

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PAOLA DE ARAÚJO GOMES

**ANÁLISE ESTRUTURAL DA LIGA HALF-HEUSLER  $TiNiSn$   
PRODUZIDA POR MECHANICAL ALLOYING**

Manaus - AM  
2018

Suporte Financeiro:



PAOLA DE ARAÚJO GOMES

ANÁLISE ESTRUTURAL DA LIGA HALF-HEUSLER  $\text{TiNiSn}$   
PRODUZIDA POR MECHANICAL ALLOYING

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como quesito necessário para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador(a): Daniela Menegon Trichês

Manaus - AM  
Abril, 2018

© *Todos os direitos autorais reservados.*

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

G633a	<p>Gomes, Paola de Araújo Análise Estrutural da liga Half-Heusler TiNiSn por Mechanical Alloying / Paola de Araújo Gomes. 2018 41 f.: il. color; 31 cm.</p>
	<p>Orientadora: Daniela Menegon Triches Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.</p>
	<p>1. Liga Half-Heusler. 2. Mechanical Alloying. 3. Difração de raio X. 4. Propriedades Termoelétricas . I. Triches, Daniela Menegon II. Universidade Federal do Amazonas III. Título</p>

PAOLA DE ARAÚJO GOMES

ANÁLISE ESTRUTURAL DA LIGA  
HALF-HEUSLER  $\text{TiNiSn}$  PRODUZIDA POR  
MECHANICAL ALLOYING

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física avaliada pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA

Professor Dr(a). Daniela Menegon Trichês  
Universidade Federal do Amazonas (UFAM) - Presidente

Professor Dr. Edgar Aparecido Sanches  
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)- Membro

Professor Dr. Marcos Marques da Silva Paula  
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)- Membro

Aprovado em 18 de Maio de 2018.

Local da defesa: Auditório Prof. José Leitão, Bloco do Departamento de Física, Setor Norte, *Campus* da Universidade Federal do Amazonas - Manaus.

---

---

# AGRADECIMENTO

---

À minha mentora professora Dra. Daniela Menegon Trichês pela orientação.

Ao meu pai João de Araújo Gomes e minha mãe Rosa Maria Martins de Araújo por me ensinar o valor do conhecimento.

Aos meus irmãos Priscila Araújo, Patrick Araújo e Hudson Soares pelo apoio e incentivo.

Ao meu noivo Marcos Kelvin pela amizade e apoio nessa jornada.

Aos meus amigos Adriane Reis, Adriano Carolino, Cássio Maciel, Douglas Gonçalves, Ítalo Serrão e Joelma Maria por acompanharem o caminhar da minha formação acadêmica e profissional e principalmente pela cumplicidade e amizade durante esse processo.

Aos colegas do Programa de Pós Graduação em Física.

Aos colegas do Laboratório de Materiais da UFAM(LabMat-UFAM), especialmente aos colegas Rorberta Bernadino e Ernest Pedroza.

Aos técnicos e Coordenadores dos laboratórios LabMat-UFAM, TermoCiências-UFAM, pelo comprometimento em tornar a pesquisa possível .

A CAPES, pelo apoio financeiro, bem como por financiar o banco de dados online ICSD, indispensável para o crescimento da pesquisa em nosso país.

---

# RESUMO

---

O estudo da liga Half-Heusler tem chamado muita atenção entres os pesquisadores devido as suas características e aplicações, de uma maneira geral, por caracterizarem-se como ligas ferromagnéticas, constituídas por elementos não magnéticos. Neste trabalho foi produzida e a liga TiNiSn, do tipo Half-Heusler, a fim de analisar sua estrutura. Nesta pesquisa, a liga TiNiSn foi produzida pela técnica de Moagem Mecânica de Alta Energia em dois tempos de moagem, a primeira em 3h com análise feita a cada uma hora, e a segunda em 4h sem pausas. A estrutura e seu comportamento térmico foram investigados pelas seguintes técnicas: Difração de raios X (DRX), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Tratamento Térmico (TT) e método de refinamento estrutural de Rietveld (MR). De acordo com os resultados obtidos, respectivamente, foi visto que a liga TiNiSn foi produzida em 4 h de moagem pelo método de mechanical alloying, seus difratogramas foram verificados afim de descobrir as fases formadas na liga sintetizada em 4 h, e pela análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi visto o comportamento térmico da amostra em temperaturas variadas, em uma faixa de 30 °C à 500 °C, subsequentemente, foi possível analisar a amostra pela técnica de tratamento térmico.

Palavras-chave: **Liga Half-Heusler. Propriedades termoelétricas. Mechanical Alloying. Difração de raios x.**

---

# ABSTRACT

---

The study of the Half-Heusler alloy has drawn a lot of attention among the researchers due to their characteristics and applications, in general, to characterize as ferromagnetic alloys, constituted by non-magnetic elements. In this research, the TiNiSn alloy was produced by the Mechanical Alloying in two routes, the first in 3h with analysis done at each hour, and the second at 4h straight. The structure and its thermal behavior were investigated by the following techniques: X-ray diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermal Treatment (TT) and Rietveld refinement. According to results obtained, respectively, it was seen that the TiNiSn alloy was produced in 4h grinding by the mechanical alloying method, its diffractograms were verified in order to discover the phases formed in the synthesized alloy in 4h, and by the analysis of differential calorimetry of scanning was seen the thermal behavior of the sample at varied temperatures in a temperature range of 30 °C and 500 °C, so it was possible to analyze the sample by the Thermal Treatment technique.

