- (22) $\rho_g = \frac{4m}{\pi h d^2}$
- (23) $\varphi = 1 - \frac{\rho_g}{\rho}$
- (24) $M = M_{ferro} + M_{para}$
- (25) $M_{para} = k H_o$
- (26) $x_{Fe} = M_{ferro,máx} / M_s$

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Objetivos.....	19
1.1.1. Objetivo Geral	19
1.1.2. Objetivos Específicos	19
2. FUNDAMENTAÇÃO	20
2.1. Efeito Magnetocalórico	20
2.2. Regeneração Magnética Ativa.....	28
2.2.1. Materiais Magnetocalóricos	32
2.3. Sistema Lantânio-ferro-silício	37
2.3.1. Metalurgia	37
2.3.2. Propriedades Termomagnéticas.....	41
2.3.3. Comportamento Mecânico e Processabilidade	47
2.4. Fabricação de compósitos Magnetocalóricos	55
3. MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1. Panorama das Rotas de Processamento	62
3.2. Descrição de Etapas das Rotas de Processamento	63
3.2.1. Recozimento	63
3.2.2. Moagem	64
3.2.3. Hidrogenação	65
3.2.4. Recobrimento com Cobre	66
3.2.5. Mistura com Pó de Estanho.....	67
3.2.6. Compactação.....	67
3.2.7. Sinterização	68
3.3. Metodologia de Caracterização entre Etapas.....	69
3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70

3.3.2. Microscopia Óptica.....	70
3.3.3. Difractometria de Raios X.....	71
3.3.4. Difractometria de Laser.....	72
3.3.5. Determinação de Propriedades Tecnológicas	72
3.3.6. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	73
3.3.7. Magnetometria de Amostra Vibrante	73
3.4. Metodologia de Caracterização dos Compósitos.....	76
3.4.1. Densimetria e Determinação de Porosidade	76
3.4.2. Análise Microestrutural.....	77
3.4.3. Propriedades Mecânicas	78
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.1. Matérias-primas	79
4.1.1. Liga Lantânio-ferro-silício.....	79
4.1.2. Pó de Estanho.....	86
4.2. Pós Magnetocalóricos.....	88
4.2.1. Microestrutura.....	88
4.2.2. Propriedades Termomagnéticas.....	98
4.2.3. Propriedades Tecnológicas	109
4.3. Compósitos	113
4.3.1. Porosidade	114
4.3.2. Microestrutura.....	118
4.3.3. Comportamento Mecânico.....	120
5. CONCLUSÕES.....	132
REFERÊNCIAS	136
Apêndice A – Refinamentos de Rietveld.....	144

1. INTRODUÇÃO

Eficiência energética é um tópico recorrente em debates científicos. Sua relevância é destacada por FRANCO ET AL., 2018, os quais apontam que países desenvolvidos utilizam apenas 39% da energia que produzem. Os demais 61% representam perdas relacionadas à eficiência da conversão de uma modalidade de energia em outra.

A refrigeração integra uma parcela significativa do dispêndio energético. Segundo PATEL E GUTFLEISCH, 2018, 20% da energia consumida mundialmente é destinada a esse setor. LYUBINA, 2017, indica que somente o condicionamento de ar representa 15% da energia consumida em residências e prédios comerciais. Nos Estados Unidos, por exemplo, isso implica consumo de 186 TWh/ano por 114 milhões de condicionadores de ar (FRANCO ET AL., 2018).

Predominante no mercado por volta de um século, a refrigeração convencional baseia-se em transições de fase de fluidos refrigerantes, notórios agravadores do aquecimento global (BANSAL, VINEYARD E ABDELAZIZ, 2012). A utilização dessas substâncias e o gás carbônico produzido na conversão de energia necessária à operação dos refrigeradores fazem com que o setor de refrigeração seja responsável pela emissão de 8% do volume anual total de gases estufa, segundo PATEL E GUTFLEISCH, 2018.

Quanto mais o planeta aquece, maior é a demanda por refrigeradores. OSPINA, 2018, alega que a expectativa é que ela triplique até 2050. Esse crescimento retroalimentará a emissão de gases estufa e, conseqüentemente, potencializará o volume de gases estufa liberados na atmosfera. De acordo com BANSAL, VINEYARD E ABDELAZIZ, 2012, a consequência disso é o exacerbamento do aquecimento global.

Os impactos ambientais da modalidade tradicional de refrigeração fomentam pesquisas em tecnologias alternativas para essa finalidade (ZHOU ET AL., 2018). Dentre as opções com perspectiva de implementação no mercado, BALLI ET AL., 2012, destacam a refrigeração magnética como uma das mais promissoras.

Conforme GSCHNEIDNER E PECHARSKY, 2008, a refrigeração magnética pode reduzir de 20% a 30% o consumo de eletricidade em relação a tecnologia convencional. BARBOSA, LOZANO E TREVIZOLI, 2014, explicam que os ciclos de compressão e descompressão de fluidos são substituídos por ciclos de magnetização e desmagnetização de um material magnético. Sua resposta térmica à variação do campo magnético, denominada efeito magnetocalórico, constitui o princípio da tecnologia (KITANOVSKI ET AL., 2014).

KITANOVSKI E EGULF, 2006, relatam que refrigeradores magnéticos são utilizados desde a década de 1930 na manutenção de temperaturas inferiores a 1 K e na liquefação de gases. A primeira aplicação à temperatura ambiente foi concebida por BROWN, 1976, que construiu um protótipo que operava ao redor da temperatura ambiente.

No refrigerador de BROWN, 1976, placas de 1 mm de espessura de gadolínio metálico (Gd) foram selecionadas como refrigerante magnético, e o refrigerador era capaz de desenvolver um gradiente de temperatura igual a 47 K entre os reservatórios quente e frio. Esse trabalho demonstrou que a refrigeração magnética era factível à temperatura ambiente.

Apesar do pioneirismo, o refrigerador de BROWN, 1976, demandava um eletroímã supercondutor que aplicasse campos magnéticos suficientemente altos (7 T) que compensassem o baixo efeito magnetocalórico do Gd. O desconhecimento, à época, de outras substâncias ou ligas metálicas com propriedades termomagnéticas adequadas era impeditivo para a progressão da refrigeração magnética para aplicações à temperatura ambiente.

Pouco mais de duas décadas após o trabalho de BROWN, 1976, PECHARSKY E GSCHNEIDNER, 1997, descobriram o efeito magnetocalórico gigante, reportado para um composto intermetálico à base de gadolínio, silício e germânio ($Gd_5Si_2Ge_2$). O efeito magnetocalórico desse composto era 50% superior ao do Gd puro e significativo mesmo para uma baixa variação de campo magnético (1 T).

A descoberta do efeito magnetocalórico gigante efervesceu a pesquisa em refrigeração magnética à temperatura ambiente, o que culminou na exploração de outros sistemas com propriedades termomagnéticas análogas às do Gd e na construção de diversos protótipos de refrigeradores desde o final da década de 1990, conforme apontam BROWN ET AL., 2010.

Um dos protótipos mais recentes é uma adega climatizada de vinhos, desenvolvida pela BASF[®], Haier[®] e Astronautics Corporation of America[®], exibida em 2015 durante o *International Consumer Electronics Show*, em Las Vegas. Inclusive, na ocasião do evento, a refrigeração magnética foi apontada como uma das tecnologias sustentáveis do futuro.¹

No Brasil, em termos de desenvolvimento de protótipos de refrigeradores magnéticos à temperatura ambiente, destaca-se a atuação do grupo de Laboratórios de Pesquisa em Refrigeração e Termofísica (POLO) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), como o refrigerador desenvolvido por LOZANO, 2015, por exemplo.

¹<https://www.basf.com/us/en/who-we-are/sustainability/whats-new/sustainability-news/2015/wine-cooler-premieres.html> (acesso em 10/04/2020 às 13:51)

Além de projetar refrigeradores magnéticos, a comunidade científica atua no desenvolvimento de um de seus principais componentes: o regenerador magnético ativo (RMA). KITANOVSKI ET AL., 2014, descrevem o RMA como um sistema que contém, ao menos: uma fase sólida, com efeito magnetocalórico acentuado, responsável pelo efeito refrigerante; e poros, pelos quais percola um fluido trocador de calor.

Para TUŠEK ET AL., 2014, o desenvolvimento de materiais magnetocalóricos abrange duas frentes: a pesquisa de candidatos à refrigerantes sólidos (sistemas com propriedades termomagnéticas análogas ou de preferência superiores às do Gd) e o desenvolvimento de processos de fabricação que possibilitem a conformação dos refrigerantes em materiais de engenharia, ou seja, RMAs.

Dentre os candidatos à refrigerante magnético à temperatura ambiente, ligas à base de um composto intermetálico do sistema lantânio-ferro-silício, o $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ou fase 1:13, despontam como as mais auspiciosas (BALLI ET AL., 2012). KITANOVSKI ET AL., 2014, elencam exemplos de vários refrigeradores construídos com RMAs à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ que apresentam desempenho competitivo ou até superior aos RMAs à base de Gd.

Além de manifestar o efeito magnetocalórico gigante, a fase 1:13 é majoritariamente constituída de Fe, em contraste às ligas de Gd que contêm elevado teor de terra-rara e, portanto, são mais onerosas. PATEL E GUTFLEISCH, 2018, destacam que o desenvolvimento de materiais magnéticos com baixo teor de elementos terra-rara é um desafio crucial para o sucesso de tecnologias de conversão de energia, caso da refrigeração magnética.

Mas apesar do elevado efeito magnetocalórico e baixo custo, o comportamento mecânico da fase 1:13 é análogo ao de materiais cerâmicos: frágil, conforme constatado por GLUSHKO ET AL., 2019. Isso implica processabilidade inadequada e dificulta a obtenção de RMAs com geometrias ótimas. TUŠEK ET AL., 2014, e LEI ET AL, 2017, frisam que atender aos requisitos geométricos do projeto de RMAs é crucial para uma elevada eficiência do refrigerador. Portanto, a processabilidade do refrigerante magnético é um fator chave.

É sob o aspecto da processabilidade que o Gd representa o paradigma de refrigerante magnético para aplicações à temperatura ambiente. GSCHNEIDNER E PECHARSKY, 2008, apontam que a partir das ligas de Gd é possível obter, por exemplo, placas com espessuras inferiores a 100 μm as quais são utilizadas em uma das configurações mais típicas de RMA, um arranjo paralelo dessas lâminas. Segundo TUŠEK ET AL., 2014, a elevada ductilidade das ligas de Gd se traduz em maior flexibilidade no projeto dos componentes de RMAs.

O comportamento frágil da fase 1:13 não apenas dificulta sua conformação, como é particularmente danoso quando se considera que durante a operação no refrigerador o refrigerante magnético é submetido a sucessivos ciclos de magnetização e de desmagnetização. Esses provocam variações volumétricas cíclicas da fase 1:13 que podem resultar em falha por fadiga e conseqüentemente comprometer a integridade mecânica do RMA (KITANOVSKI ET AL., 2014).

As propriedades mecânicas das ligas à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ fazem com que seja necessário o desenvolvimento de rotas de processamento que contornem sua inadequada processabilidade e possibilitem a fabricação de componentes para RMAs sem, contudo, ocasionar piora significativa do desempenho termomagnético. Concomitantemente, os materiais resultantes dessas rotas de processamento devem ser mecanicamente estáveis.

Diversos trabalhos publicados ao longo desta década, como LYUBINA ET AL., 2012; MOORE ET AL., 2013; PULKO ET AL., 2015; KRAUTZ ET AL., 2015; RADULOV ET AL., 2015; ZHANG ET AL., 2016; DONG ET AL., 2018; FUNK ET AL., 2018; LI ET AL., 2019, têm apontado como estratégia a utilização de materiais compósitos para contornar a inaptidão mecânica da fase 1:13.

A dispersão de partículas de fase 1:13 em uma matriz dúctil, metálica ou polimérica, aprimora tanto a processabilidade do refrigerante magnético como o desempenho mecânico do RMA resultante, devido à maior tenacidade dos compósitos em relação às ligas de partida. A melhor processabilidade afeta diretamente a performance do RMA porque possibilita maior flexibilidade na conformação das ligas à base $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ em componentes com geometrias diversas.

Até o desenvolvimento deste trabalho, as atividades do Grupo de Pesquisa em Magnetismo e Materiais Magnéticos (MAGMA), onde a presente pesquisa foi idealizada e conduzida, focaram nos aspectos metalúrgicos relacionados à síntese de ligas $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. Destaca-se, por exemplo, o trabalho de TEIXEIRA, 2012, que trata da obtenção in situ da fase 1:13 pelo processo de redução-difusão. O escopo desta pesquisa trata de um aspecto complementar: o desenvolvimento de rotas de processamento que possibilitem a fabricação de compósitos magnetocalóricos à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. Esse desenvolvimento é fundamental para que ligas $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ possam ser utilizadas em RMAs e, conseqüentemente, para que a refrigeração magnética progrida para aplicações à temperatura ambiente. Com base no desafio exposto o objetivo geral e os objetivos específicos desta pesquisa são apresentados a seguir.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Desenvolver rotas de processamento que possibilitem a fabricação de compósitos magnetocalóricos à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$.

1.1.2. Objetivos Específicos

- I. Obter liga cuja microestrutura é majoritariamente constituída pela fase 1:13.
- II. Obter pós à base de fase 1:13 nas condições: 1. moído, 2. hidrogenado e 3. hidrogenado recoberto com cobre.
- III. Comparar a microestrutura e as propriedades termomagnéticas (temperatura de Curie e variação isotérmica de entropia) de pós nas condições 1, 2 e 3.
- IV. Avaliar o impacto do processo de hidrogenação nas propriedades tecnológicas do pó à base de fase 1:13 (densidade aparente, escoabilidade e compactabilidade).
- V. Obter materiais magnetocalóricos por meio das rotas de processamento P1, P2 e R, ao final das quais as seguintes microestruturas são almeçadas:
 - P1: pó hidrogenado disperso em matriz de estanho metálico;
 - P2: pó hidrogenado recoberto com cobre disperso em matriz de estanho metálico;
 - R: pó hidrogenado compactado na ausência ligante.
- VI. Comparar materiais P1, P2 e R em termos de porosidade, microestrutura e comportamento mecânico (limite de resistência à compressão, tensão característica e módulo de Weibull).

O documento está estruturado da seguinte forma: na seção 2 (fundamentação), conceitos relevantes para o entendimento da pesquisa são discutidos. O estado-da-arte da fabricação de compósitos magnetocalóricos é apresentado. A seção 3 (materiais e métodos) detalha a metodologia experimental da pesquisa. Os resultados são expostos e dissertados na seção 4 (resultados e discussão). Finalmente, a seção 5 (conclusão) aborda as principais conclusões obtidas a partir do desenvolvimento da pesquisa.

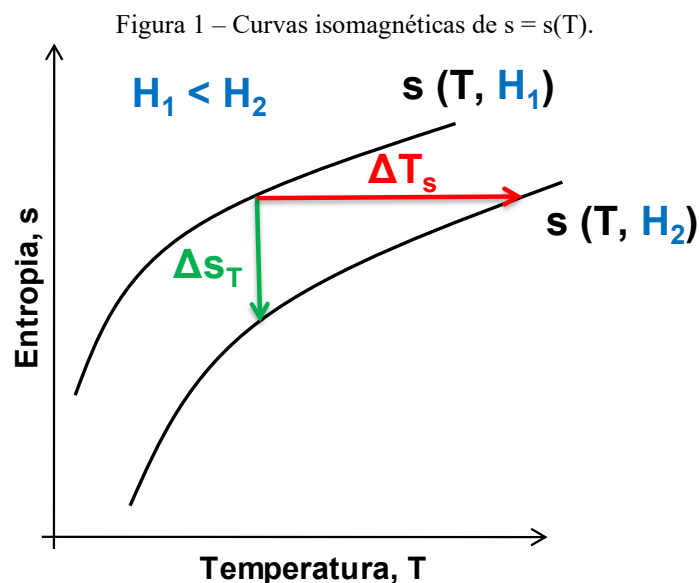
2. FUNDAMENTAÇÃO

Este capítulo aborda conceitos relevantes para a discussão dos resultados. O efeito magnetocalórico, principal fenômeno da refrigeração magnética, é definido na seção 3.1. O papel dos materiais magnetocalóricos na refrigeração é discutido na seção 3.2. A seção 3.3 é dedicada ao sistema La-Fe-Si, para o qual se apresentam aspectos associados à metalurgia e ao comportamento termomagnético e mecânico. Finalmente, o estado da arte da fabricação de compósitos à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ é apresentado na seção 3.4.

2.1. EFEITO MAGNETOCALÓRICO

O efeito magnetocalórico é uma resposta térmica do sistema à variação de um campo magnético externo (KITANOVSKI ET AL., 2014). A forma como ele se manifesta depende da natureza do processo de magnetização ou de desmagnetização. Em um processo adiabático de magnetização/desmagnetização, uma variação de temperatura (ΔT_s) é observada. Caso o processo seja isotérmico, a resposta é uma variação de entropia (Δs_T), e o sistema troca calor com a vizinhança (FRANCO ET AL., 2018).

As grandezas ΔT_s e Δs_T quantificam o efeito magnetocalórico e estão indicadas no diagrama da figura 1, o qual representa a entropia específica (s) de um material magnético em função da temperatura (T) sob campos magnéticos (H) distintos (H_1 e H_2 , $H_2 > H_1$).



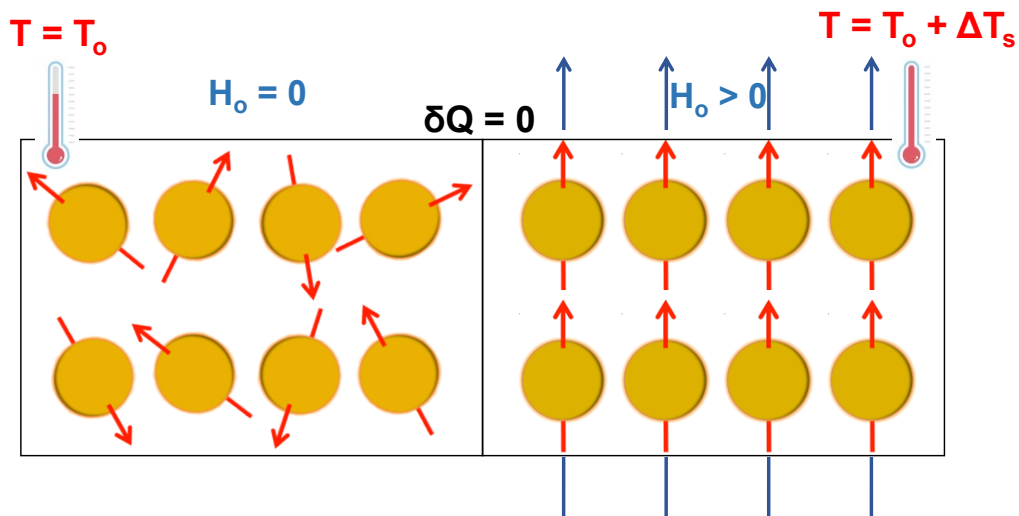
Fonte: elaborado pelo autor

De acordo com TISHIN E SPICHKIN, 2003, a entropia específica é composta por três contribuições, conforme a equação 1: a entropia magnética (s_M), a entropia de rede (s_R) e a entropia eletrônica (s_E). Segundo BROWN, 1976, enquanto s_M é função tanto de H como de T , a soma $s_R + s_E$ pode ser considerada independente de H para aplicações em engenharia.

$$s = s_M + s_R + s_E \quad (1)$$

Cada par esfera-seta da figura 2 representa um átomo e seu respectivo momento magnético líquido em um cristal de uma substância hipotética. A parcela s_M da entropia total está associada ao grau de alinhamento dos dipolos magnéticos atômicos (LYUBINA, 2017). Ao se aplicar um campo magnético externo H_0 (linhas de campo em azul), os dipolos tendem a assumir a orientação de H_0 . PECHARSKY E GSCHNEIDNER, 2006, definem o efeito magnetocalórico como o resultado do acoplamento dos dipolos atômicos ao campo aplicado.

Figura 2 – Magnetização adiabática e efeito magnetocalórico associado.



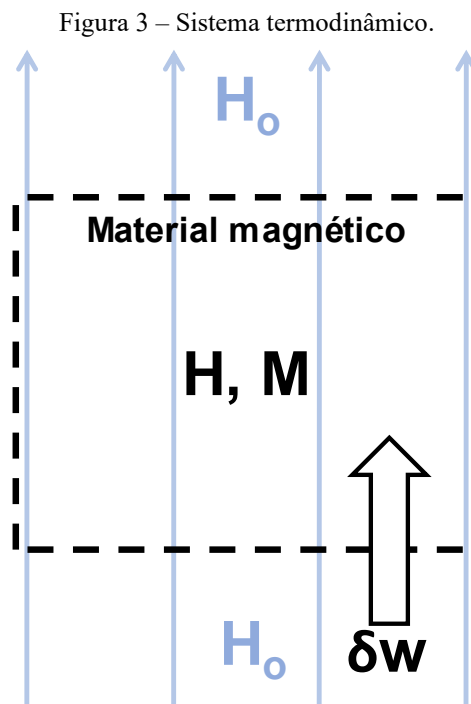
Fonte: elaborado pelo autor

O processo de magnetização representado na figura 2 é adiabático ($\delta q = 0$), o que significa que a variação total de entropia é nula ($\Delta s = 0$). O alinhamento dos momentos magnéticos atômicos implica redução de s_M . De acordo com a equação 1, como s é constante, a diminuição de s_M é compensada por um aumento do termo $s_R + s_E$, o que se manifesta como um aquecimento do sistema de T_0 até $T_0 + \Delta T_s$. Caso a magnetização fosse isotérmica, ocorreria variação apenas de s_M , igual a Δs_T , e a substância trocava calor com a vizinhança.

A partir da 1ª Lei da Termodinâmica (DEHOFF, 2006), é possível obter relações que possibilitam a determinação de ΔT_s e ΔT_T . A equação 2 é a expressão diferencial da 1ª Lei para sistemas fechados, onde u é a energia interna específica do sistema, q representa o calor e w o trabalho.

$$du = \partial q + \partial w \quad (2)$$

As considerações a seguir referem-se a um sistema idealizado por KITANOVSKI E EGOLF, 2006, constituído por um material magnético. O sistema é fechado e, para simplificar a discussão, tratado como unidimensional. Todos os processos conduzidos são reversíveis, isocóricos e isobáricos. A figura 3 é uma representação esquemática desse sistema, o qual é submetido a um campo magnético uniforme externo (H_o). Como resultado, o material magnético desenvolve um campo magnético interno (H) e uma magnetização (M).



O campo H é dado pela equação 3 (BALLI ET AL., 2012), onde N_d é o fator desmagnetizante, cuja magnitude depende da geometria do sistema (JILES, 1992). Todas as equações desta seção que envolvem a intensidade de campo magnético são escritas em função de H , isso é, em função do campo magnético interno, do material, e não em função do campo magnético H_o , campo externo, o qual é aplicado ao material.

$$H = H_0 - N_d M \quad (3)$$

Trabalho magnético é realizado sobre o sistema como resultado da aplicação de H_0 . Visto que, neste caso, outras formas de trabalho podem ser desprezadas, o trabalho total δw é dado pela equação 4, onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo (COEY, 2009). O calor δq , para processos reversíveis, é dado pela equação 5.

$$\partial w = \mu_0 H dM \quad (4)$$

$$\partial q = T ds \quad (5)$$

Combinam-se as equações 2, 4 e 5 para se reescrever a 1ª Lei na forma da equação 6. Em um processo adiabático de magnetização, $ds = 0$ e $dM > 0$. Assim, $du > 0$, e o sistema tem sua temperatura elevada (ΔT_s). Em um processo isotérmico de magnetização, $du = 0$ e $dM > 0$; logo, $ds < 0$ e ocorre um decréscimo da entropia magnética (Δs_T), o que se traduz em transferência de calor do sistema para a vizinhança (KITANOVSKI ET AL., 2014).

$$du = T ds + \mu_0 H dM \quad (6)$$

Para quantificar o efeito magnetocalórico, avalia-se a entropia do sistema como uma função $s = s(T, H)$, cuja diferencial total está descrita na equação 7.

$$ds = \left(\frac{\delta s}{\delta T} \right)_H dT + \left(\frac{\delta s}{\delta H} \right)_T dH \quad (7)$$

A equação 7 pode ser reescrita com base na definição de capacidade calorífica isomagnética (c_H) dada pela equação 8 e na relação de Maxwell da equação 9. O resultado está expresso na equação 10.

$$c_H = \left(\frac{\delta q}{\delta T} \right)_H = T \left(\frac{\delta s}{\delta T} \right)_H \quad (8)$$

$$\left(\frac{\delta s}{\delta H} \right)_T = \mu_0 \left(\frac{\delta M}{\delta T} \right)_H \quad (9)$$

$$ds = \frac{c_H}{T} dT + \mu_0 \left(\frac{\delta M}{\delta T} \right)_H dH \quad (10)$$

A partir da equação 10 é possível avaliar os casos supracitados, ou seja, processo isotérmico ($dT = 0$) ou adiabático ($ds = 0$) de magnetização/desmagnetização. A integração da equação 10 para uma variação de campo $\Delta H = H_2 - H_1$ e para cada situação tem como resultado as expressões das equações 11 e 12.

$$\Delta s_T = \mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\delta M}{\delta T} \right)_H dH \quad (11)$$

$$\Delta T_s = -\mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{c_H} \left(\frac{\delta M}{\delta T} \right)_H dH \quad (12)$$

As equações 11 e 12 revelam que a magnitude do efeito magnetocalórico é uma função de T , ΔH , H_1 e H_2 (LYUBINA ET AL., 2017). Geralmente $H_1 = 0$ e $\Delta H = H_2$. Todos os valores de Δs_T reportados neste trabalho consideram $H_1 = 0$.

Diversos métodos experimentais podem ser adotados na obtenção de Δs_T e ΔT_s . Para Δs_T , pode-se avaliar o termo $\left(\frac{\delta M}{\delta T} \right)_H$ em função de T e de H a partir de curvas de $M = M(T, H)$ obtidas via magnetometria de amostra vibrante (VSM). A integração da relação de Maxwell (equação 9) fornece Δs_T (BARBOSA, LOZANO E TREVIZOLI, 2014). Alternativamente, pode-se aferir $c_H = c_H(T, H)$ via calorimetria diferencial de varredura (DSC) e determinar Δs_T pela equação 8 (KITANOVSKI ET AL., 2014).

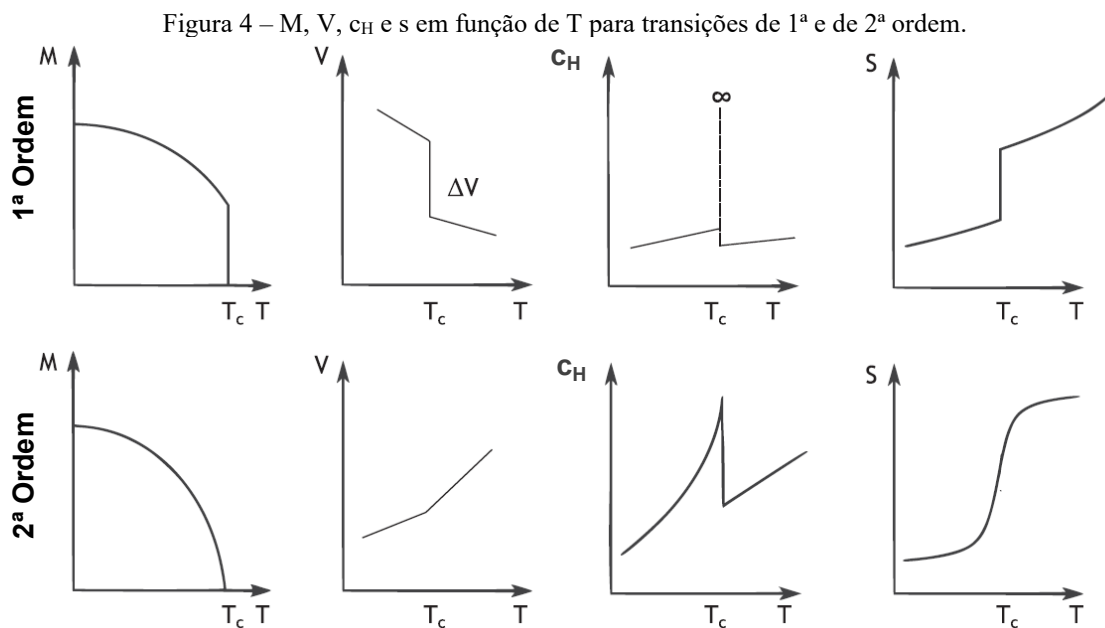
Ao se combinar resultados de VSM e de DSC, ou seja, a partir das funções $M = M(T, H)$ e $c_H = c_H(T, H)$, ΔT_s pode ser calculada pela equação 12. Outra maneira de quantificá-la é sua medição direta em dispositivos que operam em condições praticamente adiabáticas (BARBOSA, LOZANO E TREVIZOLI, 2014). Contudo, a estratégia mais utilizada para quantificar o efeito magnetocalórico é a integração da relação de Maxwell (equação 9) e Δs_T é a figura de mérito mais reportada na literatura (FRANCO ET AL., 2018; LYUBINA, 2017).

Nota-se nas equações 11 e 12 que a magnitude do efeito magnetocalórico depende do termo $\left(\frac{\delta M}{\delta T} \right)_H$, ou seja, da taxa de variação de $M = M(T)$ para H constante. Essa derivada é particularmente acentuada quando ocorrem transições de ordenamento magnético, durante as quais a magnetização do sistema se modifica abruptamente (FRANCO ET AL., 2018).

Um caso típico de variação brusca em $M = M(T)$ ocorre à temperatura de Curie (T_C), temperatura de transição entre os estados ferromagnético e paramagnético quando $H_0 = 0$ (COEY, 2009). À T_C , o módulo de $\left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H$ é máximo e, portanto, o efeito magnetocalórico é mais intenso. O valor dessa derivada decresce rapidamente em temperaturas pouco distantes da T_C . No Gd ($T_C = 294$ K), por exemplo, Δ_{ST} já cai pela metade quando $T = T_C \pm 15$ K e para $\Delta\mu_0 H_0 = 2$ T (PECHARSKY E GSCHNEIDNER, 2006).

Há outros tipos de transição, cada uma marcada por uma temperatura característica, na qual a magnetização varia vertiginosamente. Pode ser uma transição entre estados antiferromagnético e paramagnético (temperatura de Néel), ferrimagnético e paramagnético (também denominada de T_C), ou mesmo entre estados ferromagnéticos que apresentam estruturas cristalinas distintas (transformação polimórfica). Apenas as transições entre os estados ferromagnético e paramagnético em $T = T_C$ são exploradas nesta pesquisa.

Materiais relevantes para a refrigeração magnética, designados a partir de agora como materiais magnetocalóricos, são categorizados em dois grupos: materiais de 1ª ordem ou materiais de 2ª ordem. A classificação depende da natureza da transição que ocorre à $T = T_C$ (LYUBINA, 2017). A figura 4 ilustra as diferenças básicas entre essas categorias em termos da variação de algumas propriedades em função de T : M , volume (V), c_H e s . Para os gráficos da figura 4, $H = 0$.



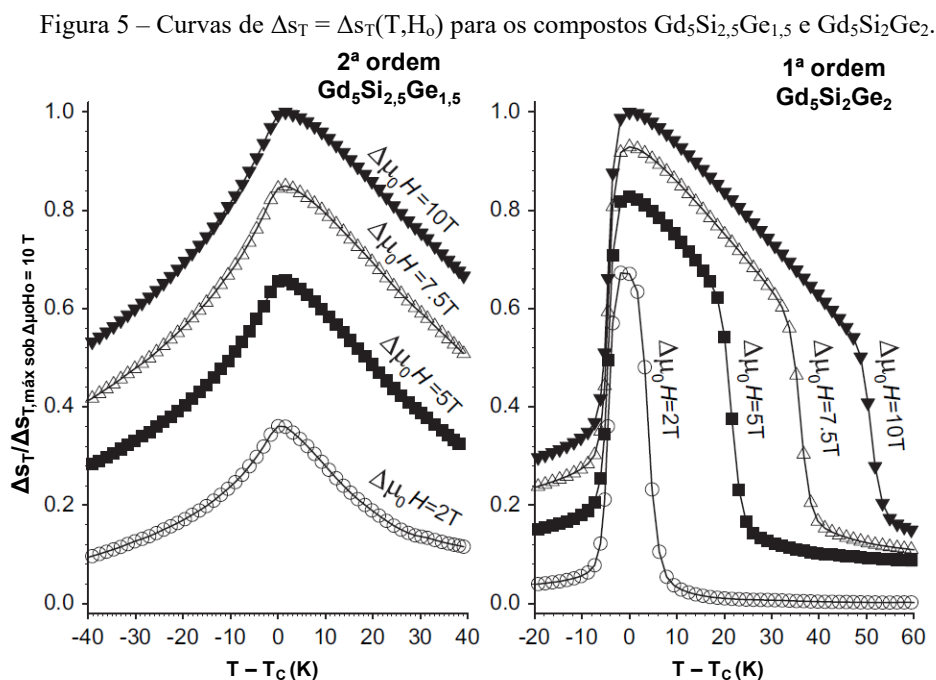
Fonte: adaptado de LYUBINA, 2017

O estado ferromagnético ($T < T_C$) é caracterizado pelo acoplamento espontâneo dos dipolos magnéticos atômicos. Seu aquecimento tende a randomizar a orientação dos dipolos, de modo que $M = M(T)$ apresenta um comportamento decrescente. No estado paramagnético ($T > T_C$), a orientação dos dipolos é aleatória (COEY, 2009).

Verifica-se nas curvas de $M(T)$, $V(T)$ e $s(T)$ que a transição de 2ª ordem entre os estados magnéticos ocorre de forma relativamente suave, sem variações bruscas dessas propriedades em função de T . Somente em $c_H(T)$ alguma descontinuidade é observada. A transição de 2ª ordem é caracterizada pela reorientação dos dipolos magnéticos atômicos, ou seja, dipolos alinhados no estado ferromagnético e desalinhados no estado paramagnético (LYUBINA, 2017).

No caso das transições de 1ª ordem, ocorre uma descontinuidade à T_C em todas as propriedades apresentadas na figura 4. Essa transição é de caráter magnetoestrutural porque é acompanhada de uma modificação a nível estrutural do sistema, ou seja, não está apenas associada à reorientação dos dipolos magnéticos atômicos (LIU ET AL., 2012). Segundo LYUBINA, 2017, o mecanismo mais frequente é uma transformação polimórfica.

Em termos de efeito magnetocalórico, as diferenças entre as transições de 1ª e de 2ª ordem podem ser discutidas com base na figura 5, que apresenta curvas de $\Delta S_T = \Delta S_T(T, H_0)$ para dois compostos intermetálicos: o $Gd_5Si_{2.5}Ge_{1.5}$, que apresenta comportamento típico de 2ª ordem, e o $Gd_5Si_2Ge_2$, que apresenta comportamento típico de 1ª ordem.



Fonte: adaptado de PECHARSKY E GSCHNEIDNER, 2006

Na figura 5, o eixo das ordenadas se refere à ΔS_T , e esse parâmetro está normalizado em relação ao valor máximo observado sob $\Delta\mu_0 H_0 = 10$ T, isso é, o valor máximo da curva de $\Delta S_T(T)$ sob $\Delta\mu_0 H_0 = 10$ T é igual a 1. Já os valores do eixo das abscissas estão subtraídos do valor de T_C , ou seja, o valor zero indica a situação em que $T = T_C$.

Uma diferença marcante entre as transições é o formato das curvas de $\Delta S_T(T)$, principalmente para as menores variações de H_0 como $\Delta\mu_0 H_0 = 2$ T. Para o $Gd_5Si_2Ge_2$, o pico dessa curva é mais estreito, e equivale a $\sim 70\%$ do pico de $\Delta\mu_0 H_0 = 10$ T. Em contrapartida, no $Gd_5Si_{2,5}Ge_{1,5}$, o pico é mais largo e a razão entre picos é de $\sim 35\%$. Para maiores $\Delta\mu_0 H_0$, enquanto para o $Gd_5Si_{2,5}Ge_{1,5}$ a largura dos picos praticamente não se altera, para o $Gd_5Si_2Ge_2$ os picos se alargam em direção a maiores T (PECHARSKY E GSCHNEIDNER, 2006).

Compostos com transições de 1ª ordem manifestam o efeito magnetocalórico gigante, reportado pela primeira vez justamente para o composto $Gd_5Si_2Ge_2$ por PECHARSKY E GSCHNEIDNER, 1997. O termo “gigante” destaca que estes compostos em geral apresentam valores de ΔS_T muito superiores aos manifestados por substâncias com transições de 2ª ordem, o que decorre da natureza magnetoestrutural das transições de 1ª ordem.

O efeito magnetocalórico gigante pode ser representado como a combinação de duas contribuições para a variação de entropia: uma associada a reorientação de momentos magnéticos (ΔS_{mag}) e outra resultante da modificação estrutural (ΔS_{str}), conforme a equação 13. Segundo PECHARSKY E GSCHNEIDNER, 2006, o termo ΔS_{str} corresponde a mais da metade de ΔS_T . No caso de transições de 2ª ordem, $\Delta S_{str} = 0$.

$$\Delta S_T = \Delta S_{mag} + \Delta S_{str} \quad (13)$$

Segundo PECHARSKY E GSCHNEIDNER, 1997, os estados paramagnético e ferromagnético do $Gd_5Si_2Ge_2$ apresentam estruturas cristalinas distintas. O polimorfo ortorrômbico ferromagnético se transforma no polimorfo monoclinico paramagnético ao ser aquecido. A transformação polimórfica é responsável pela queda abrupta em $M(T)$ e, portanto, pelo caráter de 1ª ordem da transição. Em contrapartida, o $Gd_5Si_{2,5}Ge_{1,5}$ apresenta uma estrutura ortorrômbica em ambos os estados e sua transição é de 2ª ordem.

O caráter de 1ª ordem de uma transição termomagnética implica ocorrência de histerese. Conforme VON MOOS, 2014, explica, não se trata da mesma manifestada por ímãs permanentes, uma vez que materiais magnetocalóricos são, em geral, magneticamente moles. Na realidade, a histerese é termomagnética e resulta da natureza estrutural da transição.

VON MOOS, 2014, destaca que nenhuma transição termomagnética real é verdadeiramente descontínua. A presença de impurezas e outros defeitos estruturais faz com que o material magnetocalórico não apresente uma temperatura de transição definida, mas uma distribuição de valores de T_C , o que suaviza a transição supostamente descontínua que ocorreria conforme ilustrado na curva de $M(T)$ da figura 4 para transições de 1ª ordem ideais.

Com os principais conceitos acerca do fenômeno do efeito magnetocalórico discutidos, o próximo passo consiste em abordar sua principal aplicação, a refrigeração magnética. Em especial, apresenta-se o ciclo termodinâmico mais usualmente empregado: o ciclo de regeneração magnética ativa, no qual os materiais magnetocalóricos atuam como refrigerantes magnéticos e trocadores de calor.

2.2. REGENERAÇÃO MAGNÉTICA ATIVA

A refrigeração magnética faz uso do efeito magnetocalórico para transferir calor do reservatório frio ao reservatório quente às custas de trabalho magnético e de trabalho mecânico associados, respectivamente, a magnetização/desmagnetização do material magnetocalórico e ao bombeamento de um fluido trocador de calor entre os reservatórios (BARBOSA, LOZANO E TREVIZOLI, 2014).

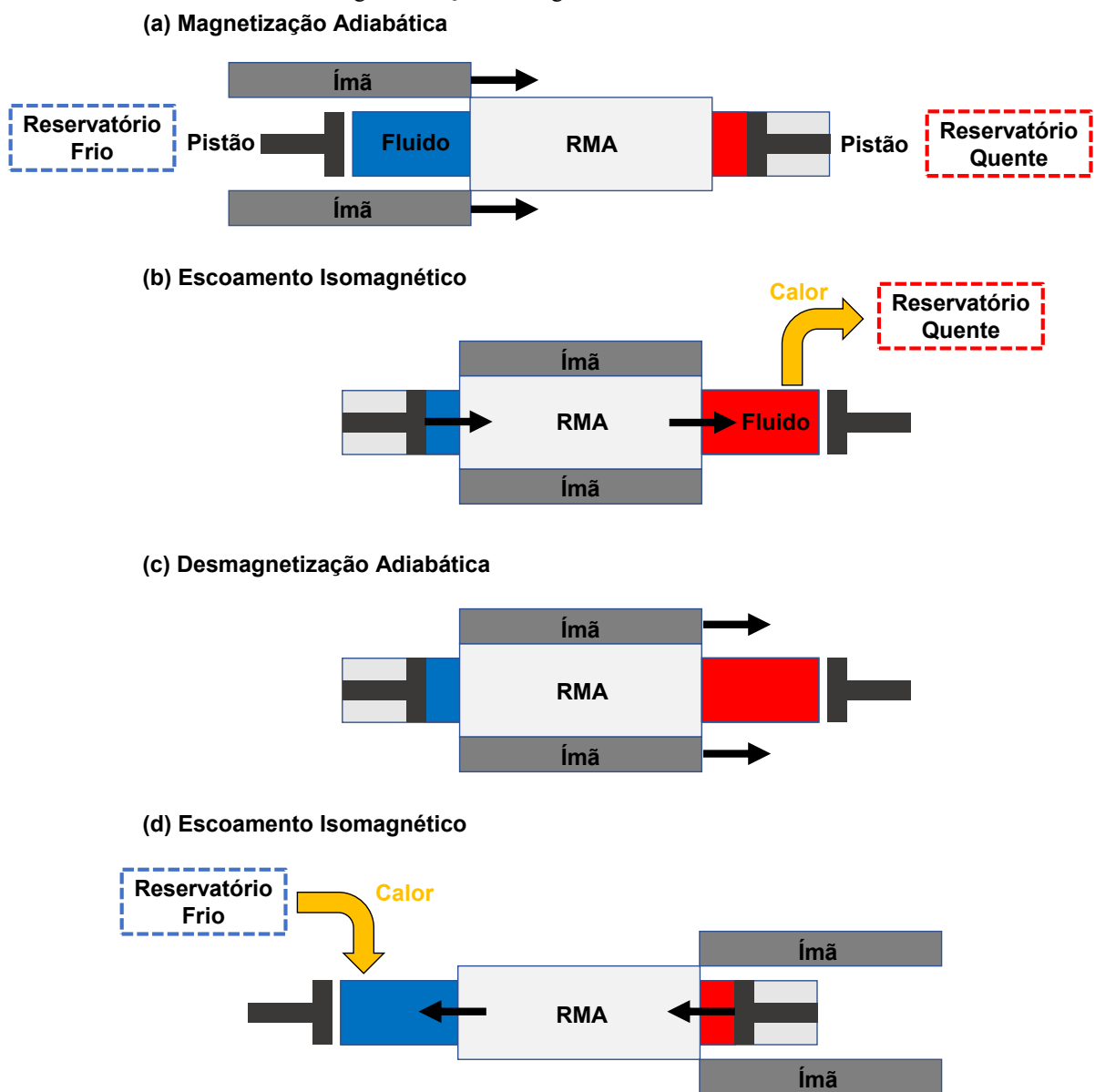
Os valores de variação adiabática de temperatura da maioria dos refrigerantes magnéticos sob campos modestos (1,5 T) são limitados a cerca de 5 K, mas um refrigerador demanda gradientes de pelo menos 30 K em operação (KITANOVSKI ET AL., 2014). Uma estratégia que contorna a insuficiente ΔT_s do refrigerante é a inclusão de um sistema de regeneração térmica ao refrigerador magnético (TUŠEK ET AL., 2014).

Um regenerador térmico é um trocador indireto de calor, no qual energia térmica é periodicamente armazenada e transferida dele para a vizinhança (ou vice-versa) pelo fluxo de um fluido (KITANOVSKI ET AL., 2014). No caso do refrigerador magnético, o componente responsável pela regeneração térmica é denominado regenerador magnético ativo (RMA).

FUNK ET AL., 2018, definem o RMA como uma estrutura composta pelo refrigerante magnético e poros. A porosidade, aberta, varia entre 35% e 45% segundo KITANOVSKI, 2020, e possibilita a percolação de um fluido de operação que realiza trocas térmicas entre os componentes do refrigerador durante o ciclo de refrigeração. Já o refrigerante magnético apresenta efeito magnetocalórico acentuado e, além da função refrigerante, atua na regeneração térmica. Sua dupla função justifica o termo “ativo” (KITANOVSKI ET AL., 2014).

O refrigerador magnético está representado de forma simplificada na figura 6 e contém, além do RMA, um sistema capaz de aplicar campos magnéticos e trocadores de calor nos reservatórios quente e frio. Segundo BJØRK ET AL., 2010, as fontes de campo mais utilizadas são arranjos do tipo Halbach, que possibilitam aplicar campos entre 0,8 T e 1,5 T (KITANOVSKI ET AL., 2014). O fluido de operação permeia o RMA e os trocadores de calor dos reservatórios, portanto interliga termicamente os reservatórios quente e frio (FRANCO ET AL., 2018).

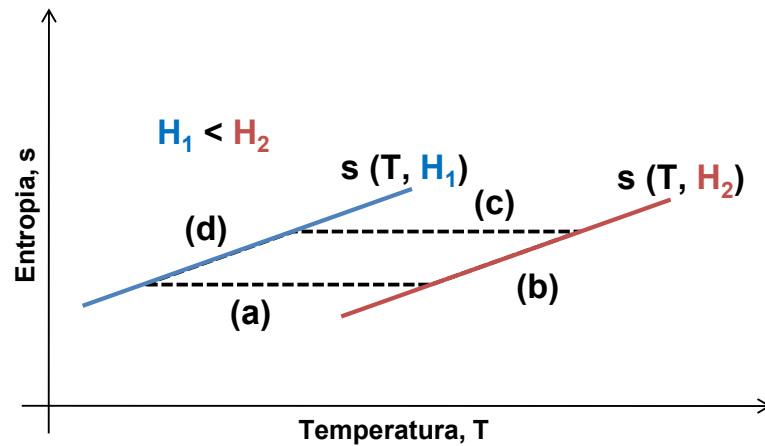
Figura 6 – Quatro estágios do ciclo do RMA.



Fonte: Elaborado pelo autor

O ciclo de regeneração magnética ativa é composto por dois processos adiabáticos (a e c na figura 6) e dois processos isomagnéticos (b e d na figura 6), também representados no diagrama s-T da figura 7. A refrigeração é resultado do fluxo recíproco do fluido de operação entre o reservatório quente e o reservatório frio (FRANCO ET AL., 2018).

Figura 7 – Diagrama s-T do ciclo do RMA.



Fonte: Elaborado pelo autor

As etapas do ciclo de regeneração magnética ativa são descritas a seguir.²

No início do estágio a, o material magnetocalórico encontra-se desmagnetizado ($H_1 = 0$). Procede-se com sua magnetização adiabática (varia-se a intensidade de campo magnético de H_1 para H_2 , onde $H_2 > H_1$), representada pelo movimento dos ímãs na figura 6. Devido ao efeito magnetocalórico, o material tem sua temperatura elevada ($\Delta T_s > 0$).

Durante o estágio b, o fluido trocador de calor é bombeado através do RMA do reservatório frio em direção ao reservatório quente, e ocorre transferência de calor do material magnetocalórico ao fluido (regeneração térmica). Por conseguinte, calor é transferido do fluido ao reservatório quente.

Em seguida, realiza-se a desmagnetização adiabática do material magnetocalórico no estágio c (varia-se a intensidade de campo magnético de H_2 para H_1) e, conseqüentemente, a temperatura ao longo do RMA é reduzida ($\Delta T_s < 0$).

Finalmente, no estágio d, bombeia-se o fluido através do RMA em direção ao reservatório frio. Ocorre, durante o fluxo, transferência de calor do fluido ao material magnetocalórico (regeneração térmica) e, em seguida, do reservatório frio ao fluido. O ciclo se reinicia, com uma nova magnetização adiabática do material magnetocalórico.

²<https://www.youtube.com/watch?v=y56ApAvZDoA&vI=pt> (acesso em 05/06/2020 às 13:25).

Há duas categorias de RMAs, representadas na figura 8: eles podem ser formados por estruturas ordenadas ou pelo empacotamento de partículas (KITANOVSKI, 2020). As duas configurações mais típicas estão destacadas pelos quadrados vermelhos: uma delas é um arranjo de placas paralelas e a outra consiste em um empacotamento de partículas esféricas.



Fonte: adaptado de KITANOVSKI, 2020

No RMA de placas paralelas, as placas podem ser integralmente constituídas pelo refrigerante magnético como no refrigerador de BROWN, 1976, que utilizava lâminas de Gd; ou por partículas do refrigerante dispersas em uma matriz metálica ou polimérica, ou seja, um material compósito (FUNK ET AL., 2018). O espaçamento entre as placas são os canais pelos quais permeia o fluido trocador de calor.

Já o RMA de esferas empacotadas consiste em um material compósito de elevada porosidade aberta, no qual partículas magnetocalóricas com diâmetros entre 200 μm e 500 μm estão usualmente ligadas entre si por uma resina à base de epóxi (LYUBINA, 2017).

A elevada superfície específica do RMA de esferas empacotadas garante elevada eficiência em termos de trocas térmicas. Todavia, ela também implica maiores perdas de carga, o que diminui a eficiência do refrigerador devido às perdas viscosas e à necessidade de se aumentar a diferença de pressão entre a entrada e a saída do RMA (TUŠEK, KITANOVSKI E POREDOŠ, 2013).

No caso do RMA de placas paralelas a perda de carga é menor, mas são necessárias placas muito finas para que as trocas térmicas sejam otimizadas. A espessura ótima depende da frequência de operação. RADULOV ET AL., 2015, recomenda no máximo 300 μm para frequências entre 5 Hz e 10 Hz. TUŠEK, KITANOVSKI E POREDOŠ, 2013, recomendam espessuras menores do que 100 μm para frequências de até 3 Hz.

Com o RMA, seu ciclo de operação e seus tipos elucidados, pode-se atentar ao material magnetocalórico. A seção 3.2.1 é dedicada à discussão dos requisitos envolvidos na seleção do refrigerante magnético para RMAs de refrigeradores para aplicações à temperatura ambiente.

2.2.1. Materiais Magnetocalóricos

Quando se seleciona um refrigerante magnético para um RMA, as seguintes características devem ser consideradas (KITANOVSKI ET AL., 2014):

- propriedades termomagnéticas: intensidade do efeito magnetocalórico, temperatura de Curie, histerese termomagnética;
- propriedades físicas: condutividade térmica e resistividade elétrica;
- resistência à corrosão;
- integridade mecânica durante ciclos térmicos e magnéticos;
- processabilidade e custo.

Naturalmente, a intensidade do efeito magnetocalórico deve ser considerável, mesmo para variações de campo $\Delta\mu_0 H_0 < 2$ T (LYUBINA, 2017). Conforme discutido na seção 3.1, ela é quantificada pelos parâmetros ΔT_s e ΔS_T .

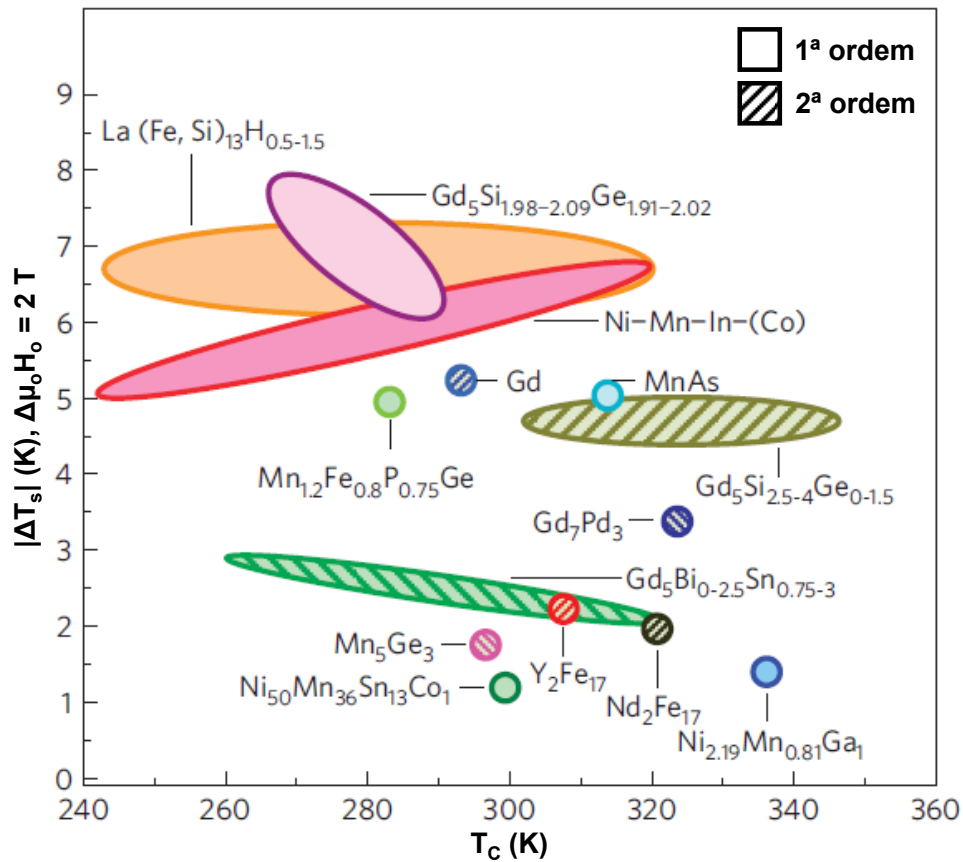
A ΔT_s está relacionada a diferença máxima de temperatura entre os reservatórios quente e frio que o refrigerador é capaz de promover. KITANOVSKI, 2020, sugere que ΔT_s deve ser pelo menos igual a 2 K para $\Delta\mu_0 H_0 = 1$ T. Por outro lado, ΔS_T está associada a quantidade máxima de calor que pode ser extraída do reservatório frio por ciclo de refrigeração. KITANOVSKI, 2020, recomenda pelo menos 10 J/kg.K para $\Delta\mu_0 H_0 = 1$ T.

Como ΔT_s e ΔS_T são máximos à temperatura de Curie, o requisito fundamental para a aplicação do refrigerante magnético em refrigeradores que operam à temperatura ambiente é apresentar uma T_C ao redor da temperatura ambiente. SUN ET AL., 2020, recomendam um intervalo de valores de T_C entre 278 K e 303 K. RADULOV ET AL., 2015, sugerem uma faixa ligeiramente diferente, entre 270 K e 320 K.

O diagrama da figura 9 é um compilado de valores absolutos máximos de ΔT_s (para $\Delta\mu_0 H_0 = 2$ T) de ligas/compostos de diversos sistemas em função da T_C . O valor exato da T_C varia entre cada família de compostos e mesmo dentro de uma mesma família, já que depende da estequiometria da substância. O gráfico apresenta o efeito tanto de sistemas com transições de 1ª ordem como de 2ª ordem.

Dos sistemas da figura 9, o principal para o escopo desta pesquisa são ligas à base de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_{0,5-1,5}$. Elas são caracterizadas por um comportamento de 1ª ordem e apresentam valores de ΔT_s superiores aos do Gd e da maioria dos refrigerantes magnéticos (para uma mesma variação de campo), segundo o gráfico.

Figura 9 – Módulo de ΔT_s em função da T_C para diversos sistemas, $\Delta\mu_0 H_0 = 2 T$.



Fonte: adaptado de LIU ET AL., 2012

A discussão detalhada acerca das propriedades das ligas $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}\text{H}_{0.5-1.5}$ é adiada para a seção seguinte, onde seus aspectos metalúrgicos, termomagnéticos e mecânicos são apresentados. Para uma abordagem dos demais sistemas da figura 9, recomenda-se a revisão de FRANCO ET AL., 2018.

Considerando apenas a magnitude do efeito magnetocalórico, sistemas com transições de 1ª ordem se destacam, principalmente em termos de Δ_{ST} (LYUBINA, 2017). Todavia, na transição de 1ª ordem, as curvas de $\Delta_{ST} = \Delta_{ST}(T)$ e $\Delta T_s = \Delta T_s(T)$ apresentam picos muito estreitos (conforme discussão acerca da figura 5 na seção 3.1), o que significa que o efeito magnetocalórico já decresce consideravelmente às redondezas da T_C .

Nos sistemas com transições de 2ª ordem, os picos de $\Delta_{ST} = \Delta_{ST}(T)$ e $\Delta T_s = \Delta T_s(T)$ são mais largos e, ainda que o máximo efeito magnetocalórico observado seja menos expressivo em contraste a transição de 1ª ordem, o efeito magnetocalórico ainda é considerável às redondezas da T_C nas transições de 2ª ordem. Sob esse aspecto, sistemas com transições de 2ª ordem se destacam.

Visto que o efeito magnetocalórico é máximo à T_C , ao invés de se utilizar um único composto, ou seja, uma única T_C , o ideal é construir RMAs com diversas camadas, cada uma caracterizada por um valor de T_C . Idealmente, o perfil de temperatura desenvolvido ao longo do RMA após alguns ciclos de refrigeração deve equivaler ao perfil de distribuição de valores de T_C do regenerador. Segundo KITANOVSKI ET AL., 2014, isso garante que o efeito magnetocalórico seja maximizado ao longo de todo o RMA.

Em um RMA de partículas empacotadas, por exemplo, pode-se combinar conjuntos de partículas, cada grupo com sua T_C característica, e empilhá-los ao longo do RMA. A camada de menor T_C se encontra em contato com o trocador de calor do reservatório frio. As camadas adjacentes possuem valores de T_C progressivamente maiores, até a camada de maior T_C , que se encontra em contato com o trocador de calor do reservatório quente.

A estratégia de construir RMAs estratificados é particularmente eficaz para RMAs com refrigerantes magnéticos de 1ª ordem, em função do decréscimo abrupto de ΔT_s e ΔT_T às redondezas da T_C observado nesses casos. NAVICKAITĖ ET AL., 2018, recomendam para RMAs à base de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_{0,5-1,5}$ uma diferença de valores de T_C entre camadas adjacentes igual a 2,5 K, o que já garante 90% da capacidade refrigerante esperada para um RMA com uma variação contínua da T_C ao longo de seu comprimento.

Ainda em relação às propriedades termomagnéticas, a histerese termomagnética, característica das transições de 1ª ordem, promove menores eficiências (LYUBINA, 2017). Essa é a principal desvantagem dos refrigerantes de 1ª ordem, porque o dispêndio de energia decorrente da histerese compensa o efeito magnetocalórico gigante. Para um desempenho ótimo, a histerese deve ser a menor possível (VON MOOS, 2014).

Uma propriedade não magnética relevante na seleção de refrigerantes magnéticos é a condutividade térmica. Ela afeta a eficiência do RMA, já que sua operação envolve trocas térmicas entre o material magnetocalórico e o fluido de trabalho (LYUBINA ET AL., 2012). O valor ótimo depende da frequência do refrigerador. KITANOVSKI, 2020, recomenda uma condutividade de 10 W/m.K para 1 Hz e 30 W/m.K para 4 Hz.

A maioria dos refrigerantes magnéticos possui condutividades térmicas entre 2 W/m.K e 16 W/m.K à 300 K (LYUBINA, 2017). Idealmente, em particular para refrigeradores que operam sob frequências inferiores a 1 Hz (LIU, 2014), um comportamento anisotrópico do RMA em relação a condutividade térmica é desejado, ou seja, uma alta taxa de transferência de calor perpendicularmente ao escoamento do fluido de operação e uma baixa taxa de condução axial (LYUBINA, 2017).

Outra propriedade física, menos relevante do que a condutividade térmica, é a resistividade elétrica (KITANOVSKI ET AL., 2014). Correntes parasitas são induzidas como resultado dos ciclos sucessivos de magnetização/desmagnetização, o que implica dissipação de energia tanto por efeito Joule como pela redução do campo efetivo aplicado sobre o refrigerante magnético. Assim, deseja-se que o refrigerante magnético apresente uma resistividade elétrica elevada (LIU, 2014).

Como o material magnetocalórico está em constante contato com um fluido trocador de calor, é importante que não ocorra nenhuma interação química entre ambos. A maioria dos fluidos trocadores de calor utilizados são constituídos principalmente por água e, geralmente, a adição de inibidores de corrosão em sua composição é suficiente para garantir a estabilidade química do RMA (GEBERT, KRAUTZ E WASKE, 2016).

Durante a operação, o material magnetocalórico está submetido a variações cíclicas de temperatura e de campo magnético, especialmente críticas para materiais de 1ª ordem devido as variações abruptas de volume associadas a transição magnética. A maioria dos sistemas da figura 9 apresenta comportamento mecânico frágil. LIU, 2014, atenta para a ocorrência de falha por fadiga, o que compromete a integridade mecânica do RMA. Segundo KITANOVSKI, 2020, o refrigerante magnético deve ser capaz de resistir a pelo menos 10^8 ciclos de refrigeração.

O comportamento frágil não é desvantajoso apenas sob o aspecto de integridade mecânica do RMA. A conformabilidade do refrigerante magnético também depende de seu comportamento mecânico. É necessário que ele apresente uma processabilidade adequada para que seja possível conformá-lo no RMA com a configuração almejada (LYUBINA, 2017).

LYUBINA ET AL., 2017, frisa que o Gd é o refrigerante magnético utilizado na maioria dos RMAs reportados na literatura até o momento. Mais precisamente, ligas à base de Gd são utilizadas, com pequenas adições de outros elementos, como o ítrio (Y). As ligas utilizadas abrangem apenas aquelas com comportamento de 2ª ordem, constituídas quase que integralmente pelo elemento Gd. Ou seja, os compostos $Gd_5Si_2Ge_2$ e $Gd_5Si_{2,5}Ge_{1,5}$ não estão incluídos, devido sua fragilidade e elevada histerese termomagnética no caso do $Gd_5Si_2Ge_2$.

De acordo com RADULOV ET AL., 2015, as ligas à base de Gd usualmente utilizadas se destacam em termos de conformabilidade, o que significa que a obtenção de trocadores de calor com as mais diversas geometrias é facilitada. Segundo KITANOVSKI ET AL., 2014, a elevada ductilidade delas possibilita sua conformação em chapas, esferas, fios, barras ou mesmo lâminas tão finas quanto $100 \mu m$, requisitadas para alguns RMAs de placas paralelas.

Apesar da processabilidade das ligas à base de Gd, KITANOVSKI ET AL., 2014, alegam que o Gd é um elemento terra-rara de alto custo. Além disso, o efeito magnetocalórico dessas ligas não é elevado, já que apresentam comportamento de 2ª ordem. Isso pode ser constatado na figura 9, ao se comparar o Gd aos sistemas com transições de 1ª ordem, como $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}_{0,5-1,5}$, $\text{Gd}_5\text{Si}_{1,98-2,09}\text{Ge}_{1,91-2,02}$ ou Ni-Mn-In-(Co).

Os fatos de o Gd ser caro e não apresentar um efeito magnetocalórico tão elevado quanto se deseja são limitantes à progressão da refrigeração magnética para aplicações comerciais à temperatura ambiente. Dentre os demais candidatos à refrigerante magnético da figura 9, ligas à base de $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}_{0,5-1,5}$ têm ganhado cada vez mais destaque na literatura.

As ligas à base de $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}_{0,5-1,5}$ atendem a praticamente todos os requisitos apresentados anteriormente para a seleção de um refrigerante magnético. Segundo LIU ET AL., 2011, a principal vantagem é o menor custo em relação às ligas à base de Gd. Isso é consequência do teor consideravelmente menor de elemento de terra-rara (no caso o La) em sua composição química, caracterizada por um teor majoritário de Fe.

As ligas à base de $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}_{0,5-1,5}$ manifestam o efeito magnetocalórico gigante, reflexo do caráter de 1ª ordem de sua transição magnética. De fato, o composto $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$, por exemplo, apresenta $\Delta_{\text{ST}} = -14 \text{ J/kg.K}$ para $\Delta\mu_0 H_0 = 2 \text{ T}$, contra $\Delta_{\text{ST}} = -5 \text{ J/kg.K}$ para o Gd sob a mesma variação de campo (BALLI ET AL, 2012). Mesmo para campos tão altos quanto 5 T, o efeito no Gd é menor, ao redor de -9 J/kg.K (FUJITA ET AL., 2003).

Ainda que outros sistemas com transições de 1ª ordem como o $\text{Gd}_5\text{Si}_{1,98-2,09}\text{Ge}_{1,91-2,02}$ ou Ni-Mn-In-(Co) apresentem efeito magnetocalórico equiparável ou até mesmo superior ao das ligas à base de $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}_{0,5-1,5}$, LYUBINA, 2017, destaca que a histerese termomagnética dessas últimas é consideravelmente inferior em relação aos demais. A histerese térmica é igual a apenas algumas unidades de kelvin e a histerese magnética de $\sim 0,1 \text{ T}$.

LIU ET AL., 2011, relatam que ligas à base de $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}_{0,5-1,5}$ possuem maior condutividade térmica do que o Gd e podem ser produzidas em larga escala com relativa facilidade. Todavia, há problemáticas em relação às propriedades mecânicas e principalmente à processabilidade dessas ligas, fatores que têm consequências negativas tanto em termos de obtenção de um RMA com geometria apropriada como em termos de integridade mecânica do RMA durante os ciclos de refrigeração.

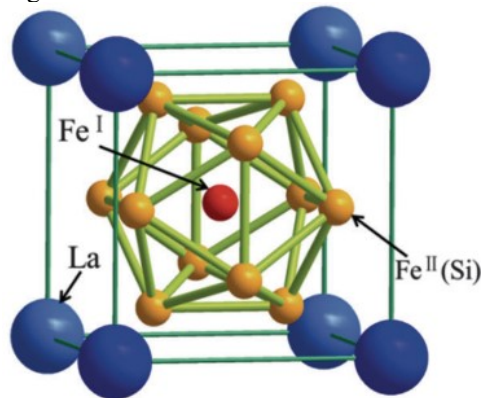
Em decorrência da maior relevância das ligas à base de $\text{La(Fe,Si)}_{13}\text{H}_{0,5-1,5}$ para o desenvolvimento desta pesquisa, a seção seguinte é exclusivamente dedicada aos seus aspectos: metalurgia, propriedades termomagnéticas, propriedades mecânicas e processabilidade.

2.3. SISTEMA LANTÂNIO-FERRO-SILÍCIO

2.3.1. Metalurgia

Os elementos La e Fe são imiscíveis no estado sólido e não formam nenhum composto binário (LYUBINA, 2017). Todavia, pequenas adições de Si ao sistema estabilizam o composto intermetálico $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$, comumente designado por fase 1:13 ou fase τ_1 (NIITSU E KAINUMA, 2012). A estrutura cristalina da fase 1:13 depende do teor de Si na estequiometria. Para $1,3 < x < 2,5$, uma estrutura cúbica do tipo NaZn_{13} é observada (PALSTRA, MYDOSH E NIEUWENHUYS, 1983). Essa está representada na figura 10.

Figura 10 – Estrutura cristalina da fase 1:13.



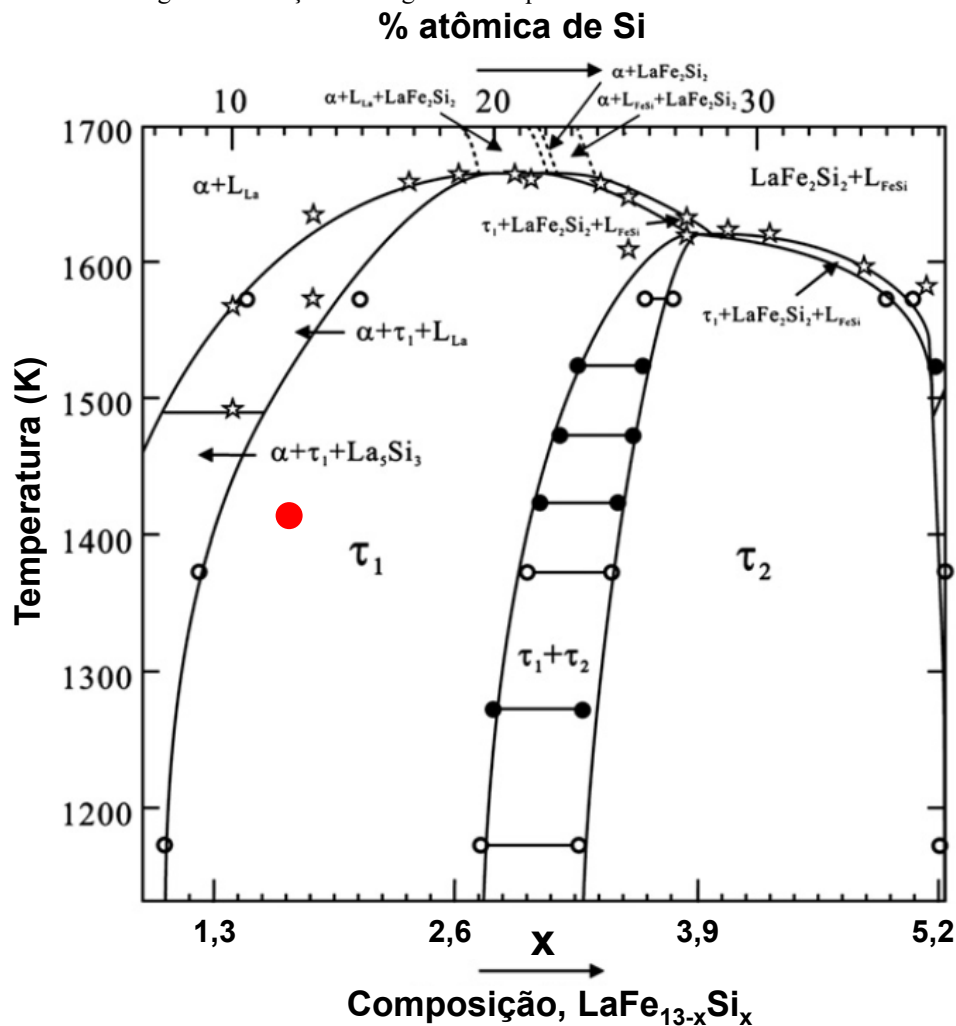
Fonte: WANG ET AL., 2015

Segundo WANG ET AL., 2015, na estrutura da fase 1:13 os átomos de La ocupam os vértices de um cubo. No interior do interstício cúbico há um icosaedro formado por átomos de Fe e de Si. Os átomos de Fe são encontrados em dois tipos de sítios: no centro (Fe^{I}) ou nos vértices (Fe^{II}) do icosaedro. Os átomos de Si substituem parcialmente alguns Fe^{II} . A célula unitária da fase 1:13 contém 112 átomos ao todo: 8 átomos de La, 8 de Fe^{I} e os demais 96 consistem em Fe^{II} parcialmente substituídos por Si (FRANCO ET AL., 2018).

Teores superiores de Si ($x > 2,5$) conduzem à formação de uma variação polimórfica tetragonal da fase 1:13, a fase τ_2 . LIU ET AL., 2011, reportam que a fase tetragonal já é observada a partir de $x = 2,0$. Não há consenso na literatura em relação à qual é o teor exato de Si para o qual a fase tetragonal é estável. Em todo caso, o polimorfo cúbico é aquele que desperta interesse para a refrigeração magnética à temperatura ambiente, visto que apresenta as propriedades termomagnéticas adequadas.

As figuras 11 e 12 contêm seções do diagrama de equilíbrio do sistema La-Fe-Si. Os símbolos τ_1 e τ_2 se referem, respectivamente, aos polimorfos cúbico e tetragonal da fase 1:13. O diagrama contém outros silicetos (LaFe_2Si_2 , La_5Si_3 e $\text{La}_1\text{Fe}_1\text{Si}_1$), dos quais apenas o $\text{La}_1\text{Fe}_1\text{Si}_1$ ou apenas LaFeSi , comumente denominado fase rica, é relevante para o contexto desta pesquisa. A fase α é uma solução sólida substitucional de Si em Fe, designada por ferrita ou Fe- α neste trabalho. O símbolo L_{La} refere-se a uma fase líquida rica em La.

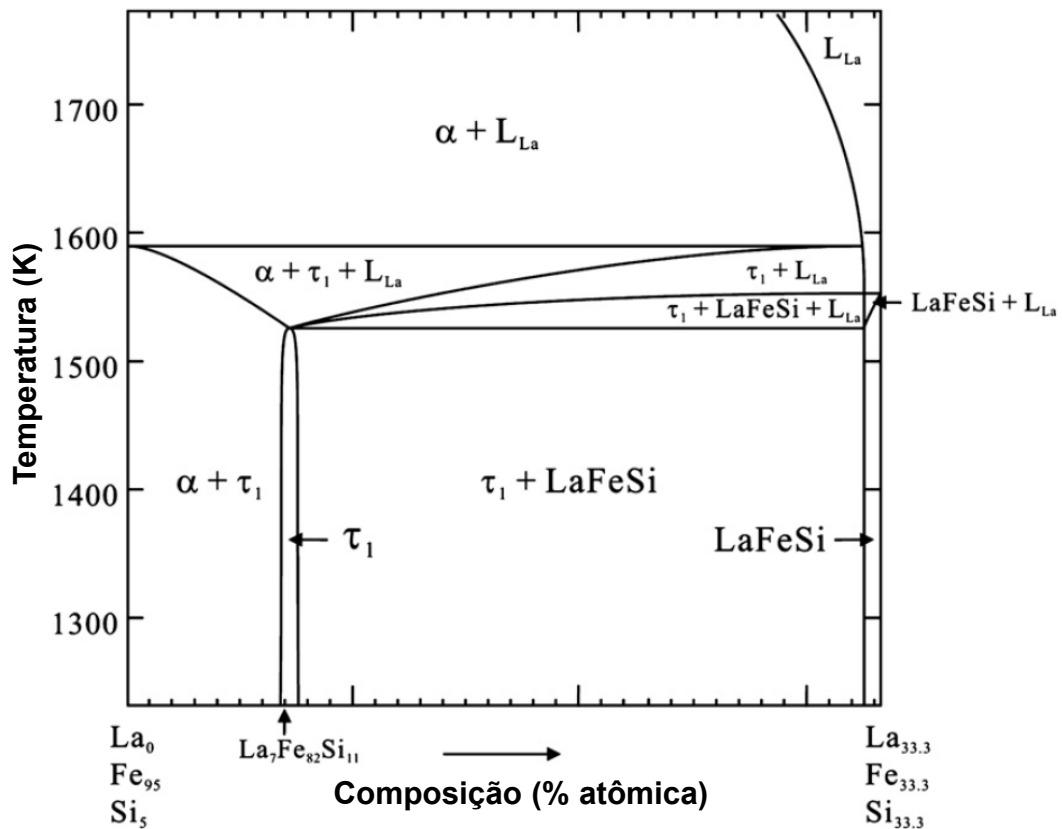
Figura 11 – Seção do diagrama de equilíbrio do sistema La-Fe-Si.



Fonte: Adaptado de NIITSU E KAINUMA, 2012

O ponto em vermelho na figura 11 ($T = 1423 \text{ K}$, $x = 1,7$) indica uma temperatura no campo monofásico τ_1 de uma liga cuja estequiometria corresponde a $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$. Uma liga com essa composição foi utilizada nos procedimentos experimentais desta pesquisa e essa temperatura representa uma condição de um tratamento térmico descrito posteriormente na seção 4.2.1.

Figura 12 – Outra seção do diagrama de equilíbrio do sistema La-Fe-Si.



Fonte: Adaptado de NIITSU E KAINUMA, 2012

Ligas à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ são comumente obtidas via fundição com técnicas como fusão a arco ou fusão indutiva. De acordo com os diagramas das figuras 11 e 12, um produto monofásico constituído apenas pela fase 1:13 é esperado em condições de equilíbrio ao final do processo de solidificação, caso a liga possua a estequiometria adequada.

Para exemplificar a evolução microestrutural decorrente da solidificação, considera-se uma liga no estado líquido (única fase presente é L_{La} , temperatura superior a 1700 K), cuja estequiometria é aquela indicada pelo ponto vermelho na figura 11, ou seja, $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ (mesma estequiometria da matéria-prima utilizada nesta pesquisa).

A solidificação da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ é incongruente. De acordo com o diagrama da figura 11, os primeiros cristais a nuclearem são dendritas de ferrita e, a partir de ~ 1600 K, os cristais de ferrita e a fase líquida interdendrítica remanescente participam da reação peritética da equação 14, responsável pela formação da fase 1:13 (LIU ET AL., 2011).



NIITSU E KAINUMA, 2012, explicam que a reação da equação 14 no sentido direto é muito lenta, consequência da baixa estabilidade da fase 1:13 e da baixa difusividade dos elementos envolvidos na fase 1:13. Portanto, a reação comumente não se completa em ligas fundidas. Segundo LIU ET AL., 2016, o resultado é um sistema metaestável multifásico constituído não somente pela fase 1:13 (τ_1), como pelas fases secundárias ferrita (α) e fase rica (LaFeSi).

Para se obter uma microestrutura com maior fração de fase 1:13, é necessário submeter a liga no estado bruto de fusão a um tratamento térmico de recozimento para homogeneização, frequentemente conduzido entre 900 K e 1400 K. A exposição da liga à temperatura elevada promove interdifusão e conduz a microestrutura a um estado mais estável, caracterizado por uma fração elevada de fase 1:13.

LIU ET AL., 2011, frisam que os tempos de recozimento das ligas $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ fundidas costumam ser muito longos (7 dias ou mais), e microestruturas completamente monofásicas dificilmente são obtidas. Para uma liga $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ com $x < 1,56$, por exemplo, mesmo em tratamentos à 1273 K por mais de 10 dias, 5% em massa de ferrita ainda são observados no estado recozido (FRANCO ET AL., 2018).

GUTFLEISCH, YAN E MÜLLER, 2005, relatam a obtenção de microestruturas praticamente monofásicas após o recozimento à 1050 °C por apenas 2 h de tiras obtidas via *melt spinning*. Os autores explicam que a maior homogeneidade química no estado bruto de fusão e a microestrutura mais refinada em relação aos produtos do lingotamento convencional reduzem vertiginosamente o tempo de recozimento.

BALLI ET AL., 2012, destacam que as técnicas de solidificação rápida, caso do *melt spinning* e da fusão em tiras (*strip casting*), resultam em lingotes de maior homogeneidade química, ou seja, os elementos da liga se distribuem mais uniformemente no estado bruto de fusão do que os processos convencionais, o que reduz significativamente os tempos de tratamento.

LIU, 2014, reporta diâmetros dendríticos de ferrita iguais a 40 μm , 1,5 μm e 0,5 μm para as técnicas de fusão convencional, fusão em tiras e *melt spinning*, respectivamente. O autor atribui o refinamento da microestrutura a elevada taxa de resfriamento das técnicas de solidificação rápida, 100 vezes (fusão em tiras) ou 10000 vezes (*melt spinning*) maior do que no caso da fusão a arco ou fusão indutiva. Isso significa que as técnicas de solidificação rápida são preferíveis para produzir as ligas $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ em massa, porque encurtam a duração do recozimento.

Além da fundição seguida de recozimento, há outra forma de sintetizar a fase 1:13, reportada por TEIXEIRA, 2012: o processo de redução-difusão (R/D). Nesse, ao invés de o La ser incorporado à liga na forma metálica, ele é adicionado na forma de óxido (La_2O_3), em pó. O pó de La_2O_3 é misturado a pós de Fe e de Si metálicos. A mistura é então submetida a um tratamento térmico na presença de um agente redutor, no caso cálcio metálico (Ca).

Durante o processo R/D, o Ca reduz o La_2O_3 a La metálico (redução). A formação da fase 1:13 ocorre in situ em detrimento da interdifusão do Fe, do La e do Si (difusão). O óxido de cálcio (CaO), subproduto do processo, é lixiviado posteriormente com soluções aquosas apropriadas. O processo R/D diminui significativamente os tempos de homogeneização e uma elevada fração de fase 1:13 pode ser obtida após 6 h à 1323 K (TEIXEIRA, 2012).

Em suma, a principal fase do sistema La-Fe-Si é a fase 1:13, polimorfo τ_1 , composto intermetálico de estequiometria $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$, o qual pode ser sintetizado via técnicas de fundição (arco, indução, tiras, *melt spinning*) ou via R/D. As propriedades termomagnéticas desse, responsáveis por sua aplicação em refrigeração magnética, são abordadas em seguida.

2.3.2. Propriedades Termomagnéticas

A fase τ_1 pode apresentar comportamento ferromagnético ou paramagnético, dependendo da temperatura e do campo magnético aplicado. Na situação em que o campo é zero, conforme discutido na seção 3.1, a transição entre os estados ocorre à temperatura de Curie. O valor exato da T_C da fase 1:13 depende do teor de Si, e aumenta para estequiometrias mais ricas em Si. A faixa reportada por BEZ ET AL., 2015, varia de 180 K até 230 K.

Em relação ao efeito do campo magnético, a fase 1:13 apresenta um outro tipo de transição entre os estados ferromagnético e paramagnético, de 1ª ordem, que ocorre a temperaturas logo acima da T_C . Segundo FUJITA ET AL., 2003, trata-se de uma transição metamagnética de elétrons itinerantes, caracterizada por uma mudança na estrutura da banda eletrônica 3d dos átomos de Fe.

Assim, o intercâmbio entre os estados ferromagnético e paramagnético da fase 1:13 pode ser estimulado tanto pela variação de temperatura como pela variação do campo magnético aplicado. Adicionalmente, a transição entre estados magnéticos da fase 1:13 contempla modificações concomitantes de ordenamento magnético e de estrutura eletrônica. O resultado prático é a manifestação do efeito magnetocalórico gigante (LYUBINA, 2017).

Conforme discutido na seção 3.1, defeitos cristalográficos e heterogeneidades químicas fazem com que na prática a transição entre estados magnéticos da fase 1:13 não seja verdadeiramente descontínua, mas apresente um comportamento intermediário entre os dois extremos (1ª e 2ª ordem). Segundo FUJIEDA, FUJITA E FUKAMICHI, 2002, a causa da continuidade da transição da fase 1:13 está ligada à segregação do Si na liga, visto que seu teor afeta a temperatura em que ocorre a transição.

Segundo GUTFLEISCH, YAN E MÜLLER, 2005, teores reduzidos de Si induzem um comportamento análogo ao de 1ª ordem, o que implica transição mais abrupta em $M = M(T)$ e, portanto, intenso efeito magnetocalórico. Os autores também alegam que estequiometrias pobres em Si apresentam maior polarização de saturação, o que também contribui para um maior efeito magnetocalórico, já que a derivada de $M(T)$ tende a ser mais intensa quando a diferença de magnetização entre os estados ferromagnético e paramagnético é maior.

WANG ET AL., 2002, alega que compostos $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ onde $1,2 < x < 1,6$ manifestam um comportamento característico de 1ª ordem, com os valores máximos de Δ_{ST} reportados dentre as estequiometrias de fase 1:13. Por outro lado, segundo LYUBINA, 2017, fases 1:13 mais ricas em Si apresentam uma transição mais típica de 2ª ordem. Mas isso não significa que ligas onde $x > 1,6$ não apresentem uma transição de 1ª ordem, porque o processo de fabricação exerce influência na distribuição do Si pela microestrutura e no caráter da transição.

Em todo o caso, de acordo com NIITSU E KAINUMA, 2012, fases 1:13 onde $x < 1,82$ apresentam propriedades termomagnéticas adequadas para a refrigeração magnética, independentemente de o caráter da transição magnética ser mais ou menos característico de uma transição de 1ª ordem. As estequiometrias mais frequentes na literatura atendem a essa condição de $x < 1,82$.

Além do efeito magnetocalórico gigante, outro resultado da transição metamagnética de elétrons itinerantes é uma variação abrupta do volume da fase 1:13. Conforme BARCZA ET AL., 2011, a transição do estado paramagnético ao ferromagnético é acompanhada por uma expansão isotrópica de 1% a 1,5%. Segundo GLUSHKO ET AL., 2019, a variação de volume decorrente da transição magnética da fase 1:13 depende do o teor de Si e equivale a 0,8% para $x = 1,8$ e a 1,5% para $x = 1,2$, por exemplo.

A variação de volume decorrente da transição termomagnética da fase 1:13 não está associada a uma transformação polimórfica. Apesar da alteração descontínua do parâmetro de rede, a estrutura cúbica NaZn_{13} se mantém. Essa variação tem implicações principalmente em termos de comportamento mecânico da fase 1:13, discussão adiada para a seção 3.3.3.

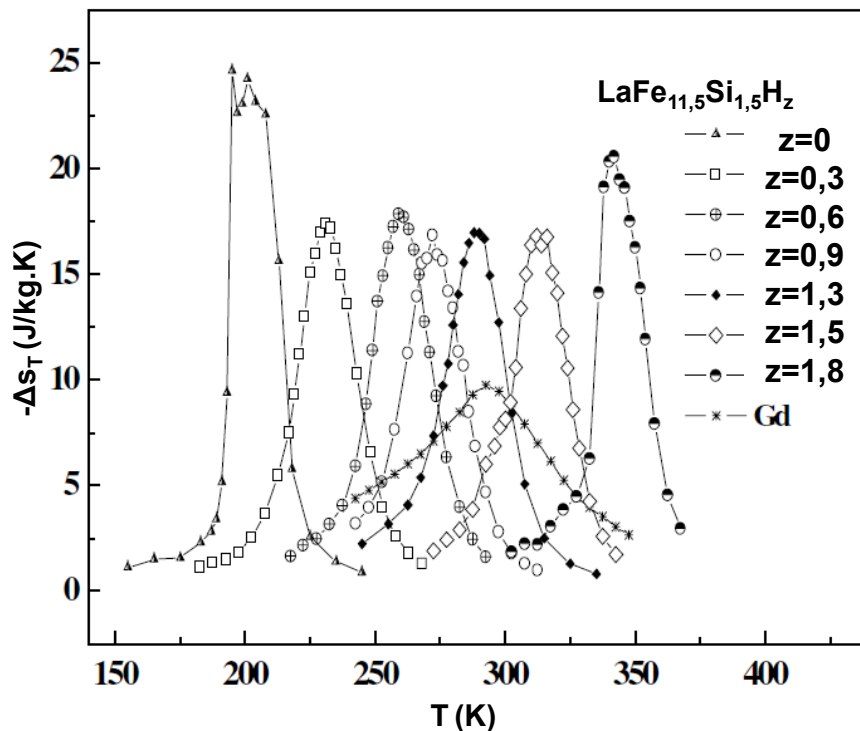
Conforme discutido na seção 3.2.1., para a refrigeração magnética à temperatura ambiente é necessário que a T_C do refrigerante magnético seja próxima a essa temperatura, para maximizar o efeito magnetocalórico. Isso significa que o valor de T_C da fase 1:13 (ao redor de 200 K) não é adequado para a aplicações à temperatura ambiente.

A forma mais comum de se ajustar a T_C da fase 1:13 é a inserção intersticial de hidrogênio (H) (CHEN ET AL., 2003), o que frequentemente é efetuado via reações sólido-gás por meio de um tratamento térmico em atmosferas de gás hidrogênio (H_2), conforme explicam PHEJAR, PAUL-BONCOUR E BESSAIS, 2016. O resultado é a formação de uma solução sólida intersticial de H na fase 1:13, designada por $LaFe_{13-x}Si_xH_z$.

A presença do H em solução sólida intersticial expande a célula unitária da fase 1:13. Segundo PHEJAR, PAUL-BONCOUR E BESSAIS, 2016, há uma relação linear entre o parâmetro de rede e a concentração de H. O aumento do parâmetro de rede resulta na elevação da T_C até ~340 K (BARCZA ET AL., 2011). O valor exato depende do teor de H e varia entre 195 K e 336 K de acordo com FUJITA ET AL., 2002.

A influência do H nas propriedades termomagnéticas da fase 1:13 pode ser avaliada com base no gráfico da figura 13, que apresenta curvas de $\Delta s_T = \Delta s_T(T)$ para o Gd e para fases 1:13 com diferentes teores de H dissolvido. O campo aplicado é igual a 5 T.

Figura 13 – $\Delta s_T = \Delta s_T(T)$ para compostos $LaFe_{11,5}Si_{1,5}H_z$ e $\Delta\mu_0 H_0 = 5$ T.



Fonte: adaptado de CHEN ET AL., 2003

No gráfico da figura 13, os picos de $\Delta_{ST}(T)$ correspondem ao caso em que $T = T_C$.³ Os picos são deslocados para maiores temperaturas conforme se eleva o teor de H da fase 1:13. A T_C aumenta de ~ 200 K ($z = 0$) até ~ 350 K ($z = 1,8$), condição em que a fase 1:13 se encontra saturada em H para esse teor de Si em específico ($x = 1,5$), segundo CHEN ET AL., 2003.

Verifica-se na figura 13 que os picos das curvas do $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{H}_z$ são mais intensos e mais estreitos em relação à curva do Gd. Isso é um reflexo da diferença da natureza da transição magnética dos dois sistemas: 1ª ordem ($\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}\text{H}_z$) contra 2ª ordem (Gd). A solubilização do H desloca a T_C , mas não modifica significativamente o caráter da transição.

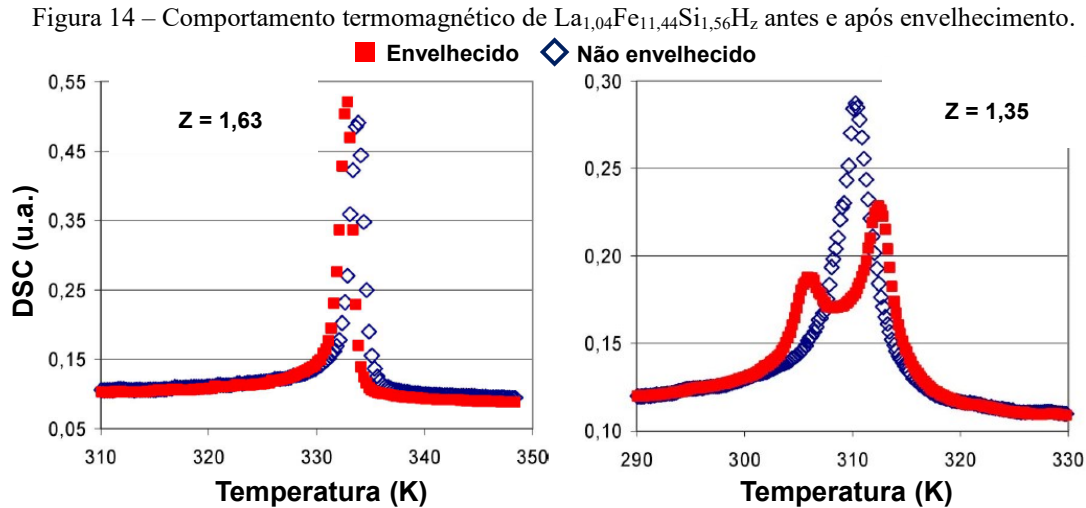
Constata-se na figura 13 que a fase 1:13 hidrogenada, apesar de manifestar o efeito magnetocalórico gigante, apresenta menores valores máximos de Δ_{ST} . Segundo BEZ ET AL., 2015, isso pode decorrer da formação de ferrita como subproduto da hidrogenação, o que reduz a fração de fase 1:13 e, portanto, o efeito magnetocalórico. Independente da formação de fases secundárias, PHEJAR, PAUL-BONCOUR E BESSAIS, 2016, alegam que uma pequena redução da intensidade do efeito magnetocalórico após a hidrogenação é esperada.

Há aspectos relacionados a estabilidade térmica dos compostos $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_z$ que devem ser discutidos. BARCZA ET AL., 2011, avaliaram, para fases 1:13 hidrogenadas com diferentes teores de H, o efeito do envelhecimento térmico à $T = T_C$ em termos de propriedades termomagnéticas. A figura 14 apresenta alguns resultados dos autores.

Os gráficos da figura 14 representam curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para compostos $\text{La}_{1,04}\text{Fe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}\text{H}_z$ antes e após envelhecimento à T_C . Comparam-se duas situações: $z = 1,63$, condição em que a fase 1:13 está saturada em H (antes e após envelhecimento durante 29 dias) e $z = 1,35$, condição em que a fase 1:13 está insaturada em H (antes e após envelhecimento durante 35 dias). Os picos das curvas estão associados à transição entre os estados ferromagnético e paramagnético.

Na condição não envelhecida, a T_C da fase 1:13 saturada em H é maior do que 330 K. Em contrapartida, a fase 1:13 insaturada apresenta na mesma condição um valor menor de T_C , aproximadamente 310 K. Quanto maior o teor de H, maiores a distorção do retículo cristalino e o parâmetro de rede, o que implica maior valor de T_C .

³ Rigorosamente, a T_C é caracterizada quando $H_0 = 0$. Para simplificar a discussão, temperaturas de transição para as quais H_0 é diferente de zero também são designadas por T_C neste trabalho.



Fonte: adaptado de BARCZA ET AL., 2011

Ainda com base na figura 14, após 29 dias de envelhecimento à T_C , o comportamento termomagnético da fase 1:13 saturada em H não é alterado, ou seja, o valor da T_C se mantém. Todavia, isso não é observado para a fase 1:13 na condição insaturada. Nesse caso, após 35 dias à T_C , dois picos são observados, associados à presença de fases 1:13 com parâmetros de rede ligeiramente distintos e, portanto, dois valores de T_C , ocorrência designada por BARCZA ET AL., 2011, como *peak splitting* (partição do pico).

KRAUTZ ET AL., 2012, explicam que coexistem duas fases 1:13 quando $T = T_C$: uma com comportamento ferromagnético e outra com comportamento paramagnético. A estrutura ferromagnética apresenta um parâmetro de rede ligeiramente maior e, conseqüentemente, interstícios maiores. Assim, na condição em que o sistema não está saturado em H, os átomos de soluto se difundem da fase paramagnética (interstícios menores) para a ferromagnética (interstícios maiores), o que dá origem à coexistência de dois valores de T_C .

As conclusões de BARCZA ET AL., 2011, mostram que ao se hidrogenar os compostos $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$, é necessário fazê-lo até a saturação, caso contrário a fase 1:13 hidrogenada não será termicamente estável. Mas, a aplicação em refrigeração magnética demanda que seja possível ajustar finamente a T_C do refrigerante magnético. KRAUTZ ET AL., 2014, propõem que isso seja efetuado por meio da incorporação de manganês (Mn) à liga.

O Mn é comumente adicionado como elemento de liga ainda durante a fusão dela e, segundo WANG ET AL., 2002, apresenta efeito contrário ao do H em termos de T_C . O valor de T_C decresce linearmente em função do teor de Mn, apesar de uma elevação no parâmetro de rede da fase 1:13 ser observada.

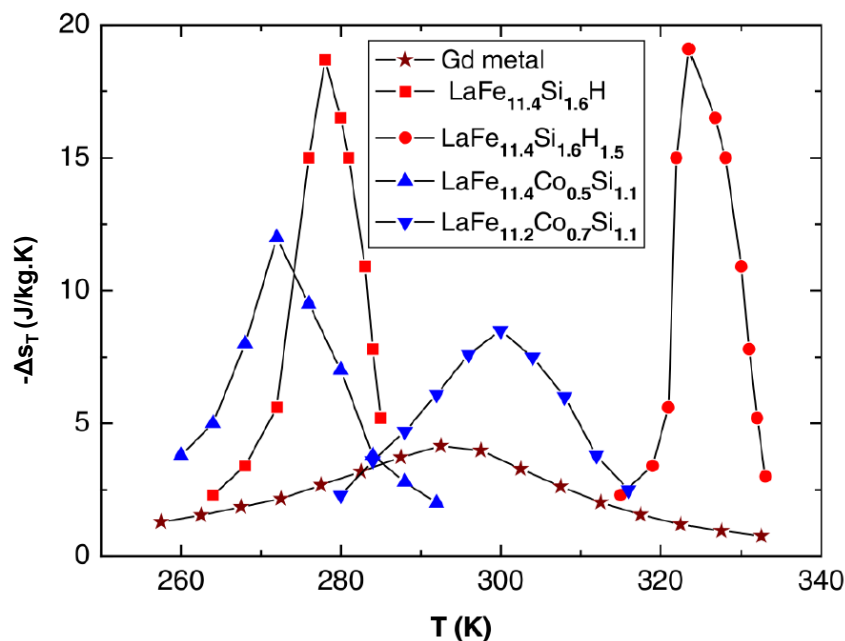
WANG ET AL., 2002, também constatarem que o Mn diminui a intensidade do efeito magnetocalórico e alarga os picos de $\Delta S_T(T)$, porque faz com que o caráter da transição termomagnética se aproxime mais das transições de 2ª ordem do que no caso das fases 1:13 sem Mn. FRANCO ET AL., 2018, explicam que a alteração do comportamento termomagnético decorre do fato de que o Mn contribui com momentos magnéticos antiparalelos aos do Fe (comportamento antiferromagnético).

Alternativamente ao recozimento em atmosfera com H_2 , é possível hidrogenar ligas à base de $LaFe_{13-x}Si_x$ expondo-as a soluções ácidas apropriadas, conforme relatado por WLODARCZYK ET AL., 2016, mas esse método frequentemente não é utilizado porque pode resultar em formação considerável de ferrita, até 15,7% em massa, segundo os autores.

Outros solutos intersticiais podem ser selecionados ao invés do H, como o carbono (C) via reações sólido-sólido ou reações gás-sólido e o nitrogênio (N) via reações gás-sólido. Porém, nesses casos a transição termomagnética passa a ser tipicamente de 2ª ordem. TEIXEIRA ET AL., 2012, relatam especificamente o efeito do C que, apesar de aumentar a estabilidade térmica da fase 1:13 hidrogenada, diminui drasticamente o efeito magnetocalórico.

Outra forma de se ajustar finamente a T_C da fase 1:13 é incorporar durante a síntese um outro elemento de liga, o cobalto (Co). Segundo LYUBINA, 2017, a T_C aumenta linearmente em função do teor de Co. O efeito em termos de variação de entropia pode ser avaliado com base no gráfico da figura 15.

Figura 15 – Curvas de $\Delta S_T = \Delta S_T(T)$ para diferentes estequiometrias de fase 1:13 e para o Gd, $\Delta\mu_0 H_0 = 2$ T.



Fonte: adaptado de BRÜCK, 2005

O gráfico da figura 15 mostra que a adição de Co promove um aumento da T_C mas diminui a intensidade dos picos de ΔS_T e os alarga, em relação à fase 1:13 sem Co. FRANCO ET AL., 2018, explicam que essas ocorrências resultam do fato de o Co alterar o caráter da transição termomagnética, que passa a ser de 2ª ordem. LIU E ALTOUNIAN, 2003, alegam que quanto maior o teor de Co, mais característica de 2ª ordem é a transição. Ou seja, mesmo que a adição do Co ajuste a T_C , o efeito magnetocalórico diminui significativamente. Sob esse aspecto, ligas hidrogenadas são mais atrativas.

Agora que o comportamento magnético das ligas $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ foi elucidado, resta discutir dois aspectos acerca delas, correlatos: suas propriedades mecânicas e processabilidade.

2.3.3. Comportamento Mecânico e Processabilidade

Um trabalho publicado recentemente que aborda extensivamente o comportamento mecânico da fase 1:13 é o de GLUSHKO ET AL., 2019. Esses autores caracterizaram uma liga $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}$ no estado recozido (~95% em massa de fase 1:13) e avaliaram suas propriedades mecânicas globais e locais. Discutem-se nesta seção os principais resultados obtidos nesse estudo e em seguida suas implicações na processabilidade de ligas à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$.

GLUSHKO ET AL., 2019, realizaram ensaio de compressão uniaxial em dois conjuntos de 15 corpos de prova. A diferença entre os grupos é o volume das amostras (10 mm³ e 20 mm³). Os autores relatam a ocorrência de fratura frágil em todas as amostras e baixo grau de deformação plástica (valor máximo observado de 0,6%). Há elevada dispersão entre os dados de limite de resistência à compressão, o qual varia entre 180 MPa e 620 MPa.

Segundo GLUSHKO ET AL., 2019, a elevada dispersão das tensões de resistência é característica de materiais frágeis, e esse tipo de comportamento mecânico não pode ser descrito apenas por um valor médio de tensão e uma distribuição gaussiana. RICHERSON, 1992, afirma que a estatística mais apropriada para descrever o comportamento mecânico de materiais frágeis é a distribuição de Weibull.

A distribuição de Weibull é extensivamente utilizada na descrição do comportamento mecânico de materiais cerâmicos e pressupõe que a falha ocorre no defeito mais crítico (RICHERSON, 1992). Esse defeito pode ser uma trinca, um poro ou mesmo uma partícula de segunda fase que apresenta orientação e dimensão adequados para nuclear a fratura frágil dada uma distribuição de tensões específica. A discussão a seguir se limita a compressão uniaxial, condição do ensaio de GLUSHKO ET AL., 2019, e desta pesquisa.

BARSOUM, 2003, considera as seguintes premissas no desenvolvimento do modelo de Weibull: a amostra contém uma população de apenas um tipo de defeito, responsável pela falha, que não muda em função do tempo; esses defeitos se distribuem aleatoriamente pela amostra e apresentam dimensões muito menores quando comparadas ao tamanho dela; a falha sempre ocorre pelo mesmo mecanismo. A probabilidade acumulada de falha (P_f) em função da tensão (σ) é dada pela equação 15.

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (15)$$

A equação 15 contém dois parâmetros, designados por parâmetros de Weibull, que descrevem matematicamente a distribuição de Weibull. Trata-se do parâmetro de escala ou tensão característica (σ_0) e do parâmetro de forma ou módulo de Weibull (m).

BARSOUM, 2003, explica que a tensão característica é um parâmetro de normalização da distribuição de Weibull, referente à tensão para a qual a probabilidade acumulada de falha é igual a 63,2%, ou seja, $\sigma_0 = \sigma(P_f = 0,632)$. Em geral, quanto maior σ_0 , maior a resistência média da amostragem. HOSFORD, 2015, desenvolve que o módulo de Weibull descreve a dispersão dos dados de resistência. Ou seja, quanto maior m , mais previsível é a falha para uma dada tensão aplicada.

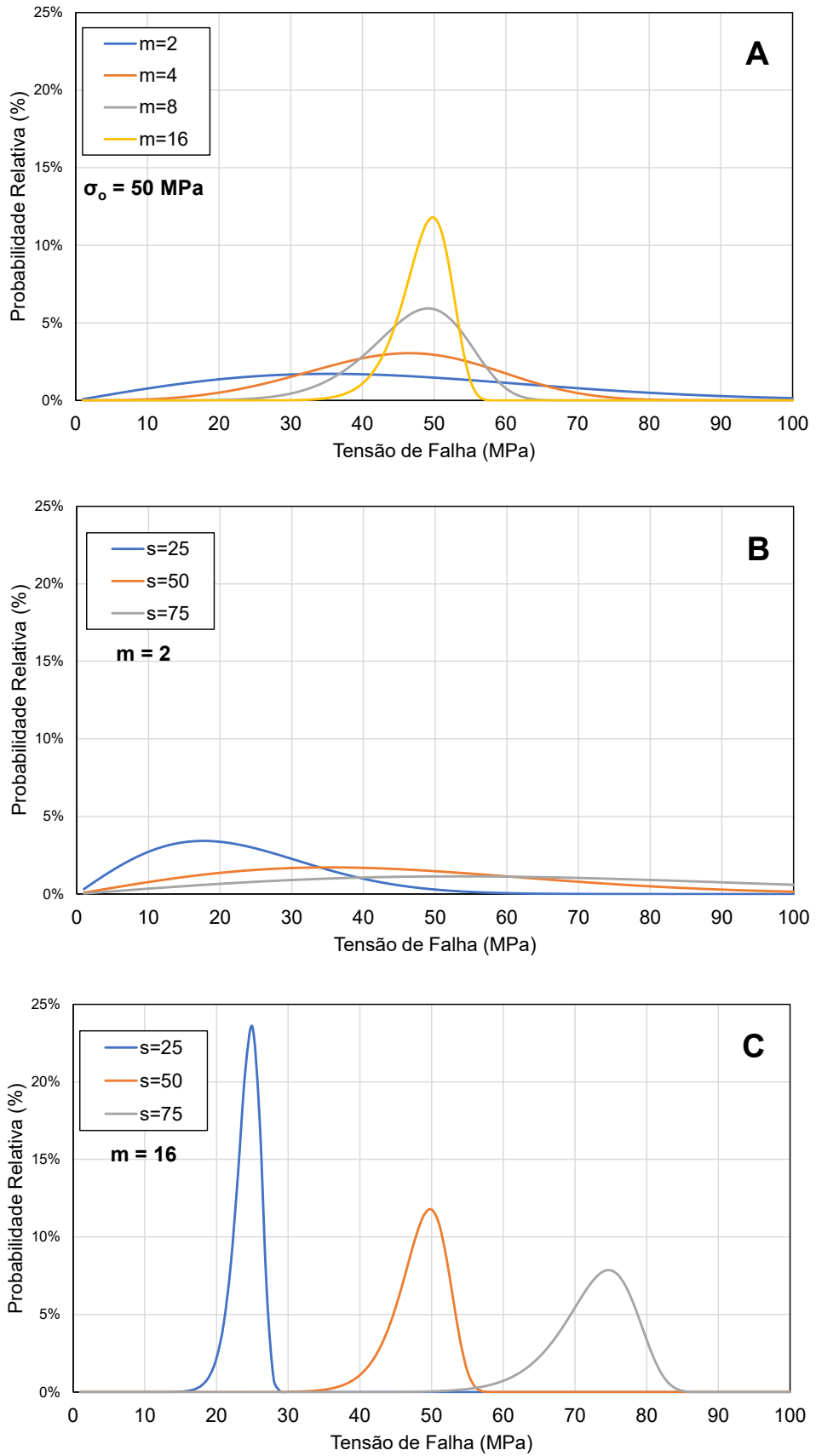
O módulo de Weibull não necessariamente se associa a resistência ou a tenacidade do material. Ele é um reflexo da homogeneidade da microestrutura em termos da distribuição de poros, trincas, granulometria dos grãos ou inclusões (BARSOUM, 2003). RICHERSON, 1992, explica que o valor de m caracteriza a distribuição da população de um determinado tipo de defeito na microestrutura do material e quantifica a natureza estocástica da fratura frágil.

O efeito do módulo de Weibull na dispersão da resistência pode ser avaliado com base nos gráficos da figura 16. Esses apresentam a função densidade de probabilidade de Weibull para populações de amostras em condições diversas:

- σ_0 constante (50 MPa), mas m variável (2, 4, 8 e 16),
- σ_0 variável (25 MPa, 50 MPa e 75 MPa), mas m constante (2) e
- σ_0 variável (25 MPa, 50 MPa e 75 MPa), mas m constante (16).

As curvas da figura 16 foram obtidas a partir da integração da equação 15 para um volume hipotético.

Figura 16 – Exemplos de distribuições de Weibull.



Fonte: elaborado pelo autor

Diferentemente de uma distribuição normal, nota-se nos gráficos da figura 16 que a distribuição de Weibull não é simétrica. Ambos os parâmetros, forma e escala, m e σ_0 , definem o formato da distribuição.

No gráfico A da figura 16, as distribuições se sobrepõem consideravelmente, mas a falha é mais previsível quando $m = 16$ do que quando $m = 4$, por exemplo. Ou seja, para um mesmo σ_0 e m variável, o que representa uma condição em que a resistência é virtualmente a mesma para diferentes populações, a variabilidade dos dados é menor quanto maior for m .

Para exemplificar, considere que um material hipotético estará sujeito a uma tensão igual a 30 MPa durante a aplicação. Por mais que, na média, todas as curvas do gráfico A da figura 16 representem materiais com resistências superiores a 30 MPa, a garantia de que a falha mecânica não ocorrerá é plausível apenas para a condição em que $m = 16$, onde a probabilidade relativa de falha é praticamente zero para $\sigma = 30$ MPa.

O gráfico B da figura 16 ilustra o caso em que a resistência média é diferente entre as populações, mas o módulo de Weibull é o mesmo, e relativamente baixo, $m = 2$. Há uma elevada sobreposição entre as três curvas. Na prática, as resistências não são de fato diferentes, por mais que σ_0 seja diferente. Nenhum desses materiais hipotéticos estaria apto para a aplicação do exemplo anterior, onde $\sigma = 30$ MPa, mesmo nos casos em que $\sigma_0 = 50$ MPa ou $\sigma_0 = 75$ MPa.

Finalmente, no gráfico C da figura 16, nota-se que para um módulo de Weibull relativamente alto, $m = 16$, a distribuição se assemelha a uma distribuição normal (mas continua assimétrica) e que as diferenças entre as resistências médias refletem de fato as diferenças em termos de probabilidade de falha. Nesse caso, os materiais com $\sigma_0 = 50$ MPa ou $\sigma_0 = 75$ MPa promoveriam baixíssimas probabilidades de falha quando $\sigma = 30$ MPa.

Em suma, m determina o quão confiável é a previsão da falha. Segundo STOYAN E GLOAGUEN, 2011, vidros inorgânicos apresentam m entre 2 e 3, cerâmicas tradicionais no máximo 3, cerâmicas técnicas entre 5 e 10, enquanto metais apresentam valores superiores a 30 (38 para ferro fundido cinzento por exemplo). GUO ET AL., 2017, relatam m entre 90 e 100 para ligas de alumínio, aços e ligas de magnésio.