Keywords: **Half-Heusler Alloy. Mechanical Alloying. X-ray Diffraction.**

---

# LISTA DE FIGURAS

---

2.1	Possíveis combinações de elementos para uma liga Heusler. (S. C. Farley, O efeito Magnetocalórico nas ligas heusler. Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.) . . . . .	3
2.2	(a) A estrutura cristalina das ligas half-Heusler e (b) full-Heusler. As ligas Half-Heusler possuem composição $XYZ$ , enquanto na estrutura full-Heusler, as vagas são preenchidas com um segundo átomo (local $X_2$ ), compondo a composição $X_2YZ$ . . . . .	4
2.3	Estrutura cristalina do $NiTiSn$ . Círculos azuis: átomos de $Ni$ , círculos vermelhos: $Sn$ e círculos verdes: $Ti$ (Catherine Colinet , Philippe Jund, Jean-Claude Tédénac, 2014) . . . . .	4
5.1	Padrão de DRX mostrando a evolução da liga de 1h-4h . . . . .	15
5.2	Padrão de DRX da amostra de 3h-4h . . . . .	16
5.3	Comparações das fases únicas $TiNiSn$ , $NiTi$ , $Sn$ (curva cinza) com o padrão experimental da amostra de $TiNiSn$ - 4h (curva preta). . . . .	17
5.4	Refinamento Estrutural pelo método de Rietveld da amostra $TiNiSn$ -4h. . . . .	19
5.5	Largura a meia altura versus os ângulos de difração. Fonte: Autora . . . . .	19
5.6	DSC referente amostra com 4h de moagem. . . . .	21
5.7	Comparação da amostra com 4h de moagem ( $TiNiSn$ -4h) e amostra com 4h de moagem tratada termicamente a $310\text{ }^\circ\text{C}$ ( $TiNiSn$ -4h-TT- $310\text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	22
5.8	Refinamento da amostra $TiNiSn$ -4h tratada termicamente a $310\text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	22
5.9	Comparação da amostra com 4h de moagem ( $TiNiSn$ -4h) e amostra com 4h de moagem tratada termicamente a $380\text{ }^\circ\text{C}$ ( $TiNiSn$ -4h-TT- $380\text{ }^\circ\text{C}$ ) . . . . .	23
5.10	Refinamento da amostra $TiNiSn$ -4h tratada termicamente a $380\text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	24

---

## LISTA DE TABELAS

---

5.1	CIF encontrados na amostra de TiNiSn em 3h e 4h de moagem . . . . .	16
5.2	Composição estequiométrica de cada fase presente nas amostras . . . . .	17
5.3	Parâmetro de rede, volume de cela, grupo espacial e densidade dos cartões TiNiSn, NiTi e Sn. . . . .	18
5.4	Parâmetro de rede, volume de cela, grupo espacial e densidade dos cartões TiNiSn, NiTi e Sn. . . . .	20
5.5	Valores de Microdeformação e Tamanho Médio de Cristalito da amostra TiNiSn-4h de Moagem, TiNiSn-4h-TT-310 e TiNiSn-4h-TT-380, respecti- vamente. . . . .	24

---

---

# SUMÁRIO

---

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Motivação Científica . . . . .	1
1.2	Objetivo Geral . . . . .	2
1.3	Objetivo Específico . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Estado da Arte</b>	<b>3</b>
2.1	Ligas Heusler . . . . .	3
2.2	Estrutura Cristalina . . . . .	4
2.3	Produções e Aplicações . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>7</b>
3.1	Moagem Mecânica de Alta Energia . . . . .	7
3.2	Materiais Termoelétricos (MT) . . . . .	8
3.3	Difração de raios X (DRX) . . . . .	9
3.4	Método de Rietveld . . . . .	10
3.4.1	Modelo de Stephens . . . . .	10
3.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>13</b>
4.1	Produção da Liga . . . . .	13
4.1.1	Materiais Utilizados . . . . .	13
4.1.2	Processo de Mechanical Alloying (MA) . . . . .	13
4.1.3	Difratometria de Raio X (DRX) . . . . .	14
4.1.4	DSC . . . . .	14
4.1.5	Tratamento Térmico . . . . .	14

---

<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>15</b>
5.1	Medidas de DRX . . . . .	15
5.2	Identificações de Fases . . . . .	17
5.3	Análise Estrutural . . . . .	18
5.4	Resultados de DSC . . . . .	20
5.5	Resultado do Tratamento Térmico . . . . .	21
<b>6</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>25</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>25</b>

---

# Introdução

---

## 1.1 Motivação Científica

As ligas Heusler foram descobertas pelo engenheiro e químico alemão Friedrich Heusler (1866-1947). A característica principal das ligas Heusler, é a capacidade de se tornarem ferromagnéticas quando submetidas a uma fonte de calor. As ligas são divididas em: Full- Heusler e Half- Heusler, e esta divisão é devido à sua estequiometria. Estes compostos são sempre preparados a partir da mistura de três elementos, em geral, metais de transição.