HOSFORD, 2005, explica que os parâmetros de Weibull podem ser estimados a partir da dispersão de valores de resistências medidas experimentalmente. A função da equação 15 pode ser reescrita na forma da equação 16, que representa a equação de uma reta, para a qual o coeficiente angular é igual a m e o coeficiente linear é igual a $-m \ln \sigma_0$.

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P_f} \right) \right] = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (16)$$

A partir de n dados experimentais de tensão de falha ordenados de $i = 1$ até $i = n$ (em ordem crescente), a probabilidade de falha P_f pode ser estimada a partir da equação 17 (BARSOUM, 2003). Constrói-se em seguida o gráfico de $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P_f} \right) \right]$ em função de $\ln \sigma$. A aderência dos dados ao modelo linear da equação 16 é então avaliada para que os parâmetros de Weibull sejam determinados.

$$P_f = \frac{i-0,3}{n+0,4} \quad (17)$$

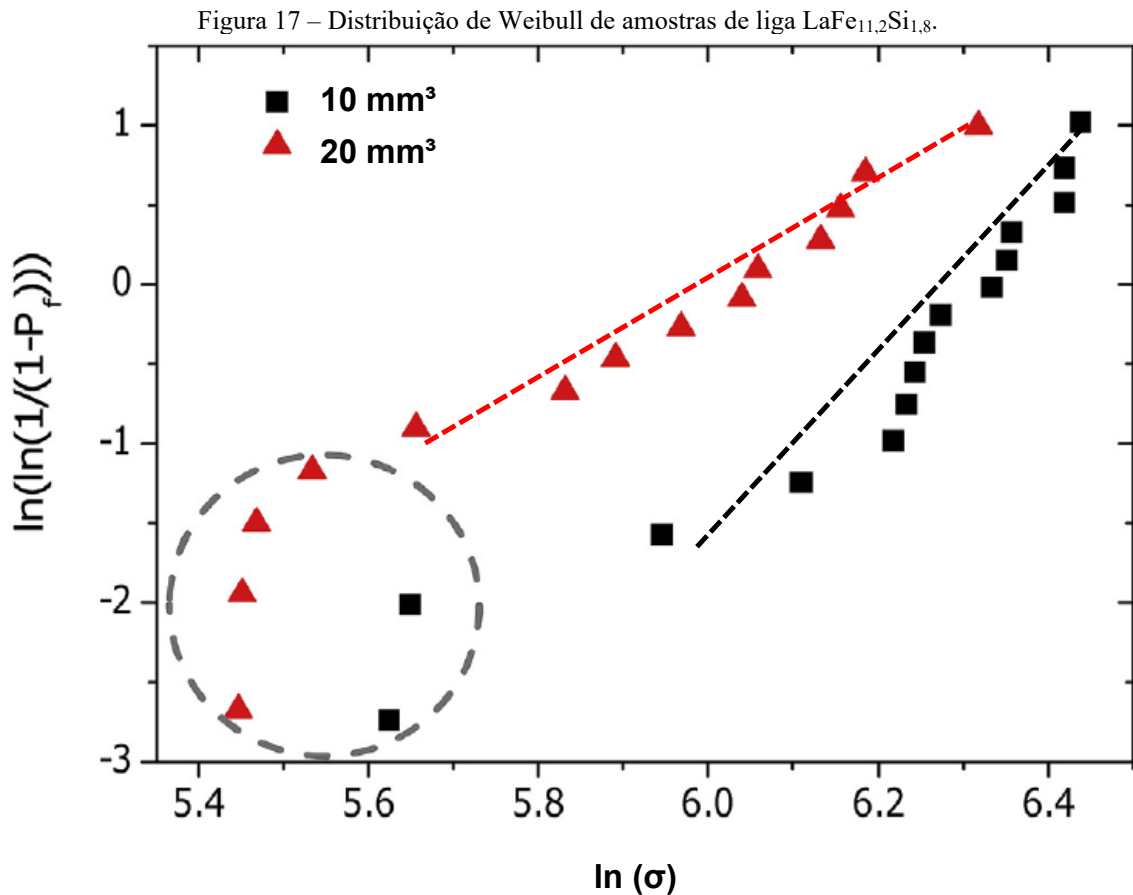
Outra característica marcante do comportamento frágil é a influência que o volume da amostra exerce sobre a resistência. De fato, RICHERSON, 1992, explica que a probabilidade de falha do material frágil não é apenas função da tensão aplicada, como também do volume do corpo de prova. Quanto maior o volume, maior a probabilidade de a amostra conter um defeito crítico e, portanto, menor a resistência esperada.

Assumindo que o mesmo tipo de defeito é responsável pela falha em dois volumes diferentes, a resistência para uma dada probabilidade de falha pode ser estimada para outro volume de corpo de prova conforme a equação 18. Sua demonstração pode ser encontrada em BARSOUM, 2003. Nessa equação, V_o se refere ao volume de amostra ensaiado, V' ao volume para o qual se pretende estimar a resistência e σ' à resistência esperada.

$$\left(\frac{\sigma_o}{\sigma'} \right)^m = \frac{V'}{V_o} \quad (18)$$

A equação 18 refere-se especificamente ao caso em que $P_f = 63,2\%$, o que corresponde a uma resistência igual a tensão característica (σ_o) para uma amostra com volume igual ao ensaiado. Mas a mesma equação é utilizada para outras probabilidades de falha, caso em que o valor de resistência associado a V_o para uma probabilidade de falha específica deve substituir o parâmetro σ_o (HOSFORD, 2015).

Agora o trabalho de GLUSHKO ET AL., 2019, pode ser retomado. O gráfico da figura 17 apresenta os dados de resistência a compressão em função da probabilidade de falha destes autores na forma da equação 16. Destaca-se que os autores ensaiaram dois conjuntos de amostras de liga $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}$ recozidas, com volumes iguais a 10 mm^3 e 20 mm^3 . As linhas pontilhadas foram adicionadas como guias aos olhos.



Fonte: adaptado de GLUSHKO ET AL., 2019

Os pontos no interior da circunferência hachurada do gráfico da figura 17 representam medidas desconsideradas por GLUSHKO ET AL., 2019, no modelamento dos dados. Segundo os autores, essas amostras apresentaram falhas prematuras, com resistências muito inferiores à média, o que sugere que é outro tipo de defeito que provoca a falha em relação às demais amostras.

GLUSHKO ET AL., 2019, reportam módulos de Weibull entre 2 e 6, dependendo do método de determinação da equação da reta das linhas de tendência da figura 17. Esses valores são baixos para um material metálico. De fato, são inferiores ao que é esperado para uma cerâmica técnica como o carbetto de silício (entre 6 e 12) ou o nitreto de silício (entre 8 e 16), por exemplo. Isso é um reflexo marcante da natureza frágil da fase 1:13.

Em termos de tensão característica, os autores reportam 560 MPa para as amostras de 10 mm³ e 403 MPa para as amostras de 20 mm³. Conforme discutido anteriormente, um maior volume representa uma menor resistência para uma mesma probabilidade de falha, em concordância ao previsto pela equação 18. Os autores também reportam um módulo de elasticidade igual a (173 ± 6) GPa, determinado via nanoindentação.

GLUSHKO ET AL., 2019, concluem após análises fractográficas e microestruturais que inclusões de fase rica (LaFeSi) são provavelmente o tipo de defeito que desencadeia a falha por fratura frágil na liga maciça. Os autores também alegam a possibilidade de poros remanescentes do processo de fabricação serem os responsáveis pela fratura. Logo, os módulos de Weibull obtidos pelos autores podem ser característicos ou da distribuição de grãos de fase rica ou da distribuição de poros.

Um dos fatores que explica o comportamento frágil da fase 1:13 é a complexidade de sua estrutura cristalina (vide figura 10). Isso potencialmente dificulta o escorregamento de discordâncias, mecanismo mais típico de deformação plástica em sólidos cristalinos. Adicionalmente, as ligações Fe-Si apresentam elevado caráter covalente (PETRIK E GORNOSTYREV, 2013), o que também dificulta a movimentação de discordâncias e frequentemente está associado a um comportamento frágil.

Conforme apontado na seção 3.2.1, a fragilidade do refrigerante magnético implica instabilidade mecânica do RMA e dificulta a conformação de seus componentes. Em alguns RMAs, além da necessidade de placas finas (0,1 mm), deseja-se que o espaçamento entre elas se encontre entre 0,05 mm e 0,075 mm e não varie em função do comprimento (FUNK ET AL., 2018). Essas tolerâncias são dificilmente atingidas por meio de conformação mecânica ou usinagem de um material tão frágil quanto uma cerâmica, caso das ligas $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$.

A própria natureza da transição termomagnética da fase 1:13 é um agravante. Em ligas à base $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ com T_C ao redor da temperatura ambiente, por exemplo, o aquecimento decorrente de operações de usinagem é suficiente para disparar a transição entre os estados ferromagnético e paramagnético e conseqüentemente variações bruscas de volume, o que pode resultar na ruptura prematura do componente ainda durante a fabricação (KITANOVSKI ET AL., 2014).

Outro processo de fabricação a ser considerado é a fundição. Mas, conforme discutido na seção 3.3.1, lingotes à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ em geral necessitam de tratamentos morosos para a obtenção de microestruturas monofásicas (KATTER ET AL., 2008). Mesmo que ligas obtidas via solidificação em tiras, *melt spinning* ou R/D possam ser recozidas em tempos menores, nesses casos os produtos de fusão se encontram em uma forma granulada, o que inevitavelmente demanda processos posteriores para conformá-los em componentes para RMAs.

No caso de ligas $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ que contêm Co em solução sólida, uma alternativa para contornar os longos recozimentos e produzir ligas com mais de 90% em massa de fase 1:13 é a metalurgia do pó (HANSEN ET AL., 2010).

KATTER ET AL., 2008 descrevem um processo de sinterização reativa que possibilita a fabricação de quilogramas de blocos (23x19x19 mm) de fase 1:13. Misturam-se pós diversos (Fe, Si, hidretos de La e pós pré-ligados) e mói-se a mistura até um tamanho médio de partícula menor do que 5 μm . A mistura é compactada entre 147 MPa e 392 MPa e em seguida sinterizada sob atmosfera inerte em temperaturas entre 1333 K e 1933 K, durante 4 h até 8 h.

Ainda que seja possível a obtenção de placas via sinterização reativa a partir de ligas $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ que contêm Co, essas não são finas o suficiente. PULKO ET AL., 2015, relatam que os blocos sinterizados podem ser usinados em lâminas de no mínimo 0,5 mm de espessura via eletroerosão a fio, as quais podem ser utilizadas em RMAs de placas paralelas cuja distância interplacas equivale a 0,2 mm. Tanto a espessura como a distância entre as placas estão distantes da condição ótima para essa configuração de RMA.

MOORE ET AL., 2013, destacam o potencial de técnicas de manufatura aditiva como a fusão seletiva a laser, que possibilitam a obtenção de geometrias complexas, o que é vantajoso principalmente sob o aspecto de trocas térmicas no RMA. Os autores processam pós de $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$ e obtêm blocos com canais de diâmetros mínimos iguais a 800 μm . Após o processamento a laser, os blocos são recozidos à 1323 K durante 7 dias.

Apesar de MOORE ET AL., 2013, obterem um componente de geometria relativamente complexa, ocorre oxidação considerável durante o processamento, mesmo em atmosfera de processamento com teores inferiores a 200 ppm de oxigênio. De fato, após o recozimento, a fração de fase 1:13 reportada é de 71% em massa e há fração considerável de hidróxido de lantânio ($\text{La}(\text{OH})_3$), ~7%. Os autores também atentam às tensões residuais que podem se desenvolver durante o tratamento térmico.

Em todo caso, as ligas $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ com Co apresentam efeito magnetocalórico inferior ao das ligas $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_z$, isso é, das ligas hidrogenadas, conforme discutido na seção 3.3.2. Os valores de ΔS_T de ligas de $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$, de 2ª ordem, são apenas pouco maiores do que o reportado para o Gd. Em contrapartida, as ligas $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_z$ apresentam limitações adicionais em termos de processabilidade.

A hidrogenação de ligas $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ maciças é inviável sob o aspecto da cinética do processo, já que esse tratamento é eficientemente performado apenas na liga em forma de pó (BEZ ET AL., 2015). De fato, segundo SKOKOV ET AL., 2014, as ligas hidrogenadas estão disponíveis apenas na forma de pó. DONG ET AL., 2017, alega que o próprio recozimento para hidrogenação contribui para a pulverização, porque as distorções cristalinas ocasionadas pela inserção de H fraturam as partículas de pó.

Um fator crítico é a instabilidade térmica da solução sólida intersticial de H. Não se trata apenas do efeito do envelhecimento à T_C discutido na seção 3.3.2. O H é desorvido, na forma de H_2 , a partir de temperaturas tão baixas quanto 400 K (entre 400 K e 500 K de acordo com BARCZA ET AL., 2011). Além dos efeitos deletérios da desidrogenação em relação às propriedades termomagnéticas da fase 1:13, sua ocorrência limita o processamento de ligas hidrogenadas à baixa temperatura (LYUBINA, 2017).

Mesmo em processos conduzidos em atmosferas com alto potencial de H_2 , BEZ ET AL., 2015, relatam a decomposição da fase 1:13 hidrogenada em ferrita e em hidreto de lantânio (LaH_3) a partir de 1023 K. Isso significa que não é possível sinterizar pós de $LaFe_{13-x}Si_xH_z$ da mesma forma como KATTER ET AL., 2008, e HANSEN ET AL., 2010, sugerem para ligas que contêm Co.

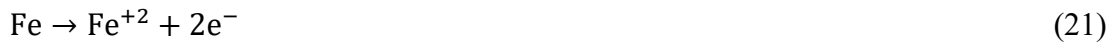
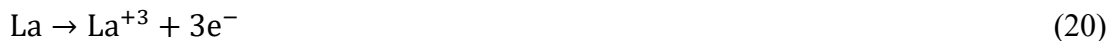
SUN ET AL., 2020, sinterizaram pós de $LaFe_{13-x}Si_xH_z$ à 773 K em atmosferas de H_2 (40 MPa à 50 MPa). A baixa temperatura evita a formação de LaH_3 e a elevada pressão parcial de H_2 dificulta a desidrogenação. Porém, materiais de elevada porosidade são obtidos, o que é negativo em termos de condutividade térmica. Além disso, ocorre um aumento considerável da fração Fe- α , que pode atingir 20% em massa. Finalmente, observa-se um alargamento significativo dos picos de $\Delta S_T(T)$ e diminuição de suas intensidades relativas, o que sugere ocorrência de desidrogenação mesmo nessas condições de processamento.

Todas as dificuldades expostas fomentam o desenvolvimento de rotas alternativas de processamento que contornem a inadequada processabilidade da fase 1:13. Uma solução promissora é a dispersão de partículas de fase 1:13 em uma matriz metálica ou polimérica, ou seja, a fabricação de compósitos magnetocalóricos. Essa estratégia tem sido proposta por diversos pesquisadores ao longo desta década e é o tema da próxima seção.

2.4. FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS MAGNETOCALÓRICOS

Para finalizar a fundamentação, esta seção apresenta o estado-da-arte das rotas de processamento que têm sido adotadas na fabricação de compósitos magnetocalóricos à base de $LaFe_{13-x}Si_x$, objeto central desta pesquisa. Para simplificar a discussão, os trabalhos são apresentados em ordem cronológica. Suas informações foram utilizadas como base na parametrização dos processos de fabricação descritos posteriormente no capítulo 4 e os resultados obtidos por esses autores serão posteriormente comparados aos deste trabalho no capítulo 5.

LYUBINA ET AL., 2012, reportam uma rota de processamento que tem por finalidade o aprimoramento da condutividade térmica do material magnetocalórico. Partículas à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ são suspensas em uma solução aquosa de íons Cu^{+2} , o que promove a ocorrência de reações de oxirredução na superfície das partículas (equações 19, 20 e 21) e resulta na formação de uma camada de cobre metálico (Cu) na superfície delas.



LYUBINA ET AL., 2012, atribuem a escolha do Cu a sua elevada condutividade térmica ($\sim 400 \text{ W/m.K}$ à temperatura ambiente). Para os parâmetros ótimos de deposição, as frações mássicas de Cu reportadas pelos autores ao final do recobrimento são inferiores a 3%. Essa fração é tão baixa que efeitos deletérios nas propriedades termomagnéticas dos pós (T_C e ΔS_T) não são relatados. O processo de recobrimento é aplicável inclusive a pós na condição hidrogenada.

As partículas revestidas com Cu podem ser submetidas a diferentes processos de consolidação. Uma das estratégias adotadas por LYUBINA ET AL., 2012, consiste em compactar (550 MPa) o pó de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ (note a ausência de H) recoberto com Cu e em seguida sinteriza-lo à 773 K durante 1 h sob vácuo. Atinge-se uma porosidade final em torno de 20% e condutividades térmicas superiores (300%) à pós não revestidos consolidados da mesma forma.

Um dos problemas reportados por LYUBINA ET AL., 2012, é um aumento da fração de ferrita, que pode atingir até 22,9% em massa após a sinterização dos pós recobertos, como resultado da formação de compostos entre o Cu e o La (reação eutética à 748 K), o que diminui o efeito magnetocalórico do compósito.

Nas condições do tratamento térmico de sinterização propostas por LYUBINA ET AL., 2012, caso os pós utilizados fossem hidrogenados provavelmente ocorreria dessorção de H_2 . De fato, neste caso, isso é, pó hidrogenado recoberto com Cu, os compósitos dos autores são fabricados apenas via compactação a frio sem a realização de qualquer tratamento térmico e obtém-se porosidade mais elevada, ao redor de 25%.

KRAUTZ ET AL., 2015, selecionaram um vidro metálico como ligante e partículas de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ (sem H) com tamanho de partícula entre 160 μm e 250 μm . A consolidação de compósitos foi efetuada via compactação uniaxial à temperatura de transição vítrea do ligante (570 K) com pressões entre 320 MPa e 890 MPa (porosidade mínima observada de 7,5%).

A principal conclusão de KRAUTZ ET AL., 2015, é que a presença de um ligante metálico não somente reduz a porosidade como possibilita a compactação em pressões maiores sem a ocorrência de pulverização das partículas magnetocalóricas, condição desejada porque partículas muito finas reduzem o efeito magnetocalórico do compósito. Todavia, os autores não relatam o resultado de sua rota de processamento em ligas hidrogenadas.

Ao invés de utilizar um ligante metálico, PULKO ET AL., 2015, fabricaram compósitos compactando pós de $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$ (tamanho médio de 120 μm) na presença de resina epóxi (~55% em volume). A cura foi realizada à temperatura ambiente sob vácuo durante 24 h. As placas obtidas apresentam 22% de porosidade e são mecanicamente mais íntegras do que placas sinterizadas de $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$ na ausência de ligante. É possível inclusive obter placas mais finas do que as obtidas por sinterização reativa (0,4 mm contra 0,5 mm).

Os compósitos obtidos por PULKO ET AL., 2015, têm efeito magnetocalórico reduzido devido à fração significativa de ligante. Esse efeito adverso pode ser atenuado caso se adicione à mistura uma fração mais fina (entre 12 μm e 57 μm) de partículas de $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$, o que conduz à mesma porosidade final, mas maiores efeitos magnetocalóricos. Entretanto, mesmo neste caso a baixa condutividade térmica e alta capacidade calorífica do polímero comprometem o desempenho termomagnético do compósito.

RADULOV ET AL., 2015, analisaram sistematicamente o efeito do tamanho de partícula, fração de ligante polimérico (epóxi) e tipo de ligante (com ou sem cargas condutoras) nas propriedades de compósitos de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_z$. Quanto ao tamanho de partícula, os autores concluem que uma granulometria entre 160 μm e 250 μm é preferível. A fração de epóxi e a pressão de compactação ótimas reportadas são de, respectivamente, 5% em massa e 100 MPa. Os compósitos com melhor desempenho apresentam 10% de porosidade.

A adição de cargas condutoras à epóxi não é efetiva, visto que esse tipo de epóxi é mais viscoso do que aquele sem cargas, o que dificulta a eliminação de poros no compósito magnetocalórico. RADULOV ET AL., 2015, relatam porosidade em torno de 20% para compósitos obtidos com epóxidos condutores. A presença de elevada porosidade acaba por compensar a maior condutividade térmica da epóxi com cargas, o que resulta em compósitos de menor condutividade térmica do que o esperado.

ZHANG ET AL., 2016, obtiveram compósitos de matriz metálica via compactação a quente de mistura de pó à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_z$ (granulometria entre 50 μm e 75 μm) e pó de estanho (Sn, granulometria inferior a 43 μm e fração de 20% em massa na mistura). Empregou-se 200 MPa de pressão uniaxial sob vácuo durante 2 min e temperaturas de compactação de 473 K e 523 K. As porosidades obtidas variam entre 8,9% e 9,9%.

A seleção do Sn como ligante por ZHANG ET AL., 2016, deve-se ao seu baixo ponto de fusão (505 K) e alta condutividade térmica (66,6 W/m.K à temperatura ambiente). Porém, mesmo às temperaturas de compactação a quente selecionadas pelos autores, ocorre dessorção de H. Eles adicionam que a fragmentação das partículas magnetocalóricas durante o processo é um agravante em termos de cinética de dessorção, porque acelera a evolução de H_2 .

RADULOV ET AL., 2017, relatam que a dessorção de H pode ocorrer mesmo em temperaturas tão baixas quanto 350 K. Assim, utilizam como ligante uma liga eutética do sistema bismuto-estanho-índio cuja temperatura de fusão equivale a 335 K. A desvantagem desse ligante é o decréscimo de condutividade térmica (~ 18 W/m.K) em relação ao Sn.

No processo de RADULOV ET AL., 2017, a superfície de partículas de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_z$ (95% em massa de fase 1:13) é funcionalizada em soluções ácidas apropriadas e em seguida as partículas são submersas em um banho do ligante fundido, processo designado por *dip coating* (revestimento por imersão). Após uma etapa de extração do excesso de fase líquida, o sistema é resfriado e o resultado são partículas recobertas com uma fina camada de Sn.

As partículas recobertas de RADULOV ET AL., 2017, podem ser consolidadas por processos diversos, como a compactação a baixas temperaturas. Os melhores resultados em termos de porosidade são obtidos ao se empregar uma distribuição bimodal de granulometria de partículas: uma fração fina (diâmetros entre 40 μm e 60 μm) combinada a uma fração grosseira (diâmetros entre 160 μm e 250 μm).

DONG ET AL., 2018, também apostam no emprego de um ligante metálico com baixo ponto de fusão e fabricaram compósitos a partir da compactação a quente de mistura de pó de $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$ com tamanhos de partícula entre 76 e 105 μm e 20% em massa de pó de liga eutética à base de estanho-bismuto (< 23 μm , ponto de fusão igual a 412 K).

No processo de DONG ET AL., 2018, a compactação é realizada à 411 K sob pressões entre 400 MPa e 1000 MPa e obtêm-se porosidades entre 8,22% e 12,78%. A partir de 600 MPa a porosidade atinge um valor mínimo ao redor de 8,2%, e não sofre decréscimos progressivos com o aumento da pressão de compactação. Além disso, os autores discutem que maiores pressões não são recomendadas porque promovem a pulverização das partículas do refrigerante.

FUNK ET AL., 2018, misturaram pós de Fe, Co e outros pós precursores de uma liga $\text{La}(\text{Fe,Co})_{13-x}\text{Si}_x$. A mistura foi compactada e inserida em um tubo de aço inoxidável de diâmetro externo igual a 5 mm. O conjunto foi trefilado em 16 passos, até que o diâmetro externo fosse reduzido a 1 mm. Em seguida, o tubo foi recozido para a obtenção da fase 1:13 a 1323 K por períodos entre 10 min e 240 min.

Ao final do processo de FUNK ET AL., 2018, tubos com núcleo de fase magnetocalórica (fração equivalente a 58% da seção transversal do tubo) são obtidos. Eles podem ser utilizados na montagem de RMAs com configurações distintas das convencionais, com arranjos diversos dos tubos. As partículas magnetocalóricas podem inclusive ser protegidas de ações corrosivas, já que estão no interior dos tubos, mas a desvantagem é que a fração de fase não magnetocalórica é elevada.

LIU ET AL., 2018, partem de um pó de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ com diâmetro de partícula entre 50 μm e 75 μm . Esse é hidrogenado à 423 K sob 2 MPa de H_2 durante 2 h e em seguida misturado com pó de bismuto (tamanho de partícula entre 10 μm e 20 μm , temperatura de fusão igual a 544 K). A fração de ligante varia entre 5% e 15% em massa. O conjunto é compactado a 1625 MPa e em seguida sinterizado à 573 K durante 10 min.

Os compósitos obtidos por LIU ET AL., 2018, apresentam porosidades muito baixas, ~8,5 %. Mas mesmo em um tratamento de sinterização curto de apenas 10 min, ocorre desidrogenação considerável e, ao final do processo, são detectadas fases 1:13 com valores de T_C entre 238 K e 263 K. Mais uma vez, a instabilidade térmica dos compostos 1:13 hidrogenados limita seu processamento em temperaturas elevadas.

LI ET AL., 2019, sugerem a sinterização de compósitos de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ em atmosferas ionizadas, processo denominado *spark plasma sintering*. Os autores partem de um pó com granulometria entre 30 μm e 90 μm , o qual é misturado com 4% em massa de um pó de Cu (diâmetro médio de 48 μm). A mistura é sinterizada em atmosferas inertes sob pressões entre 50 MPa e 300 MPa e temperaturas entre 773 K e 973 K.

O resultado da sinterização a plasma de LI ET AL., 2019, são compósitos com porosidades entre 5,2% e 31,9%. Nas amostras com menor porosidade (processadas à 973 K e 100 MPa) observa-se uma formação pronunciada de ferrita. Nas amostras mais porosas (processadas à 773 K e 100 MPa) é possível hidrogenar com sucesso os compósitos em uma segunda etapa de tratamento térmico, conduzida à 523 K com pressões de H_2 entre 0,15 MPa e 300 MPa durante 0,25 h até 5 h.

A tabela 1 é um compilado de propriedades selecionadas de diversos tipos de ligantes. Adicionalmente, propriedades da fase 1:13 são apresentadas. As propriedades apresentadas são: densidade (ρ), temperatura de fusão (T_m), condutividade térmica à temperatura ambiente (K), capacidade calorífica para $H_o = 0$ (c_H) e tensão limite de escoamento (σ_e). Essa tabela foi elaborada pelo autor. Os valores de propriedades apresentados provêm dos trabalhos dissertados ao longo desta seção e da base de dados disponível na plataforma MatWeb.⁴

Tabela 1 – Propriedades selecionadas de ligantes.

Propriedade	Ligante			Fase 1:13
	Estanho (Sn)	Cobre (Cu)	Epóxi	
ρ (g/cm ³)	7,28-7,31	8,94-8,95	1,11-1,4	~7
T_m (K)	500-505	1356	-	~1800
K (W/m.K)	60-61,5	390-398	0,181-0,196	~9,7
c_H (J/kg.K)	216-228	383-387	1180-1240	~700
σ_e (MPa)	7-15	69-310	-	-

Fonte: elaborado pelo autor

A principal desvantagem da diluição das partículas magnetocalóricas em uma matriz dúctil é a diluição do efeito magnetocalórico, já que a fase ligante não é um refrigerante magnético (SUN ET AL., 2020). No caso dos compósitos à base de $LaFe_{13-x}Si_x$, isso é contrabalanceado pelo comportamento de 1ª ordem e efeito magnetocalórico gigante dessa classe de refrigerantes.

Os trabalhos de PULKO ET AL., 2015 e RADULOV ET AL., 2015, mostram que as principais desvantagens de ligantes poliméricos são sua baixa condutividade térmica e elevada capacidade calorífica, o que fica claro pela análise da tabela 1. A condutividade térmica da epóxi é pelo menos 2 ordens de grandeza inferior em relação aos ligantes metálicos. Nota-se, por outro lado, que a capacidade calorífica é 1 ordem de grandeza superior.

Conforme discutido na seção 3.2.1, uma baixa condutividade térmica, em geral, diminui a eficiência do RMA. Por outro lado, uma elevada capacidade calorífica implica menor variação adiabática de temperatura, vide equação 12, ou seja, menor efeito magnetocalórico. É por essas razões que ligantes poliméricos não são atrativos. Em contrapartida, compósitos onde epóxi é a fase ligante podem ser processados à temperatura ambiente, o que é particularmente vantajoso no caso da fase 1:13 hidrogenada, porque evita a desidrogenação.

⁴ www.matweb.com

Os ligantes metálicos destacam-se em termos de propriedades térmicas, mas apresentam elevada temperatura de fusão (mesmo o estanho de acordo com a tabela 1) em relação à temperatura de desidrogenação. Mas talvez processamentos em elevadas temperaturas não sejam necessários, porque alguns ligantes metálicos (novamente, o estanho) deformam-se plasticamente com relativa facilidade (limite de escoamento entre 7 e 15 MPa).

A partir dos trabalhos apresentados nesta seção, conclui-se que o compósito magnetocalórico ideal é caracterizado por:

- partículas relativamente grosseiras ($>100 \mu\text{m}$),
- conformação em pressões baixas ($<600 \text{ MPa}$),
- ligante preferencialmente metálico (maior K e menor c_H),
- processamento à baixa temperatura ($<350 \text{ K}$), para que a desidrogenação da fase 1:13 ou mesmo outras reações metalúrgicas sejam evitadas.

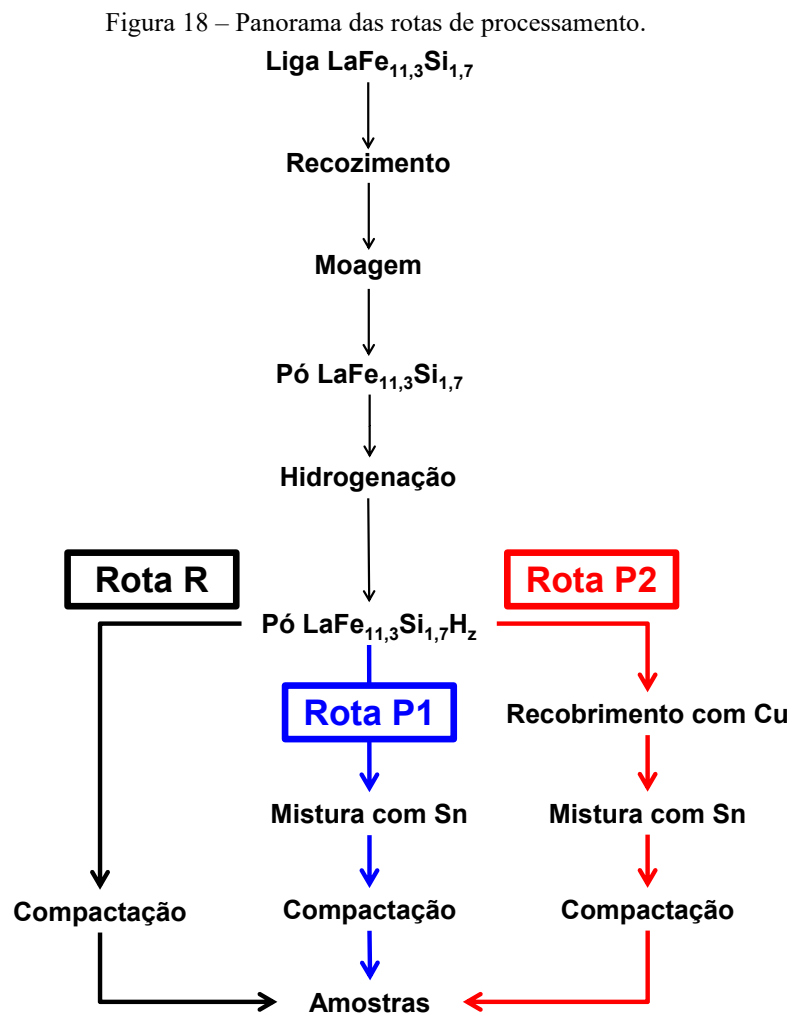
Assim, encerra-se a fundamentação da pesquisa. A próxima etapa é abordar sua metodologia.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental é descrita neste capítulo. Primeiramente, na seção 4.1, um panorama das rotas de processamento utilizadas na fabricação de compósitos é apresentado. A seção 4.2 detalha cada etapa contida no panorama. As seções 4.3 e 4.4 são dedicadas às técnicas de caracterização utilizadas para qualificação de processos e de amostras ao final das rotas de processamento, respectivamente.

3.1. PANORAMA DAS ROTAS DE PROCESSAMENTO

Ao todo, três rotas de processamento foram empregadas, denominadas rotas R, P1 e P2. Suas etapas estão esquematizadas no fluxograma da figura 18.



Fonte: elaborado pelo autor

O ponto de partida de todas as rotas foi o mesmo: uma liga à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ fundida pela LCM[®] (Less Common Metals), cuja composição nominal corresponde a $\text{La}_1\text{Fe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$. A primeira etapa, conforme o fluxograma da figura 18, consistiu no recozimento dessa liga. Moeu-se o produto recozido para obtenção de pó, o qual foi então submetido a um segundo recozimento, para hidrogenação.

A partir do pó na condição hidrogenada, o fluxograma da figura 18 se divide nas rotas designadas por R, P1 e P2.

Na rota P1, misturou-se o pó hidrogenado com pó de Sn e amostras foram consolidadas via compactação da mistura. Na rota P2, antes da mistura com Sn, o pó hidrogenado foi submetido a um processo de deposição eletroquímica de Cu. O pó recoberto com Cu foi então misturado com Sn e a mistura compactada para consolidação de amostras.

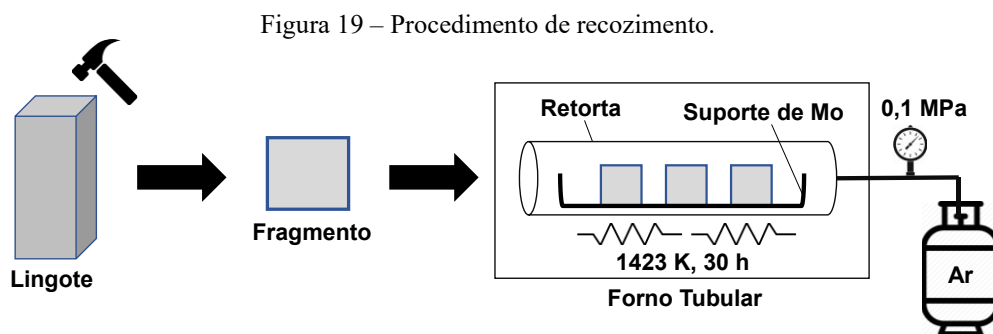
Além das rotas P1 e P2, amostras também foram obtidas por meio da rota R. Essas amostras resultavam da compactação direta do pó hidrogenado, na ausência de quaisquer ligantes metálicos.

Cada uma das etapas do fluxograma da figura 18 é detalhadamente descrita a seguir.

3.2. DESCRIÇÃO DE ETAPAS DAS ROTAS DE PROCESSAMENTO

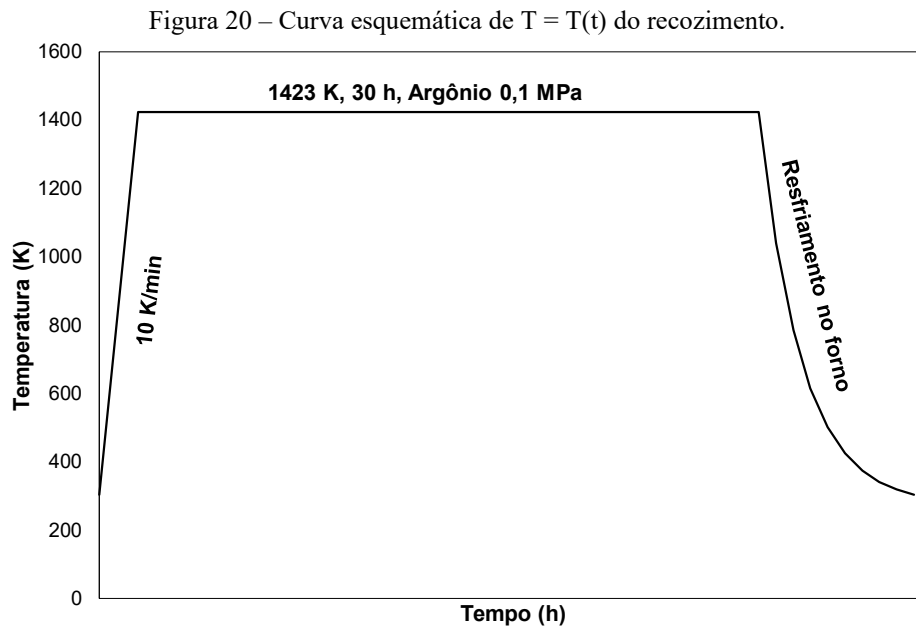
3.2.1. Recozimento

Esse tratamento térmico foi realizado a fim de maximizar a fração de fase 1:13 da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ de partida. O procedimento está esquematizado na figura 19. Primeiramente, fraturou-se a liga fundida em fragmentos menores, os quais foram então posicionados sobre um suporte de molibdênio (Mo). Transferiu-se em seguida o conjunto ao interior de uma retorta de aço inoxidável austenítico que se encontrava acoplada num forno resistivo do tipo tubular.



Fonte: elaborado pelo autor

Realizou-se o recozimento à 1423 K durante 30 h em atmosfera de argônio (Ar) sob 0,1 MPa. O aquecimento do sistema deu-se a 10 K/min e efetuou-se o resfriamento após o período de 30 h com os fragmentos de lingote ainda no interior do forno. A figura 20 esquematiza a curva de temperatura (T) em função do tempo (t) do tratamento térmico.



Fonte: elaborado pelo autor

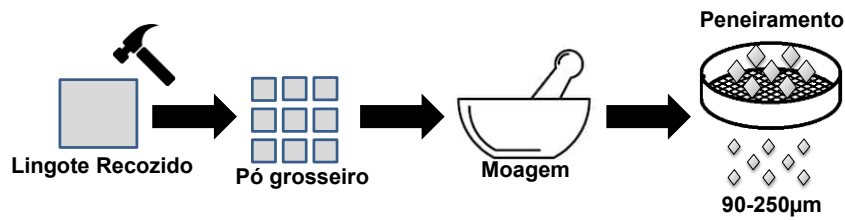
Obteve-se após o recozimento fragmentos da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ no estado recozido. Conforme a figura 18, a próxima etapa do processamento é a moagem.

3.2.2. Moagem

Novamente, fraturou-se a liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$, agora no estado recozido, em pedaços menores. Um pó grosseiro resulta desse procedimento, com partículas de $\sim 0,5$ mm de diâmetro. Prosseguiu-se a moagem do pó manualmente, em almofariz com pistilo, conforme esquematizado na figura 21.

Após a cominuição, peneirou-se o produto particulado para a seleção de partículas com diâmetro entre $90 \mu\text{m}$ e $250 \mu\text{m}$. O resultado da etapa de moagem é a liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ na forma de pó, condição designada por pó moído. Conforme discutido na seção 3.3.2, a fase 1:13 apresenta T_C baixa, ao redor de 200 K, inadequada para refrigeração magnética à temperatura ambiente. Portanto, foi necessário submeter o pó moído a um recozimento para hidrogenação.

Figura 21 – Procedimento de moagem.

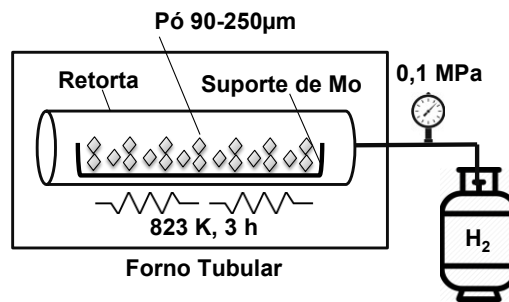


Fonte: elaborado pelo autor

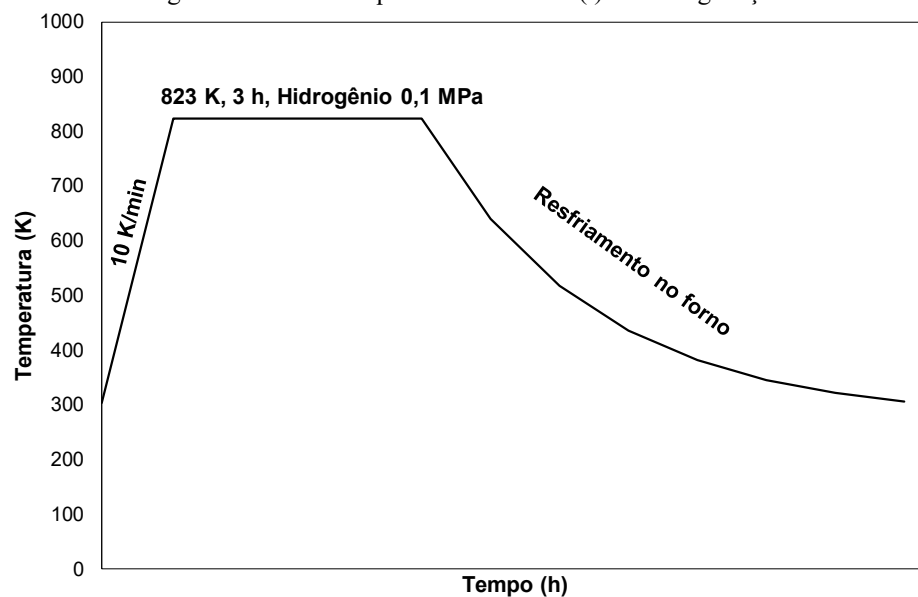
3.2.3. Hidrogenação

O procedimento de hidrogenação está esquematizado na figura 22 e sua curva esquemática de $T = T(t)$ na figura 23. Expôs-se o pó moído a uma atmosfera de H_2 sob 0,1 MPa à 823 K por 3 h. Realizou-se o aquecimento a 10 K/min e o resfriamento no interior do forno.

Figura 22 – Procedimento de hidrogenação.



Fonte: elaborado pelo autor

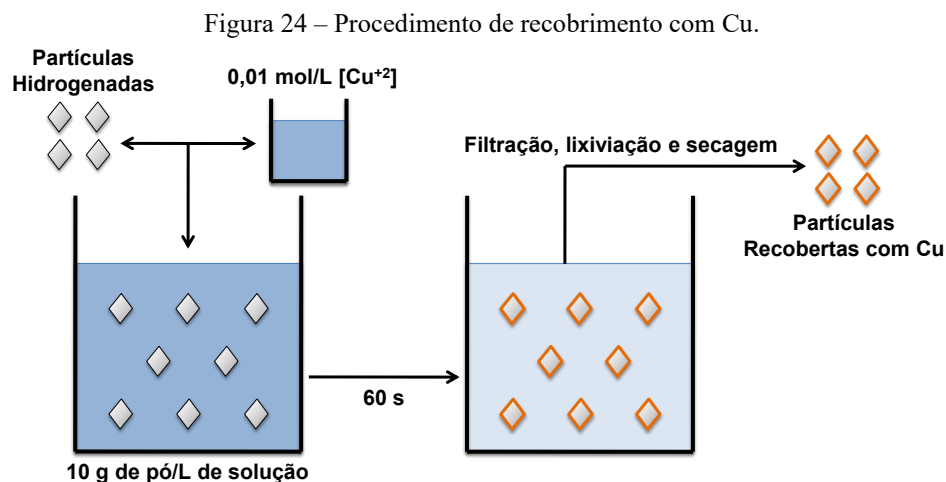
Figura 23 – Curva esquemática de $T = T(t)$ da hidrogenação.

Fonte: elaborado pelo autor

O resultado da hidrogenação é designado por pó hidrogenado. Conforme a figura 18, o pó hidrogenado pode ser diretamente compactado (rota R), ou misturado ao pó de Sn e depois compactado (rota P1), ou previamente à mistura e compactação ser submetido ao processo de recobrimento com Cu (rota P2). Essas três etapas (recobrimento com Cu, mistura e compactação) são abordadas em seguida.

3.2.4. Recobrimento com Cobre

Esse procedimento, exclusivo da rota P2, está esquematizado na figura 24. Partículas do pó hidrogenado foram dispersas em uma solução aquosa (0,01 mol/L de Cu^{+2} , 10 g de pó por litro de solução) à temperatura ambiente. As partículas permaneceram suspensas por 60 s sob agitação. Utilizou-se como precursor dos íons de Cu^{+2} o sulfato de cobre II pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), fornecido pela NEON[®] (pureza superior a 98%).



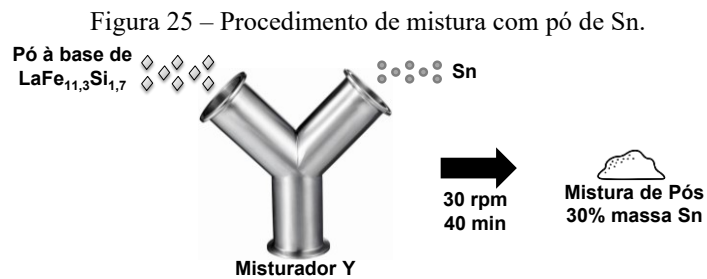
Fonte: elaborado pelo autor

Durante o processo de recobrimento, as reações das equações 19, 20 e 21 ocorrem e resultam na formação de uma película de cobre metálico na superfície das partículas hidrogenadas. Após 1 min de deposição, filtrava-se a suspensão e lixiviava-se o resíduo sólido em duas etapas: a primeira com água destilada e a segunda com etanol. Finalmente, as partículas eram secas em dessecadora sob vácuo, o que promovia a evaporação de solvente remanescente.

O resultado do recobrimento é um pó composto por partículas hidrogenadas que contêm um revestimento de Cu. Esse pó é designado por pó recoberto com Cu.

3.2.5. Mistura com Pó de Estanho

Incorporou-se o Sn pela mistura entre os pós hidrogenado (rota P1) ou recoberto (rota P2) com pó de Sn em misturador tipo Y, conforme representado na figura 25. A mistura foi realizada a 30 rpm durante 40 min com 30% em massa de Sn. Segundo o fornecedor (BRUTT[®]), o pó de Sn é atomizado, tem diâmetro médio de partícula de 45 μm e pureza superior a 99,85%.

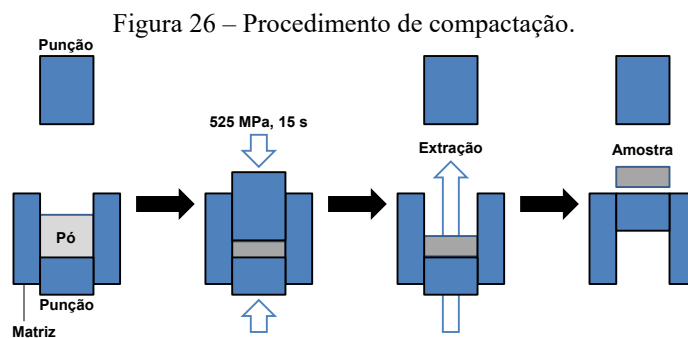


Fonte: elaborado pelo autor

Há dois resultados possíveis da etapa de mistura de pós: mistura de pó hidrogenado mais pó de estanho (rota P1) ou mistura de pó recoberto mais pó de estanho (rota P2). Essas misturas eram então moldadas via compactação para a obtenção de amostras.

3.2.6. Compactação

Realizou-se a moldagem de pós à temperatura ambiente via compactação uniaxial de simples efeito sob 525 MPa, conforme esquematizado na figura 26. Na rota R, realizou-se a compactação logo após a hidrogenação. Nas rotas P1 e P2, após a mistura com Sn. As amostras resultantes eram cilíndricas, com massa de ~ 2 g, diâmetro de $\sim 9,3$ mm e altura variável. Foram obtidas 30 amostras para cada rota.



Fonte: elaborado pelo autor

A figura 18 revela que a compactação é a última etapa de processamento contemplada nas três rotas. Para recapitular, os tipos de amostra obtidos ao final de cada rota são os seguintes:

- Rota R: compactado de pó hidrogenado;
- Rota P1: compactado de mistura de pó hidrogenado com pó de Sn;
- Rota P2: compactado de mistura de pó recoberto com pó de Sn.

À época da concepção da proposta da pesquisa, havia uma etapa de processamento adicional, que consistia em efetuar um tratamento térmico de sinterização após a compactação. A subseção 4.2.7 trata de resultados preliminares decorrentes dessa etapa e aborda o porquê de ela ter sido descartada.

3.2.7. Sinterização

Antes de detalhar essa etapa em si, retomam-se alguns aspectos discutidos na seção 3.4 acerca dos ligantes metálicos utilizados no âmbito desta pesquisa (Cu e Sn).

A principal vantagem do Sn é seu baixo ponto de fusão ($T_m \sim 505$ K), o que viabiliza a conformação de compósitos à baixas temperaturas. Utilizar ligantes com baixo T_m é interessante porque, conforme discutido na seção 3.3.3, a fase 1:13 hidrogenada torna-se instável a partir de temperaturas tão baixas quanto 400 K, e o H tende a ser desorvido na forma de H_2 .

Alguns trabalhos, como ZHANG ET AL., 2016, e DONG ET AL., 2018, reportam o uso de Sn como ligante em processos de compactação à quente. Esses autores relatam a ocorrência de exsudação do ligante, ou seja, a migração dele para a superfície dos compósitos, mesmo sob pressões relativamente baixas de compactação.

O fato de o Sn ser parcialmente eliminado da fase porosa durante a moldagem sugere que o Sn líquido não molha adequadamente as partículas de fase 1:13. Em detrimento da vasta aplicação de ligas à base de Sn na soldagem de componentes eletrônicos, a ideia da rota P2 era verificar se a camada de Cu metálico aprimoraria a sinterabilidade da mistura de pós.

Além da possível vantagem da presença do Cu em termos de molhabilidade, outra propriedade marcante desse ligante é sua elevada condutividade térmica (~ 400 W/m.K à temperatura ambiente), conforme apontado por LYUBINA ET AL., 2012 e LI ET AL., 2019, o que significa que sua adição é menos danosa em termos de difusividade térmica do RMA do que no caso de ligantes poliméricos ou mesmo outros ligantes metálicos.

Como a temperatura de fusão do Sn ainda é superior do que a de dessorção do H, outra estratégia, além da presença do Cu, adotada para aprimorar a microestrutura e propriedades termomagnéticas dos compósitos era a condução do tratamento térmico de sinterização em atmosfera com alto potencial de H_2 . A sinterização era conduzida à 823 K sob 0,1 MPa de H_2 , mesmos parâmetros empregados na etapa de hidrogenação.

A figura 27 apresenta o aspecto de três amostras, uma de cada rota (R, P1 e P2) após 15 min de sinterização e resfriamento no forno até a temperatura ambiente. Visivelmente, o Sn líquido migra até a superfície das amostras durante o tratamento térmico, o que significa que as amostras P1 e P2 mantêm a elevada porosidade presente na amostra R.



Fonte: do autor

Considerando o insucesso da etapa de sinterização, o risco de dessorção de H e tendo em vista algumas propriedades interessantes, principalmente do ponto de vista de comportamento mecânico, obtidas para amostras P1 e P2 já no estado compactado (discussão adiada para o capítulo 5), optou-se por não contemplar tratamentos térmicos de sinterização no âmbito desta pesquisa. Mas certamente é uma etapa adicional que pode ser avaliada em maior profundidade e otimizada em trabalhos futuros.

3.3. METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO ENTRE ETAPAS

Com a descrição de todas as etapas do fluxograma da figura 18 encerradas, o próximo passo é abordar as técnicas de caracterização efetuadas entre cada etapa de processamento e suas finalidades. Esses são os objetos desta seção.

3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Todas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio da JEOL[®], modelo JSM-6390LV, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. A principal finalidade da técnica é a observação direta da microestrutura de amostras em diferentes condições.

Adquiriram-se micrografias em dois modos de contraste: elétrons retroespalhados (ER) e elétrons secundários (ES). O modo de contraste e os parâmetros de aquisição variavam de acordo com a amostra analisada. Quando pertinente, análises químicas via espectrometria por energia dispersiva (EDS) foram realizadas com a microsonda do microscópio.

A análise de MEV foi empregada nas seguintes amostras:

- Liga LaFe_{11,3}Si_{1,7} no estado bruto de fusão (estado fundido) e no estado recozido;
- Pós nas condições: após moagem, após recozimento para hidrogenação e após o recobrimento com Cu;
- Pó de Sn.

No caso das amostras maciças (fragmentos de lingote nos estados fundido e recozido), as amostras foram embutidas, lixadas e polidas metalograficamente. No caso das amostras em pó, uma porção do particulado foi espalhada sobre uma fita de carbono aderida à superfície de um suporte.

As micrografias obtidas a partir dos lingotes fundidos e recozidos foram processadas no software ImageJ[®], para quantificação da fração das fases presentes. Para tanto, micrografias em ampliações de 100x e modo de contraste ER foram utilizadas.

3.3.2. Microscopia Óptica

A microscopia óptica (MO) foi utilizada apenas na observação de partículas de pós nas condições após hidrogenação e após recobrimento com Cu. Utilizou-se um microscópio portátil da Dino-Lite[®], modelo AM2111.

O objetivo da análise de MO é qualificar de forma preliminar a ocorrência de modificações (principalmente em termos de coloração) na superfície das partículas.

3.3.3. Difractometria de Raios X

A aquisição de dados de difratometria de raios X (DRX) foi efetuada em um difratômetro da RIGAKU®, modelo miniflex II, localizado no Laboratório de Nanotecnologia (Nanotec) da UFSC. Empregou-se radiação K- α de cobre (comprimento de onda de 1,54056 Å) e os seguintes parâmetros de aquisição: varredura do ângulo de difração de 20° até 90°, passo de 0,05° e tempo de exposição de 2,5 s.

A análise DRX foi empregada nas seguintes amostras:

- Liga LaFe_{11,3}Si_{1,7} no estado bruto de fusão (ou estado fundido) e no estado recozido;
- Pós nas condições: após moagem, após recozimento para hidrogenação e após o recobrimento com Cu.

Todas as amostras para DRX foram moídas e peneiradas para seleção de tamanhos de partícula menores do que 100 μ m, exceto as amostras de pó recoberto com Cu: a moagem nesse caso poderia resultar no destacamento da camada de cobre, o que conduziria a resultados não representativos.

Para a indexação de fases, cartas cristalográficas disponíveis na *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), base de dados acessível no portal de pesquisas da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), foram acessadas.⁵

As seguintes cartas cristalográficas foram utilizadas:

- ICSD_CollCode198368 e ICSD_CollCode631734, para a fase ferrita;
- ICSD_CollCode173329, ICSD_CollCode173325 e ICSD_CollCode161854, para a fase 1:13;
- ICSD_CollCode85853, para a fase rica;
- ICSD_CollCode43493, para a fase cobre.

As frações das fases presentes nas amostras diversas foram determinadas pelo método de Rietveld via processamento dos dados experimentais no GSAS II® (TOBY E VON DREELE, 2013).

⁵Disponível em https://icsd-fiz-karlsruhe-de_proxy.dotlib.com.br/search/basic.xhtml

3.3.4. Difratometria de Laser

Essa técnica foi empregada para a determinação da distribuição de tamanho de partículas de pós diversos, a saber:

-Pós nas condições: após moagem, após recozimento para hidrogenação e após o recobrimento com Cu;

-Pó de Sn.

O equipamento utilizado é um granulômetro a laser da CILAS[®], modelo 1190L, localizado no Laboratório de Materiais (LabMat) da UFSC.

3.3.5. Determinação de Propriedades Tecnológicas

As propriedades tecnológicas compreendem a densidade aparente, a escoabilidade e a compactabilidade de pós. Elas foram determinadas para as seguintes amostras:

-Pós nas condições: após moagem e após recozimento para hidrogenação.

As medidas de densidade aparente foram efetuadas conforme a norma ASTM B212-17 e as de escoabilidade conforme a norma ASTM B213-17.

As curvas de compactabilidade apresentam a porosidade das amostras em função da pressão de compactação. A construção dessas curvas foi efetuada da seguinte forma: amostras de 2 g foram compactadas em pressões diversas (desde 150 MPa até 600 MPa, na forma indicada na figura 26). As dimensões das amostras foram aferidas e sua densidade geométrica ρ_g calculada conforme a equação 22, na qual m é a massa da amostra (~2 g), d seu diâmetro (~9,3 mm) e h sua altura.

$$\rho_g = \frac{4m}{\pi h d^2} \quad (22)$$

A partir da densidade geométrica, a porosidade Φ da amostra pode ser estimada pela equação 23, onde ρ é a densidade esperada para uma amostra isenta de poros (considerou-se a densidade cristalográfica das fases 1:13 presentes nas cartas cristalográficas apresentadas na seção 4.3.4, ou seja, ~7 g/cm³).

$$\varphi = 1 - \frac{\rho_g}{\rho} \quad (23)$$

A partir da equação 23, o gráfico de porosidade em função da pressão de compactação foi construído. Além dos pós nas condições moído e hidrogenado, foram construídas curvas de compactabilidade para misturas processadas via rota P1 com frações distintas de Sn: 20% e 30% em massa. Nesse caso, a densidade esperada na ausência de porosidade foi estimada pela regra das misturas (densidade do Sn $\sim 7,3 \text{ g/cm}^3$).

3.3.6. Calorimetria Diferencial de Varredura

Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas nas seguintes amostras:

-Pós nas condições: após moagem, após recozimento para hidrogenação e após o recobrimento com Cu.

O calorímetro utilizado é da NETSZCH[®], modelo DSC21400A-1128-L, localizado no Laboratório de Análises Termofísicas da UFSC, campus Blumenau. As amostras foram analisadas em atmosfera de N₂ (fluxo de 40 mL/min) entre 180 K e 380 K, tanto durante o aquecimento como durante o resfriamento a 10 K/min dentro desse intervalo de temperatura.

3.3.7. Magnetometria de Amostra Vibrante

Medidas de magnetometria de amostra vibrante (VSM) foram realizadas nas seguintes amostras:

-Liga LaFe_{11,3}Si_{1,7} no estado bruto de fusão (ou estado fundido) e no estado recozido;

-Pós nas condições: após moagem, após recozimento para hidrogenação e após o recobrimento com Cu.

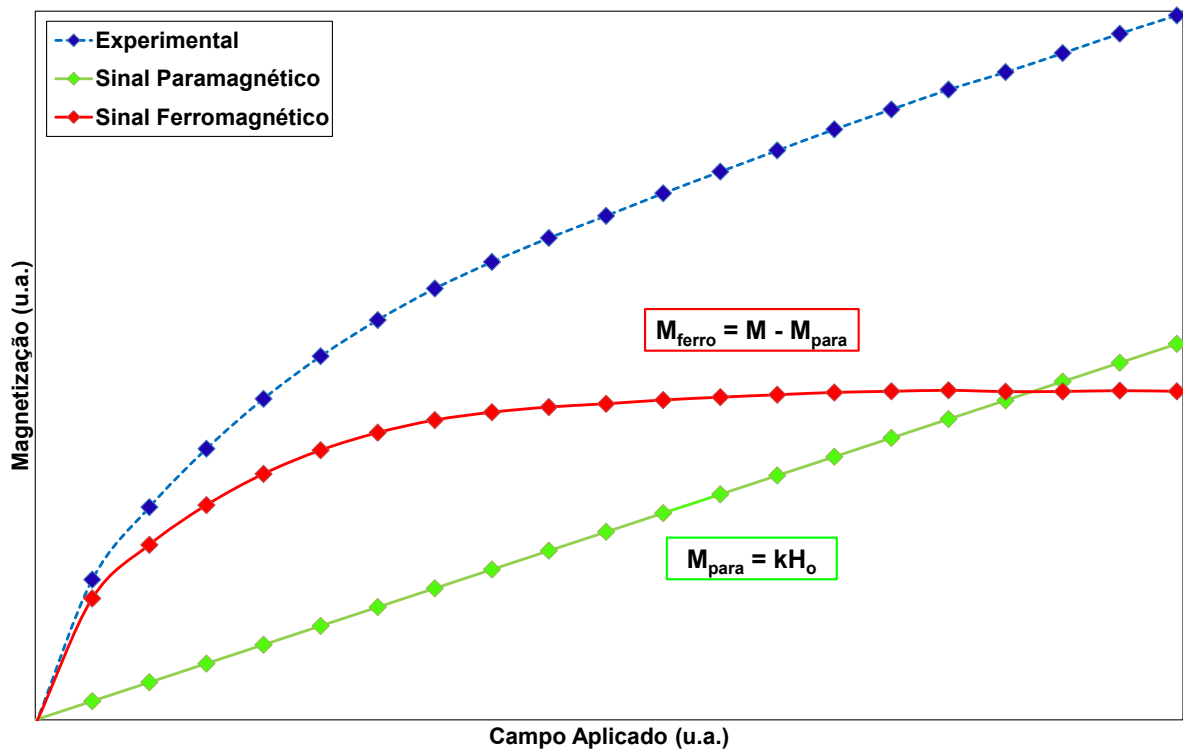
Destaca-se que magnetômetros diferentes foram utilizados para caracterizar as amostras de lingote e as amostras em pó. Para as amostras de lingote, a medida foi realizada à temperatura ambiente em um magnetômetro Microsense E9. As amostras de lingote foram moídas e peneiradas antes da medida (<100 μm , massas de $\sim 80 \text{ mg}$).

De forma simplificada, a magnitude da magnetização esperada para as amostras de lingote é dada pela equação 24, onde M é magnetização total, M_{ferro} é a magnetização das fases ferromagnéticas e M_{para} é a magnetização das fases paramagnéticas. Ou seja, a magnetização total é igual ao somatório das magnetizações das fases presentes.

$$M = M_{\text{ferro}} + M_{\text{para}} \quad (24)$$

Cada termo da equação 24 está representado na figura 28. A curva em azul corresponde a dados hipotéticos obtidos via VSM e representa a magnetização total. As curvas em vermelho e em verde representam, respectivamente, as componentes ferromagnética e paramagnética de M . A metodologia de obtenção de M_{ferro} e M_{para} é explanada em seguida.

Figura 28 – Exemplo de medida de VSM.



Fonte: elaborado pelo autor

Para baixos campos aplicados, M cresce rapidamente em função de H_o . A subida acentuada está associada à elevada susceptibilidade magnética das fases ferromagnéticas do sistema. Mas a susceptibilidade das fases ferromagnéticas só é elevada à baixos campos aplicados, quando a saturação magnética delas ainda não foi atingida.

Na região de maiores campos aplicados da curva em azul da figura 28, a taxa de crescimento de M em função de H_0 se torna constante. Nessa situação, incrementos em M correspondem apenas a incrementos na magnetização das fases paramagnéticas, porque as fases ferromagnéticas encontram-se magneticamente saturadas. A derivada dessa parte da curva de $M(H_0)$ permite inferir qual é a contribuição paramagnética (M_{para}) para a magnetização total. Essa contribuição é dada pela equação 25.

$$M_{\text{para}} = kH_0 \quad (25)$$

A equação 25 descreve a curva em verde da figura 28. O termo k é uma constante de proporcionalidade. A partir dessa equação de reta, a contribuição ferromagnética (M_{ferro}) é obtida subtraindo-se M_{para} de M . O resultado é a curva em vermelho da figura 28.

Os estados fundido e recozido da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ contêm três fases sólidas possíveis: ferrita, fase 1:13 e fase rica. Dessas, apenas a ferrita apresenta comportamento ferromagnético à temperatura ambiente, condição de realização da análise de VSM em questão. As outras duas fases apresentam comportamento paramagnético à essa temperatura. Isso significa que a componente M_{ferro} da figura 28 resulta da presença de ferrita nas amostras de lingote.

O fato de a curva de M_{ferro} atingir um patamar a partir de dado H_0 representa a situação em que a fase ferrita encontra-se saturada magneticamente. Nessa condição, praticamente todos os momentos magnéticos atômicos da ferrita estão orientados da mesma forma, na direção do campo aplicado, e incrementos em H_0 não provocam mais alterações em sua magnetização.

A magnetização de saturação é uma propriedade intrínseca que depende da composição química e da temperatura (JILES, 1992). No caso do ferro puro, ela equivale a 217,6 emu/g à 293 K (CRANGLE E GOODMAN, 1971). Caso a amostra de lingote seja composta só por ferrita, esse é o valor esperado para o patamar da curva de M_{ferro} da figura 28.

Como há nos lingotes fundidos e recozidos outras fases além da ferrita, os valores máximos de M_{ferro} esperados para amostras de lingote são inferiores a 217,6 emu/g. A partir do tratamento de dados exposto na figura 28, a fração de ferrita nas amostras foi estimada pelo emprego da equação 26, onde x_{Fe} representa a fração de ferrita, $M_{\text{ferro,máx}}$ a magnetização do patamar da curva de M_{ferro} e M_s a magnetização de saturação da ferrita.

$$x_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{ferro,máx}}}{M_s} \quad (26)$$

Em relação às amostras de pós após moagem, após recozimento para hidrogenação e após o recobrimento com Cu, as medidas magnéticas foram efetuadas em outro magnetômetro, acoplado em um PPMS (*Physical Properties Measurement System*) modelo DynaCool, da Quantum Design®.

As medidas de magnetização do PPMS objetivam a quantificação do efeito magnetocalórico e foram efetuadas em função da temperatura, para campos constantes entre 0,10 T e 2,00 T (curvas isomagnéticas) e em faixas de temperatura distintas, que dependiam da amostra em específico (entre ± 30 K ao redor da T_C).

A partir dos dados de PPMS, a variação isotérmica de entropia das amostras foi quantificada empregando-se as equações 3 e 11 (fator desmagnetizante $N_d = 0,17$).

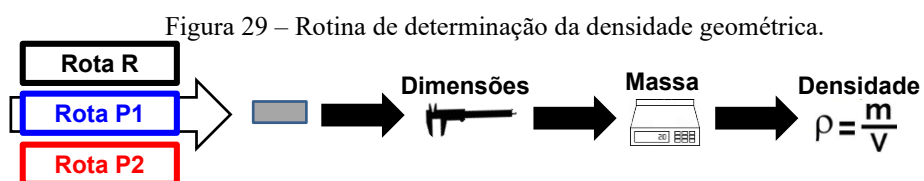
Com as medidas magnéticas descritas, encerra-se o detalhamento acerca dos métodos de caracterização envolvidos entre as etapas de processamento do fluxograma da figura 18. Resta apresentar a metodologia de caracterização dos produtos das três rotas de processamento, ou seja, das amostras R, P1 e P2.

3.4. METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Conforme o objetivo específico VI, a caracterização dos compósitos engloba três aspectos: porosidade, microestrutura e comportamento mecânico. A porosidade foi avaliada indiretamente a partir da densidade geométrica, a microestrutura por meio de microscopia eletrônica e o comportamento mecânico a partir de dados de ensaio de compressão uniaxial.

3.4.1. Densimetria e Determinação de Porosidade

O primeiro parâmetro analisado para as amostras R, P1 e P2 foi a densidade geométrica. Ele foi calculado conforme a equação 22. A figura 29 apresenta esquematicamente a rotina de determinação da densidade geométrica das amostras.



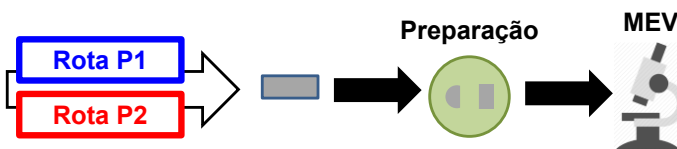
Fonte: elaborado pelo autor

A partir dos valores de densidade geométrica, a porosidade foi determinada pela equação 23. Os três conjuntos de amostras (R, P1 e P2) foram analisados estatisticamente por meio dos seguintes testes de inferência: análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey-Kramer. Ambos os testes foram conduzidos no Excel (Microsoft Office 2016®).

3.4.2. Análise Microestrutural

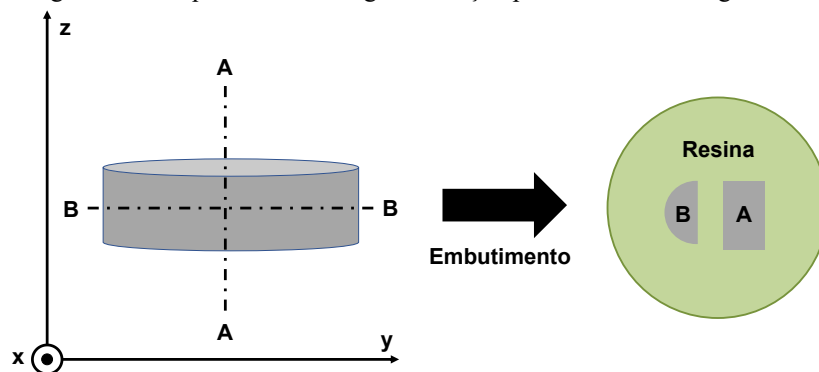
A microestrutura dos compósitos foi avaliada via MEV, e a rotina do procedimento está esquematizada na figura 30. As amostras foram preparadas metalograficamente e dois tipos de região foram analisados: a seção transversal e a seção longitudinal. O procedimento de secção das amostras antes do embutimento metalográfico está ilustrado na figura 31.

Figura 30 – Rotina de caracterização microestrutural.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 31 – Esquema da estratégia de secção para análise metalográfica.



Fonte: elaborado pelo autor

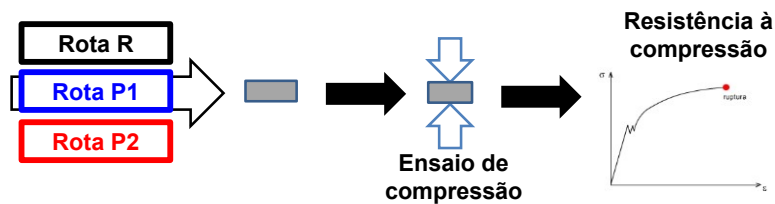
As amostras foram seccionadas com um disco de corte adiamantado. O corte foi inicialmente realizado ao longo do eixo z (figura 31). Em seguida, uma das metades obtidas foi seccionada paralelamente ao plano xy. O fragmento resultante da primeira secção e um dos fragmentos provenientes da segunda secção foram então embutidos em resina epóxi. Após lixamento e polimento metalográficos, analisavam-se duas superfícies dos corpos de prova embutidos: a seção longitudinal (secção A-A) e a seção transversal (secção B-B).

Para a seleção das amostras a serem preparadas metalograficamente, primeiramente algumas da rota P1 foram sorteadas. Em seguida, amostras de porosidade o mais próxima possível das sorteadas, mas provenientes da rota P2, foram selecionadas. Essa estratégia almeja a comparação de microestruturas de amostras processadas por rotas diferentes, mas que tenham virtualmente a mesma porosidade.

3.4.3. Propriedades Mecânicas

O último aspecto avaliado para os compósitos foi o comportamento mecânico. Efetuaram-se ensaios de compressão uniaxial em uma máquina de ensaios universais Emic 23-100 da UFSC, campus Blumenau.

Figura 32 – Procedimento de ensaio de compressão.



Fonte: elaborado pelo autor

A força foi aferida com uma célula de carga de 100 kN, e o ensaio de compressão foi realizado a uma taxa de 0,1 mm/min. O limite de resistência à compressão, valor máximo da curva de tensão-deformação de engenharia (HOSFORD, 2005), foi o parâmetro considerado para comparar amostras.

Os dados de resistência à compressão foram processados e tratados no OriginPro 9.1[®], plataforma na qual se efetuou a análise de Weibull deles e outros tratamentos estatísticos discutidos posteriormente.

Assim, encerra-se o detalhamento dos procedimentos de caracterização. Em seguida, os resultados da pesquisa são apresentados e discutidos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dissertam-se neste capítulo os principais resultados. Na seção 5.1, caracterizações da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ e do pó de Sn, as matérias-primas das rotas R, P1 e P2, são discutidas. A seção 5.2 é dedicada a comparação de pós à base de $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ em diferentes condições (após moagem, após hidrogenação e após recobrimento com Cu). Finalmente, na seção 5.3, os aspectos relacionados aos compósitos magnetocalóricos são apresentados.

4.1. MATÉRIAS-PRIMAS

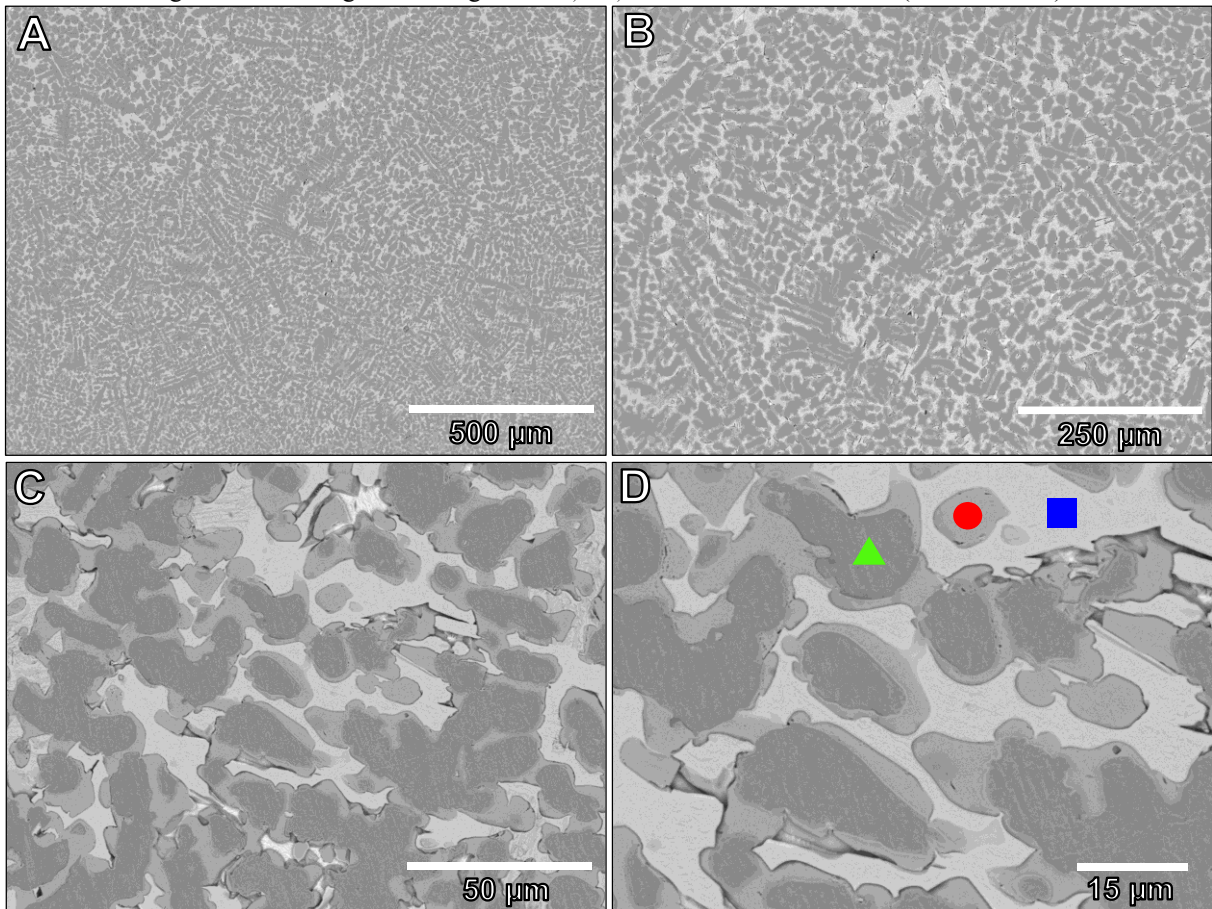
A liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ é a precursora das partículas magnetocalóricas que compõem as amostras obtidas ao final das rotas de processamento R, P1 e P2. Já que a liga foi recozida, os resultados são apresentados na seção 5.5.1 para as condições anterior (estado bruto de fusão) e posterior (estado recozido) ao tratamento térmico. Esses resultados são relevantes para o atingimento do objetivo específico I, isso é, obtenção de uma liga majoritariamente constituída de fase 1:13.

O pó de Sn, utilizado como ligante metálico, é o precursor da fase matriz das amostras P1 e P2. A morfologia e distribuição granulométrica das partículas do pó de Sn são apresentadas na seção 5.1.2.

4.1.1. Liga Lantânio-ferro-silício

De acordo com os diagramas de equilíbrio das figuras 11 e 12, o estado estável de uma liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ à temperatura ambiente é caracterizado por uma microestrutura monofásica, constituída apenas pela fase 1:13. Essa não é a condição observada nas micrografias da figura 33, obtidas via MEV a partir da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ no estado bruto de fusão. Sua microestrutura é heterogênea e são identificadas três regiões em tonalidades de cinza distintas, indicadas na figura 33D pelo triângulo, círculo e quadrado.

Como o modo de contraste das micrografias da figura 33 é ER, diferentes tons de cinza implicam diferença de composição química. Regiões que contêm maiores teores de La, por exemplo, apresentam tonalidade mais clara. Essas diferenças estão expressas na tabela 2, referente a dados de análise EDS de pontos análogos às regiões indicadas na figura 33D.

Figura 33 – Micrografias da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ no estado bruto de fusão (contraste: ER).

Fonte: elaborado pelo autor

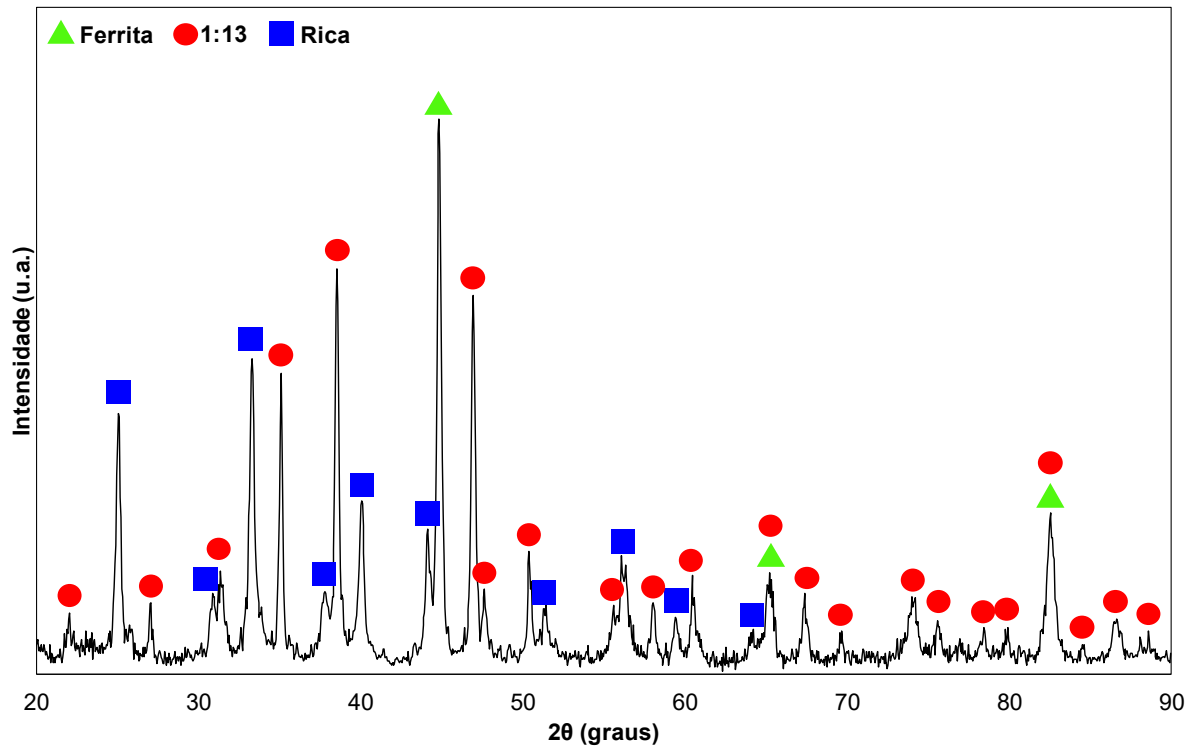
Tabela 2 – Composição química das fases presentes na liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ no estado bruto de fusão.

Região	Teor do Elemento (% massa)			Fase
	Lantânio	Ferro	Silício	
▲	-	98,59 ± 1,07	1,41 ± 0,09	Ferrita
●	19,04 ± 0,79	76,51 ± 0,99	4,45 ± 0,11	1:13
■	66,89 ± 1,11	24,46 ± 0,73	8,65 ± 0,13	Rica
Nominal	16,99	77,17	5,84	-

Fonte: elaborado pelo autor

A região mais escura é composta majoritariamente por Fe (na média 98,59% em massa), a mais clara é rica em La (66,89%) e a remanescente contém teores intermediários de Fe e de La (76,51% e 19,04%, respectivamente). Cada região representa uma fase, e a identificação das fases é efetuada com base na análise do difratograma da figura 34. Nesse, verifica-se que os ângulos de difração experimentais se sobrepõem aos ângulos de difração das cartas ICSD_CollCode 198368 (ferrita), 173329 (fase 1:13) e 85853 (fase LaFeSi).

Figura 34 – Difratoograma de amostra em pó (<100 μm) de liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ no estado bruto de fusão.



Fonte: elaborado pelo autor

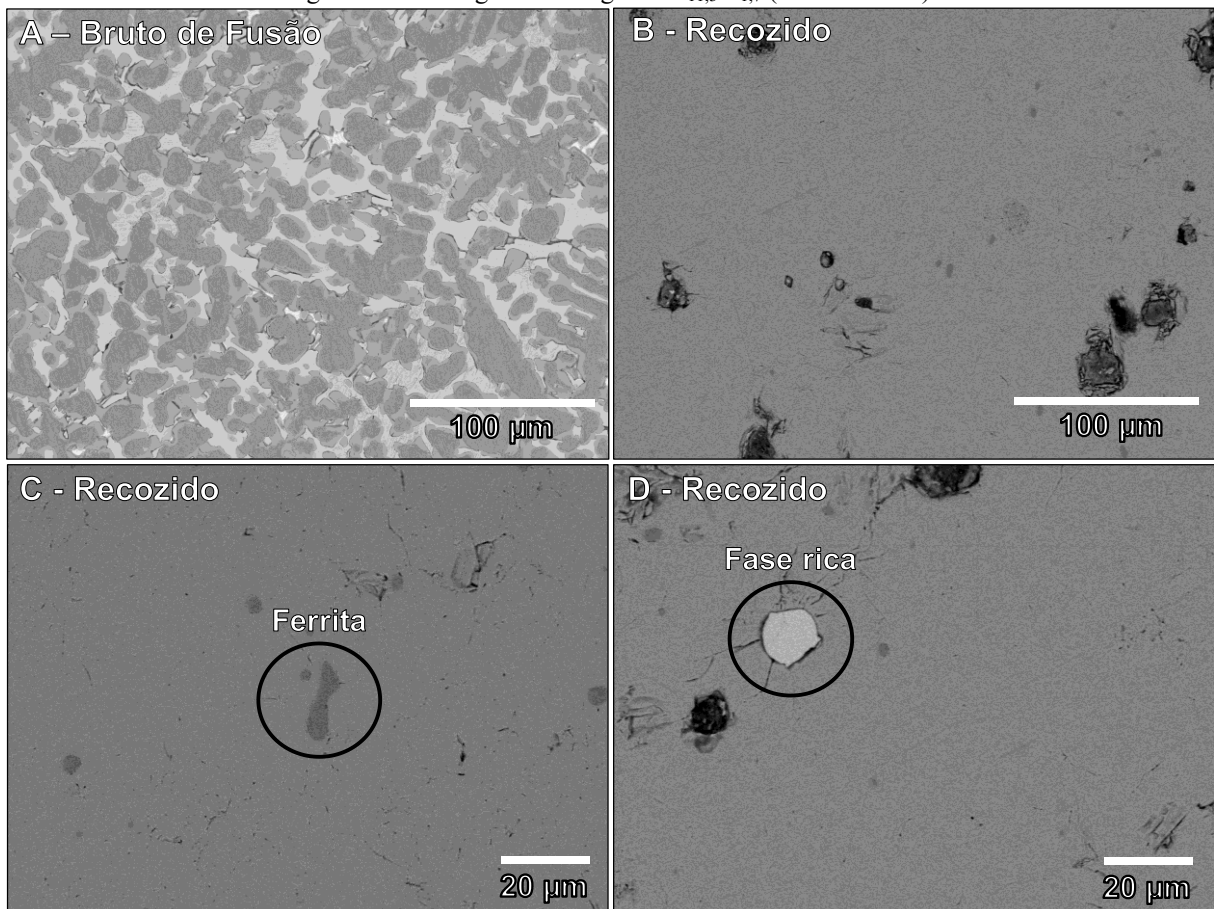
Conforme discutido na seção 3.3.1, a fase 1:13 se forma durante a solidificação por meio de uma reação peritética entre as dendritas de ferrita pró-peritética e o líquido interdendrítico (equação 14). Todavia, como a reação ocorre lentamente, ela geralmente não se completa e em ligas fundidas estados metaestáveis multifásicos são obtidos. Isso explica a microestrutura observada na liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ no estado bruto de fusão.

O refinamento pelo método de Rietveld revela frações mássicas de ferrita, fase rica e fase 1:13 de, respectivamente, 30,9%, 24,3% e 44,8% (a aderência entre os dados experimentais e o modelo de Rietveld é apresentada no apêndice A, inclusive para os demais refinamentos efetuados). Em contrapartida, o processamento de micrografias via ImageJ revela frações mássicas de ferrita, fase rica e fase 1:13 de, respectivamente, 55,1%, 17,9% e 27,0%.

A diferença entre as frações de fase obtidas pelos dois métodos (DRX e análise de imagens) pode ser atribuída ao volume efetivo analisado em cada técnica. Além disso, a liga fundida é caracterizada por heterogeneidades microestruturais e químicas, as quais podem ser uma fonte de erro. Logo, é provável que quantificação das frações de fases via ImageJ, por considerar um volume maior de análise, seja mais representativa da condição real do estado fundido do que o método de Rietveld.

Aplicações magnetocalóricas requerem uma fração elevada de fase 1:13 para que o efeito magnetocalórico seja máximo. Isso significa que a microestrutura da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ no estado fundido não está adequada devido à fração elevada de fases secundárias. Conforme discutido na seção 3.3.1, um tratamento térmico de recozimento é necessário para adequar a microestrutura da liga. As micrografias da figura 35 (B, C e D) apresentam o estado recozido, isso é, após tratamento realizado em atmosfera de Ar sob 0,1 MPa à 1423 K durante 30 h.

Figura 35 - Micrografias da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ (contraste: ER).



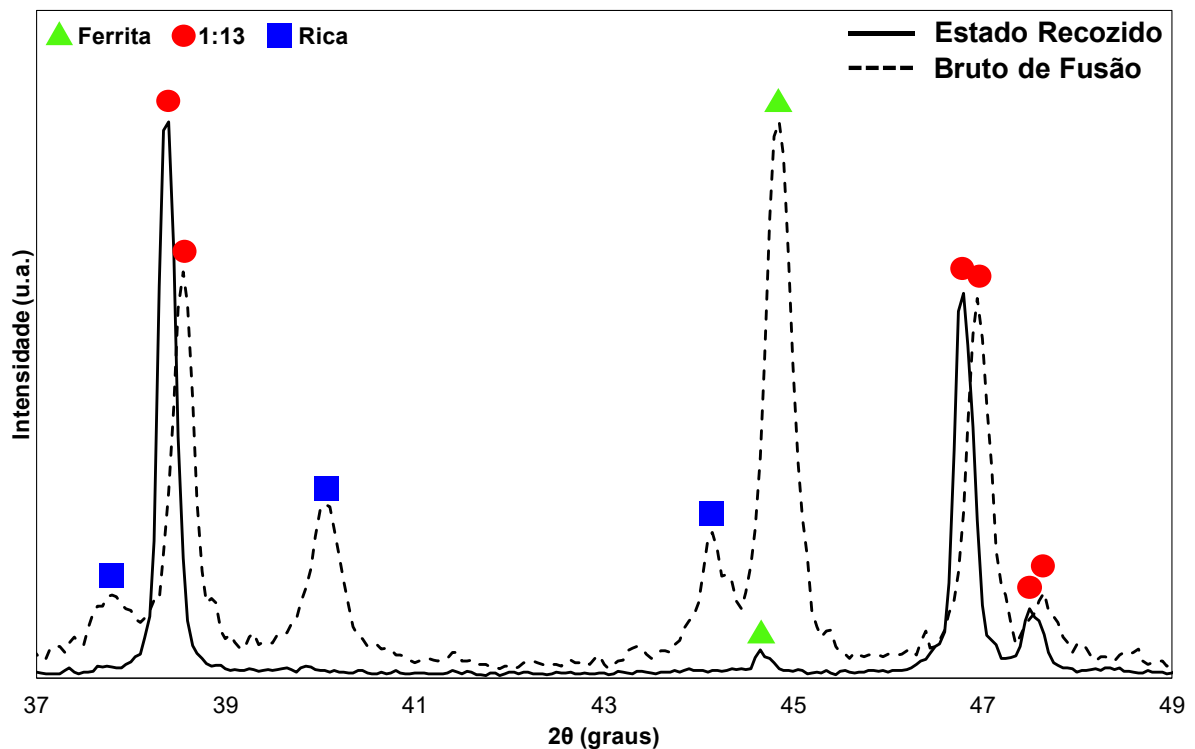
Fonte: elaborado pelo autor

A exposição da liga à temperatura elevada promove interdifusão e durante o recozimento as fases ferrita e rica são consumidas em detrimento da formação de 1:13. O resultado é uma microestrutura virtualmente monofásica com praticamente um único tom de cinza, conforme observado na figura 35B (>99% em massa de 1:13 segundo análise via ImageJ). Há adicionalmente regiões mais escuras, que são poros provavelmente provenientes do procedimento de preparação metalográfica.

O recozimento à 1423 K durante 30 h não elimina completamente as fases ferrita e rica. Em maiores ampliações, detectam-se pequenos cristais dessas fases, indicados pelas circunferências nas figuras 35C e 35D. Frisa-se que a quantificação de fração de fases via ImageJ é efetuada em micrografias com ampliação igual a 100x. Nessa magnificação, o discernimento dos tons de cinza das fases presentes no estado recozido é dificultoso, o que justifica a fração >99% de 1:13 obtida pelo processamento de micrografias.

Complementa-se a análise da evolução microestrutural decorrente do recozimento com base nos difratogramas da figura 36. São apresentados apenas os resultados entre 37° e 49°, intervalo de ângulos de difração relevante para a discussão que segue.

Figura 36 – Difratogramas de amostras em pó (<100 μm) de liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$.



Fonte: elaborado pelo autor

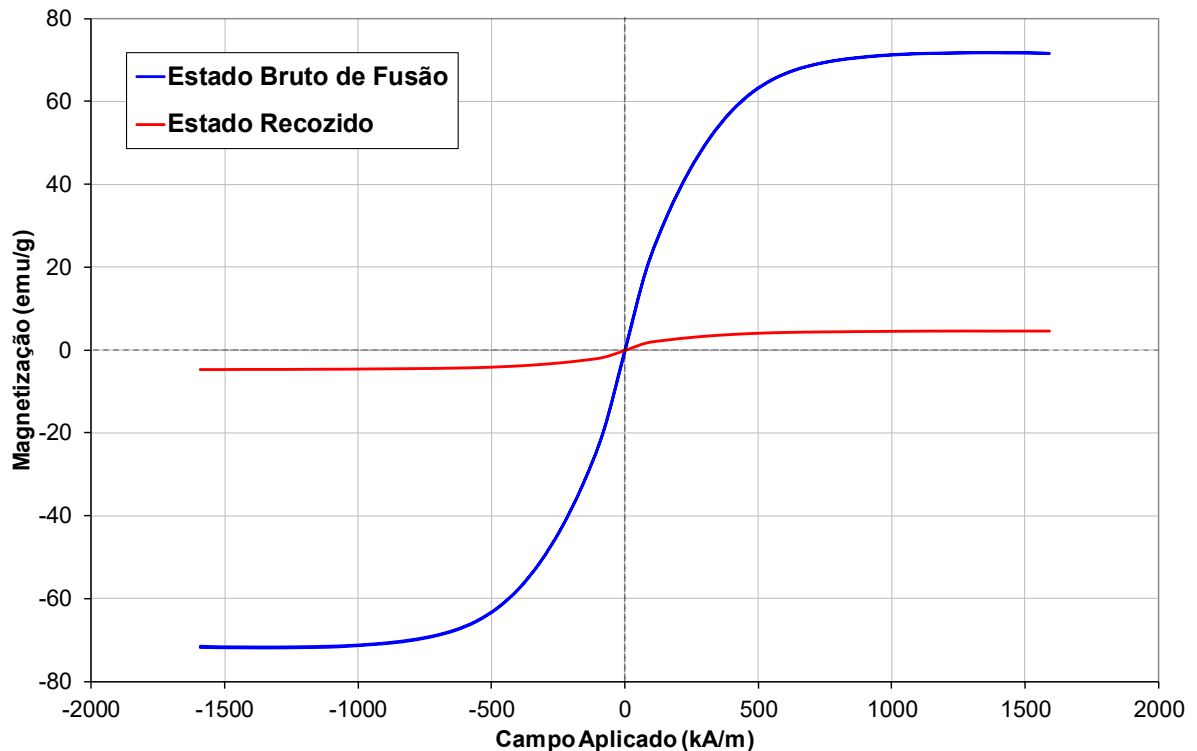
Picos de fase 1:13 (carta 173325) e de ferrita (carta 631734) são identificados no estado recozido. Ao se comparar a altura relativa dos picos, verifica-se que as frações de fase são diferentes antes e após o recozimento. Um exemplo disso é a variação significativa da intensidade ao redor de 44,5°, ângulo correspondente à reflexão dos planos {110} da ferrita. Os picos de fase rica não são visíveis no estado recozido.

Apesar de picos de fase rica não serem identificados no estado recozido, essa fase foi incluída no refinamento de Rietveld (vide anexo A), o qual revela frações mássicas de ferrita, fase rica e fase 1:13 de, respectivamente, 1,8%, 1,3% e 96,9%. Ou seja, ocorre redução das frações de fase rica e ferrita e elevação da fração de fase 1:13 durante o recozimento, em concordância às análises de MEV.

Também é verificado na figura 36 que os picos das fases 1:13 e ferrita são deslocados para menores ângulos de difração após o recozimento. De acordo com a Lei de Bragg, isso implica maior distância entre os planos cristalográficos responsáveis pela reflexão de raios X e, conseqüentemente, maior parâmetro de rede no estado recozido. O método de Rietveld revela que esse parâmetro cresce de 11,446 Å para 11,474 Å no caso da fase 1:13 e de 2,859 Å para 2,865 Å no caso da ferrita. Essa discussão será retomada na seção 5.2.1.

Dentre as fases presentes nos estados fundido e recozido, a única que apresenta comportamento ferromagnético à temperatura ambiente é a ferrita. Como sua fração difere entre os estados, espera-se um comportamento magnético também diferenciado entre eles. Considera-se o gráfico da figura 37, que contém curvas obtidas via VSM nas duas condições e apresenta a magnetização em função do campo magnético aplicado à temperatura ambiente.

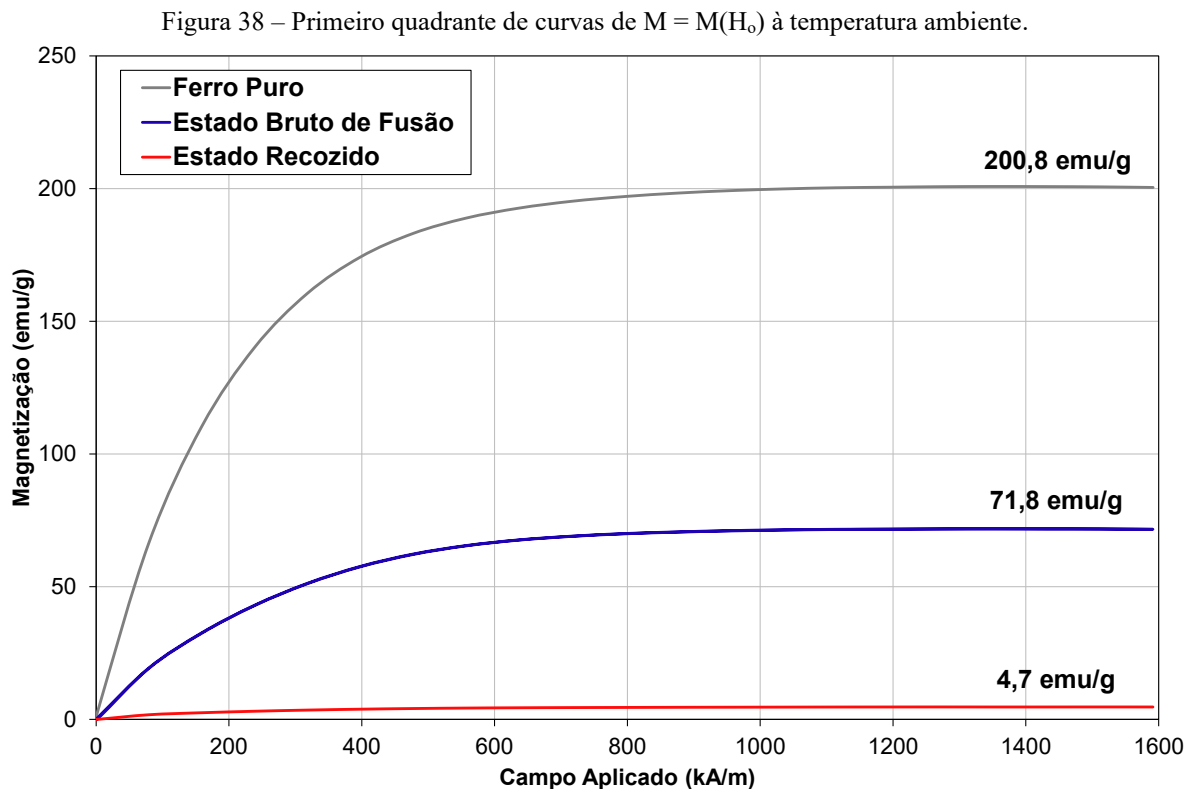
Figura 37 – Curvas de $M = M(H_0)$, à temperatura ambiente, de amostras em pó ($<100 \mu\text{m}$) de liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$.



Fonte: elaborado pelo autor

As curvas da figura 37 foram obtidas a partir das equações 24 e 25 com base nos dados de VSM. Conforme discutido na seção 4.3.7, a componente paramagnética é descontada da magnetização total. Isso significa que essas curvas apresentam apenas a contribuição ferromagnética da magnetização da liga nos estados fundido e recozido, a qual é consequência da fração de ferrita presente na amostra.

Para simplificar a discussão, recorre-se ao gráfico da figura 38, que apresenta o primeiro quadrante da figura 37 e inclui resultados de uma amostra de ferro em pó (ferro carbonila da BASF®, 99,5% em massa de pureza). Na curva do ferro puro, observa-se um aumento da magnetização até 200,8 emu/g, que corresponde à saturação magnética, próxima ao valor teórico à temperatura ambiente (~217,6 emu/g). A diferença de -7,9% pode ser atribuída à oxidação da superfície das partículas de pó ou à presença de impurezas.



Fonte: elaborado pelo autor

A tendência das curvas dos estados fundido e recozido é a mesma observada para o ferro puro, ou seja, a magnetização cresce até um máximo e permanece constante para maiores campos aplicados. Todavia, os valores dos patamares são menores do que no caso do ferro puro: 71,8 emu/g para o estado bruto de fusão e 4,7 emu/g para o estado recozido.

As diferenças entre o ferro puro, o estado bruto de fusão e o estado recozido são um reflexo da fração de ferrita de cada condição. Ao se considerar uma polarização de 200,8 emu/g como 100% em massa de ferrita, as frações mássicas de ferrita nos estados bruto de fusão e recozido correspondem a, respectivamente, 35,8% e 2,3% (valores obtidos pela equação 26). Isso é mais um indício de que a fração de ferrita decresce durante o recozimento.

Os resultados desta seção estão sintetizados na tabela 3. A presença majoritária de fase 1:13 na microestrutura da liga após o recozimento foi constatada diretamente via MEV e DRX e indiretamente via VSM. Essa condição é a desejada para o prosseguimento das rotas de processamento. A próxima etapa é a moagem da liga recozida. Mas, para finalizar a caracterização das matérias-primas, a seção seguinte trata do pó de Sn.

Tabela 3 – Frações de fases de liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ nos estados fundido e recozido.

Método	Fração de Fase (% massa)					
	Ferrita		Fase Rica		Fase 1:13	
	Bruto de Fusão	Estado Recozido	Bruto de Fusão	Estado Recozido	Bruto de Fusão	Estado Recozido
Análise de Micrografias	55,1	0	17,9	0	27,0	100,0
Medida Magnética	35,8	2,3	-	-	-	-
Refinamento de Rietveld	30,9	1,8	24,3	1,3	44,8	96,9

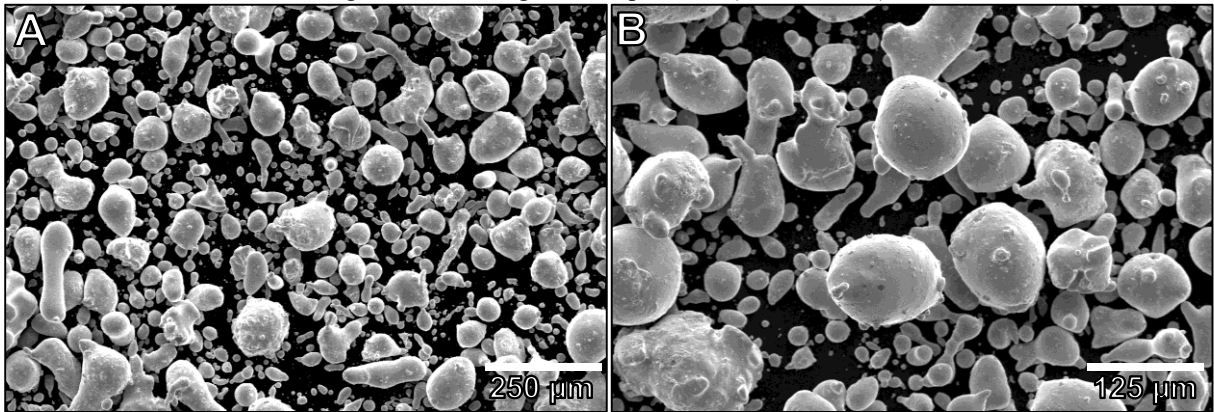
Fonte: elaborado pelo autor

4.1.2. Pó de Estanho

Outra matéria-prima relevante para as rotas de processamento R, P1 e P2 é o pó de Sn, o qual foi utilizado como precursor da fase matriz dos compósitos. Esta seção é dedicada à apresentação de alguns dos aspectos microestruturais do ligante. Conforme detalhado na seção 4.2.5, o pó utilizado é atomizado e apresenta diâmetro médio de partícula igual a 45 μm segundo o fornecedor.

As micrografias da figura 39, obtidas via MEV, retratam as partículas do pó de Sn. Há duas categorias de morfologia: partículas mais similares a esferas e outras com maior razão de aspecto, mais alongadas. Visto que o Sn apresenta elevada ductilidade, é possível que a presença de partículas alongadas resulte do manuseio do pó. O processo de atomização também pode conduzir à formação desse tipo de partícula. Contudo, a maioria das partículas pertence à primeira categoria, condição desejada porque sua escoabilidade é superior.

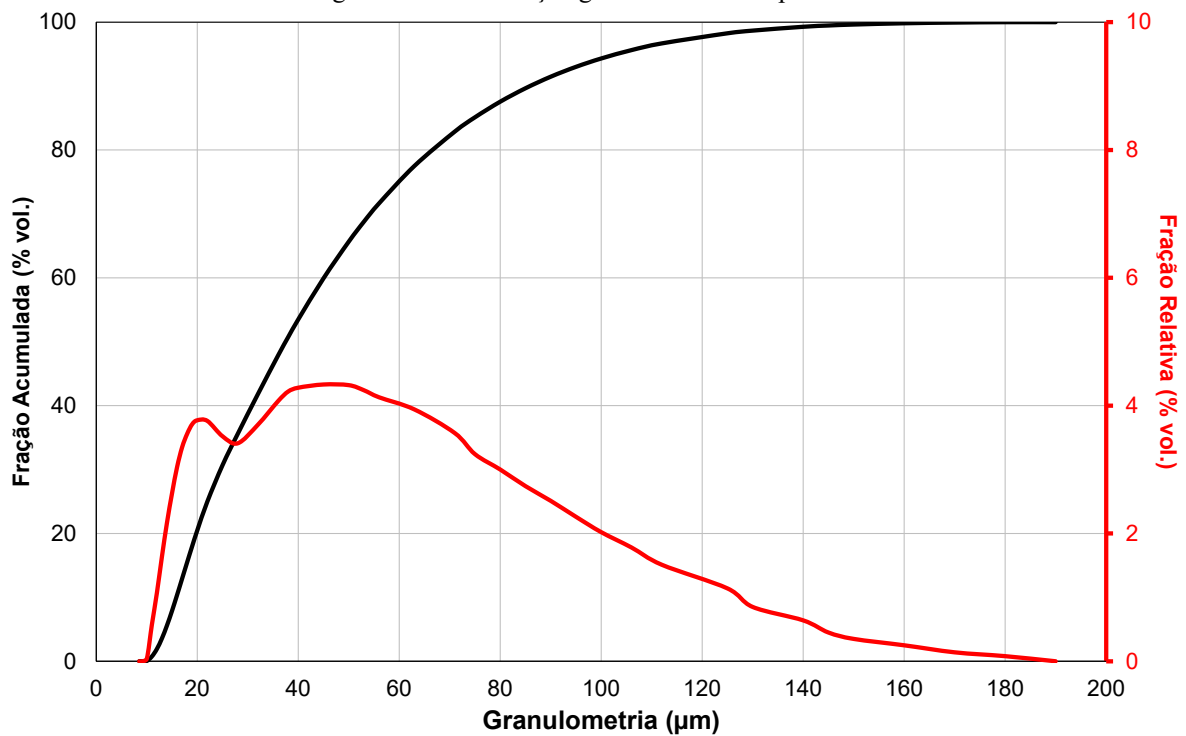
Figura 39 – Micrografias de pó de Sn (contraste: ES).



Fonte: elaborado pelo autor

Na figura 40, a distribuição granulométrica obtida via difração de laser do pó de Sn é apresentada. O aspecto bimodal da curva de fração relativa (máximos ao redor de 20 μm e de 50 μm) provavelmente decorre da presença das duas categorias de morfologia de partícula observadas via MEV. O diâmetro médio (aritmético) é igual a 44,9 μm , muito próximo do solicitado ao fornecedor (45 μm). Portanto, o pó de Sn apresenta tanto as características morfológicas como granulométricas desejadas ao prosseguimento das rotas de processamento.

Figura 40 – Distribuição granulométrica de pó de Sn.



Fonte: elaborado pelo autor

4.2. PÓS MAGNETOCALÓRICOS

A liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ no estado recozido é o ponto de partida para a obtenção de materiais particulados, denominados nesta seção de pós magnetocalóricos. Há três condições em que esses pós são utilizados nas rotas de processamento da figura 18: após a moagem, após o tratamento para hidrogenação e após o processo de recobrimento com Cu.

O objetivo específico II trata da obtenção dos pós magnetocalóricos nas diferentes condições (moído, hidrogenado e recoberto com Cu). Os processos associados foram descritos detalhadamente nas seções 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4. Esta seção, por outro lado, trata dos resultados de caracterização desses pós, tema central do objetivo específico III, no qual se almeja a comparação deles em termos de microestrutura e propriedades termomagnéticas.

A seção 5.2.1 é dedicada a descrição da microestrutura dos pós magnetocalóricos. Resultados de MEV, EDS, DRX e distribuição de tamanhos de partícula são apresentados. Já na seção 5.2.2 o comportamento termomagnético dos pós é discutido por meio da apresentação de resultados de DSC, de VSM e determinação do efeito magnetocalórico na forma de variação isotérmica de entropia magnética (ΔS_T).

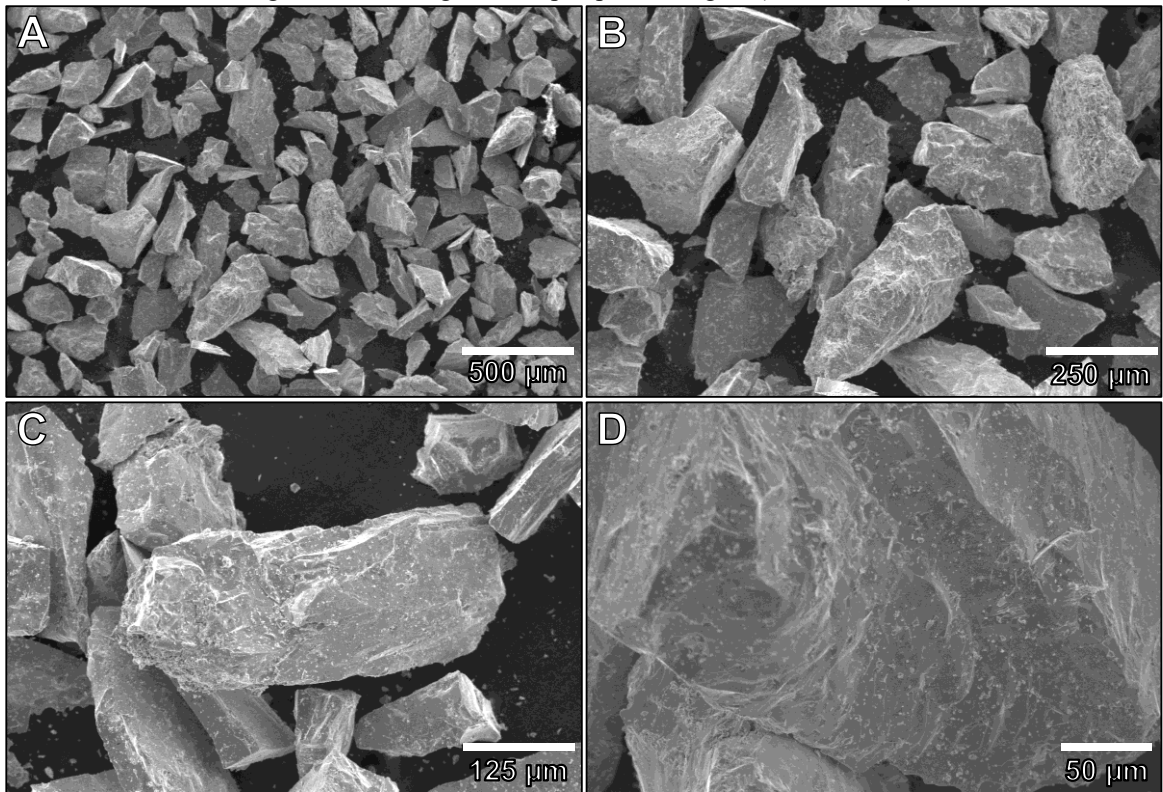
Na seção 5.2.3, as propriedades tecnológicas (densidade aparente, escoabilidade e compactabilidade) antes e após a etapa de hidrogenação são comparadas e discutidas. Essa seção está associada ao atingimento do objetivo específico IV, referente ao efeito da hidrogenação nessas propriedades.

4.2.1. Microestrutura

As micrografias da figura 41, obtidas via MEV, apresentam o aspecto das partículas de pó moído, ou seja, após a moagem da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ recozida e peneiramento para seleção de partículas com diâmetros entre 90 μm e 250 μm . A morfologia das partículas é irregular e diversos cantos vivos e superfícies características de fratura frágil são observados.

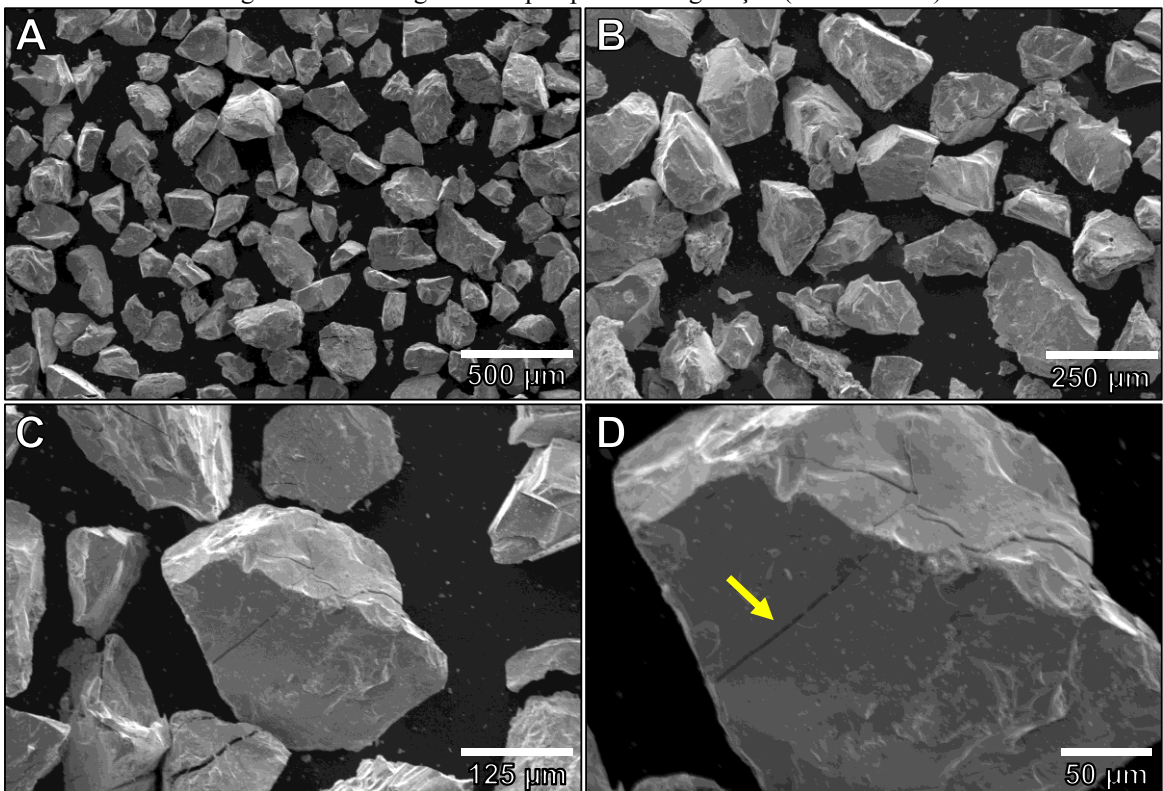
Já as micrografias da figura 42 apresentam o aspecto da superfície das partículas de pó hidrogenado, ou seja, após o tratamento térmico de hidrogenação à 823 K durante 3 h em atmosfera de H_2 sob 0,1 MPa. A superfície das partículas hidrogenadas é ligeiramente diferente em relação a superfície das partículas não hidrogenadas. As partículas hidrogenadas aparentam ser menos rugosas, mais facetadas. Em todo caso, a morfologia irregular se mantém.

Figura 41 – Micrografias de pó após a moagem (contraste: ES).



Fonte: elaborado pelo autor

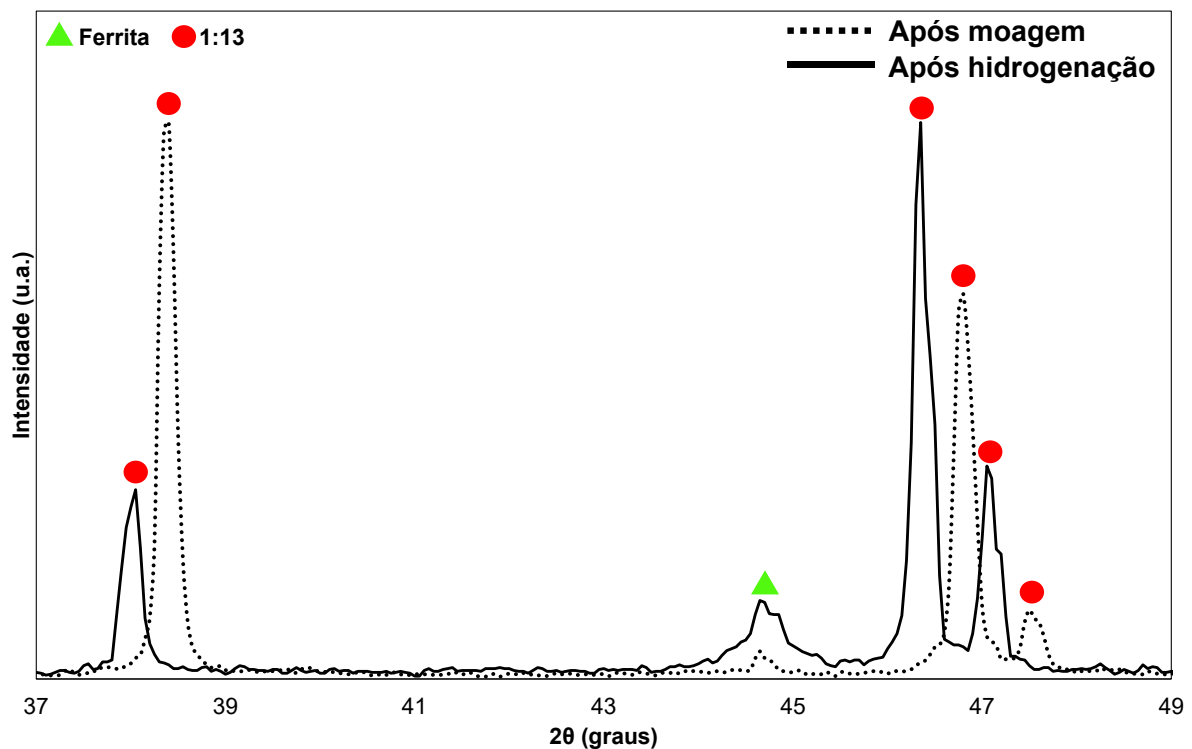
Figura 42 – Micrografias de pó após a hidrogenação (contraste: ES).



Fonte: elaborado pelo autor

Várias partículas do pó hidrogenado apresentam trincas como aquela indicada pela seta em amarelo na figura 42D. Essa ocorrência provavelmente é resultado da inserção de H na fase 1:13 durante o tratamento de hidrogenação. A formação da solução sólida intersticial envolve uma variação volumétrica do retículo cristalino, e as tensões associadas podem ocasionar a fratura das partículas. Para identificar essa e outras modificações estruturais decorrentes da hidrogenação, recorre-se aos difratogramas da figura 43.

Figura 43 – Difratogramas de pós (<100 μm) após moagem e após hidrogenação.



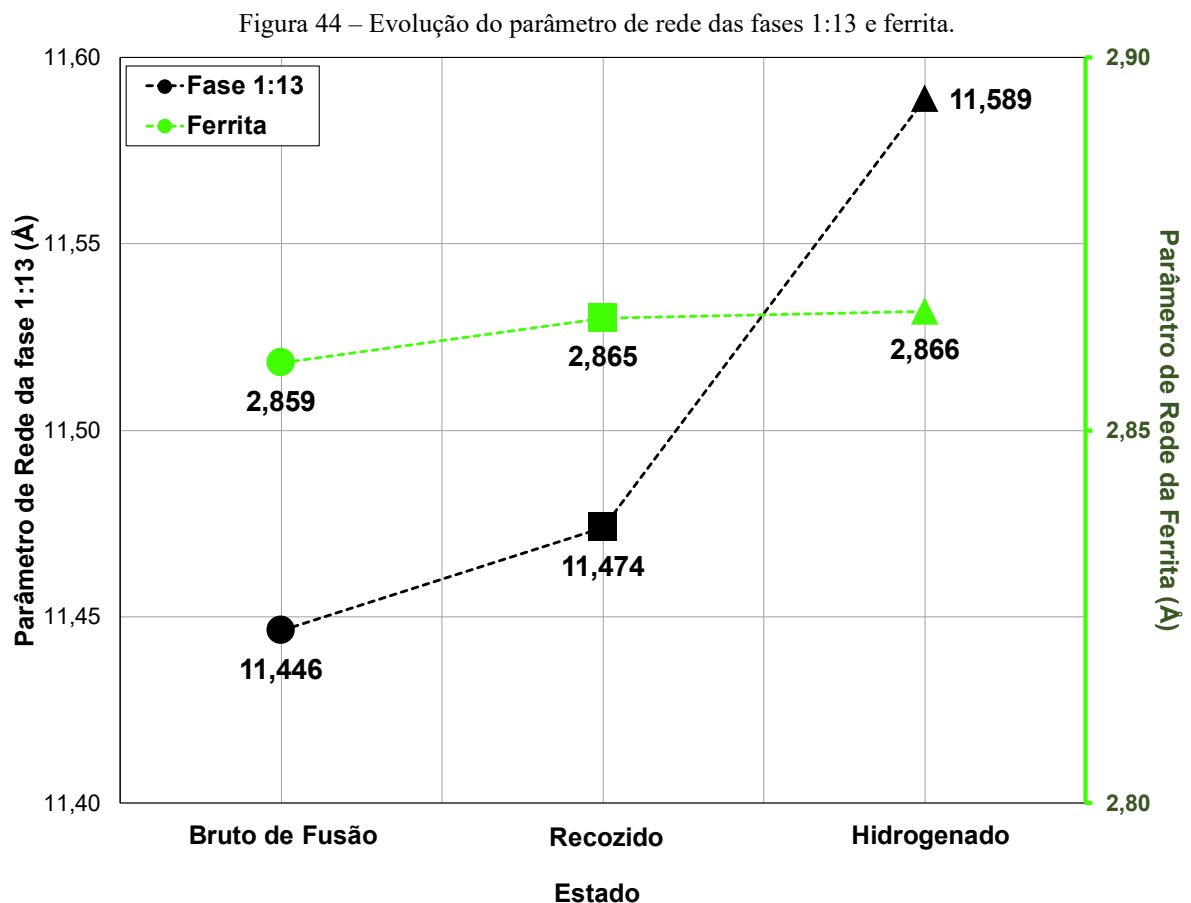
Fonte: elaborado pelo autor

Nota-se um aumento da intensidade relativa do principal pico da ferrita (em torno de $44,5^\circ$, carta 631734), indício de que a fração dessa fase aumenta durante a hidrogenação. De fato, o refinamento pelo método de Rietveld (apêndice A) revela frações mássicas de ferrita e de fase 1:13 de, respectivamente, 9,8% e 90,2% após a hidrogenação (contra 1,8% e 96,9% antes da hidrogenação, seção 5.1.1).

O aumento do teor de ferrita pode ser consequência de oxidação ou outras reações sugeridas por BEZ ET AL., 2015, na superfície das partículas, que podem conduzir à formação de La_2O_3 e/ou de LaH_3 e ferrita como subproduto. Como a fase 1:13 participa dessas reações, o aumento da quantidade de ferrita está associado à uma redução da fração de fase 1:13.

Ainda com base na figura 43, verifica-se a ocorrência de deslocamento dos picos da fase 1:13 para menores ângulos de difração após a hidrogenação, o que implica aumento do parâmetro de rede (variação de 11,474 Å para 11,589 Å). Essa variação representa ~3% de expansão volumétrica da célula unitária e provavelmente explica o surgimento de trincas como a indicada na figura 42D nas partículas de pó após a hidrogenação. Já a posição do principal pico da ferrita (~44,5°) permanece inalterada, ou seja, o parâmetro de rede da ferrita não é modificado durante a hidrogenação.

Para aprimorar a discussão, a evolução do parâmetro de rede das fases 1:13 e ferrita em diferentes estágios das rotas de processamento da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ é resumida no gráfico da figura 44. O eixo das ordenadas representa o parâmetro de rede da fase 1:13 (o eixo secundário se refere ao parâmetro da ferrita) e o eixo das abscissas representa diferentes estágios de processamento. As linhas pontilhadas são apenas guias aos olhos.



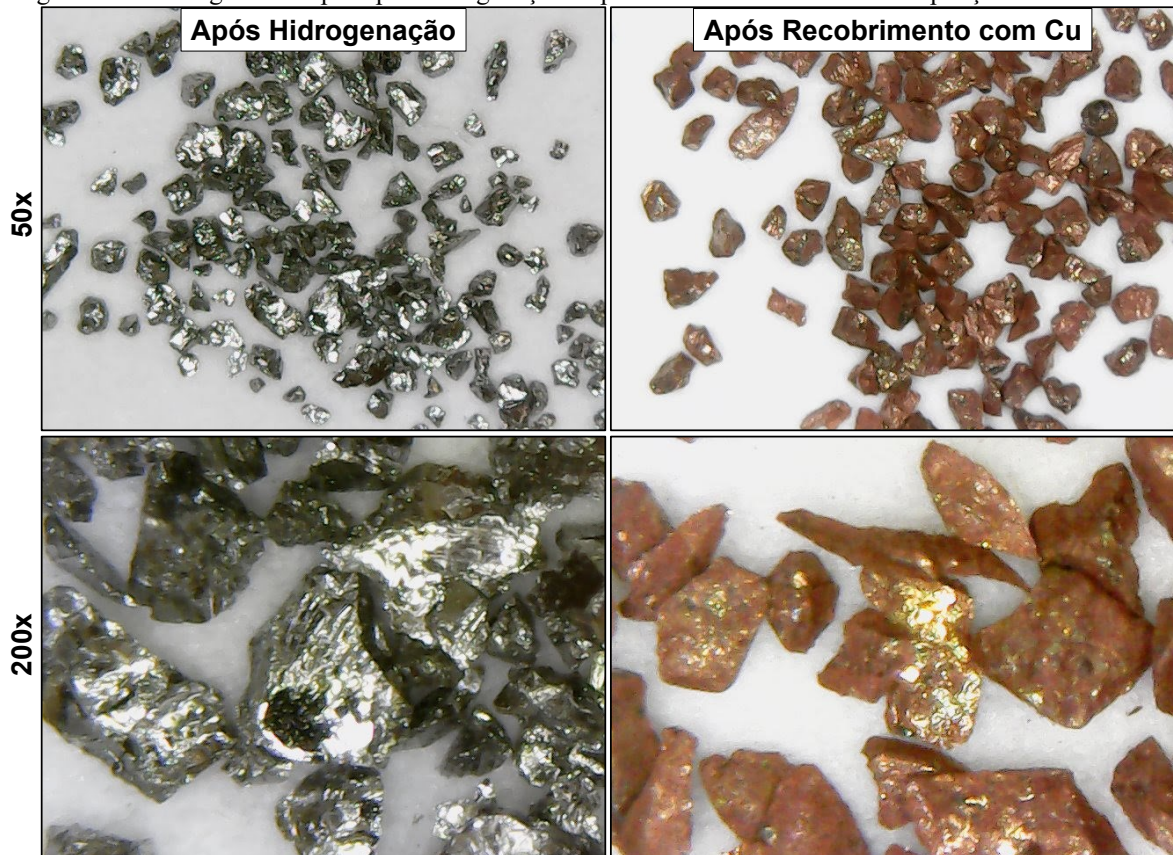
Fonte: elaborado pelo autor

A alteração do tamanho das células unitárias da ferrita e da fase 1:13 durante o recozimento resulta da redistribuição de elementos entre as fases durante o tratamento térmico. Ao longo do recozimento ocorre uma redução do teor de Si da ferrita e um aumento do teor de Si e diminuição no teor de La da fase 1:13. As modificações estequiométricas das fases explicam as alterações nos parâmetros de rede. O maior parâmetro de rede da fase 1:13 hidrogenada resulta da formação de uma solução sólida intersticial de H.

Os demais aspectos que devem ser discutidos em relação aos pós moído e hidrogenado estão associados às propriedades termomagnéticas deles, tópico adiado para a seção 5.2.2. Em relação aos resultados em termos de microestrutura, resta dissertar sobre pós na condição após o processo de recobrimento com Cu (parâmetros de recobrimento: 0,01 M de Cu^{+2} , 60 s, temperatura ambiente).

Nas micrografias da figura 45, obtidas via MO, destaca-se o aspecto de partículas após a hidrogenação (ou seja, antes do recobrimento com Cu) e após o recobrimento com Cu. As partículas recobertas apresentam uma coloração avermelhada, característica do metal de recobrimento.

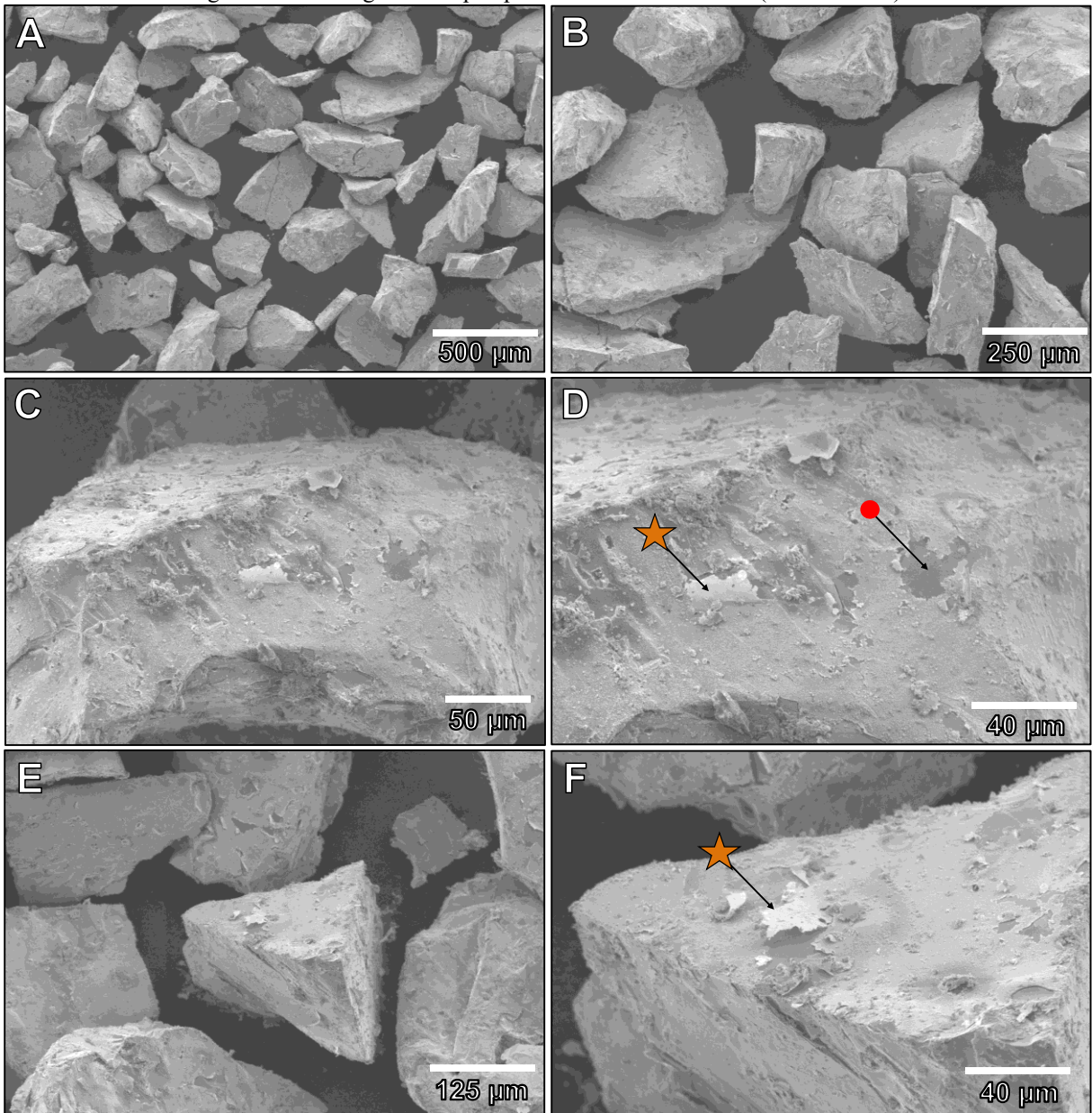
Figura 45 – Micrografias de pós após hidrogenação e após recobrimento com Cu. Ampliações: 50x e 200x.



Fonte: elaborado pelo autor

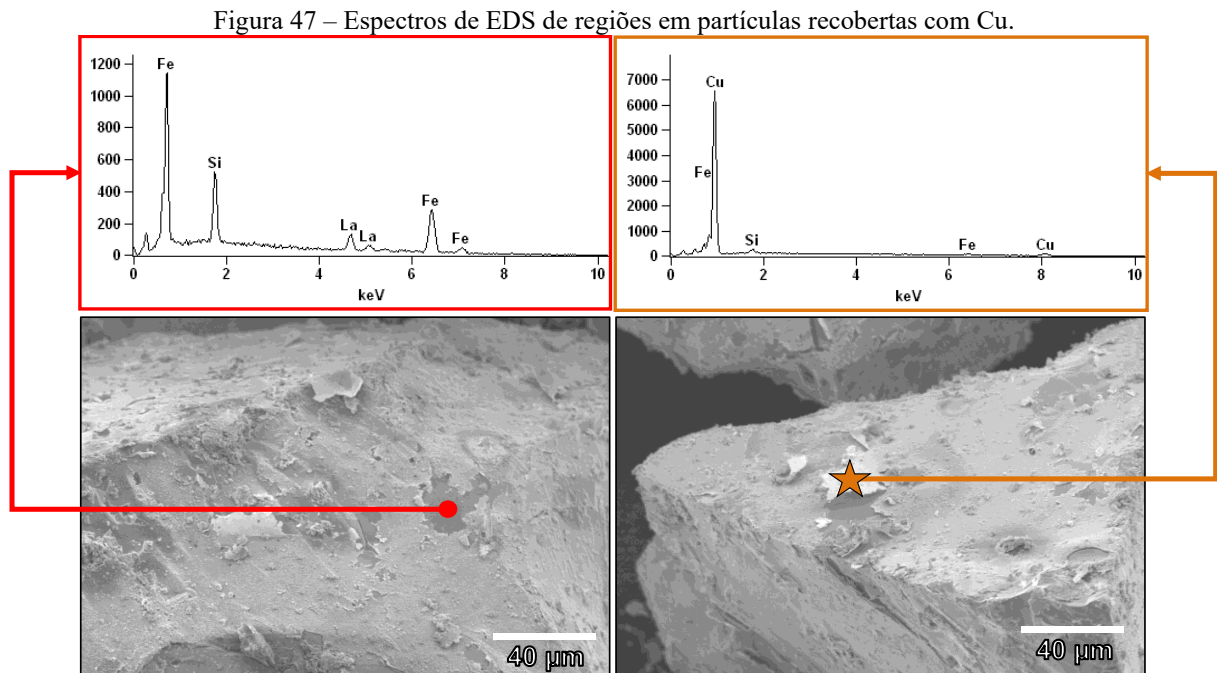
A superfície das partículas recobertas pode ser analisada em melhores resoluções com base nas micrografias da figura 46, obtidas via MEV. Observa-se uma película (indicada por estrelas nas figuras 46D e 46F) na superfície das partículas. Essa não recobre integralmente as partículas, uma vez que é possível localizar regiões expostas do substrato (círculo vermelho da figura 46D, por exemplo). Em todo o caso, a camada é observada consistentemente em todas as partículas.

Figura 46 – Micrografias de pó após recobrimento com Cu (contraste: ES).



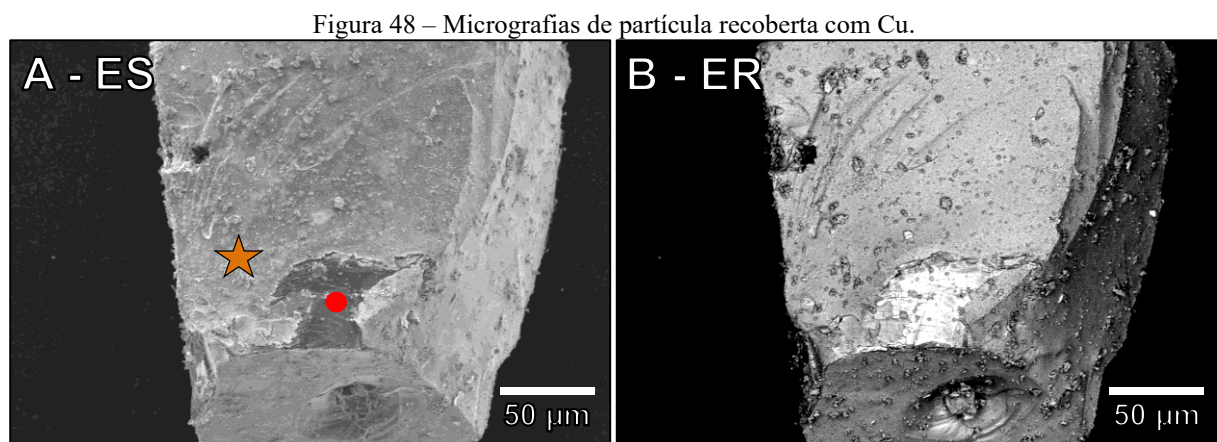
Fonte: elaborado pelo autor

A composição química das películas pode ser elucidada via EDS. Alguns espectros referentes às regiões apontadas nas figuras 46D e 46F são apresentados na figura 47. Verifica-se que as camadas são compostas majoritariamente por Cu e que na região onde ocorreu o destacamento da camada de Cu detectam-se os elementos Fe, La e Si.



Fonte: elaborado pelo autor

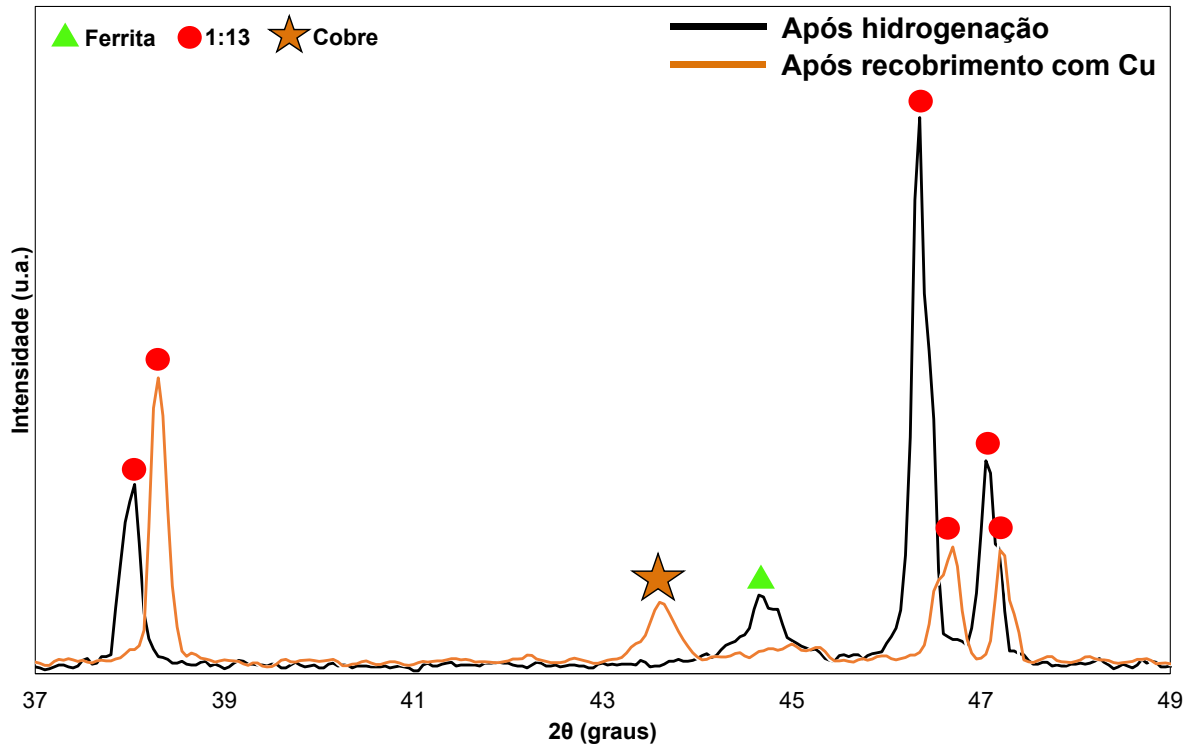
As diferenças entre o substrato e a superfície das partículas recobertas são evidenciadas na figura 48, onde micrografias de uma mesma partícula tanto em modo de contraste de ES como de ER são comparadas. Novamente, é possível verificar que a camada de Cu reveste quase que integralmente a partícula.



Fonte: elaborado pelo autor

A presença de cobre na forma metálica na superfície das partículas após o processo de recobrimento é corroborada pela análise dos difratogramas da figura 49. Na curva do pó recoberto há um pico ao redor de $43,5^\circ$ referente à reflexão dos planos $\{111\}$ do cobre metálico com estrutura cúbica de faces centradas (carta 43493).

Figura 49 – Difratogramas de pós após hidrogenação e após recobrimento com Cu.



Fonte: elaborado pelo autor

Observa-se na figura 49 que a intensidade relativa dos picos da fase 1:13 e de ferrita são maiores para o pó hidrogenado, ou seja, antes do recobrimento. De fato, a análise de Rietveld revela frações mássicas de ferrita, fase 1:13 e cobre de, respectivamente, 4,4%, 78,3% e 17,3% na amostra de pó recoberto.

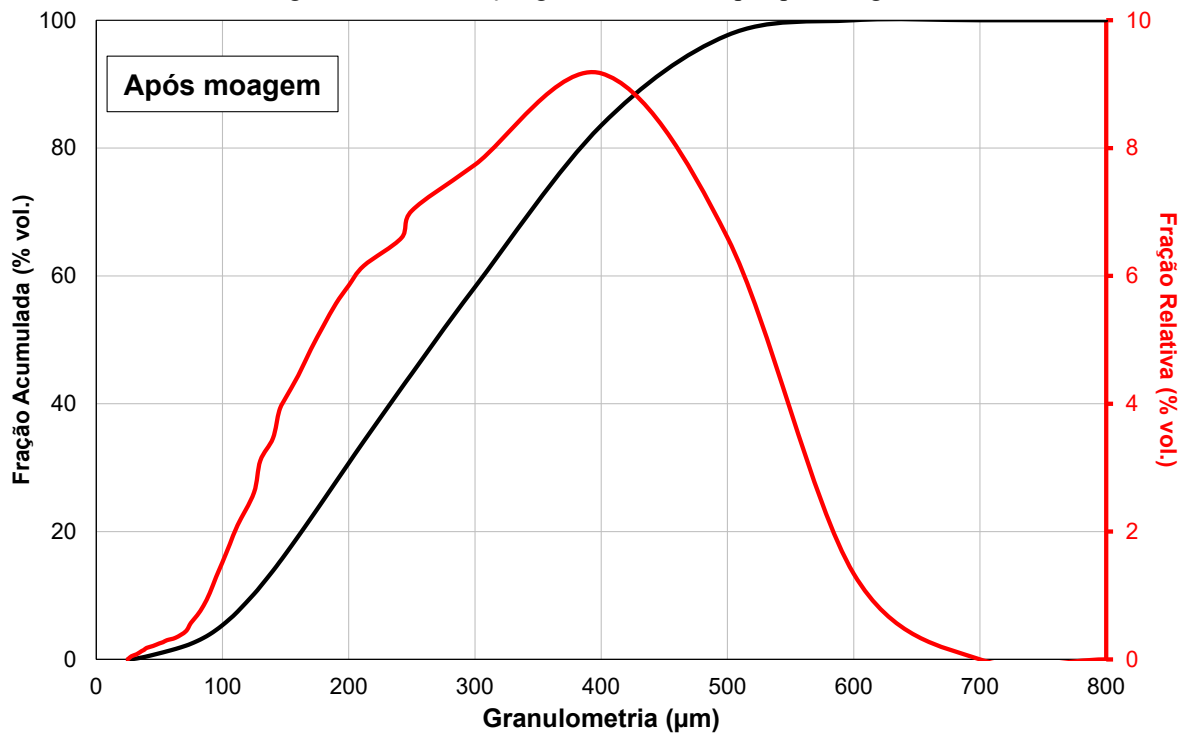
LYUBINA ET AL., 2012, obtiveram frações de Cu ligeiramente inferiores (~16%) para condições similares de deposição, o que provavelmente decorre do fato de que os pós utilizados por eles apresentavam diâmetros de partícula distintos (distribuição granulométrica entre 125 μm e 177 μm contra 90 μm e 250 μm neste trabalho). Uma menor superfície específica provavelmente implica taxa de deposição de Cu inferior, o que pode resultar em frações de Cu depositadas diferentes em pós com granulometrias díspares.

Vale frisar que a análise da fração de Cu obtida a partir do refinamento de Rietveld deve ser executada com cautela. Há uma diferença microestrutural entre a superfície e o núcleo das partículas, e o volume de interação dos raios X com as partículas de pó provavelmente não inclui a totalidade do volume das partículas. Isso significa que as frações de Cu obtidas tanto neste trabalho como no de LYUBINA ET AL., 2012, estão superestimadas. Além disso, como os fótons utilizados na aquisição dos dados provêm da emissão K- α do Cu e a amostra contém Cu em sua superfície, isso contribui significativamente para a redução do volume de interação dos raios X nas partículas de pó.

A observação direta da camada de Cu via MEV (figuras 46 e 48) revela que sua espessura é muito fina em relação ao tamanho das partículas, indício de que a fração de Cu pode ser considerada desprezível. Essa discussão será retomada na seção 5.2.2, onde a influência da camada de cobre nas propriedades termomagnéticas é avaliada.

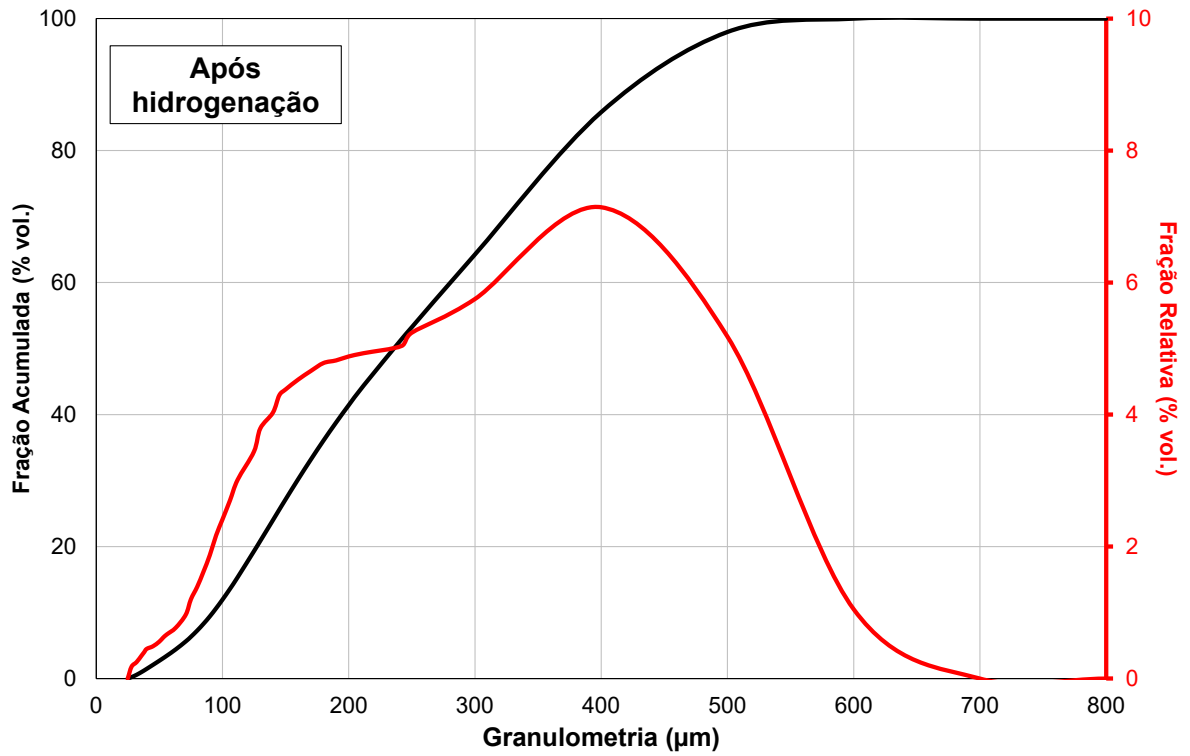
O último aspecto microestrutural a ser abordado é a granulometria dos pós magnetocalóricos em diferentes condições. Os gráficos das figuras 50, 51 e 52 apresentam curvas de distribuição de tamanho de partículas obtidas via difração de laser de pós após a moagem, após a hidrogenação e após o recobrimento com Cu.

Figura 50 – Distribuição granulométrica de pó após moagem.



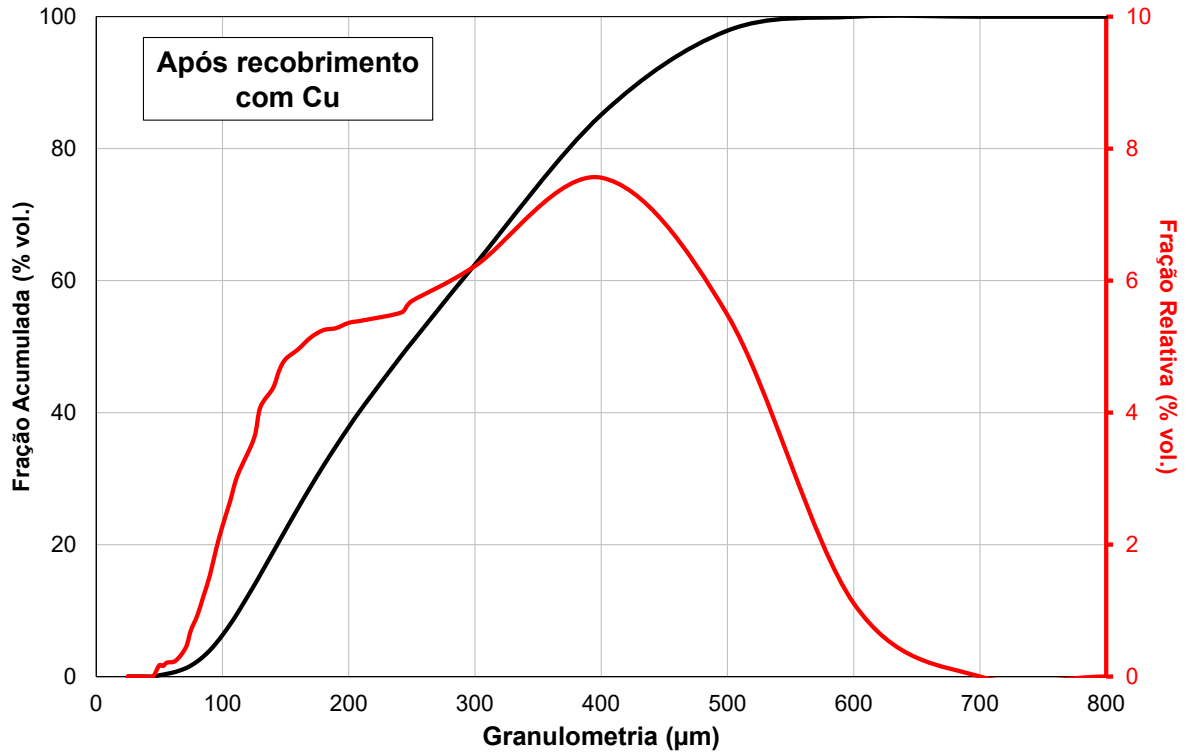
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 51 – Distribuição granulométrica de pó após hidrogenação.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 52 – Distribuição granulométrica de pó após recobrimento com Cu.



Fonte: elaborado pelo autor

Nota-se um alargamento das distribuições granulométricas de pós nas condições hidrogenado e recoberto em relação ao pó moído. Esse é verificado nas curvas de fração relativa das figuras 50, 51 e 52 no intervalo de diâmetros de 100 μm até 300 μm . Isso provavelmente é resultado da fragmentação de partículas durante a hidrogenação, já constatada via MEV.

Algumas estatísticas da análise de difração de laser são apresentadas na tabela 4. O parâmetro D10, por exemplo, refere-se ao diâmetro apresentado por até 10% do volume total de partículas (vide curvas de fração acumulada nas figuras 50, 51 e 52). Analogamente, os diâmetros D50 e D90 referem-se às probabilidades acumuladas de 50% e 90%.

Tabela 4 – Sumário das medidas de difração a laser.

Pó	Diâmetro (μm)			
	D10	D50	D90	Médio
Moído	123,9	268,5	443,0	276,6
Hidrogenado	92,4	235,5	431,8	250,4
Recoberto	113,1	247,4	435,1	262,1

Fonte: elaborado pelo autor

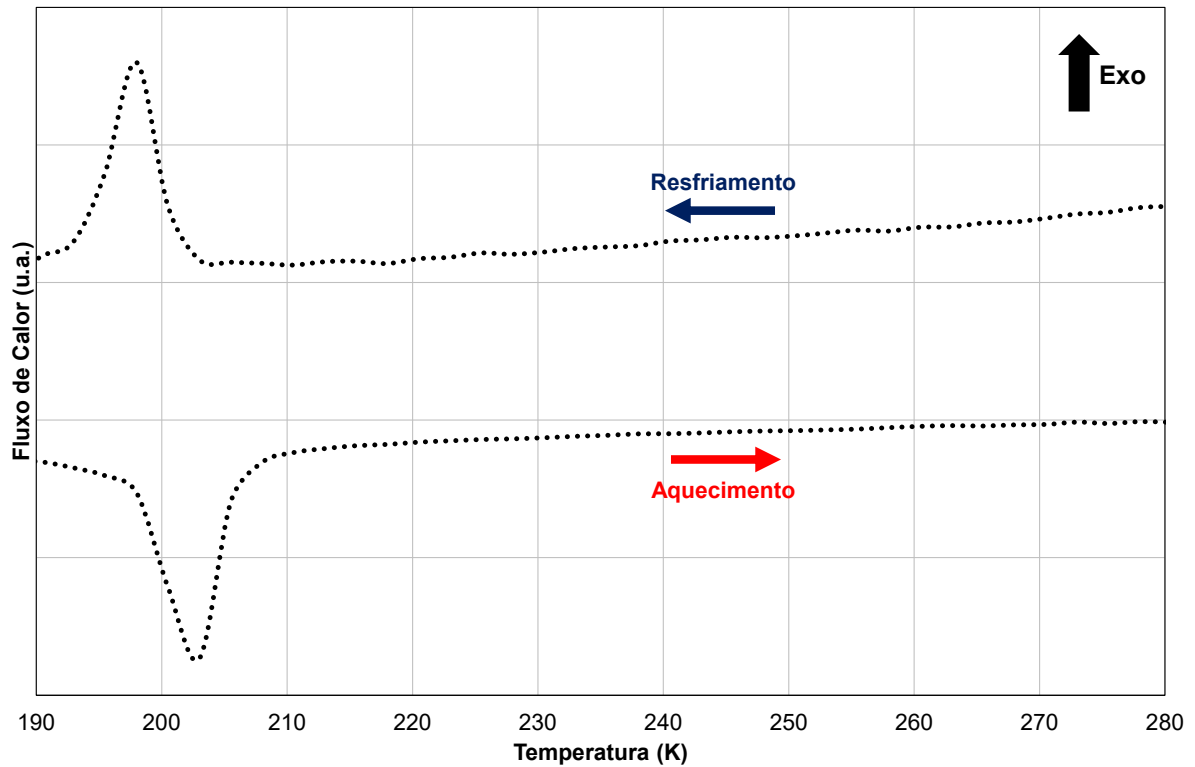
A fração de partículas com diâmetros maiores do que 250 μm pode ser atribuída à morfologia irregular dos três tipos de pó. Logo, mesmo que após a moagem o pó seja peneirado para a seleção de partículas com dimensões entre 90 μm e 250 μm , partículas alongadas podem atravessar mesmo as peneiras de menor abertura. Ou seja, a presença de partículas com diâmetros superiores a 250 μm é esperada.

Portanto, os processos de hidrogenação e recobrimento com Cu provocam alterações de caráter estrutural significativas nas partículas à base de $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$. O próximo passo consiste em avaliar se essas modificações se limitam a esse aspecto ou se implicam também mudanças no comportamento termomagnético.

4.2.2. Propriedades Termomagnéticas

O gráfico da figura 53 apresenta curvas obtidas via DSC para uma amostra de pó após a moagem. Os picos em ~ 200 K (203,0 K no aquecimento e 198,0 K no resfriamento) estão associados à transição entre os estados ferromagnético e paramagnético da fase 1:13, ou seja, a sua T_C . A T_C observada está de acordo com os valores da literatura apresentados na seção 3.3.2. A natureza da transição (1ª ordem) é uma das causas da histerese térmica, ou seja, ocorrência dos picos em temperaturas distintas durante aquecimento e resfriamento ($\Delta T = 5$ K).

Figura 53 – Curvas calorimétricas de pó após moagem.



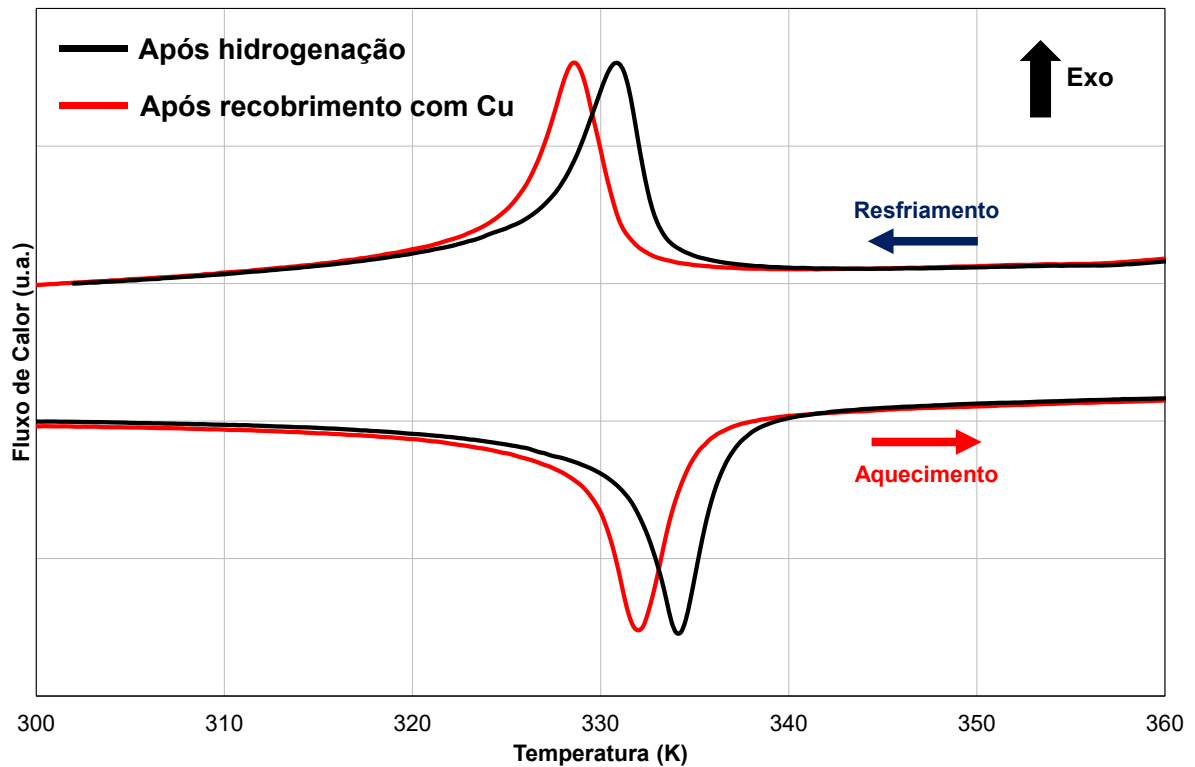
Fonte: elaborado pelo autor

A T_C de ~ 200 K encontrada é inadequada para refrigeração magnética à temperatura ambiente. Seu ajuste é a finalidade do tratamento de hidrogenação, cujo efeito pode ser avaliado nas curvas da figura 54. Em detrimento da inserção intersticial de H, a T_C é deslocada de aproximadamente 200 K até cerca de 330 K (334,3 K no aquecimento e 331,0 K no resfriamento). O aumento da T_C deve-se justamente ao aumento do parâmetro de rede da fase 1:13 relatado na seção 5.2.1.

Em relação ao processo de recobrimento com Cu: como a camada de Cu é muito fina quando comparada ao tamanho da partícula e as transformações estruturais decorrentes de sua formação estão limitadas à superfície das partículas, alterações expressivas das propriedades termomagnéticas não são esperadas.

O gráfico da figura 54 também inclui as curvas de DSC de amostra de pó recoberto com Cu (curvas em vermelho). A presença de Cu não causa alterações significativas nas curvas calorimétricas, já que os picos das curvas em preto e em vermelho, tanto no aquecimento como no resfriamento, estão muito próximos (~ 2 K de diferença). A T_C no estado hidrogenado se mantém após o recobrimento com Cu (332,3 K no aquecimento e 328,7 K no resfriamento).

Figura 54 – Curvas calorimétricas de pós após hidrogenação e após recobrimento com Cu.

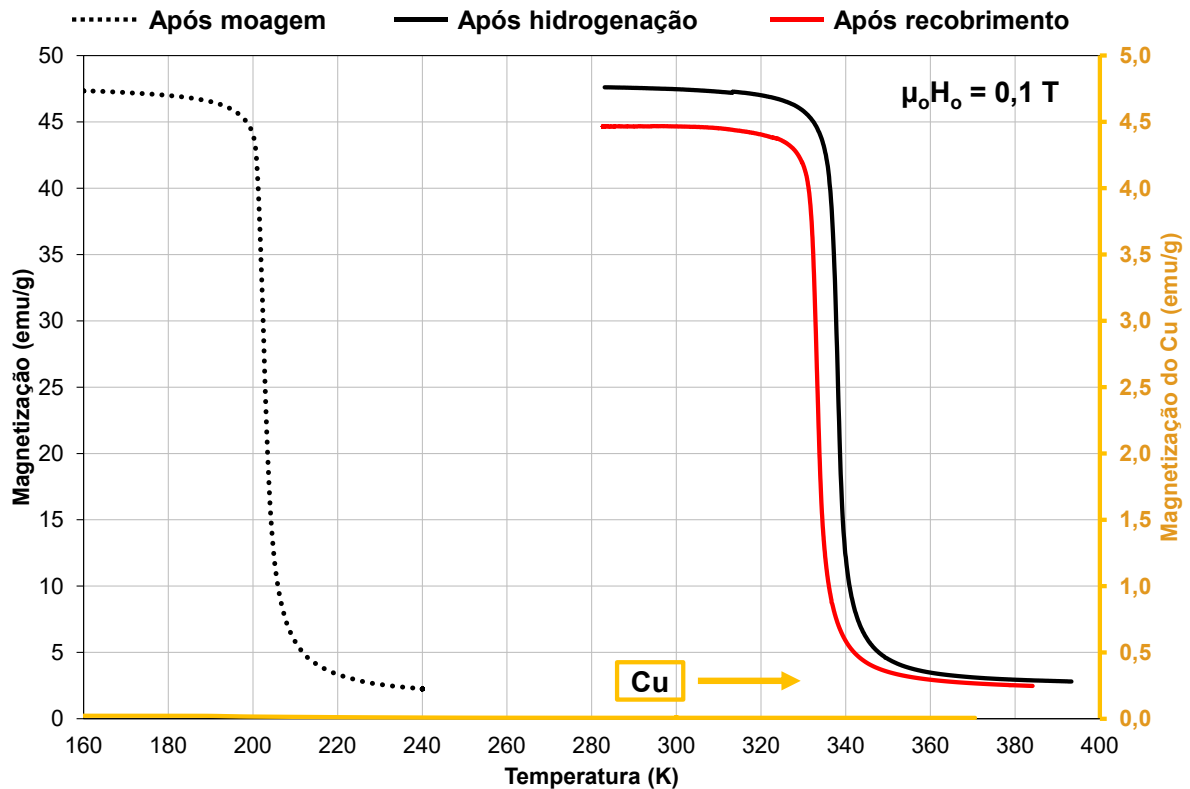


Fonte: elaborado pelo autor

Outra forma de avaliar a T_C é a partir de medidas de magnetização em função da temperatura via VSM. Os resultados para um campo aplicado igual a 0,1 T são apresentados no gráfico da figura 55. Há quatro curvas: três relacionadas aos pós magnetocalóricos e uma referente a uma amostra de cobre eletrolítico (cuja magnetização é dada pelo eixo y secundário).

As curvas de $M = M(T)$ da figura 55 incluem contribuições da magnetização de todas as fases presentes no sistema: fase 1:13 (hidrogenada ou não), ferrita, fase rica e cobre. A ferrita apresenta comportamento ferromagnético no intervalo de temperatura analisado. A fase rica e o cobre apresentam, respectivamente, comportamento paramagnético e diamagnético. Já o comportamento da fase 1:13 varia: pode ser ferromagnético ou paramagnético, dependendo da temperatura exata.

No caso dos pós magnetocalóricos, a magnetização decresce com o aumento da temperatura. Há um intervalo de temperatura no qual a queda é particularmente abrupta, ao redor de 200 K para o pó após moagem e ao redor de 340 K para os pós nas condições após hidrogenação e após recobrimento. Essa variação abrupta resulta da transição entre os estados ferromagnético e paramagnético da fase 1:13 (o estado ferromagnético é aquele que ocorre às menores temperaturas).

Figura 55 – Curvas de $M = M(T)$ sob $\mu_0 H_0 = 0,1$ T.

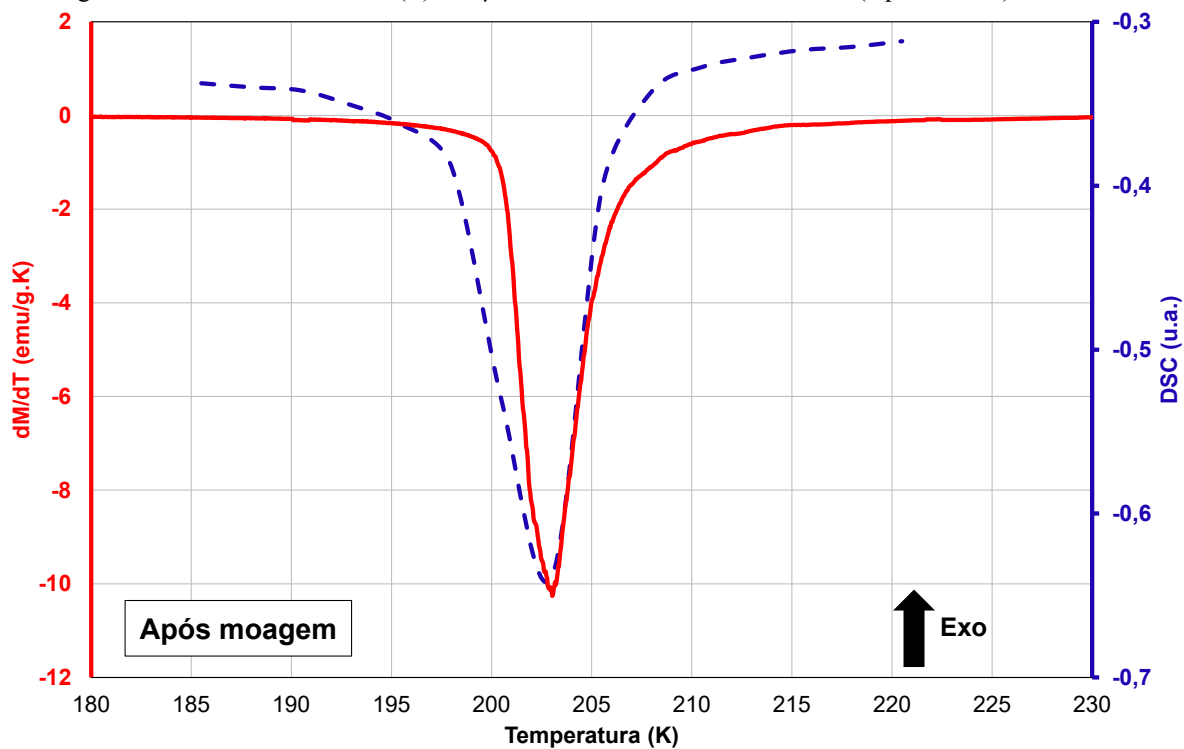
Fonte: elaborado pelo autor

Durante a transição do estado ferromagnético ao paramagnético da fase 1:13, a magnetização dos pós magnetocalóricos cai de ~ 47 emu/g para $\sim 2,5$ emu/g nos três tipos de pó. Essa magnetização residual é considerável e deve-se à presença de uma pequena fração de ferrita nas três condições. Frisa-se que a ferrita apresenta comportamento ferromagnético no intervalo de temperatura considerado (sua transição só ocorre ao redor de 1043 K, T_C do Fe).

As magnetizações da amostra de Cu são ordens de grandeza inferiores ($< 0,03$ emu/g) ao observado nas demais. Na figura 55, a curva em laranja praticamente se sobrepõe ao eixo x em toda a faixa de temperatura considerada. Ou seja, a contribuição do Cu para a magnetização dos pós recobertos é irrisória. Isso explica a similaridade entre as curvas de $M(T)$ dos pós nas condições após hidrogenação e após recobrimento com Cu.

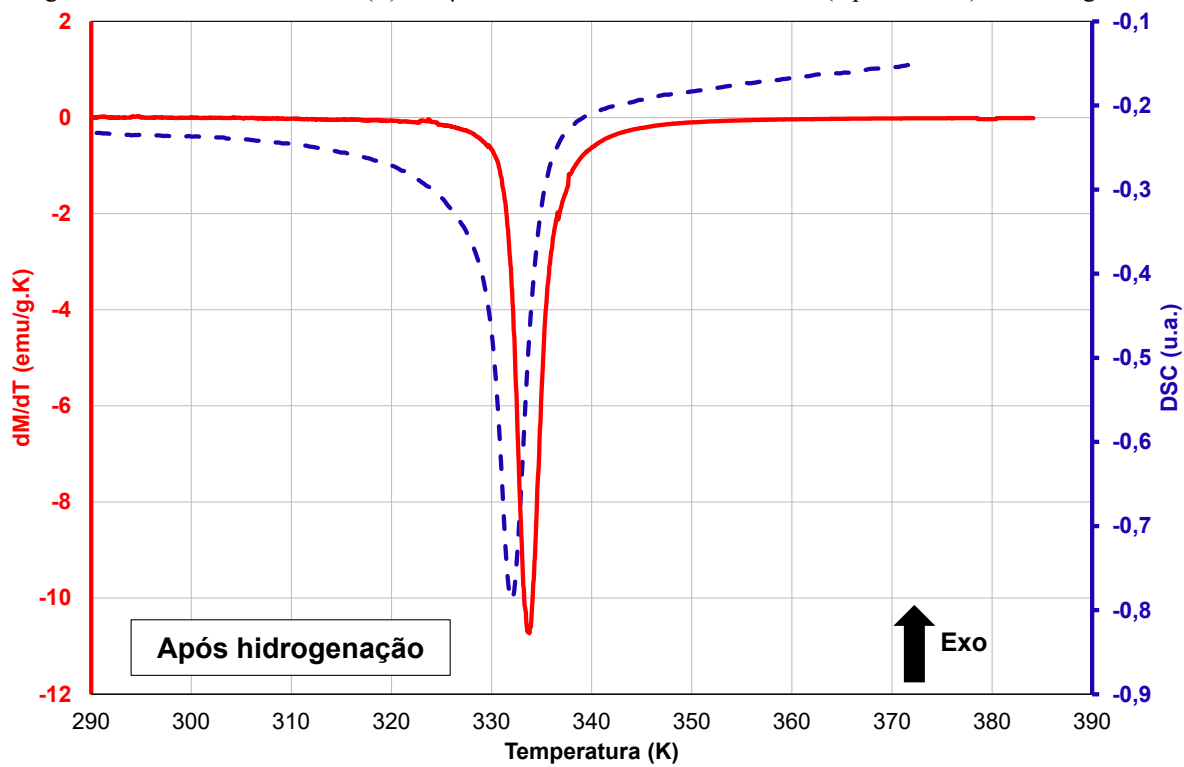
A temperatura na qual o módulo da derivada $\left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H$ é máximo corresponde à T_C . Portanto, os valores de T_C podem ser determinados (para $\mu_0 H_0 = 0,1$ T) a partir da derivação das funções da figura 55. As derivadas são apresentadas nos gráficos das figuras 56, 57 e 58. Reitera-se que as medidas de magnetização foram efetuadas durante o aquecimento das amostras. Curvas obtidas via DSC (aquecimento) também estão incluídas na figura 55.

Figura 56 – Derivada de $M = M(T)$ sob $\mu_0 H_0 = 0,1$ T e curva calorimétrica (aquecimento). Pó moído.



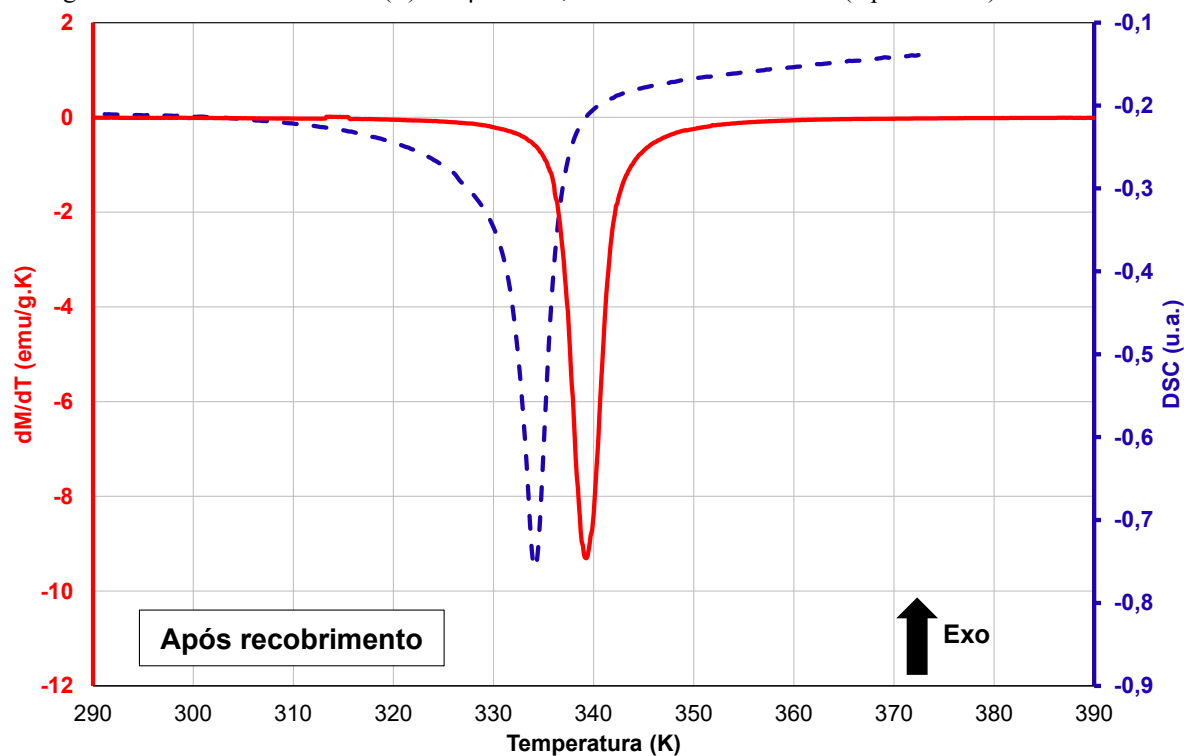
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 57 – Derivada de $M = M(T)$ sob $\mu_0 H_0 = 0,1$ T e curva calorimétrica (aquecimento). Pó hidrogenado.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 58 – Derivada de $M = M(T)$ sob $\mu_0 H_0 = 0,1$ T e curva calorimétrica (aquecimento). Pó recoberto.

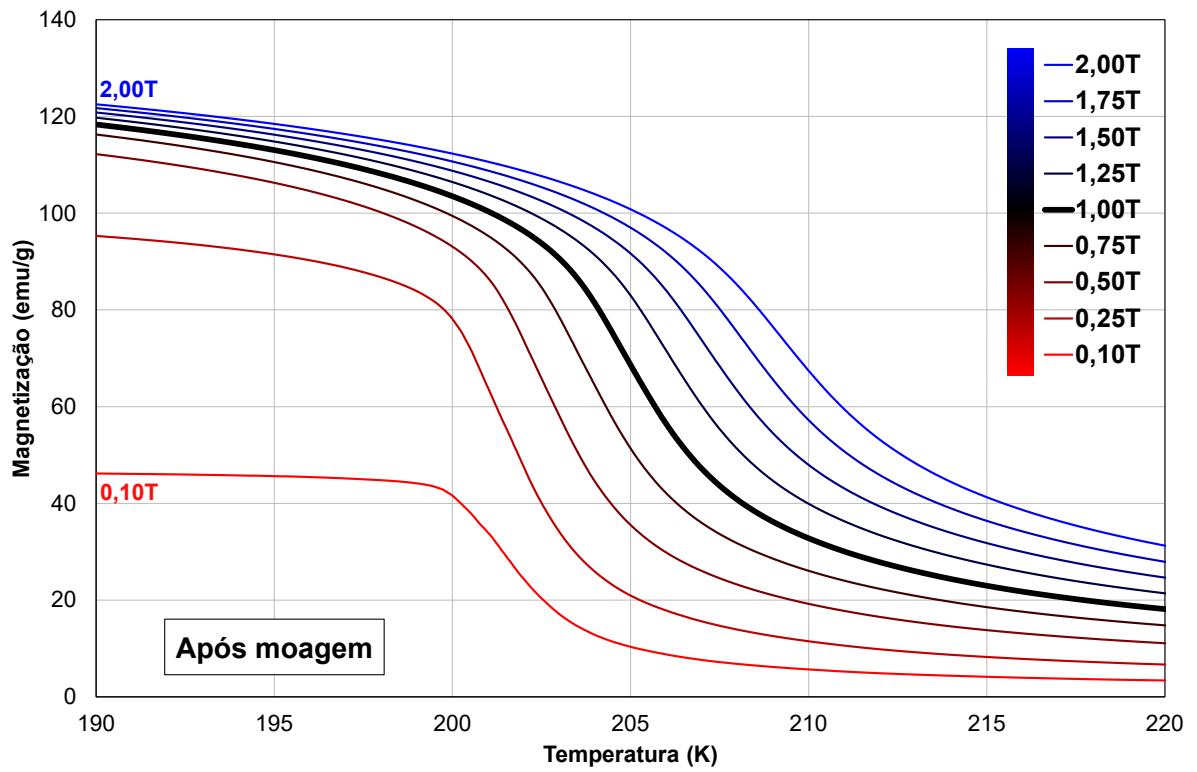


Fonte: elaborado pelo autor

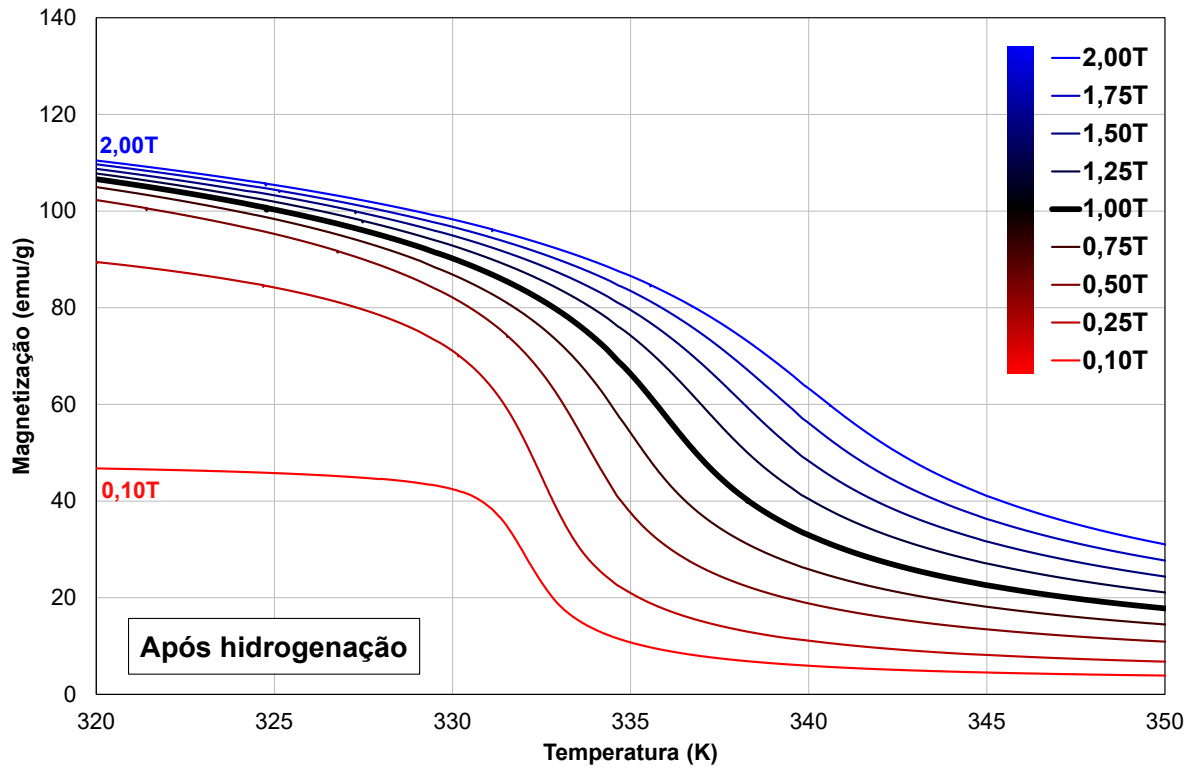
Os valores de T_C determinados por meio da derivação das curvas de $M(T)$ equivalem a 202,6 K (pó moído), 338,5 K (pó hidrogenado) e 333,2 K (pó recoberto com Cu), praticamente os mesmos que os obtidos via DSC. A diferença de alguns K entre as T_C provenientes das duas técnicas pode ser atribuída ao fato de que os campos aplicados durante as medidas diferem ($\mu_0 H_0 = 0,1$ T para VSM e $\mu_0 H_0 = 0$ para DSC).

Segundo as medidas magnéticas, a hidrogenação promove um aumento de ~ 135 K da T_C . O recobrimento com Cu não a afeta significativamente. Resta investigar o efeito desses processos na variação isotérmica de entropia (ΔS_T). Conforme discutido na seção 3.1, ela pode ser calculada a partir da integração da relação de Maxwell (equação 9), método que requer a determinação da magnetização em função da temperatura para diferentes campos aplicados, e não somente para $\mu_0 H_0 = 0,1$ T.

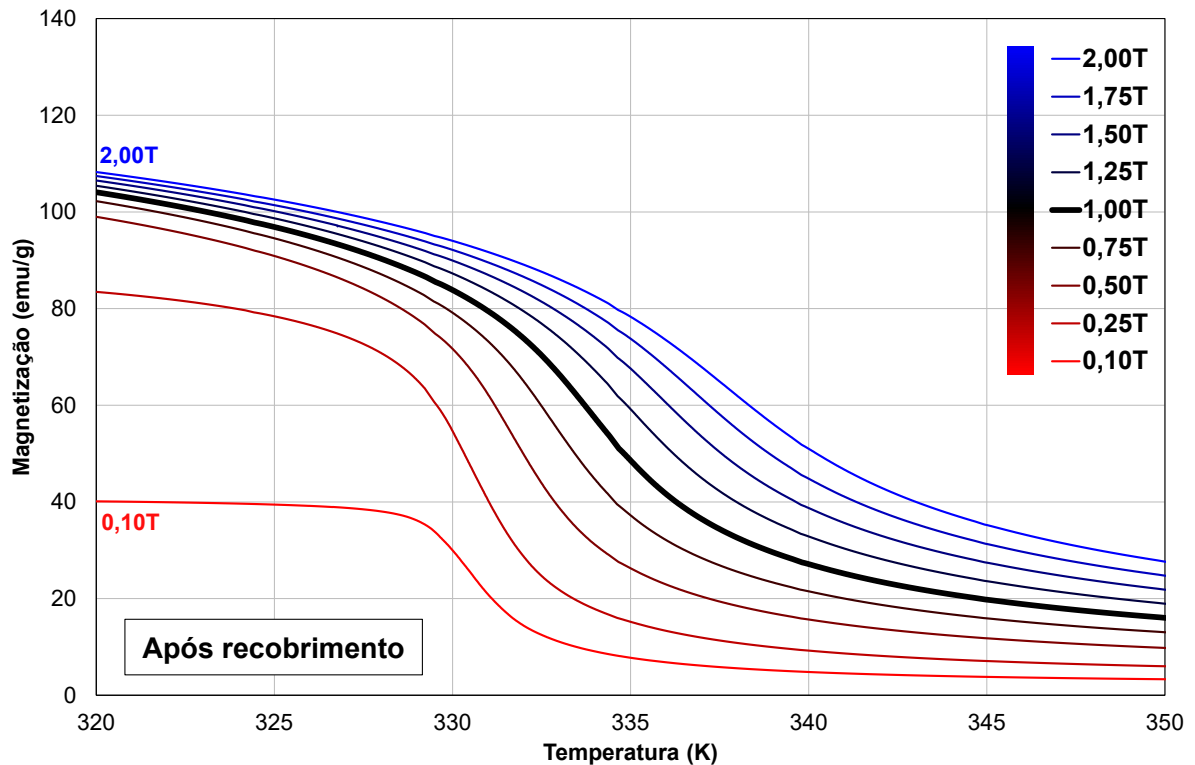
As figuras 59, 60 e 61 apresentam gráficos que contêm curvas de $M = M(T)$ para um intervalo de $\mu_0 H_0$ entre 0,1 e 2 T. Assim como no caso em que $\mu_0 H_0 = 0,1$ T, a tendência de $M(T)$ é decrescente para os demais valores de $\mu_0 H_0$, e a queda de magnetização é particularmente pronunciada às redondezas de T_C . Todavia, o valor exato de T_C varia em função de H_0 , e é maior quanto maior o campo aplicado.

Figura 59 – Curvas de $M = M(T, \mu_0 H_0)$ de pó moído.

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 60 – Curvas de $M = M(T, \mu_0 H_0)$ de pó hidrogenado.

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 61 – Curvas de $M = M(T, \mu_0 H_0)$ de pó recoberto com Cu.

Fonte: elaborado pelo autor

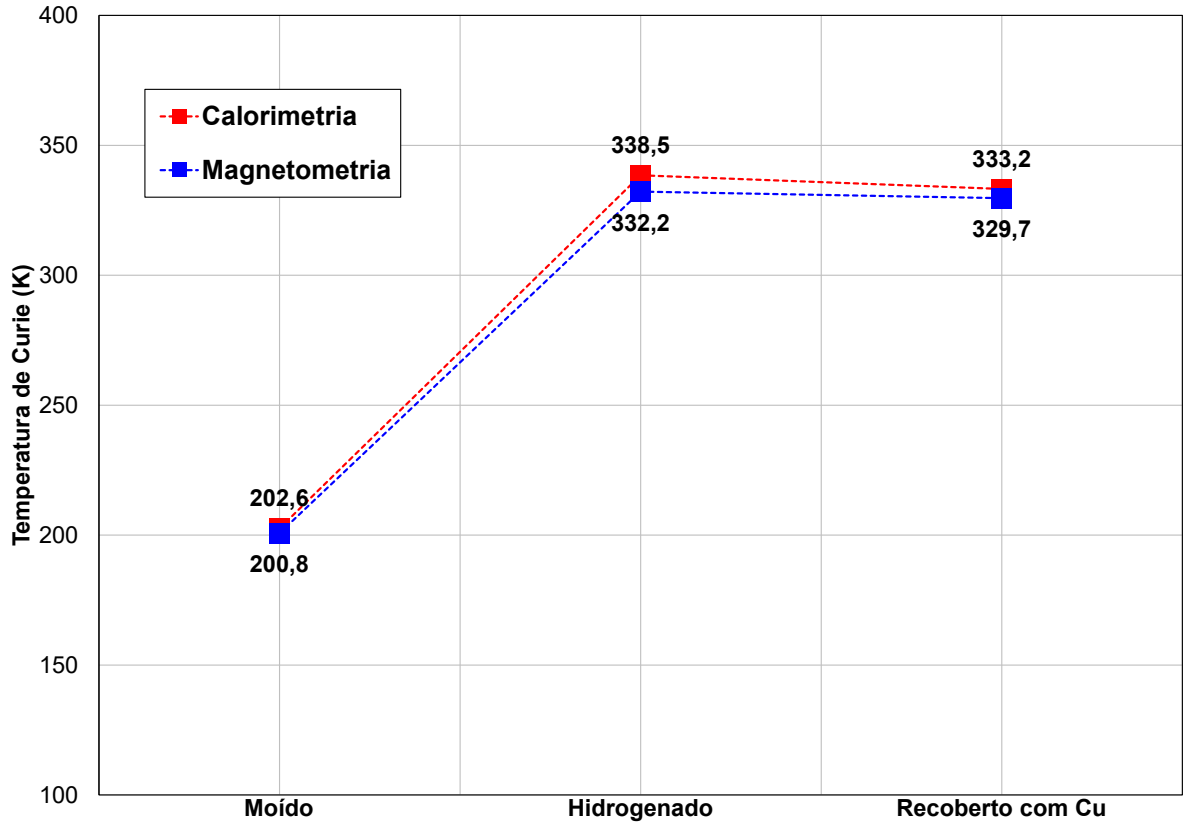
A mesma estratégia discutida anteriormente (derivação das curvas de $M(T)$) pode ser utilizada para determinar o valor exato de T_C em função de H_0 . O valor de T_C para o caso em que $\mu_0 H_0 = 0$, situação da condição experimental da análise de DSC, pode ser então extrapolado. O gráfico da figura 62 compara os valores de T_C obtidos via DSC e via extrapolação a partir das medidas de $M = M(T, \mu_0 H_0)$ das figuras 59, 60 e 61.

A diferença entre os valores de T_C obtidos pelas duas metodologias da figura 62 é menor do que 1,5%, o que corrobora as conclusões anteriores, ou seja, a T_C de fato é maior após a hidrogenação e praticamente não se altera em detrimento do recobrimento com Cu.

Com base nas curvas das figuras 59, 60 e 61 e aplicando-se a equação 11, as curvas de $\Delta S_T = \Delta S_T(T, \mu_0 H_0)$ das figuras 63, 64 e 65 são obtidas. Essas curvas quantificam o efeito magnetocalórico na forma de variação isotérmica de entropia magnética.

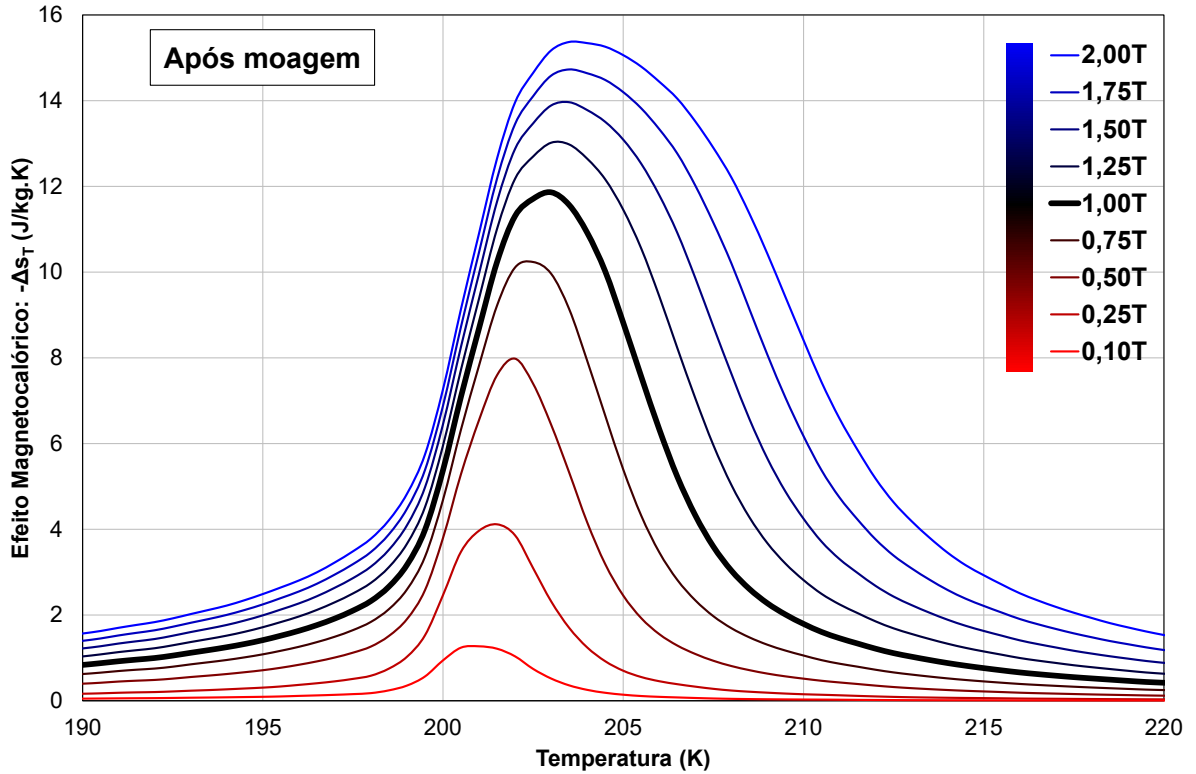
Nas curvas das figuras 63, 64 e 65, a influência do campo aplicado sobre a T_C fica mais evidente, visto que a T_C corresponde à temperatura em que o efeito magnetocalórico é máximo, ou seja, aos picos das curvas dos gráficos das figuras 63, 64 e 65. Maiores valores de H_0 deslocam os picos de $\Delta S_T(T)$ ligeiramente para a direita, o que ilustra como a T_C aumenta em função do campo aplicado conforme discutido anteriormente.

Figura 62 – Valores de T_C obtidos via calorimetria (DSC) e magnetometria (VSM), $\mu_0 H_0 = 0$.



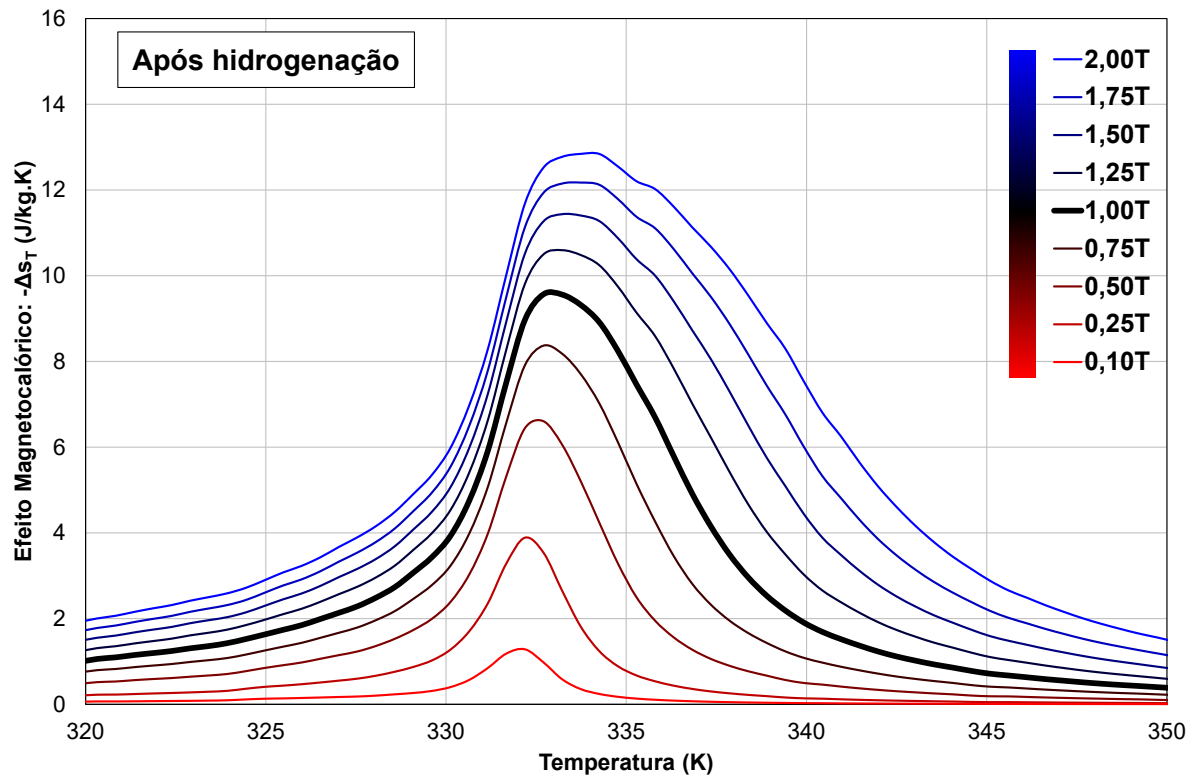
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 63 – Curvas de $\Delta S_T = \Delta S_T(T, \mu_0 H_0)$ de pó após moagem.



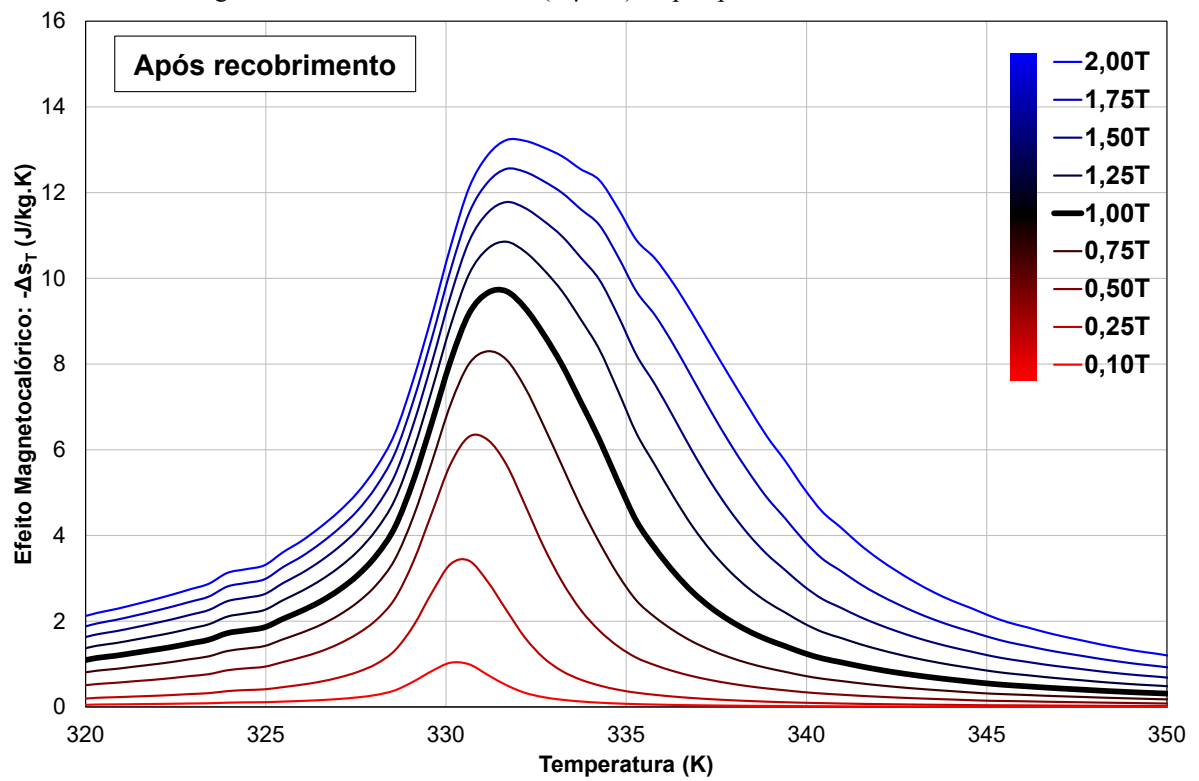
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 64 – Curvas de $\Delta s_T = \Delta s_T(T, \mu_0 H_0)$ de pó após hidrogenação.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 65 – Curvas de $\Delta s_T = \Delta s_T(T, \mu_0 H_0)$ de pó após recobrimento com Cu.



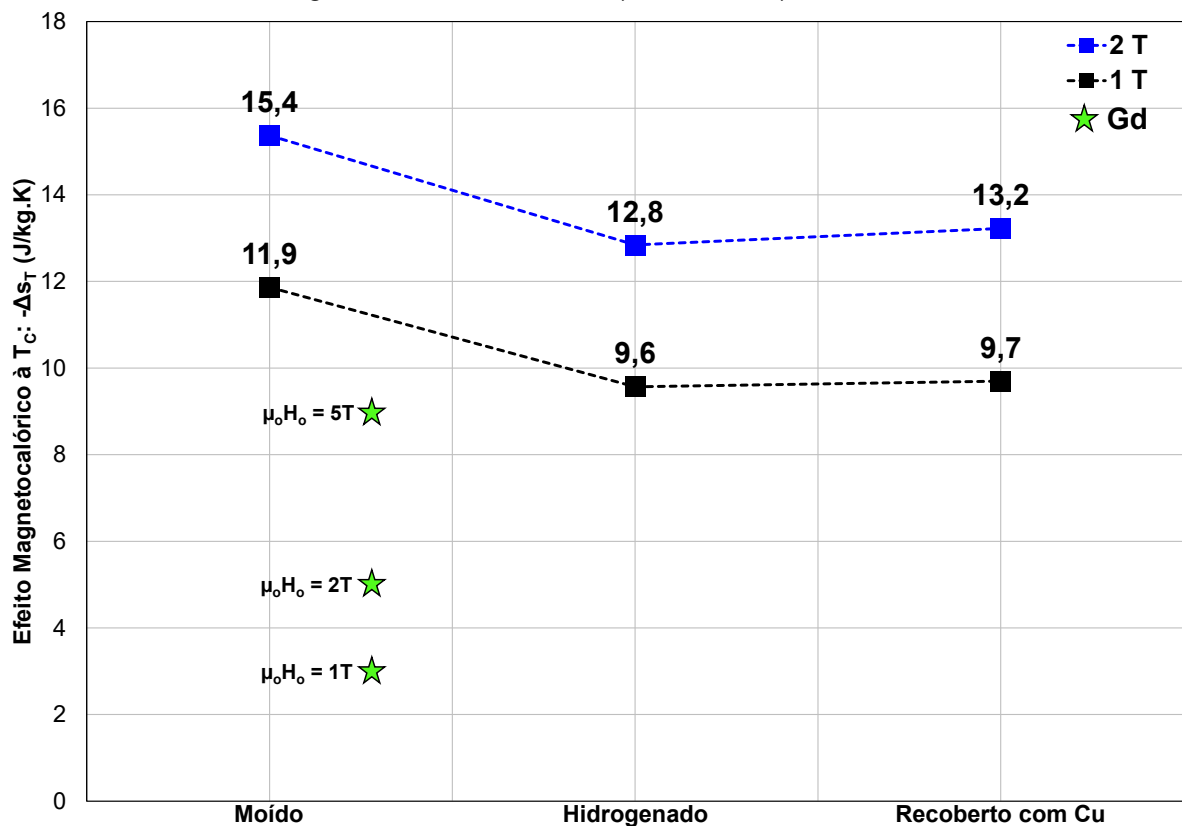
Fonte: elaborado pelo autor

A intensidade dos picos das figuras 63, 64 e 65 aumenta em função de H_0 , ou seja, o efeito magnetocalórico é maior para campos mais elevados. Além disso, os picos se alargam progressivamente em direção à maiores temperaturas conforme se eleva H_0 . Isso pode ser um reflexo do comportamento de 1ª ordem da transição da fase 1:13, conforme discutido na seção 3.1 (vide figura 5). Em todo caso, para a estequiometria de fase 1:13 utilizada, o teor de Si é elevado ($x = 1,7$) e um comportamento intermediário a refrigerantes de 1ª e 2ª ordem é esperado.

Para simplificar a comparação entre pós em condições distintas, visto que o efeito magnetocalórico depende tanto da temperatura como do campo aplicado, apenas as curvas de $\Delta_{ST}(T)$ para $\mu_0 H_0 = 1$ T e $\mu_0 H_0 = 2$ T são consideradas. Esses campos foram escolhidos porque são similares à intensidade de campo magnético presente em protótipos de refrigeradores.

O gráfico da figura 66 apresenta os valores absolutos máximos de Δ_{ST} , ou seja, os valores de Δ_{ST} quando $T = T_C$, para campos de $\mu_0 H_0 = 1$ T e $\mu_0 H_0 = 2$ T. Adicionalmente, resultados de DAN'KOV ET AL, 1998, são incluídos para o refrigerante magnético de referência, o Gd, sob $\mu_0 H_0 = 1$ T, $\mu_0 H_0 = 2$ T e $\mu_0 H_0 = 5$ T (estrelas verdes).

Figura 66 – Δ_{ST} à $T = T_C$ sob $\Delta\mu_0 H_0 = 1$ T e $\Delta\mu_0 H_0 = 2$ T.



Fonte: elaborado pelo autor

Para $\mu_0 H_0 = 1$ T, os módulos máximos de Δ_{ST} equivalem a 11,9 J/kg.K (após moagem), 9,6 J/kg.K (após hidrogenação) e 9,7 J/kg.K (após recobrimento). Esses valores são superiores ao observado para o Gd sob o mesmo campo (~ 3 J/kg.K). O efeito magnetocalórico dos materiais à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ sob $\mu_0 H_0 = 1$ T é superior mesmo em relação ao observado para o Gd sob $\mu_0 H_0 = 5$ T (~ 9 J/kg.K).

A magnitude de Δ_{ST} decresce após a hidrogenação ($\sim 19\%$ para $\mu_0 H_0 = 1$ T). Essa queda é esperada e frequentemente reportada na literatura para compostos $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ hidrogenados. Uma das causas é o aumento da fração de ferrita decorrente do tratamento de hidrogenação, o que foi constatado via DRX (seção 5.2.1). O aumento da fração de fases secundárias que não apresentam efeito magnetocalórico significativo (caso da ferrita, da fase rica e do cobre) diminui a Δ_{ST} global do sistema.

O processo de recobrimento com Cu não afeta ou afeta muito pouco o efeito magnetocalórico, o que também foi constatado por LYUBINA ET AL., 2012, para parâmetros similares de deposição. A fração de Cu depositada é tão pequena que alterações significativas nas propriedades termomagnéticas do pó não são detectadas.

Em suma, os pós de partida para a obtenção de compósitos (pós após as etapas de hidrogenação e de recobrimento com Cu) mantêm elevado efeito magnetocalórico, pelo menos 3 vezes superior ao do Gd para um mesmo campo aplicado. Essa condição é necessária para dar sequência às rotas de processamento R, P1 e P2.

4.2.3. Propriedades Tecnológicas

Nesta seção, as propriedades tecnológicas (densidade aparente, escoabilidade e compactabilidade) de pós antes e depois da etapa de hidrogenação são comparadas. Essas não são usualmente reportadas na literatura para pós magnetocalóricos, mas são relevantes porque a metalurgia do pó tem sido muito aplicada na obtenção de materiais à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. Tais resultados estão associados ao atingimento do objetivo específico IV, que consiste em avaliar o efeito da hidrogenação nessas propriedades.

A tabela 5 contém os valores médios de densidade aparente e de índice de escoabilidade dos pós após moagem e após hidrogenação. Após a hidrogenação, a densidade aparente e a escoabilidade são menores. Essa diferença é estatisticamente significativa considerando um intervalo de confiança de 95%, conforme constatado por testes t de Student (p-valores iguais a 0,42% para a densidade e praticamente zero para a escoabilidade).

Tabela 5 – Densidade aparente, escoabilidade e diâmetro de partícula médios de pós antes e após a hidrogenação.

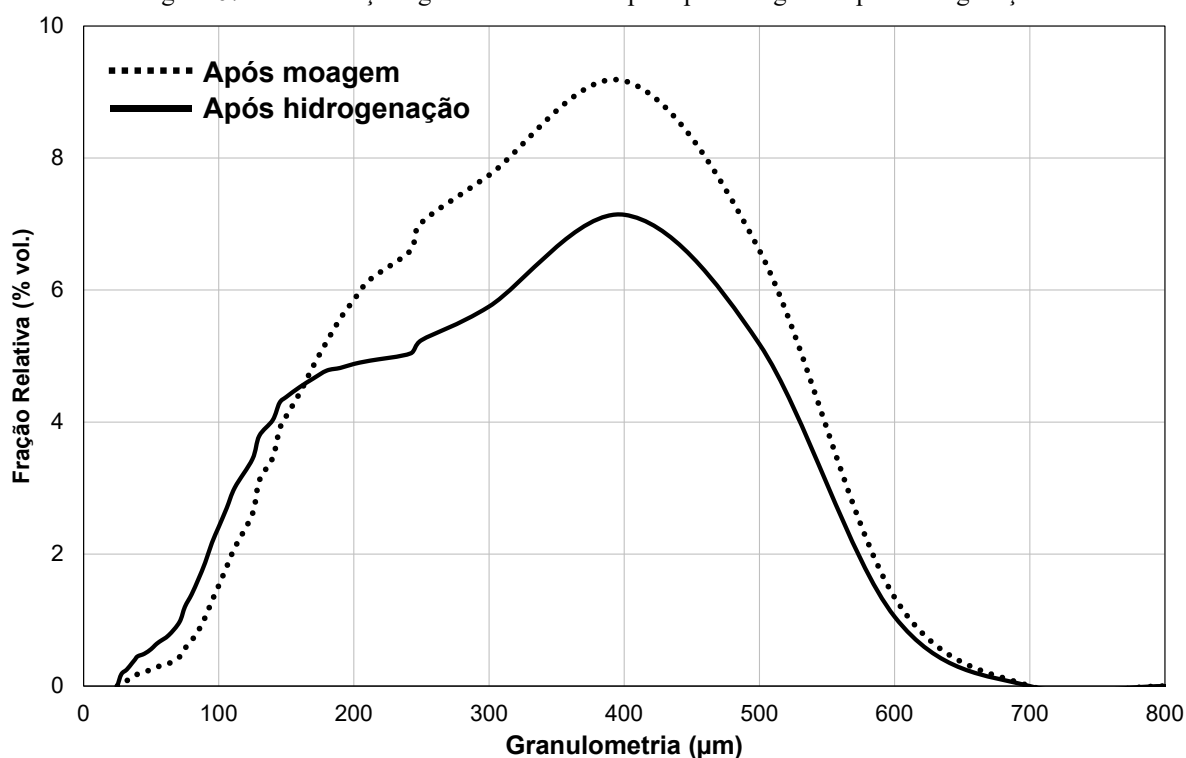
Pó	Densidade Aparente (g/cm ³)	Escoabilidade (s/50g)	Diâmetro Médio de Partícula (μm)
Após moagem	3,41 ± 0,05	35,4 ± 0,3	276,6
Após hidrogenação	3,12 ± 0,01	38,9 ± 0,2	250,4

Fonte: elaborado pelo autor

Visto que a morfologia das partículas antes e após a hidrogenação é muito similar (micrografias das figuras 41 e 42), a diminuição da densidade aparente e da escoabilidade sugere que o pó hidrogenado é formado por partículas menores. Partículas mais finas, para uma mesma massa de pó, implicam maior superfície específica e, portanto, ocorrência maior de atrito entre partículas adjacentes, o que explica a redução das propriedades tecnológicas.

A tabela 5 também apresenta o diâmetro médio de partícula de cada pó (obtidos via difração de laser). Os valores médios de granulometria são próximos. Todavia, conforme dissertado na seção 5.2.1, há um alargamento da distribuição de tamanho de partícula após a hidrogenação. Essa discussão é retomada com base no gráfico da figura 67, que sobrepõe as distribuições granulométricas relativas dos dois tipos de pó.

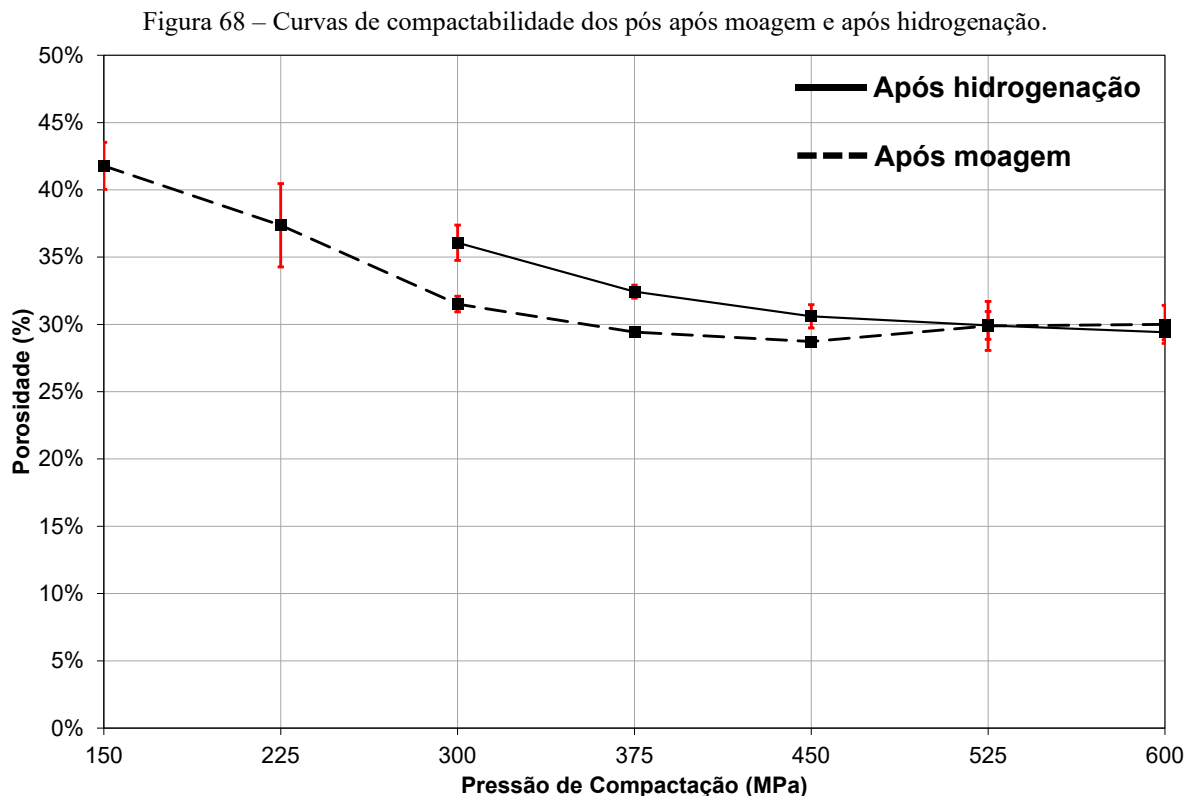
Figura 67 – Distribuições granulométricas de pós após moagem e após hidrogenação.



Fonte: elaborado pelo autor

Apesar de as duas distribuições da figura 67 se sobreporem quase que em todo o intervalo de tamanhos de partícula avaliado (inclusive, os valores máximos são praticamente os mesmos), o formato das curvas é diferente. A distribuição do pó hidrogenado é mais achatada, com uma maior fração de partículas mais finas. Novamente, a variação volumétrica decorrente da inserção intersticial de H provavelmente é a responsável pelo surgimento de partículas mais finas, conforme discutido na seção 5.2.1.

A ocorrência da pulverização também explica o comportamento diferenciado dos pós em relação à compactabilidade, conforme mostra o gráfico da figura 68. A porosidade do gráfico é dada pela equação 23 (método de determinação da porosidade descrito na seção 4.3.5). Nas menores pressões de compactação (150 MPa e 225 MPa), as amostras de pó hidrogenado não mantêm a integridade mecânica durante a extração da matriz de compactação, e por isso esses pontos não estão presentes na curva do pó hidrogenado.



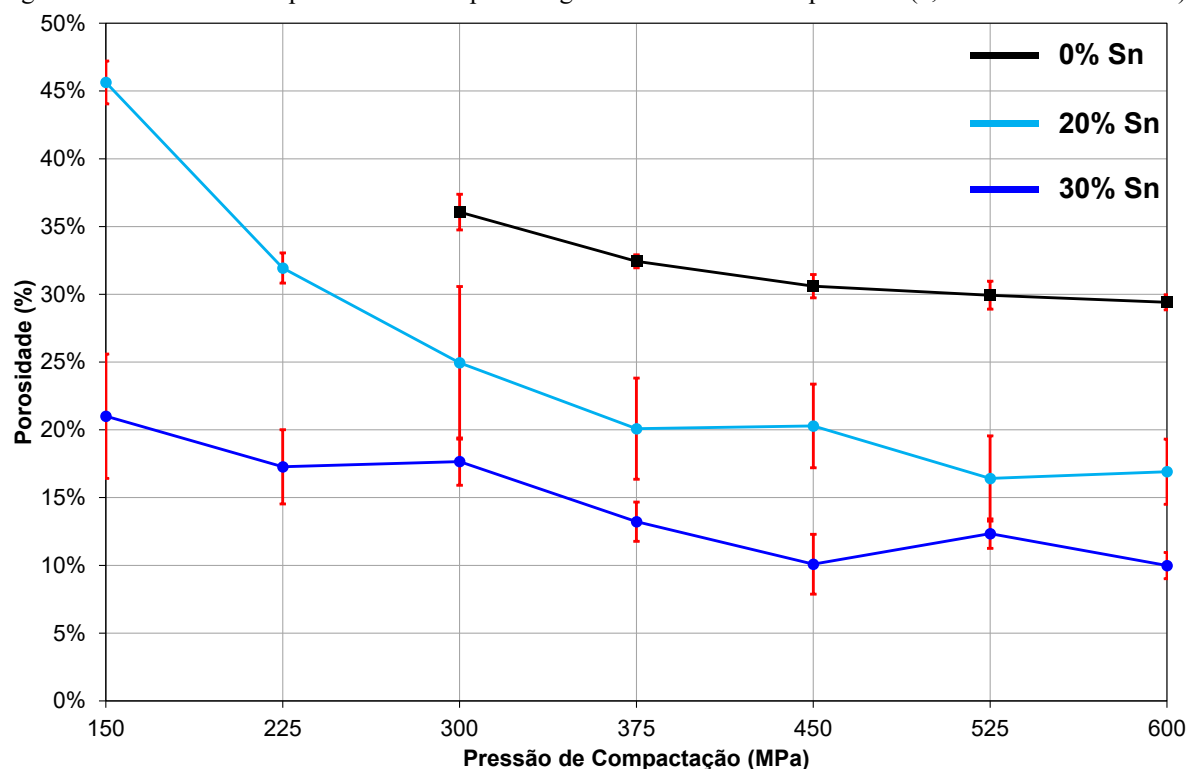
Fonte: elaborado pelo autor

As curvas da figura 68 são decrescentes, e a porosidade aparentemente tende a um valor constante nas maiores pressões de compactação (~30% e a partir de 525 MPa pela análise do gráfico). Esse comportamento é característico de pós de ligas frágeis, nos quais a deformação plástica é irrisória e o principal mecanismo de densificação é o rearranjo das partículas de pó.

Esse volume residual de poros de $\sim 30\%$ representa o espaço a ser preenchido pelo ligante para que ocorra a completa densificação do compósito magnetocalórico. Visto que a ideia das rotas de processamento é utilizar Sn como matriz, e que o Sn e o $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}\text{H}_z$ têm praticamente a mesma densidade ($\sim 7,3 \text{ g/cm}^3$ e $\sim 7 \text{ g/cm}^3$, respectivamente), isso sugere a escolha de uma fração de 30% em massa do ligante nas rotas P1 e P2.

As frações de ligante frequentemente utilizadas na literatura variam entre 20% e 30% em massa. Para avaliar o efeito da fração de Sn, curvas de compactabilidade de amostras que contêm essas frações de Sn foram obtidas e são apresentadas na figura 69. A tendência é a mesma observada na ausência de ligante: a porosidade decresce em função da pressão e tende a um patamar. Todavia, os níveis de porosidade são menores para os compósitos porque o ligante se deforma plasticamente e preenche os vazios entre as partículas magnetocalóricas.

Figura 69 – Curvas de compactabilidade de pó hydrogenado misturado com pó de Sn (0, 20% e 30% em massa).



Fonte: elaborado pelo autor

De acordo com a figura 69, mesmo para 30% de Sn e nas maiores pressões não se observa uma densificação completa. Isso ocorre porque durante a compactação uniaxial uma parte do Sn é extrudada diametralmente nas amostras e porque algumas partículas do refrigerante fraturam durante o processo, o que dá origem a novos poros.

A partir dos resultados desta seção, é possível abordar em maiores detalhes a seleção dos seguintes parâmetros das rotas de processamento R, P1 e P2: a pressão de compactação (525 MPa) e a fração mássica de Sn (30%).

Quanto maior a fração de partículas magnetocalóricas, maior será o efeito magnetocalórico do compósito. Ao se considerar somente esse aspecto, a seleção de 20% em massa de Sn ao invés de 30% é mais vantajosa. Por outro lado, em termos de propriedades térmicas e principalmente mecânicas, a minimização da porosidade é necessária.

Já que materiais à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ apresentam elevado efeito magnetocalórico, superior ao do Gd conforme constatado nos resultados da seção 5.2.2, isso pode compensar a necessidade de uma fração maior de ligante. Além disso, conforme discutido na seção 3.3.3, a principal desvantagem das ligas $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ é sua fragilidade, o que significa que a minimização da porosidade é fundamental. Portanto, optou-se pela fração mássica de 30% de ligante.

As curvas de compactabilidade da figura 69 mostram que pressões muito elevadas não aumentam significativamente a porosidade. O emprego de pressões excessivas aumenta a exsudação de Sn e pode pulverizar as partículas magnetocalóricas, ocorrência relatada por KRAUTZ ET AL., 2015, por exemplo. Logo, opta-se pela pressão de compactação de 525 MPa, pressão elevada o suficiente para atingir o patamar de porosidade, mas menor do que as relatadas na literatura por outros autores.

4.3. COMPÓSITOS

Nesta última seção do capítulo, os resultados associados aos objetivos específicos V e VI são apresentados (referentes à consolidação e caracterização de compósitos). Esta seção trata das amostras resultantes das rotas de processamento R, P1 e P2, ou seja:

-Rota R: amostras constituídas de partículas hidrogenadas compactadas à temperatura ambiente sob 525 MPa na ausência de Sn;

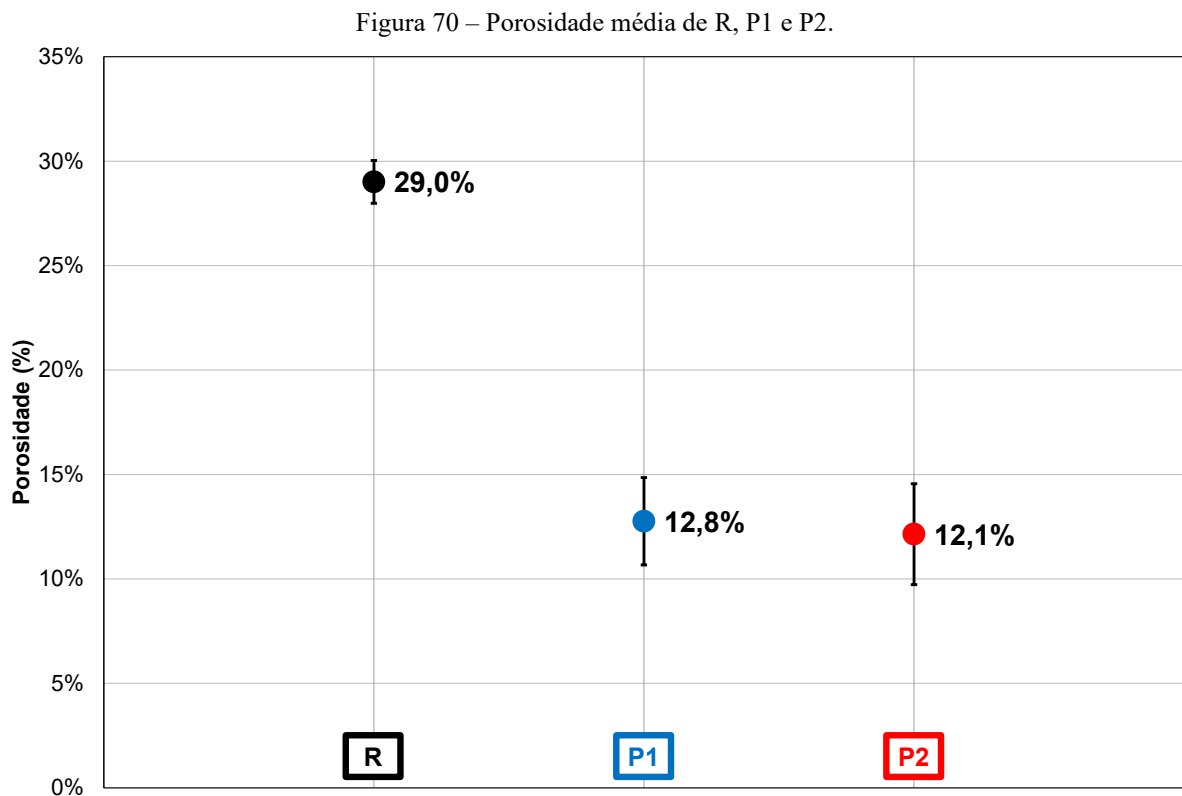
-Rota P1: amostras constituídas de partículas hidrogenadas compactadas à temperatura ambiente sob 525 MPa na presença de Sn (30% em massa);

-Rota P2: amostras constituídas de partículas recobertas com Cu compactadas à temperatura ambiente sob 525 MPa na presença de Sn (30% em massa).

A seção 5.3.1 trata das diferenças em termos de porosidade entre R, P1 e P2. Na seção 5.3.2, as microestruturas de P1 e P2 são apresentadas e relacionadas aos resultados de porosidade. Finalmente, na seção 5.3.3, o comportamento mecânico dos grupos R, P1 e P2 é avaliado por meio da análise de Weibull.

4.3.1. Porosidade

O gráfico da figura 70 apresenta a porosidade média ao final de cada rota de processamento. As barras de variação representam o intervalo de confiança de 95% de uma distribuição normal. As porosidades médias equivalem a $29,0\% \pm 1,0\%$ (R), $12,8\% \pm 2,1\%$ (P1) e $12,1\% \pm 2,4\%$ (P2).



Fonte: elaborado pelo autor

A análise de variância da porosidade revela um p-valor de $1,78 \times 10^{-20}$, o que significa que há diferença estatística entre pelo menos uma das rotas e as demais para uma significância de 5%. O gráfico da figura 70 sugere que a porosidade de R é a maior. Em contrapartida, há sobreposição considerável entre os intervalos de 95% de confiança das porosidades de P1 e P2.

Testes de Tukey-Kramer (significância de 5%) indicam que a porosidade de R é significativamente maior e que não há diferença estatística entre as porosidades de P1 e P2. As estatísticas dos testes de inferência estão sumarizadas na tabela 6. A hipótese nula (H_0) consiste em equivalência entre as amostras, e a hipótese alternativa (H_1) consiste em diferença.

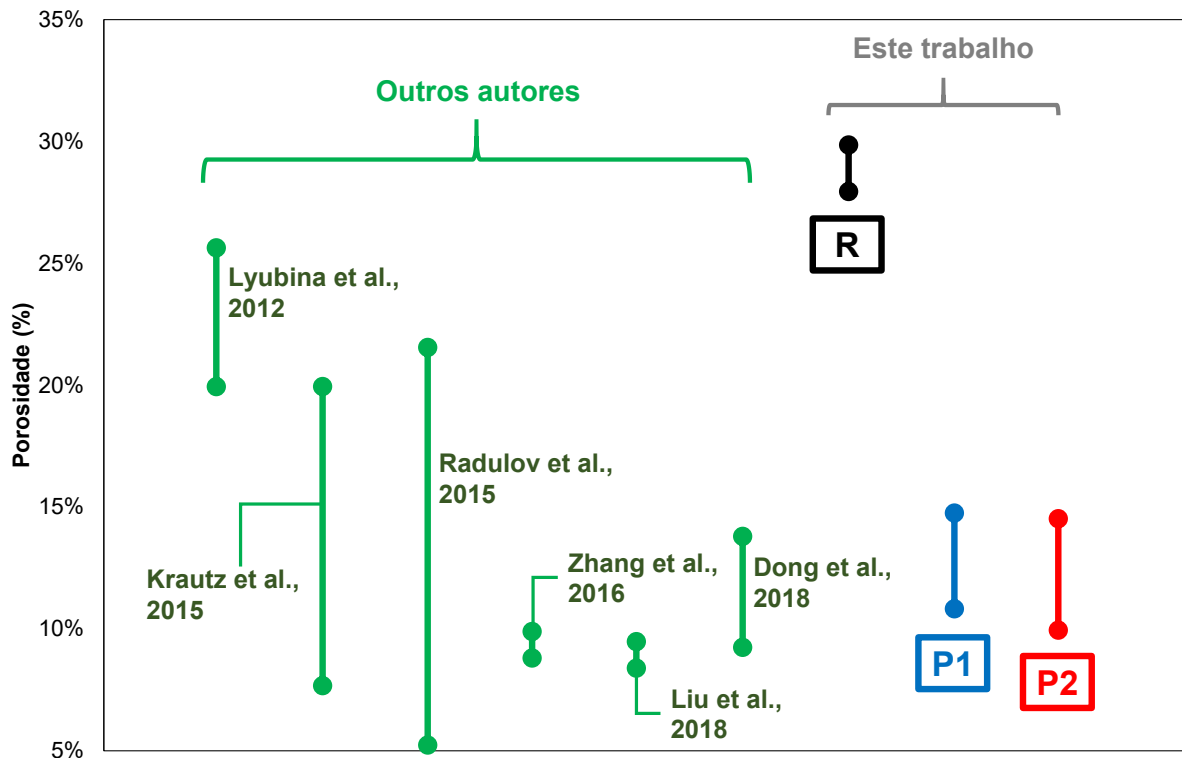
Tabela 6 – Estatísticas de Tukey-Kramer ($\alpha = 5\%$) para o parâmetro porosidade.

Conjunto 1	Conjunto 2	Estatística q	q Crítico	Resultado
R	P1	17,851	3,399	Rejeita H_0
R	P2	18,630	3,399	Rejeita H_0
P1	P2	0,889	3,399	Aceita H_0

Fonte: elaborado pelo autor

O gráfico da figura 71 compara as porosidades de R, P1 e P2 com compósitos de trabalhos da literatura revisados na seção 3.4. No caso de R, P1 e P2, apresenta-se o intervalo de 95% de confiança de porosidade. Para os demais trabalhos, os dados apresentados se referem ao intervalo entre os valores máximo e mínimo de porosidade reportados por esses autores.

Figura 71 – Porosidade de compósitos magnetocalóricos.



Fonte: elaborado pelo autor

O material R é o mais poroso dentre os materiais magnetocalóricos da figura 71, o que se deve ao fato de ser a única rota de processamento da figura em que nenhum ligante foi utilizado. Os compósitos P1 e P2 não são equivalentes (em termos de porosidade) apenas entre si. De fato, os níveis de porosidade obtidos para P1 e P2 são similares ao que se observa em outros trabalhos da literatura onde também se utilizaram ligantes metálicos com baixo ponto de fusão, como no caso de ZHANG ET AL., 2016, LIU ET AL., 2018 e DONG ET AL., 2018.

A principal diferença entre as rotas P1 e P2 e os demais processos da figura 71 é a temperatura em que a moldagem ou alguma outra etapa do processamento do compósito é conduzida. Conforme discutido na seção 3.3.3, as soluções intersticiais de H em fase 1:13 se tornam instáveis a partir de 400 K. A dessorção de H diminui a T_C do refrigerante magnético, cuja manutenção ao redor da temperatura ambiente é essencial para um desempenho termomagnético adequado do refrigerador que opera nessa faixa de temperatura.

Das rotas de processamento da figura 71, a temperatura de desidrogenação não é ultrapassada apenas durante as rotas R, P1, P2 e no processo de RADULOV ET AL., 2015. No caso de LIU ET AL., 2018, por exemplo, após a sinterização de compósitos à 573 K os picos de $\Delta S_T(T, H_0)$ não somente são deslocados para menores temperaturas como também se observa uma redução de suas intensidades máximas e um alargamento deles. Essas ocorrências são sinais claros de dessorção de H e distribuição heterogênea desse soluto, fenômenos discutidos nas seções 3.3.2 e 3.3.3 que impactam negativamente na capacidade refrigerante do compósito.

Outro ponto de destaque das rotas P1 e P2 é a pressão de compactação. No caso de DONG ET AL., 2018, e LIU ET AL., 2018, as menores porosidades são obtidas sob 1000 MPa e 1625 MPa, respectivamente. Claramente, pressões tão elevadas não são necessárias para atingir baixos níveis de porosidade, já que no caso das rotas P1 e P2 porosidades similares foram obtidas com apenas 525 MPa. Estas observações corroboram as discussões da seção 5.2.3 acerca das curvas de compactabilidade (figuras 68 e 69). Em todo o caso, elevadas pressões pulverizam as partículas magnetocalóricas, o que provavelmente acelera a dessorção de H, já que aumenta a superfície específica do pó à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$.

Além da desidrogenação, outras reações podem ocorrer durante o processamento do compósito. Por exemplo, no caso de LYUBINA ET AL., 2012, relata-se a ocorrência de reação eutética entre o ligante (Cu) e o La presente nas partículas à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ durante o tratamento de sinterização (realizado à 773 K). Logo, o processamento à temperatura ambiente das rotas P1 e P2 garante não apenas a manutenção da T_C da fase 1:13 como também evita a ocorrência outras reações metalúrgicas.

Como RADULOV ET AL., 2015, utilizam epóxi como ligante, a moldagem também pode ser efetuada à temperatura ambiente. As menores porosidades da figura 71 correspondem a compósitos desses autores. Entretanto, conforme apontado na seção 3.4, ligantes poliméricos apresentam baixa condutividade térmica e elevada capacidade calorífica. O primeiro aspecto afeta negativamente a eficiência do refrigerador e o segundo implica menor variação adiabática de temperatura, ou seja, menor efeito magnetocalórico. Em termos de propriedades térmicas do regenerador, ligantes metálicos são preferíveis.

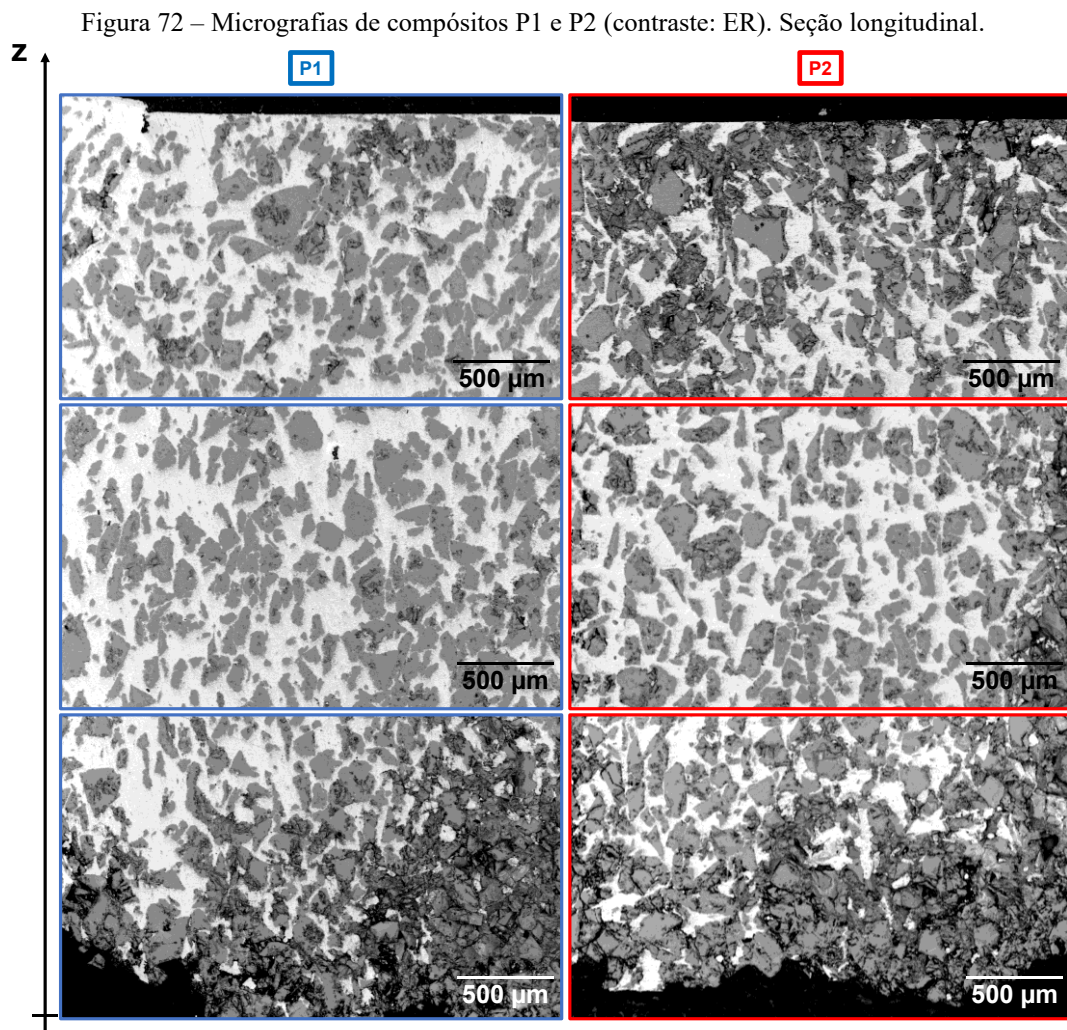
Apesar da similaridade entre as porosidades dos compósitos P1 e P2 e outros da literatura, as frações de ligante utilizadas diferem entre os trabalhos. No caso de metais de baixo ponto de fusão, frações entre 5% e 20% são reportadas em ZHANG ET AL., 2016, LIU ET AL., 2018 E DONG ET AL., 2018. A utilização de frações menores é atrativa em termos de capacidade refrigerante, já que a principal desvantagem do compósito é a diluição do efeito magnetocalórico. Em contrapartida, maiores frações de ligante podem ser necessárias para aumentar a estabilidade mecânica do compósito, aspecto crítico para refrigerantes à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$.

Conforme discutido na seção 5.2.3, uma maior fração de ligante foi selecionada para as rotas de P1 e P2 para favorecer a minimização da porosidade. Adicionalmente, a maior fração de ligante em relação a outros trabalhos compensa o fato de a moldagem dos compósitos ser conduzida à temperatura ambiente. Em trabalhos futuros, o efeito negativo da maior fração de ligante na capacidade refrigerante pode ser contrabalanceado pela seleção de estequiometrias de fase 1:13 mais pobres em Si, já que o efeito magnetocalórico é muito sensível ao teor deste elemento na fase 1:13 (apontou-se na seção 3.3.2 que fases 1:13 com menor quantidade de Si apresentam comportamento mais similar ao dos refrigerantes de 1ª ordem).

Em suma, em termos de porosidade não há diferença estatística entre os compósitos P1 e P2 e esses são menos porosos do que R (sem ligante). A porosidade residual de P1 e P2 (ao redor de 12%) é similar ao relatado por outros trabalhos na literatura que também utilizam metais de baixo ponto de fusão como ligantes. Apesar da maior fração de ligante utilizada nas rotas P1 e P2, a moldagem do compósito é conduzida à temperatura ambiente, em contraste aos demais trabalhos onde a compactação a quente é frequente. Assim, a dessorção de H e a ocorrência de outras reações metalúrgicas é evitada. O próximo passo é avaliar e comparar a microestrutura de amostras P1 e P2.

4.3.2. Microestrutura

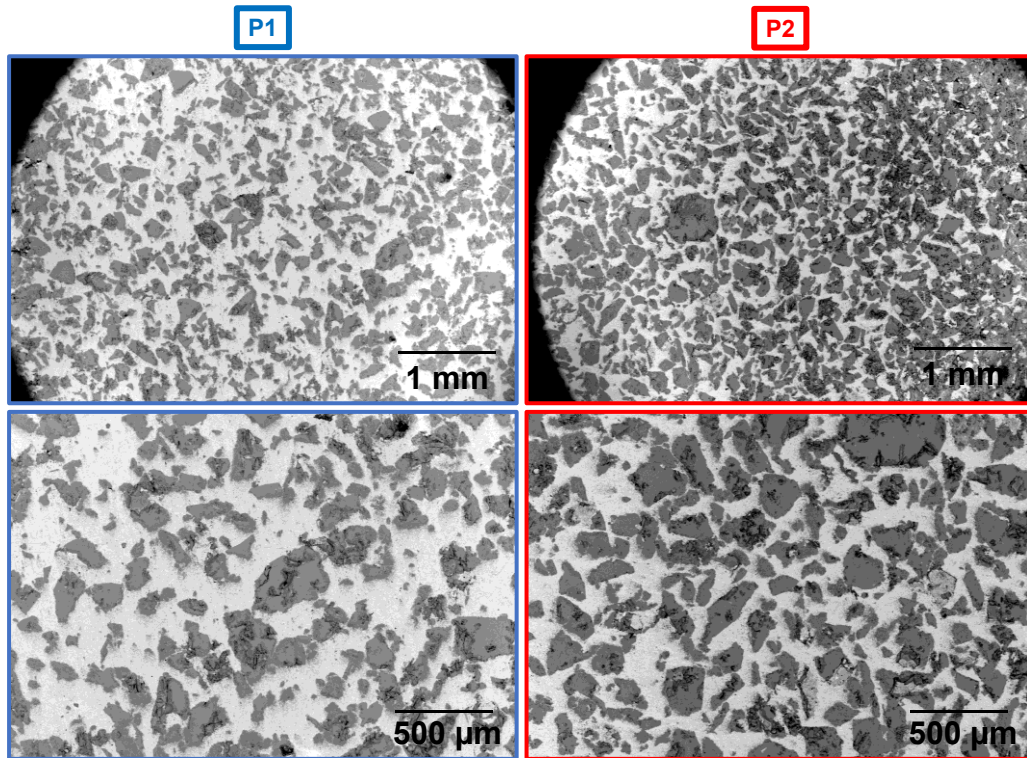
Nas micrografias das figuras 72 e 73, obtidas via MEV, a microestrutura de amostras P1 e P2 é apresentada. Trata-se de corpos de prova com porosidades semelhantes (~10%). A figura 72 representa suas seções longitudinais e a figura 73 suas seções transversais (conforme esquema apresentado na figura 31 da seção 4.4.2).



Fonte: elaborado pelo autor

Nas micrografias das figuras 72 e 73, as regiões mais claras são Sn, as mais escuras (praticamente pretas) são poros e os fragmentos em tom de cinza intermediário são as partículas hidrogenadas (no caso da rota P1) ou recobertas com Cu (no caso da rota P2). A microestrutura dos dois tipos de amostra é virtualmente a mesma. O Sn, durante a compactação, é deformado plasticamente, escoia e preenche os vazios existentes entre as partículas magnetocalóricas, o que resulta na obtenção de um compósito de matriz metálica.

Figura 73 – Micrografias de compósitos P1 e P2 (contraste: ER). Seção transversal.



Fonte: elaborado pelo autor

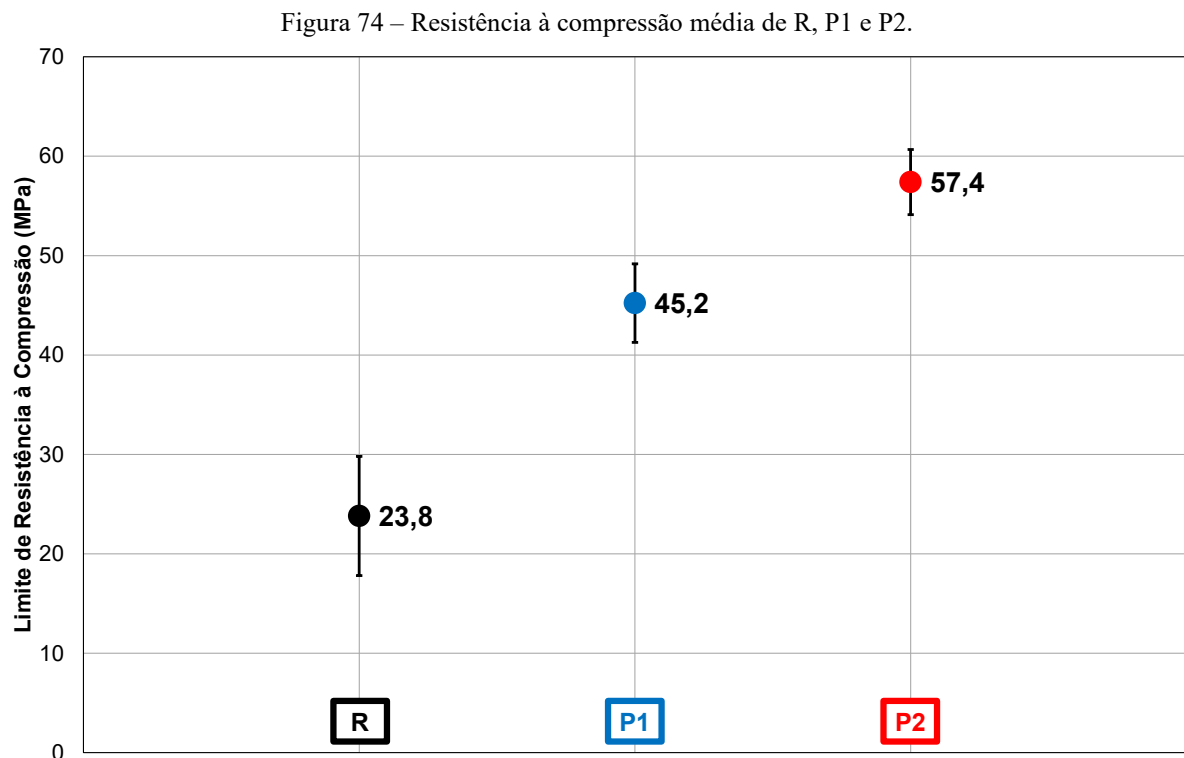
As análises de porosidade (figura 70) e das micrografias (figuras 72 e 73) revelam que o ligante metálico não elimina completamente os vazios. Identificam-se duas categorias de poros residuais. Alguns se encontram no interior de partículas, provavelmente provenientes da fratura delas durante a compactação. Há também poros entre partículas, isso é, regiões que não foram preenchidas pelo ligante, o que pode ser atribuído a uma pressão de compactação insuficiente ou a exsudação do Sn.

Como a compactação é uniaxial e de simples efeito, algum grau de anisotropia microestrutural e heterogeneidade na distribuição do ligante são esperados. Nas micrografias das seções longitudinais, observa-se que algumas partículas se orientam na direção da compactação. Adicionalmente, há gradientes microestruturais ao longo da altura do compósito (por exemplo, a porosidade é maior na região próxima ao punção inferior).

Portanto, a microestrutura dos compósitos não é uniforme, ou seja, há diferenças entre as seções longitudinal e transversal relacionadas à anisotropia do processo de compactação. Contudo, não há diferenças marcantes entre os compósitos P1 e P2 em termos de distribuição das partículas refrigerantes, do ligante e dos poros pela microestrutura. Resta avaliar o comportamento mecânico de R, P1 e P2.

4.3.3. Comportamento Mecânico

A resistência à compressão média de R, P1 e P2 é apresentada no gráfico da figura 74 na forma de limite médio de resistência à compressão (tensão máxima da curva de tensão-deformação de engenharia). Pressupõe-se distribuição normal, e as barras de variação representam o intervalo de confiança de 95%.

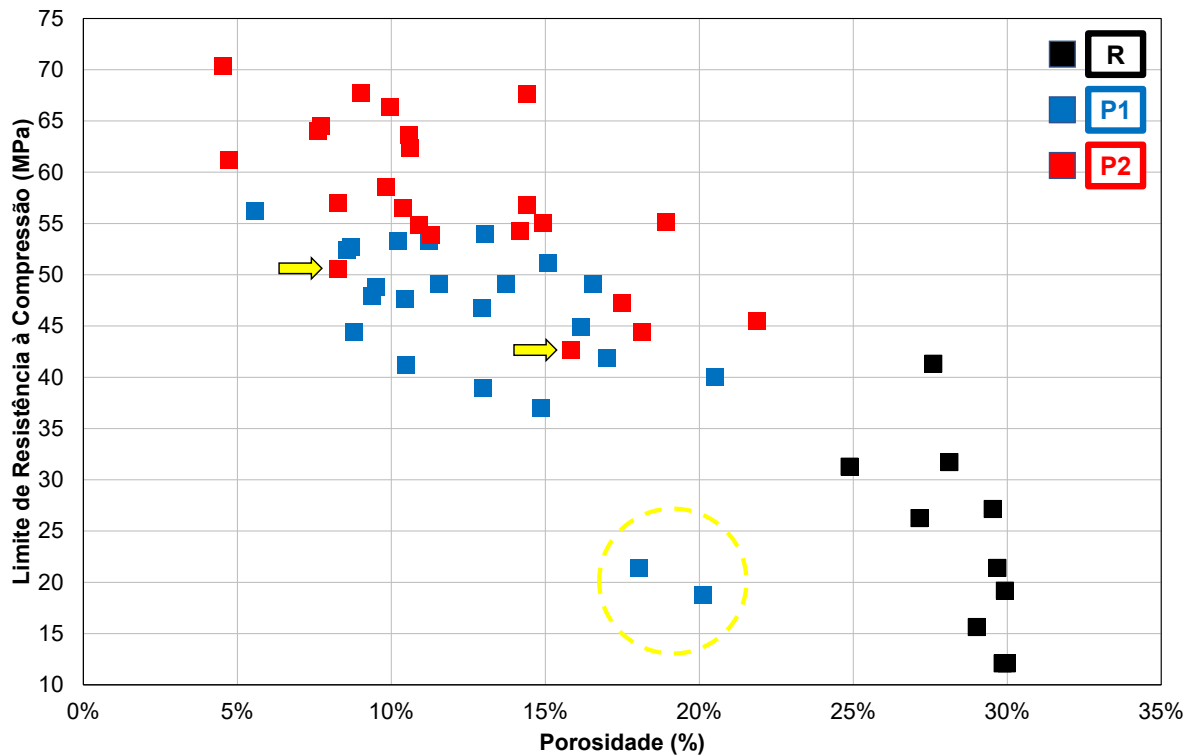


Fonte: elaborado pelo autor

Os limites médios de resistência à compressão de R, P1 e P2 equivalem a, respectivamente, $(23,8 \pm 6,0)$ MPa, $(45,2 \pm 4,0)$ MPa e $(57,4 \pm 3,3)$ MPa. A não sobreposição dos intervalos de 95% de confiança sugere que a resistência à compressão difere entre as rotas. Ou seja, o compósito P2 é em média mais resistente do que o compósito P1 que, por sua vez, é mais resistente do que R.

Uma vez que poros atuam como intensificadores de tensão e reduzem a área efetiva da seção resistente, espera-se que amostras mais porosas dentro de uma mesma população apresentem menor resistência. A fim de avaliar a influência da porosidade na resistência à compressão, recorre-se ao gráfico da figura 75, o qual apresenta a dispersão dos dados de resistência em função da porosidade.

Figura 75 – Dispersão de resistência à compressão em função da porosidade.



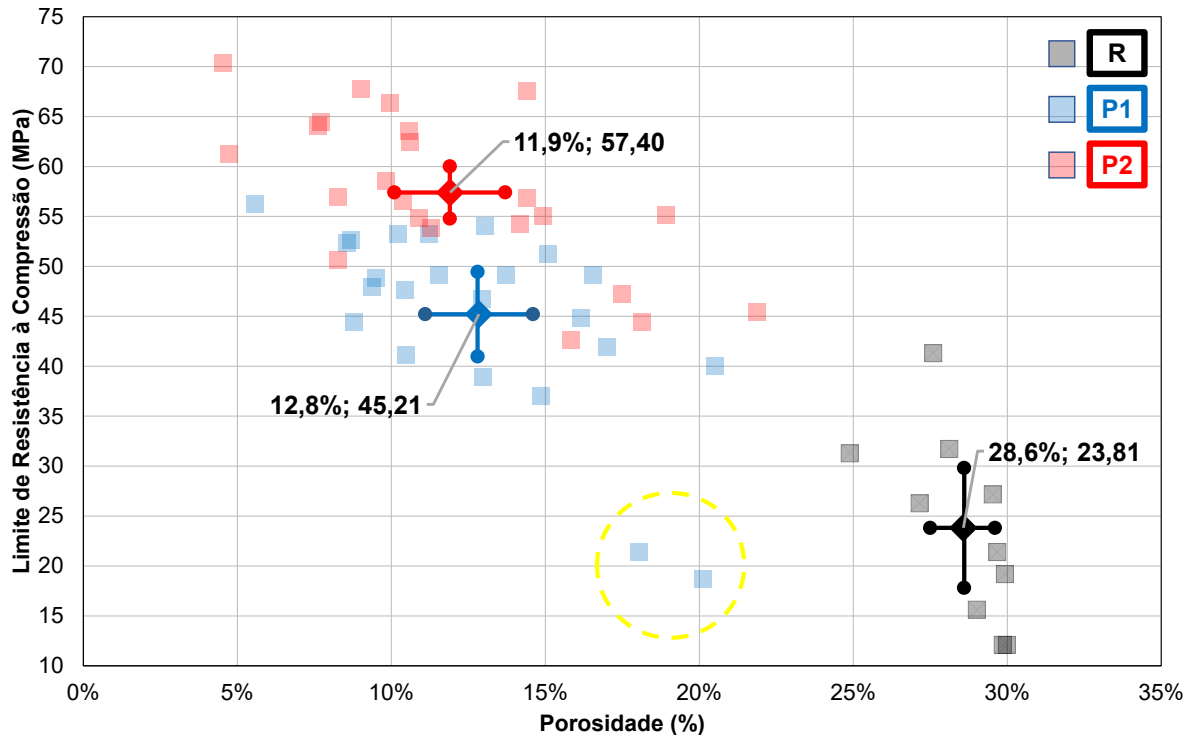
Fonte: elaborado pelo autor

Nota-se na figura 75 uma tendência decrescente da resistência à compressão em função da porosidade para as três populações de dados. As amostras R, mais porosas, são as menos resistentes (sob compressão uniaxial). Por outro lado, os compósitos P1 e P2, menos porosos, são mais resistentes.

O gráfico da figura 75 também mostra que para um mesmo nível de porosidade os compósitos P2 são sistematicamente mais resistentes do que os compósitos P1. Há poucos pontos, como os indicados por setas em amarelo, que não seguem essa tendência. Assim, as dispersões dos dados de resistência em função da porosidade sugerem que o compósito P2 é mais resistente do que o compósito P1, apesar da equivalência na porosidade dos dois grupos. Algum outro fator, e não a porosidade, é responsável por essa diferença na resistência.

Para aprimorar as comparações dos parâmetros porosidade e resistência à compressão entre R, P1 e P2, recorre-se ao gráfico da figura 76. Além da dispersão das medidas de resistência em função da porosidade por rota, esse gráfico inclui os valores médios desses parâmetros e seus respectivos intervalos de 95% de confiança (pressupõe-se distribuição normal). A equivalência estatística de parâmetros entre materiais distintos pode ser avaliada com base no grau de sobreposição dos intervalos de 95% de confiança.

Figura 76 – Dispersão de resistência à compressão em função da porosidade com barras de variação.



Fonte: elaborado pelo autor

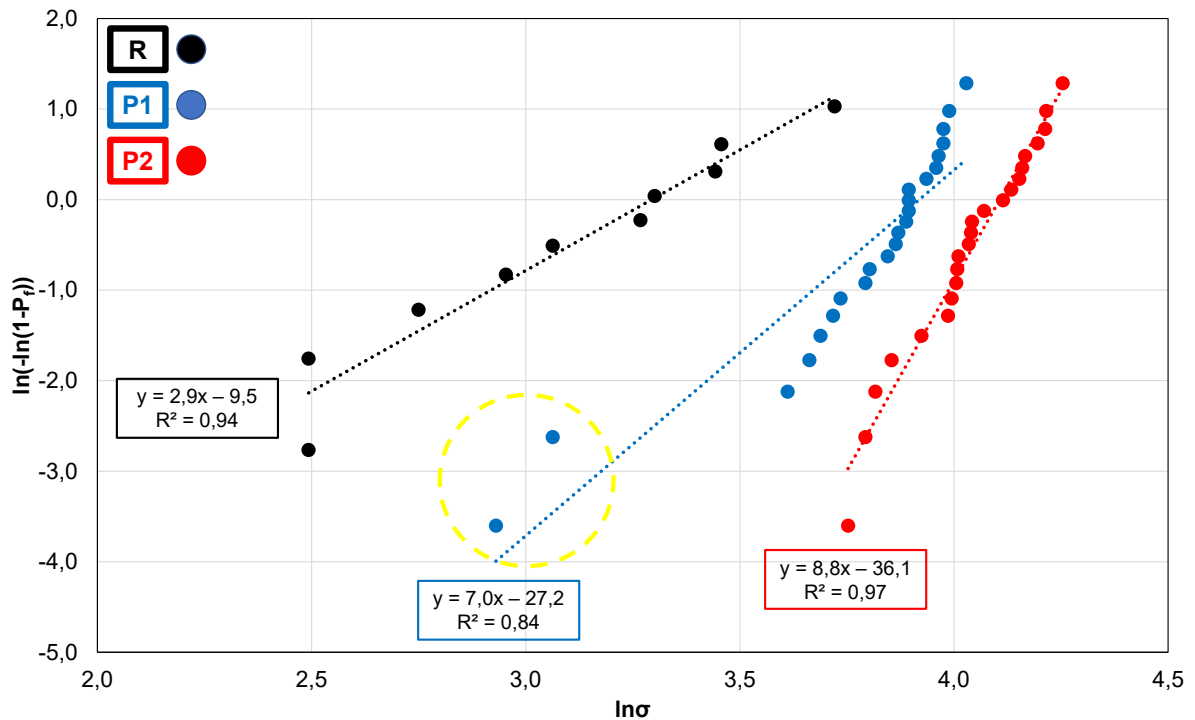
A figura 76 revela que em relação ao parâmetro porosidade (barras de erro horizontais), ocorre sobreposição considerável apenas entre os dados dos compósitos P1 e P2. O intervalo de porosidade de R não se sobrepõe aos demais. Por outro lado, em relação ao parâmetro resistência (barras de erro verticais), não se identifica nenhuma sobreposição entre as três populações de dados.

Em suma, ao se considerar uma distribuição normal tanto para a porosidade como para a resistência à compressão, o compósito P2 é o mais resistente, mesmo que apresente a mesma porosidade do compósito P1. O material R é menos poroso e menos resistente. Frisa-se que a discussão se limita ao modo de carregamento de compressão uniaxial à temperatura ambiente.

A assunção de distribuição normal é plausível no caso do parâmetro porosidade, mas não é a forma mais apropriada de descrever a dispersão dos dados de resistência à compressão devido ao comportamento tipicamente frágil da fase 1:13, conforme discutido na seção 3.3.3. De fato, nesse caso a estatística adequada é a distribuição de Weibull, como constata GLUSHKO ET AL., 2019.

O gráfico da figura 77 apresenta a aderência dos dados de resistência à compressão uniaxial de R, P1 e P2 ao modelo de Weibull. As curvas resultam da aplicação das equações 17 (para estimar a probabilidade de falha P_f) e 16 (distribuição acumulada de Weibull).

Figura 77 – Gráficos de Weibull para R, P1 e P2.

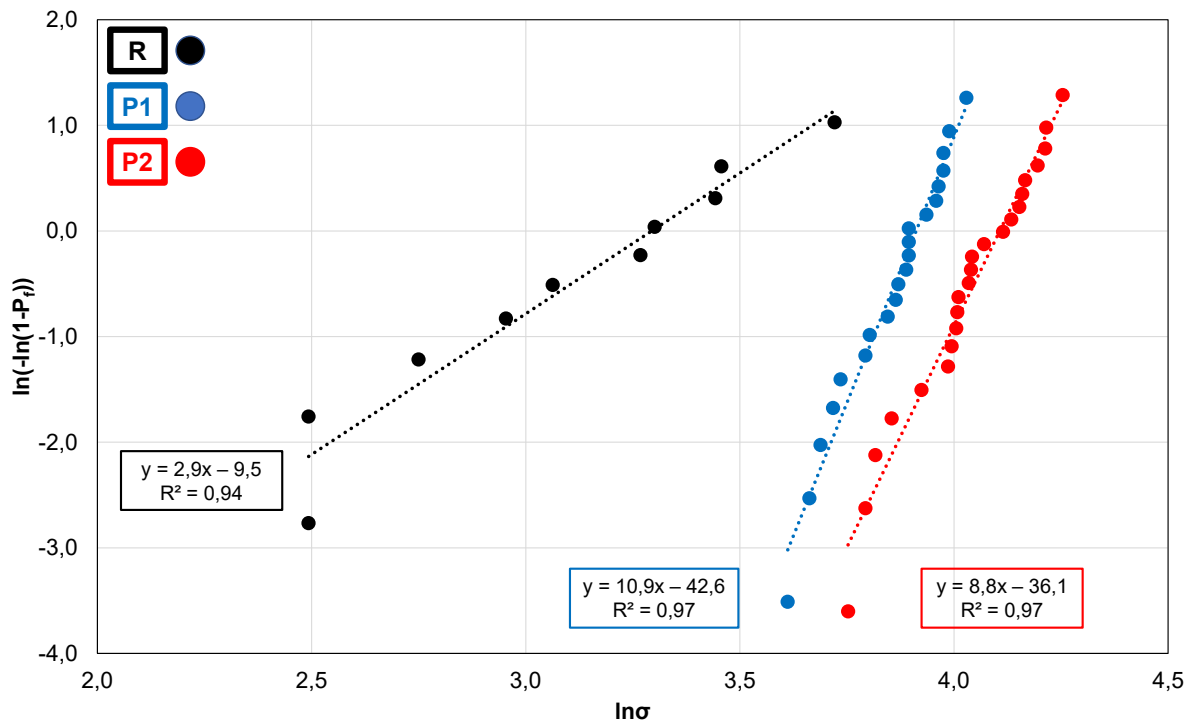


Fonte: elaborado pelo autor

Conforme apontado no gráfico da figura 77, o valor de R^2 é maior do que 90% para R (94%) e para P2 (97%). Por outro lado, no caso da rota P1 a correlação é de apenas 84%. Há duas amostras que justificam a baixa aderência entre a curva P1 da figura 77 e o modelo de Weibull. Elas estão indicadas pelas circunferências hachuradas em amarelo nas figuras 75, 76 e 77. Essas amostras apresentam resistências de aproximadamente 20 MPa, valor muito abaixo da resistência média dessa rota (45,2 MPa, diferença de cerca de 3,8 vezes o erro padrão). Conforme discutido na seção 3.3.3, as curvas de Weibull descrevem o comportamento de uma determinada população de defeitos. Logo, essas amostras atípicas provavelmente continham algum poro anormalmente grande ou outro tipo de defeito responsável pela falha.

Em todo o caso, na seção 3.3.3 destacou-se que GLUSHKO ET AL., 2019, classificam amostras com resistências à compressão muito baixas em relação a resistência média como falhas prematuras e excluem esse tipo de medida da análise de Weibull. Ao se adotar a mesma estratégia nos dados da figura 77, o gráfico da figura 78 é obtido, isso é, com a curva de Weibull do compósito P1 atualizada. A correlação dos dados da rota P1 ao modelo de Weibull sobe para 97%, coeficiente análogo ao observado para a rota P2. De fato, o comportamento das curvas de P1 e P2 na figura 78 é similar. A principal diferença entre as retas é a posição em relação ao eixo das abscissas.

Figura 78 – Gráficos de Weibull para R, P1 sem falhas prematuras e P2.



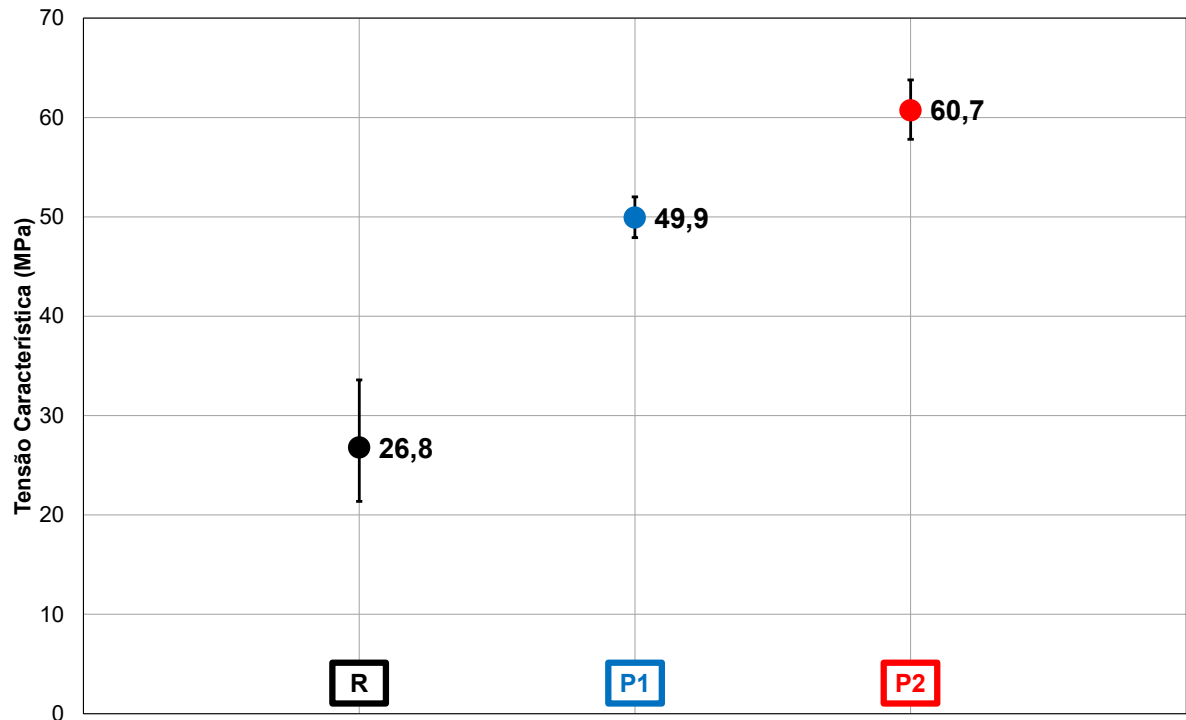
Fonte: elaborado pelo autor

As equações de reta das curvas da figura 78 correspondem a equação 16 e a partir delas o parâmetro de escala e o parâmetro de forma da função de Weibull podem ser determinados. Seus valores médios são apresentados nos gráficos das figuras 79 e 80. Novamente, as barras de variação denotam um intervalo de 95% de confiança.

A tensão característica está relacionada à posição das curvas da figura 78 em relação ao eixo das abscissas. Curvas posicionadas mais à direita sugerem maiores resistências. Os valores médios de R, P1 e P2 equivalem a, respectivamente, 26,8 MPa (intervalo de 95% de confiança varia de 21,4 MPa até 33,6 MPa), 49,9 MPa (47,9 MPa até 52,0 MPa) e 60,7 MPa (57,8 MPa até 63,8 MPa). Os intervalos de 95% de confiança não se sobrepõem, o que implica diferença estatística da resistência característica das três populações para 5% de significância.

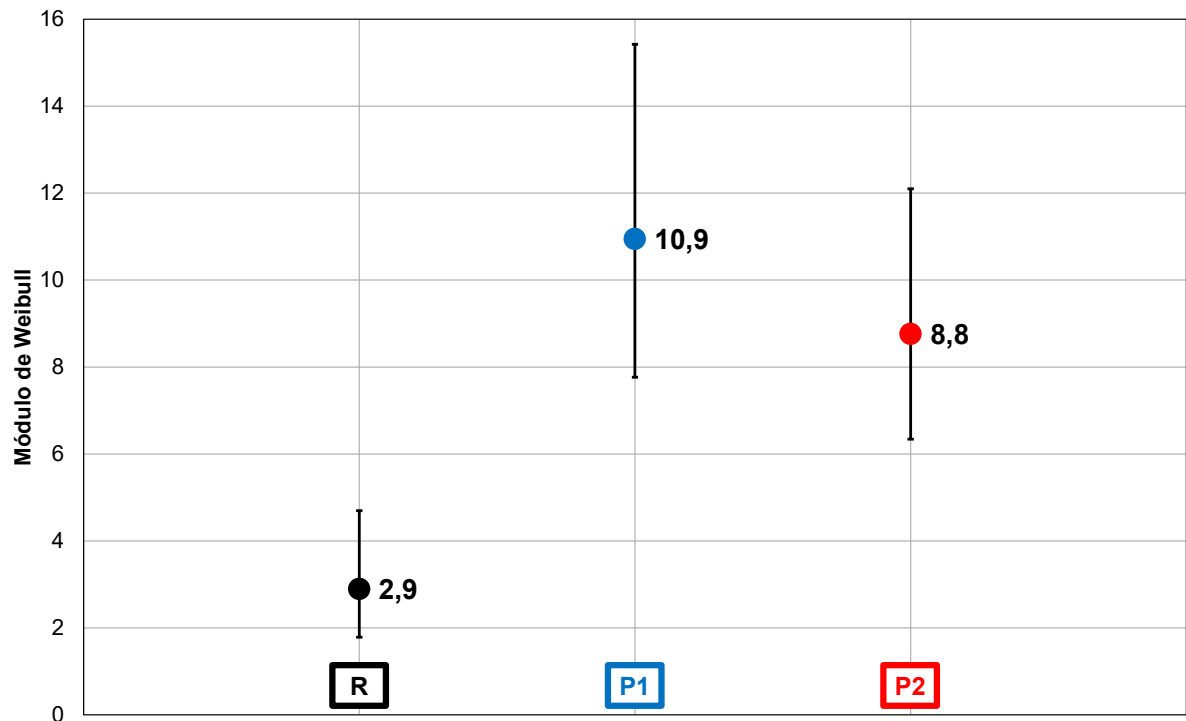
O módulo de Weibull é dado pela inclinação das retas da figura 78. Curvas mais íngremes implicam maior previsibilidade em termos de falha, mas não necessariamente maior resistência. Os valores médios de R, P1 e P2 equivalem a, respectivamente, 2,9 (intervalo de 95% de confiança varia de 1,8 até 4,7), 10,9 (7,8 até 15,4) e 8,8 (6,3 até 12,1). Há sobreposição entre os intervalos dos compósitos P1 e P2, o que sugere equivalência estatística entre eles e superioridade em relação a R para 5% de significância.

Figura 79 – Tensão característica média de R, P1 e P2.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 80 – Módulo de Weibull médio de R, P1 e P2.



Fonte: elaborado pelo autor

Conforme discutido na seção 3.3.3, comparar resistências entre materiais frágeis requer cautela porque o volume do corpo de prova exerce influência na resistência. Reitera-se que segundo RICHERSON, 1992, quanto maior o volume da amostra do material frágil, maior a probabilidade de ela conter um defeito crítico.

Os volumes das amostras em questão correspondem a $\sim 390 \text{ mm}^3$ (R) e $\sim 320 \text{ mm}^3$ (P1 e P2), então é possível que a menor resistência de R seja uma consequência apenas do maior volume das amostras deste grupo. Pode-se verificar se isso se aplica a partir dos parâmetros de Weibull utilizando a equação 18. Assim, estimam-se os valores das tensões características de amostras P1 e P2 com volumes iguais a 390 mm^3 e de amostra R com volume igual a 320 mm^3 (note que os volumes foram invertidos).

A aplicação da equação 18 na comparação entre R, P1 e P2 é efetuada com base nos intervalos de 95% de confiança dos parâmetros de Weibull expressos nas figuras 79 e 80. Três situações particulares são consideradas:

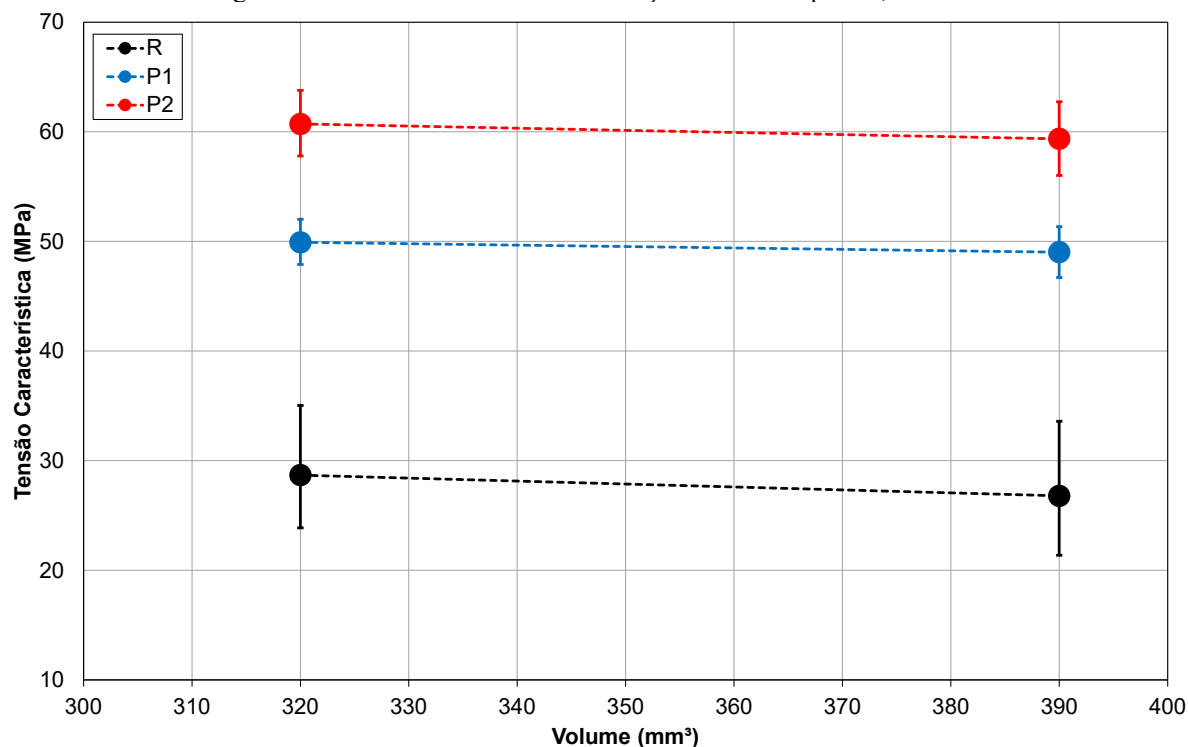
1. parâmetros de Weibull iguais aos limites inferiores de seus respectivos intervalos de confiança de 95%,
2. parâmetros de Weibull iguais aos limites superiores de seus respectivos intervalos de confiança de 95% e
3. parâmetros de Weibull médios.

Os resultados estão expressos no gráfico da figura 81, que apresenta a tensão característica em função do volume para os três tipos de amostra. As barras de variação estão associadas às situações 1, 2 e 3 descritas anteriormente. Os limites inferior e superior dessas margens de variação resultam das situações 1 e 2, respectivamente. O valor médio de tensão característica resulta da situação 3.

Frisa-se que a discussão se limita ao modo de carregamento de compressão uniaxial, condição do ensaio mecânico realizado conforme descrito na seção 4.4.3. Outros modos de carregamento produzem resultados diferentes.

O gráfico da figura 81 revela que a variação de volume considerada (de 320 mm^3 para 390 mm^3 ou vice-versa) não é suficiente para alterar significativamente as resistências de R, P1 e P2. Em outras palavras, a conclusão de que o compósito P2 é mais resistente do que o compósito P1, o qual é mais resistente do que R, pode ser estendida para a faixa de volumes que compreende as amostras dos três grupos.

Figura 81 – Tensão característica em função do volume para R, P1 e P2.



Fonte: elaborado pelo autor

Para complementar a discussão, retoma-se o trabalho de GLUSHKO ET AL., 2019, discutido na seção 3.3.3, o qual trata da caracterização do comportamento mecânico de uma liga $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}$ no estado recozido (ou seja, formada majoritariamente pela fase 1:13).

A tensão característica observada para R (26,8 MPa, 390mm³) é inferior ao reportado por GLUSHKO ET AL., 2019 (403 MPa para 20 mm³ e 560 MPa para 10 mm³). Uma das causas da discrepância é a diferença entre os volumes dos corpos de prova. O volume das amostras de GLUSHKO ET AL., 2019, é pelo menos 19,5 vezes menor, o que significa que a maior tensão característica reportada por esses autores é esperada. Em todo o caso, pode-se calcular as resistências características esperadas para amostras R com volumes iguais a 10 mm³ e 20 mm³ a partir da equação 18. Obtém-se 94,8 MPa (10 mm³) e 74,6 MPa (20 mm³), valores ainda menores do que o reportado por GLUSHKO ET AL., 2019.

As amostras R contêm poros (~30%), enquanto as amostras de GLUSHKO ET AL., 2019, são praticamente isentas de porosidade. Isso explica a menor tensão característica de R, ainda que o volume comparado seja o mesmo. Outro aspecto, menos relevante, é a diferença entre as estequiometrias utilizadas nos dois trabalhos ($\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ aqui contra $\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}$ em GLUSHKO ET AL., 2019).

GLUSHKO ET AL., 2019, identificaram via análise fractográfica que cristais de fase rica residual são sítios onde ocorre nucleação de trincas, o que significa que esse defeito pode ser aquele que conduz à falha. Nas amostras R, por outro lado, os defeitos responsáveis pela falha são provavelmente poros. A diferença da natureza do defeito que ocasiona a fratura também é um fator que pode explicar a disparidade das resistências características reportadas nos dois trabalhos.

O módulo de Weibull está relacionado à microestrutura do material e depende do tipo, dimensão e distribuição espacial dos defeitos presentes, conforme discutido na seção 3.3.3. GLUSHKO ET AL., 2019, obtiveram módulos de Weibull entre 2 e 6, intervalo similar ao apresentado pelas amostras R (entre 1,8 e 4,7). Isso não significa que o mecanismo de falha dos dois tipos de material é o mesmo, já que o tipo de defeito responsável pela falha (cristais de fase rica contra poros) pode ser diferente.

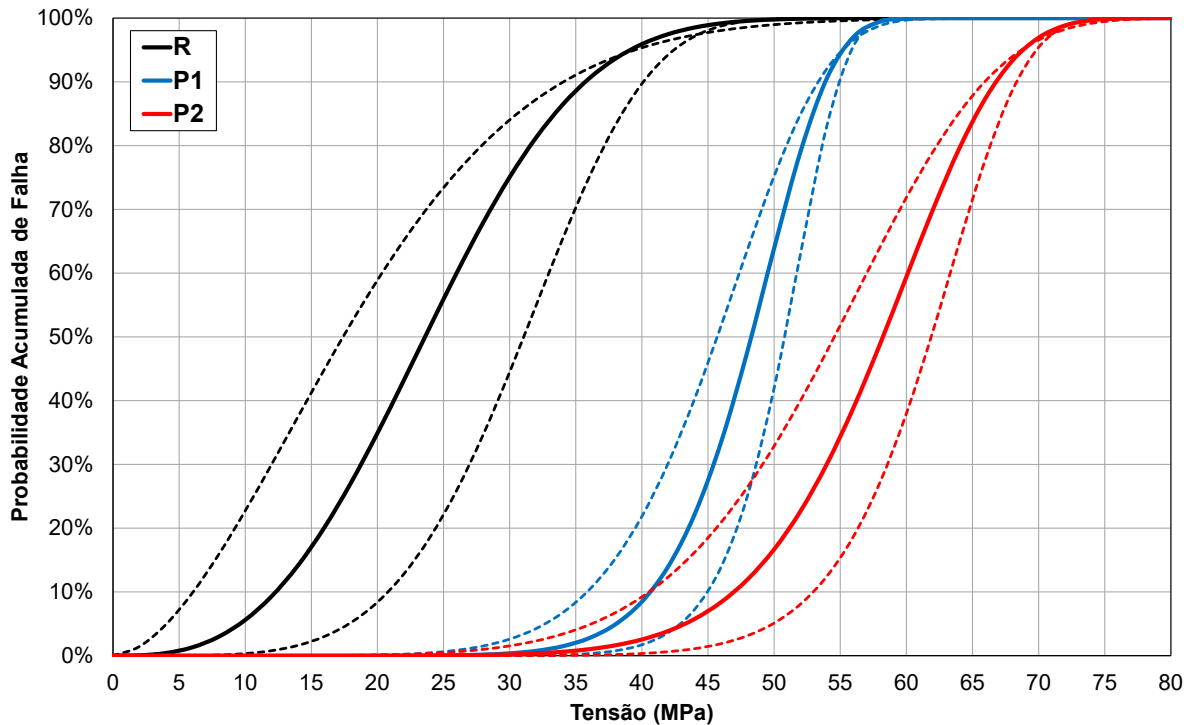
De qualquer forma, os compósitos P1 e P2 apresentam módulos de Weibull superiores tanto em relação ao material poroso R como em relação a liga maciça de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ de GLUSHKO ET AL., 2019. Todavia, não há diferença estatística nos módulos de Weibull entre os compósitos P1 e P2 para 5% de significância. Ou seja, apesar de os compósitos P2 serem mais resistentes do que os compósitos P1, não há diferença em termos de módulo de Weibull.

Para ilustrar as implicações práticas dos parâmetros de Weibull no desempenho mecânico dos compósitos magnetocalóricos, recorre-se ao gráfico da figura 82, que apresenta a probabilidade acumulada de falha em função da tensão de compressão uniaxial.

A probabilidade acumulada de falha do gráfico da figura 82 é obtida pela equação 15 a partir dos parâmetros de Weibull das populações R, P1 e P2 apresentados anteriormente. As linhas contínuas do gráfico se referem aos valores médios de tensão de falha. As linhas hachuradas representam as mesmas situações 1 e 2 descritas anteriormente, referentes a estimativas do intervalo de 95% de confiança das tensões de falha (as linhas contínuas representam a situação 3).

Considere, por exemplo, uma probabilidade de falha igual a 50%. No caso de uma amostra R, a figura 82 mostra que a fratura sob compressão uniaxial ocorre para tensões entre 18 MPa e 32 MPa a 5% de significância. De forma simplista, caso 200 amostras fabricadas pela rota R forem submetidas a compressão uniaxial e 100 apresentarem fratura frágil ($P_f = 50\%$), espera-se que 95 dessas 100 amostras se rompam sob tensões entre 18 MPa e 32 MPa. No caso de compósitos P1, entre 46 MPa e 52 MPa. No caso de compósitos P2, entre 56 e 62 MPa (isso para volumes de R iguais a 390 mm^3 e volumes de P1 e P2 iguais a 320 mm^3).

Figura 82 – Distribuição acumulada de Weibull para R, P1 e P2.



Fonte: elaborado pelo autor

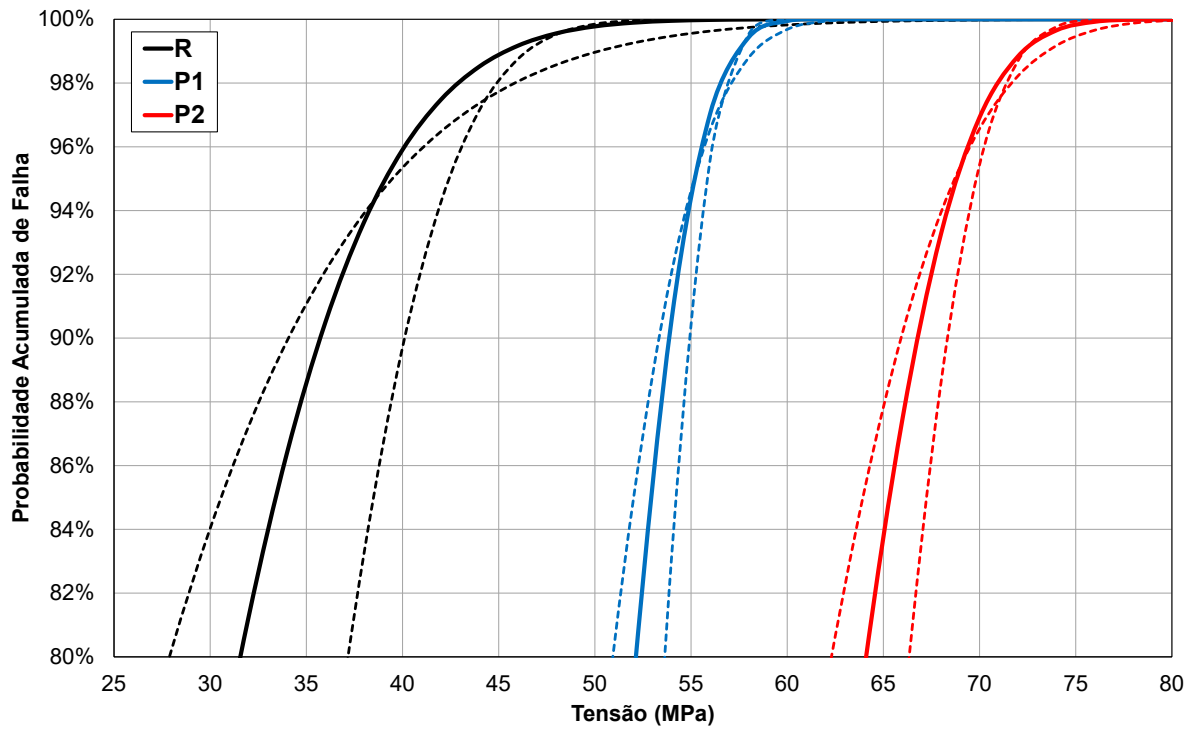
As magnitudes das tensões dos intervalos de 95% de confiança refletem as diferenças na tensão característica. Para $P_f = 50\%$ os compósitos P2 são mais resistentes e de fato a tensão característica desse grupo é a maior. Já a amplitude dos intervalos de 95% de confiança reflete as diferenças no módulo de Weibull. Para $P_f = 50\%$ a amplitude das tensões de falha de R é maior do que para P1 e P2. Ou seja, a previsão da tensão em que a falha ocorre é mais precisa para os compósitos P1 e P2 do que para R quando $P_f = 50\%$, como resultado dos maiores módulos de Weibull dos compósitos.

As diferenças entre R, P1 e P2 ficam mais claras ao se considerar ocorrências menos ou mais frequentes de falhas, como por exemplo $P_f = 1\text{ppm}$ ou $P_f = 90\%$. Essas situações estão indicadas nos gráficos das figuras 83 ($P_f = 90\%$) e 84 ($P_f = 1\text{ppm}$).

Quando $P_f = 90\%$, as tensões médias de falha equivalem a 36 MPa (R), 54 MPa (P1) e 66 MPa (P2). Para uma elevada probabilidade de falha, as tensões de fratura são menores para R e maiores para P2, reflexo da maior resistência característica dos compósitos P2.

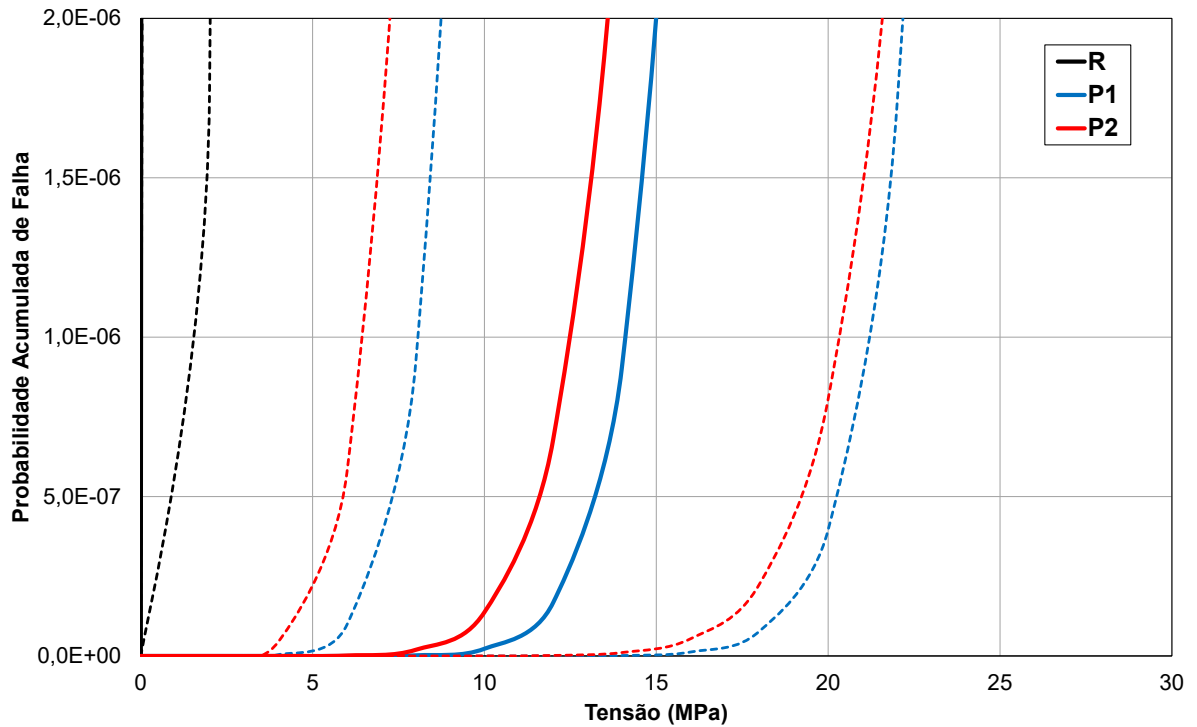
Quando $P_f = 1\text{ppm}$, as tensões de falha de R são praticamente zero. Já as tensões de falha médias de P1 e P2 são iguais a 16 MPa e 14 MPa, respectivamente. As amplitudes dos intervalos de tensões de falha de P1 e P2 também são similares e há elevada sobreposição entre esses intervalos.

Figura 83 – Distribuição acumulada de Weibull para R, P1 e P2. Região de alta probabilidade.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 84 – Distribuição acumulada de Weibull para R, P1 e P2. Região de baixa probabilidade.

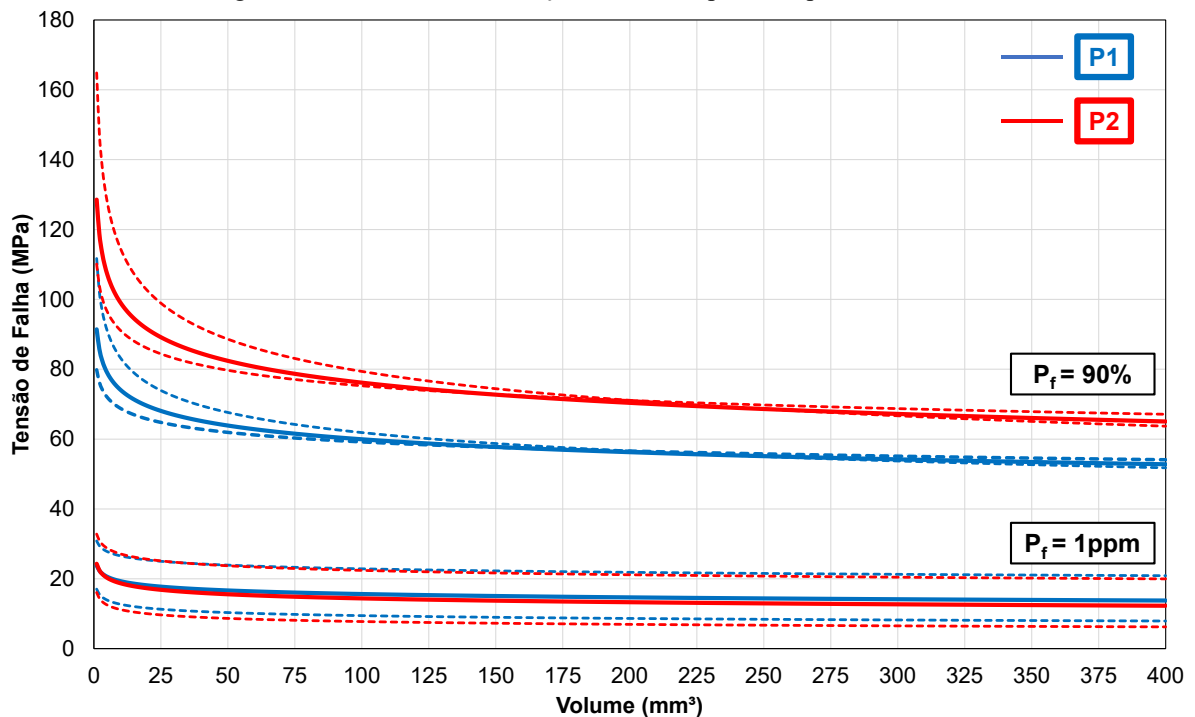


Fonte: elaborado pelo autor

O comportamento análogo dos compósitos P1 e P2 em regiões de baixa probabilidade de falha é um reflexo da equivalência estatística de seus módulos de Weibull. Por mais que os compósitos P2 sejam em média mais resistentes, para baixas probabilidades de falha os intervalos de tensão para os quais a falha é esperada são praticamente os mesmos em P1 e P2.

As observações discutidas com base nas figuras 83 e 84 também se estendem para a situação em que se avalia a tensão de falha esperada para outros volumes de amostra, conforme apresentado no gráfico da figura 85, cujas curvas são obtidas a partir da equação 18 (novamente para as situações 1, 2 e 3).

Figura 85 – Resistência em função do volume para compósitos P1 e P2.



Fonte: elaborado pelo autor

Na figura 85, apresenta-se a tensão de falha em função do volume para uma probabilidade de falha constante (90% ou 1ppm). Novamente, para $P_f = 90\%$ a resistência de P2 é maior, e isso ocorre ao longo de todo o eixo das abscissas. Porém, quando $P_f = 1\text{ppm}$ há sobreposição considerável entre os intervalos de resistência para os dois tipos de compósito.

Logo, mesmo que a porosidade dos compósitos P1 e P2 seja equivalente e P2 seja em média mais resistente sob compressão uniaxial do que P1, a equivalência do módulo de Weibull dos dois tipos de compósito faz com que o desempenho mecânico de ambos para baixas probabilidades de falha, situação mais próxima da real, seja análogo.

5. CONCLUSÕES

As conclusões estão ordenadas conforme a sequência de apresentação dos objetivos específicos da seção 2.1. A fim de orientar a leitura, os objetivos específicos são indicados anteriormente aos comentários correspondentes àquele(s) objetivo(s).

Objetivo específico I.

O recozimento (1423 K, 0,1 MPa de gás argônio, 30 h) de uma liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ fundida possibilitou a obtenção de microestrutura virtualmente monofásica com teores residuais de ferrita e de fase rica. A fração mássica de fase 1:13 determinada pelo método de Rietveld varia de 44,8% para 96,9% após o tratamento. A evolução microestrutural foi corroborada via microscopia eletrônica, difratometria de raios X e magnetometria à temperatura ambiente.

Objetivos II, III e IV.

O tratamento de hidrogenação (823 K, 0,1 MPa de gás hidrogênio, 3 h) do pó obtido a partir da liga $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ recozida (granulometria entre 90 μm e 250 μm) provoca alterações microestruturais e nas suas propriedades tecnológicas e termomagnéticas.

Verificou-se via refinamento de Rietveld um decrescimento da fração de fase 1:13 (96,9% para 90,2% em massa) e uma elevação da fração de ferrita (1,8% para 9,7% em massa) após a hidrogenação. O parâmetro de rede da fase 1:13 aumentou de 11,474 Å para 11,589 Å, variação responsável pelo surgimento de trincas e pela fratura de algumas partículas de pó, conforme constatado via microscopia eletrônica de varredura.

A densidade aparente diminuiu de 3,41 g/cm^3 para 3,12 g/cm^3 e o índice de escoabilidade aumentou de 35,5 s/50 g para 38,9 s/50 g após a hidrogenação. Em menores pressões de compactação (uniaxial, simples efeito), a porosidade resultante do pó hidrogenado é maior. A partir de 525 MPa, a compactabilidade dos pós nas duas condições é similar e um patamar de porosidade ao redor de 30% é alcançado.

A modificação das propriedades tecnológicas decorrente da hidrogenação resulta da redução do tamanho das partículas de pó durante o tratamento. O diâmetro médio obtido via difração a laser variou de 276,6 μm para 250,4 μm após a hidrogenação. A pulverização foi evidenciada pelo alargamento da distribuição granulométrica em direção a menores diâmetros para o pó hidrogenado em relação ao pó não hidrogenado, e é uma consequência da expansão volumétrica constatada via difratometria de raios X.

A temperatura de Curie foi deslocada de 200,8 K para 332,2 K após a hidrogenação, valores extrapolados a partir de dados de magnetometria em função da temperatura e do campo magnético. Essa elevação também foi constatada por calorimetria diferencial de varredura. O aumento da temperatura de Curie é resultado do aumento do parâmetro de rede da fase 1:13. Já o efeito magnetocalórico é menor no estado hidrogenado. A variação isotérmica de entropia foi alterada de -11,9 J/kg.K para -9,6 J/kg.K para uma variação de campo magnético de zero a 1 T.

O processo de recobrimento com cobre (temperatura ambiente, 0,01 mol/L de íons Cu^{+2} em água, 10 g de pó por litro de solução, 1 min) provoca alterações principalmente microestruturais no pó hidrogenado. Após o recobrimento, as partículas à base de $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ contêm em sua superfície uma película que as recobre quase integralmente, observada via microscopia eletrônica de varredura. Análises de espectrometria de dispersão de energia e difratometria de raios X revelaram que a camada é constituída de cobre metálico.

As propriedades termomagnéticas não foram significativamente alteradas após o recobrimento com cobre porque as frações de cobre depositadas são desprezíveis. No estado recoberto, a temperatura de Curie equivale a 329,7 K, valor extrapolado a partir de dados de magnetometria em função da temperatura e do campo magnético e próximo ao obtido via calorimetria diferencial de varredura. A variação isotérmica de entropia é igual a -9,7 J/kg.K para uma variação de campo magnético de zero até 1 T, variação equivalente à do pó anterior ao recobrimento (pó apenas hidrogenado).

Pela observação do pó recoberto por meio de microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que a camada de cobre é muito fina em relação ao diâmetro das partículas. O diâmetro médio de partícula obtido via difração de laser corresponde a 262,1 μm e a curva de distribuição granulométrica é similar àquela obtida para o pó hidrogenado, o que indica que o recobrimento com cobre não causou alterações significativas no tamanho médio de partícula.

Objetivos V e VI.

A tabela 7 sumariza propriedades de materiais das rotas R, P1 e P2. Para a porosidade (Φ) e resistência à compressão (σ), são apresentados os valores médios e a margem de erro padrão ($\alpha = 5\%$) de uma distribuição normal. Para os parâmetros de Weibull (σ_0 e m), são apresentados apenas os limites superior e inferior do intervalo de 95% de confiança. As variações isotérmicas de entropia (ΔS_T) foram obtidas com base nos resultados de magnetometria dos pós nas condições hidrogenado e recoberto considerando que 70% da massa dos compósitos é constituída pelas partículas magnetocalóricas.

Tabela 7 – Sumário de propriedades dos materiais R, P1 e P2.

Propriedade	R	P1	P2
Φ (%)	29,0 ± 1,0	12,8 ± 2,1	12,1 ± 2,4
σ (MPa)	23,8 ± 6,0	45,2 ± 4,0	57,4 ± 3,3
σ_o (MPa)	21,4 até 33,6	47,9 até 52,0	57,8 até 63,8
m	1,8 até 4,7	7,8 até 15,4	6,3 até 12,1
$-\Delta s_T$ (J/kg.K)	9,6	6,7	6,8

Fonte: elaborado pelo autor

Em relação à porosidade, determinada a partir de medidas de densidade geométrica, há diferença significativa entre os materiais da rota R e os demais. Essa diferença é atribuída à presença de estanho nos compósitos P1 e P2, o qual preenche os poros existentes entre as partículas magnetocalóricas, o que promove maiores densificações. A presença de ligante e outros aspectos da microestrutura dos compósitos foram constatados por microscopia eletrônica de varredura.

Não há diferença significativa entre as porosidades obtidas ao final das rotas P1 e P2, em concordância com as microestruturas observadas nos dois casos, que são virtualmente as mesmas: partículas magnetocalóricas à base de $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ dispersas em uma matriz metálica de estanho. Já que a compactação é uniaxial, há anisotropia microestrutural, marcada por diferenças entre as seções transversal e longitudinal, gradientes de porosidade em função da altura e pela orientação de partículas magnetocalóricas na direção de compactação.

As porosidades resultantes das rotas P1 e P2 são similares ao que é reportado na literatura para processos de compactação a quente. Isso indica que a compactação à temperatura ambiente é suficiente para obtenção da mesma porosidade, aspecto de relevância em detrimento da instabilidade térmica dos pós hidrogenados. As principais vantagens da compactação a frio proposta nas rotas P1 e P2 são: 1. a não ocorrência de dessorção de hidrogênio ou outras reações metalúrgicas e 2. a baixa pressão de compactação em relação aos dados da literatura, o que dificulta a pulverização das partículas durante a conformação.

As correlações entre os dados de resistência à compressão e o modelo de Weibull são superiores a 90% para as rotas R, P1 e P2, o que sugere que esse modelo é adequado para descrever o comportamento mecânico de materiais à base de $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$. As conclusões apresentadas a seguir são válidas apenas para compressão uniaxial à temperatura ambiente. Outros modos de carregamento produzem resultados diferentes.

Há diferença significativa de tensão característica para os materiais de todas as rotas, e o compósito P2 apresenta a maior resistência característica. A menor resistência característica é apresentada pelo material R e pode ser atribuída a sua maior porosidade.

O módulo de Weibull dos compósitos das rotas P1 e P2 é superior ao módulo do material da rota R e ao reportado na literatura para uma liga maciça. Em contrapartida, não há diferença significativa entre as rotas P1 e P2. Apesar de o compósito P2 ser, em média, mais resistente do que o P1, o módulo de Weibull é o mesmo, o que faz com que para baixas probabilidades de falha as resistências esperadas sejam praticamente as mesmas, por mais que o compósito P2 apresente uma tensão característica mais elevada.

As análises de Weibull efetuadas sugerem que o papel do ligante metálico não se limita a adequar a processabilidade do material magnetocalórico. A maior resistência mecânica dos compósitos em relação ao material de referência é um indicativo de maior estabilidade mecânica durante ciclos de refrigeração magnética. Todavia, em decorrência das características do comportamento frágil, uma resistência média maior não basta caso o módulo de Weibull do compósito seja baixo, porque um menor módulo de Weibull implica imprevisibilidade em termos de falhas.

Até então, as rotas de fabricação de compósitos à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ reportadas na literatura objetivaram apenas o aumento da resistência média dos compósitos. Os resultados deste trabalho mostram que é necessário desenvolver processos de fabricação que resultem tanto em maiores resistências características como em maiores módulos de Weibull. Em processamentos futuros, a engenharia da microestrutura dos compósitos será fundamental para o aumento significativo dos parâmetros de Weibull. A quantidade e tamanho dos defeitos presentes, principalmente os poros no caso dos compósitos, devem ser caracterizados e minimizados e os processos de consolidação devem ser conduzidos de tal forma a evitar a exposição das partículas de fase 1:13 hidrogenadas em temperaturas muito superiores à temperatura ambiente.

As rotas P1 e P2 resultam em compósitos com tensão característica e módulo de Weibull significativamente maiores em relação ao material sem ligante R e com os mesmos níveis de porosidade reportados na literatura. Esses resultados são obtidos sem envolver o aquecimento da fase 1:13 hidrogenada durante a consolidação do compósito. Assim, as rotas P1 e P2 se mostraram efetivas para a fabricação de compósitos magnetocalóricos à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ e podem ser potencialmente aplicadas na obtenção de componentes para regeneradores magnéticos ativos.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **B212-17**: Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel. Conshohoken: Astm International, 2017. 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **B213-17**: Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel. Conshohoken: Astm International, 2017. 4 p.

BALLI, M.; SARI, O.; ZAMNI, L.; MAHMED, C.; FORCHELET, J.. Implementation of $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{13-x}\text{Si}_x$ materials in magnetic refrigerators: practical aspects. **Materials Science and Engineering: B**, [s.l.], v. 177, n. 8, p. 629-634, maio 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2012.03.016>.

BANSAL, P.; VINEYARD, E.; ABDELAZIZ, O.. Status of not-in-kind refrigeration technologies for household space conditioning, water heating and food refrigeration. **International Journal of Sustainable Built Environment**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 85-101, jun. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbsbe.2012.07.003>.

BARCZA, A.; KATTER, M.; ZELLMANN, V.; RUSSEK, S.; JACOBS, S.; ZIMM, C.. Stability and Magnetocaloric Properties of Sintered $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_z$ Alloys. **IEEE Transactions On Magnetics**, [s.l.], v. 47, n. 10, p. 3391-3394, out. 2011. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/tmag.2011.2147774>.

BARSOUM, M. W.. **Fundamentals of Ceramics**. Drexel: Institute Of Physics Publishing, 2003. 622 p.

BEZ, H. N.; EGGERT, Bruno G. F.; LOZANO, J. A.; BAHL, C. R. H.; BARBOSA, J. R.; TEIXEIRA, C. S.; WENDHAUSEN, P. A. P.. Magnetocaloric effect and H gradient in bulk $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ magnetic refrigerants obtained by HDSH. **Journal of Magnetism And Magnetic Materials**, [s.l.], v. 386, p. 125-128, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.068>.

BJØRK, R.; BAHL, C. R. H.; SMITH, A.; PRYDS, N.. Review and comparison of magnet designs for magnetic refrigeration. **International Journal of Refrigeration**, [s.l.], v. 33, n. 3, p. 437-448, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2009.12.012>.

BROWN, G. V.. Magnetic heat pumping near room temperature. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 47, n. 8, p. 3673-3680, ago. 1976. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.323176>.

BROWN, D., DIRKS, J., FERNANDEZ, N., STOUT, T. The Prospects of Alternatives to Vapor Compression Technology for Space Cooling and Food Refrigeration Applications. 2010. <http://dx.doi.org/10.2172/979500>.

CHEN, Y.; WANG, F.; SHEN, B.; HU, F.; SUN, J.; WANG, G.; CHENG, Z.. Magnetic properties and magnetic entropy change of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_y$ interstitial compounds. **Journal of**

Physics: Condensed Matter, [s.l.], v. 15, n. 7, p. 161-167, 10 fev. 2003. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/15/7/102>.

COEY, J. M. D.. **Magnetism and Magnetic Materials**. Dublin: Trinity College Dublin, 2010. 625 p.

CRANGLE, J.; GOODMAN, G. M.. The Magnetization of Pure Iron and Nickel. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 321, n. 1547, p. 477-491, 1971. JSTOR. www.jstor.org/stable/77809. Acesso 17 de fevereiro de 2020.

DEHOFF, Robert. **Thermodynamics in Materials Science**. 2. ed. New York: Taylor And Francis, 2006. 606 p.

DAN'KOV, S. Y.; TISHIN, A. M.; PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A.. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium. **Physical Review B**, [s.l.], v. 57, n. 6, p. 3478-3490, 1 fev. 1998. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.57.3478>.

DONG, X.T.; ZHONG, X.C.; PENG, D.R.; HUANG, J.H.; ZHANG, H.; JIAO, D.L.; LIU, Z.W.; RAMANUJAN, R.V.. La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{11.8}Si_{1.2}/Sn₄₂Bi₅₈ magnetocaloric composites prepared by low temperature hot pressing. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 737, p. 568-574, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.108>.

FRANCO, V.; BLÁZQUEZ, J.S.; IPUS, J.J.; LAW, J.Y.; MORENO-RAMÍREZ, L.M.; CONDE, A.. Magnetocaloric effect: from materials research to refrigeration devices. **Progress in Materials Science**, [s.l.], v. 93, p. 112-232, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005>.

FUJIEDA, S.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K.. Large magnetocaloric effect in La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ itinerant-electron metamagnetic compounds. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 81, n. 7, p. 1276-1278, 12 ago. 2002. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1498148>.

FUJITA, A.; FUJIEDA, S.; FUKAMICHI, K.; YAMAZAKI, Y.; IJIMA, Y.. Giant Magnetic Entropy Change in Hydrogenated La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃H_y Compounds. **Material Transactions Online**, v. 43, n. 5, p. 1202-1204, 15 mar. 2002. <https://www.jim.or.jp/journal/e/43/05/1202.html>.

FUNK, A.; FREUDENBERGER, J.; WASKE, A.; KRAUTZ, M.. Getting magnetocaloric materials into good shape: cold-working of La(Fe,Co,Si)₁₃ by powder-in-tube-processing. **Materials Today Energy**, [s.l.], v. 9, p. 223-228, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtener.2018.05.009>.

GEBERT, A.; KRAUTZ, M.; WASKE, A.. Exploring corrosion protection of La-Fe-Si magnetocaloric alloys by passivation. **Intermetallics**, [s.l.], v. 75, p. 88-95, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2016.06.005>.

GLUSHKO, O.; FUNK, A.; MAIER-KIENER, V.; KRAKER, P.; KRAUTZ, M.; ECKERT, J.; WASKE, A.. Mechanical properties of the magnetocaloric intermetallic $\text{LaFe}_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ alloy at different length scales. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 165, p. 40-50, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2018.11.038>.

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**, [s.l.], v. 31, n. 6, p. 945-961, set. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.01.004>.

GUO, S.; LIU, R.; JIANG, X.; ZHANG, H.; ZHANG, D.; WANG, J.; PAN, F.. Statistical Analysis on the Mechanical Properties of Magnesium Alloys. **Materials**, [s.l.], v. 10, n. 11, p. 1271, 6 nov. 2017. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma10111271>.

GUTFLEISCH, O.; YAN, A.; MÜLLER, K.. Large magnetocaloric effect in melt-spun $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 97, n. 10, p. 305, 15 mai. 2005. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1847871>.

HANSEN, B. R.; KUHN, L. T.; BAHL, C. R. H.; LUNDBERG, M.; ANCONA-TORRES, C.; KATTER, M.. Properties of magnetocaloric $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})_{13}$ produced by powder metallurgy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 322, n. 21, p. 3447-3454, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.06.043>.

HOSFORD, W. F.. **Mechanical Behavior of Materials**. Michigan: Cambridge University Press, 2005. 447 p.

JILES, David. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. Ames: Springer, 1991. 454 p.

KATTER, M.; ZELLMANN, V.; REPEL, G.W.; UESTUENER, K.. Magnetocaloric Properties of $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})_{13}$ Bulk Material Prepared by Powder Metallurgy. **Ieee Transactions on Magnetics**, [s.l.], v. 44, n. 11, p. 3044-3047, nov. 2008. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/tmag.2008.2002523>.

KITANOVSKI, A.; TUŠEK, J.; TOMK, U.; PLAŠNIK, U.; OZBOLT, M.; POREDOŠ, A.. **Magnetocaloric Energy Conversion: from theory to applications**. Roskilde: Springer, 2014. 471 p.

KITANOVSKI, A.; EGOLF, P. W.. Thermodynamics of magnetic refrigeration. **International Journal of Refrigeration**, [s.l.], v. 29, n. 1, p. 3-21, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2005.04.007>.

KITANOVSKI, A.. Energy Applications of Magnetocaloric Materials. **Advanced Energy Materials**, [s.l.], v. 10, n. 10, p. 1903741, mar. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201903741>.

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

Physics, [s.l.], v. 112, n. 8, p. 083918, 15 out. 2012. AIP Publishing.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4759438>.

KRAUTZ, M.; SKOKOV, K.; GOTTSCHALL, T.; TEIXEIRA, C. S.; WASKE, A.; LIU, J.; SCHULTZ, L.; GUTFLEISCH, O.. Systematic investigation of Mn substituted $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ alloys and their hydrides for room-temperature magnetocaloric application. **Journal of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 598, p. 27-32, jun. 2014. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.015>.

KRAUTZ, M.; FUNK, A.; SKOKOV, K. P.; GOTTSCHALL, T.; ECKERT, J.; GUTFLEISCH, O.; WASKE, A.. A new type of $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ -based magnetocaloric composite with amorphous metallic matrix. **Scripta Materialia**, [s.l.], v. 95, p. 50-53, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.10.002>.

LEI, T.; ENGELBRECHT, K.; NIELSEN, K. K.; VEJE, C. T.. Study of geometries of active magnetic regenerators for room temperature magnetocaloric refrigeration. **Applied Thermal Engineering**, [s.l.], v. 111, p. 1232-1243, jan. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.11.113>.

LEI, T.; NAVICKAITĖ, K.; ENGELBRECHT, K.; BARCZA, A.; VIEYRA, H.; NIELSEN, K. K.; BAHL, C. R. H.. Passive characterization and active testing of epoxy bonded regenerators for room temperature magnetic refrigeration. *Applied Thermal Engineering*, [s.l.], v. 128, p. 10-19, jan. 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.08.152>.

LI, Y. Q.; WU, Q. C.; SHEN, F. R.; ZHOU, H. B.; HU, F. X.; WANG, J.; SUN, J. R.; SHEN, B. G.. Mechanical and magnetocaloric properties of $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_8/\text{Cu}$ plates prepared by Cu-binding prior to hydrogenation. **Intermetallics**, [s.l.], v. 106, p. 124-129, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2019.01.003>.

LIU, J.; HE, C.; ZHANG, M. X.; YAN, A. R.. A systematic study of the microstructure, phase formation and magnetocaloric properties in off-stoichiometric La-Fe-Si alloys. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 118, p. 44-53, out. 2016. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.039>.

LIU, J.; GOTTSCHALL, T.; SKOKOV, K. P.; MOORE, J. D.; GUTFLEISCH, O.. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. **Nature Materials**, [s.l.], v. 11, n. 7, p. 620-626, 27 maio 2012. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1038/nmat3334>.

LIU, Z.; WU, Q.; SUN, N.; DING, Z.; LI, L.. Study of the Microstructure, Mechanical, and Magnetic Properties of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_y/\text{Bi}$ Magnetocaloric Composites. **Materials**, [s.l.], v. 11, n. 6, p. 943, 4 jun. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma11060943>.

LIU, J.; KRAUTZ, M.; SKOKOV, K.; WOODCOCK, T. G.; GUTFLEISCH, O.. Systematic study of the microstructure, entropy change and adiabatic temperature change in optimized La-Fe-Si alloys. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 59, n. 9, p. 3602-3611, maio 2011. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.02.033>.

LIU, J.. Optimizing and fabricating magnetocaloric materials. **Chinese Physics B**, [s.l.], v. 23, n. 4, p. 047503, abr. 2014. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1674-1056/23/4/047503>.

LOZANO, J. A.. **DESIGNING A ROTARY MAGNETIC REFRIGERATOR**. 2015. 255 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

LYUBINA, J.; SCHÄFER, R.; MARTIN, N.; SCHULTZ, L.; GUTFLEISCH, O.. Novel Design of La(Fe,Si)₁₃ Alloys Towards High Magnetic Refrigeration Performance. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 22, n. 33, p. 3735-3739, 20 ago. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201000177>.

LYUBINA, J.; HANNEMANN, U.; COHEN, L. F.; RYAN, M. P.. Novel La(Fe,Si)₁₃/Cu Composites for Magnetic Cooling. **Advanced Energy Materials**, [s.l.], v. 2, n. 11, p. 1323-1327, 19 jun. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201200297>.

LYUBINA, J.. Magnetocaloric materials for energy efficient cooling. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s.l.], v. 50, n. 5, p. 053002, 5 jan. 2017. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/50/5/053002>.

MOORE, J. D.; KLEMM, D.; LINDACKERS, D.; GRASEMANN, S.; TRÄGER, R.; ECKERT, J.; LÖBER, L.; SCUDINO, S.; KATTER, M.; BARCZA, A.. Selective laser melting of La(Fe,Co,Si)₁₃ geometries for magnetic refrigeration. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 114, n. 4, p. 043907, 28 jul. 2013. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4816465>.

NAVICKAITĖ, K.; BEZ, H. N.; LEI, T.; BARCZA, A.; VIEYRA, H.; BAHL, C. R. H.; ENGELBRECHT, K.. Experimental and numerical comparison of multi-layered La(Fe,Si,Mn)₁₃H_y active magnetic regenerators. **International Journal of Refrigeration**, [s.l.], v. 86, p. 322-330, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.10.032>.

NIITSU, K.; KAINUMA, R.. Phase equilibria in the Fe–La–Si ternary system. **Intermetallics**, [s.l.], v. 20, n. 1, p. 160-169, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.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, EUA, ago. 2018.

PALSTRA, T. T. M.; MYDOSH, J. A.; NIEUWENHUYS, G. J.; KRAAN, A. M. van D.; BUSCHOW, K. H. J.. Study of the critical behaviour of the magnetization and electrical resistivity in cubic La(Fe,Si)₁₃ compounds. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 36, n. 3, p. 290-296, abr. 1983. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90128-2](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(83)90128-2).

PATEL, P.; GUTFLEISCH, O.. Advanced magnetic materials could drive next-generation energy technologies. **Mrs Bulletin**, [s.l.], v. 43, n. 12, p. 918-919, dez. 2018. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1557/mrs.2018.300>.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A.. Advanced magnetocaloric materials: what does the future hold?. **International Journal of Refrigeration**, [s.l.], v. 29, n. 8, p. 1239-1249, dez. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2006.03.020>.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A.. Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$. **Physical Review Letters**, [s.l.], v. 23, n. 78, p. 4494-4497, jun. 1997. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.78.4494>.

PETRIK, M. V.; GORNOSTYREV, Y. N.. Local deformations and chemical bonding in Fe-X (X = Si, Al, Ga, Ge) soft magnetic alloys. **The Physics of Metals and Metallography**, [s.l.], v. 114, n. 6, p. 469-473, jun. 2013. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s0031918x13060112>.

PHEJAR, M.; PAUL-BONCOUR, V.; BESSAIS, L.. Investigation on structural and magnetocaloric properties of $LaFe_{13-x}Si_x(H,C)_y$ compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, [s.l.], v. 233, p. 95-102, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2015.10.016>.

PULKO, B.; TULEK, J.; MOORE, J. D.; WEISE, B.; SKOKOV, K.; MITYASHKIN, O.; KITANOVSKI, A.; FAVERO, C.; FAJFAR, P.; GUTFLEISCH, O.. Epoxy-bonded La-Fe-Co-Si magnetocaloric plates. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 375, p. 65-73, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.074>.

RADULOV, I. A.; SKOKOV, Konstantin P.; KARPENKOV, D. Y.; GOTTSCHALL, T.; GUTFLEISCH, O.. On the preparation of $La(Fe,Mn,Si)_{13}H$ polymer-composites with optimized magnetocaloric properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 396, p. 228-236, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.044>.

RADULOV, I. A.; KARPENKOV, D. Y.; SKOKOV, K. P.; KARPENKOV, A. Y.; BRAUN, T.; BRABÄNDER, V.; GOTTSCHALL, T.; PABST, M.; STOLL, B.; GUTFLEISCH, O.. Production and properties of metal-bonded $La(Fe,Mn,Si)_{13}H$ composite material. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 127, p. 389-399, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.01.054>.

RICHERSON, D. W.. **Modern Ceramic Engineering: properties, processing and use in design**. 2. ed. Salt Lake City: Crc Press, 1992. 880 p.

STOYAN, D.; GLOAGUEN, R.. Nucleation and growth of geological faults. **Nonlinear Processes in Geophysics**, [s.l.], v. 18, n. 4, p. 529-536, 18 ago. 2011. Copernicus GmbH. <http://dx.doi.org/10.5194/npg-18-529-2011>.

SUN, N.; ZHANG, Y.; ZHAO, X.; GUO, J.; CHENG, J.; HUANG, J.; ZHANG, Z.. Microstructure, mechanical and magnetocaloric properties of bulk $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{11.7-x}Mn_xSi_{1.3}$ hydrides prepared by high-hydrogen-pressure sintering. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 495, p. 165889, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165889>.

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 Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

TEIXEIRA, C.S.; CARON, L.; ANASTASOPOL, A.; EIJT, S. W. H.; LOZANO, J. A.; BRÜCK, E.; WENDHAUSEN, P. A. P.. A new feature of the reduction–diffusion process applied for the synthesis of magnetocaloric LaFe_{13-x}Si_x compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 541, p. 84-87, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.112>.

TEIXEIRA, C. S.; KRAUTZ, M.; MOORE, J. D.; SKOKOV, K.; LIU, J.; WENDHAUSEN, P. A. P.; GUTFLEISCH, Oliver. Effect of carbon on magnetocaloric effect of LaFe_{11.6}Si_{1.4} compounds and on the thermal stability of its hydrides. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 111, n. 7, p. 927, abr. 2012. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3675985>.

TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The Magnetocaloric Effect and its Applications: series in condensed matter physics**. Moscow: Institute of Physics Publishing, 2003. 475 p.

TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B.. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, [s.l.], v. 46, n. 2, p. 544-549, 14 mar. 2013. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s0021889813003531>.

TUŠEK, J.; KITANOVSKI, A.; TOMC, U.; FAVERO, C.; POREDOŠ, A.. Experimental comparison of multi-layered La–Fe–Co–Si and single-layered Gd active magnetic regenerators for use in a room-temperature magnetic refrigerator. **International Journal of Refrigeration**, [s.l.], v. 37, p. 117-126, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.09.003>.

TUŠEK, J.; KITANOVSKI, A.; POREDOŠ, A.. Geometrical optimization of packed-bed and parallel-plate active magnetic regenerators. **International Journal of Refrigeration**, [s.l.], v. 36, n. 5, p. 1456-1464, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.04.001>.

WANG, W.; HUANG, R.; LI, W.; TAN, J.; ZHAO, Y.; LI, S.; HUANG, C.; LI, L.. Zero thermal expansion in NaZn₁₃-type La(Fe,Si)₁₃ compounds. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 17, n. 4, p. 2352-2356, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp04672b>.

WANG, F.; CHEN, Y.; WANG, G.; SHEN, B.. The effect of Mn substitution in LaFe_{11.7}Si_{1.3} compound on the magnetic properties and magnetic entropy changes. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s.l.], v. 36, n. 1, p. 1-3, 11 dez. 2002. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/36/1/301>.

WLODARCZYK, P.; POLAK, M.; HAWELEK, L.; KOWALCZYK, M.; HRECZKA, M.; KOLANO-BURIAN, A.. Chemical hydrogenation of La(Fe,Si) family of intermetallic compounds. **Solid State Sciences**, [s.l.], v. 61, p. 246-251, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.10.007>.

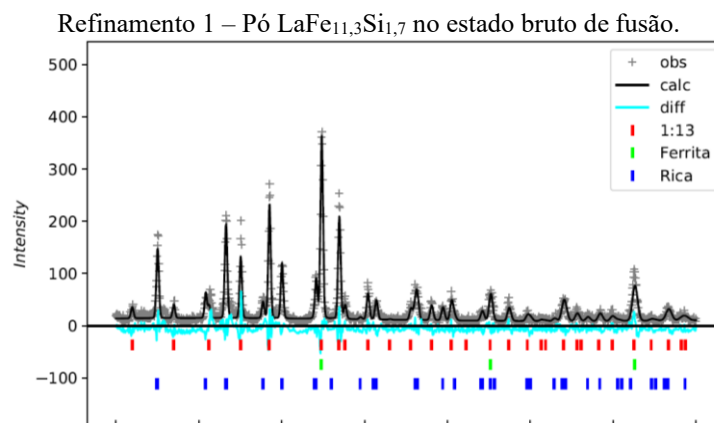
ZHANG, H.; LIU, J.; ZHANG, M.; SHAO, Y.; LI, Y.; YAN, A.. LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_y/Sn magnetocaloric composites by hot pressing. **Scripta Materialia**, [s.l.], v. 120, p. 58-61, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.04.021>.

ZHONG, X. C.; FENG, X. L.; HUANG, J. H.; JIAO, D. L.; ZHANG, H.; QIU, W. Q.; LIU, Z. W.; RAMANUJAN, R. V.. A bimodal particle size distribution enhances mechanical and magnetocaloric properties of low-temperature hot pressed Sn-bonded La_{0.8}Ce_{0.2}(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{11.8}Si_{1.2} bulk composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 469, p. 133-137, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.053>.

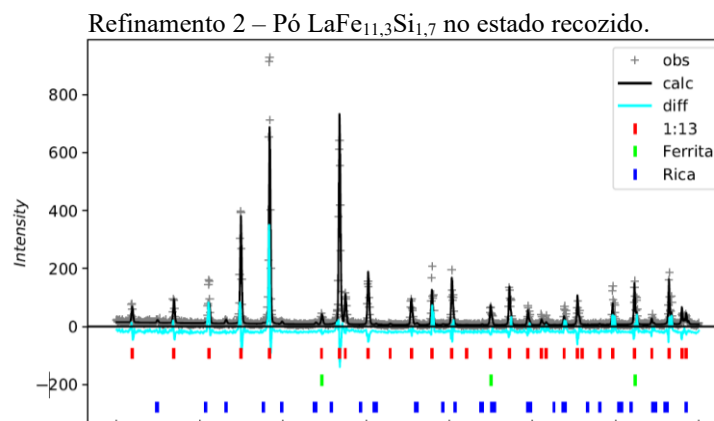
APÊNDICE A – REFINAMENTOS DE RIETVELD

Neste apêndice são apresentadas cópias gráficas da interface do software GSASII de amostras analisadas via difratometria de raios X. O objetivo é possibilitar ao leitor a verificação da correlação entre os dados experimentais e o modelo de Rietveld.

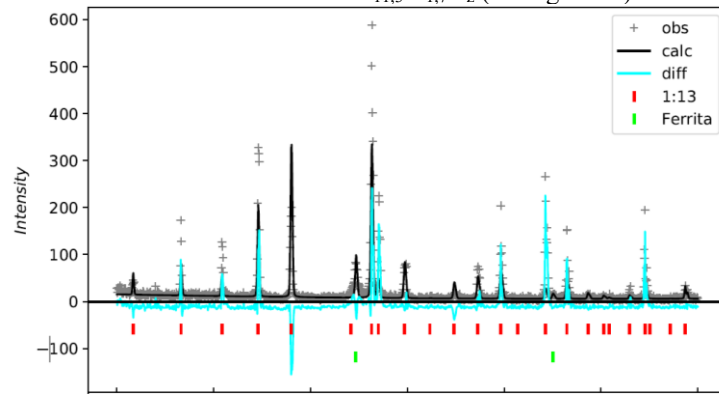
As figuras a seguir contêm as seguintes informações: dados experimentais (obs), curva obtida pelo método de Rietveld (calc), diferença entre modelo e experimental (diff) e identificação dos picos das fases ferrita, 1:13 e fase rica. A quantificação de fração de fase pelo método de Rietveld foi efetuada para três tipos de amostras: pó $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ obtido a partir de liga fundida, pó $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}$ obtido a partir de liga recozida e pó $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}\text{H}_z$ obtido via hidrogenação.



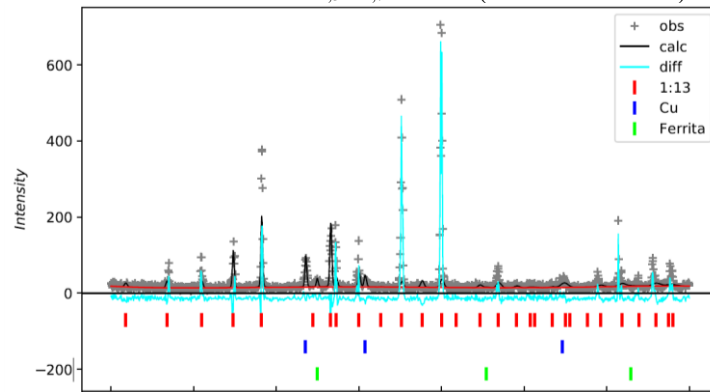
Fonte: elaborado pelo autor.



Fonte: elaborado pelo autor.

Refinamento 3 – Pó $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}\text{H}_z$ (hidrogenado).

Fonte: elaborado pelo autor.

Refinamento 4 – Pó $\text{LaFe}_{11,3}\text{Si}_{1,7}\text{H}_z + \text{Cu}$ (recoberto com Cu).

Fonte: elaborado pelo autor.