A liga Full-Heusler possui a estrutura completamente ordenada, sua estequiometria é  $X_2YZ$  e grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Neste trabalho foi produzida uma liga Half- Heusler que tem a estrutura semi-ordenada, pertencente ao grupo espacial  $F43m$  e estequiometria XYZ (B.C CAROLINE; C. K. JOÃO, 2013). As Half- Heusler são uma impressionante classe de materiais com potencial para diferentes aplicações, como a contribuição ao estudo da spintrônica (JIANHUA MA et.al., 2017), pois diversos estudos revelaram uma variedade de propriedades elétricas e magnéticas. A maioria das ligas exibe comportamento semicondutor e boas propriedades termoelétricas (LIHONG HUANG et.al., 2016).

Visando a crescente preocupação com o esgotamento dos recursos energéticos que não podem faltar à vida moderna, houve um grande desenvolvimento de novas tecnologias baseadas no efeito Seebeck (MINMIN ZOU, 2009) e essa transformação de calor em eletricidade tornou-se indispensável. Atualmente os termoelétricos são aplicados em indústrias para resfriamento de pequenos lasers, refrigeradores de diodo e refrigeradores portáteis. Outras aplicações são na indústria automobilística, indústria de petróleo e gás, indústria aeronáutica.

Bons materiais termoelétricos são caracterizados por seus altos valores de figura de mérito  $ZT = (\sigma S^2/k)T$  (onde  $T$  é a temperatura,  $S$  é coeficiente de Seebeck,  $\sigma$  e  $k$  são a condutividade elétrica e a condutividade térmica respectivamente). Isso requer uma baixa condutividade térmica e um elevado fator de potência ( $\sigma S^2$ ) a uma determinada temperatura  $T$ . Recentemente, foi relatado que dentro dessa classe de materiais que são considerados bons termoelétricos estão as ligas Half- Heusler que estão ganhando cada

vez mais atenções como materiais termoelétricos promissores, em vista da sua resistência mecânica,  $ZT$  moderado e ambientalmente amigável, bem como a produção de energia eficiente (GURTH.M, et.al.,2016).

A partir dessas características estudadas na literatura, usadas como motivação, partimos para produção e análise da liga Half- Heusler TiNiSn, que é objeto de estudo no presente trabalho.

## **1.2 Objetivo Geral**

Sintetizar por moagem mecânica de alta energia a liga Half-Heusler TiNiSn.

## **1.3 Objetivo Específico**

Determinar os parâmetros de rede; tamanho médio de cristalito; microdeformação do composto Ti-Ni-Sn através da técnica de difração de raios X e método de Rietveld;

Estudar a estabilidade térmica do sistema Ti-Ni-Sn através da técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e tratamento térmico.

# Estado da Arte

## 2.1 Ligas Heusler

Fritz Heusler descobriu que uma liga ternária com a composição  $Cu_2MnAl$ , comporta-se como ferromagnética, embora seus elementos não sejam magnéticos (T. GRAF, S. P. PARKIN, and C. FELSER, 47.2011). Agora nessa classe tem-se uma vasta coleção de compostos conhecidos, podendo ser materiais semicondutores ou metálicos. As ligas Heusler são classificadas em dois grupos com diferentes estruturas cristalográficas: full Heusler com estequiometria  $X_2YZ$  (que podemos chamar apenas de liga Heusler) e Half Heusler, com fórmula estequiométrica  $XYZ$  (TANJA GRAF; CLAUDIA FELSER; STUART S.P. PARKING, 39.2011), onde X representa um metal nobre ou de transição 3d, 4d ou 5d com a camada d externa completa. Y: Um metal de transição 3d, 4d ou 5d com a camada d externa incompleta. Z: Um metal de transição tipo s-p, ou seja, metais com a camada d externa totalmente incompleta ou completa.

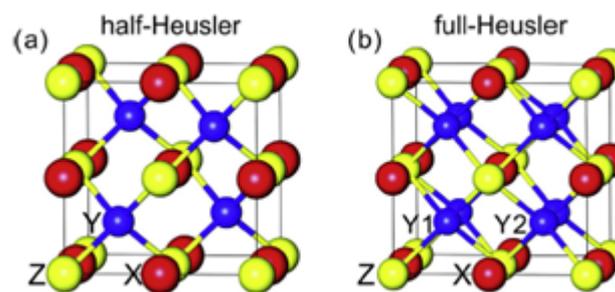
$X_2YZ$  Liga Heusler

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.16	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.68	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn	
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

**Figura 2.1** - Possíveis combinações de elementos para uma liga Heusler. (S. C. Farley, O efeito Magnetocalórico nas ligas heusler. Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.)

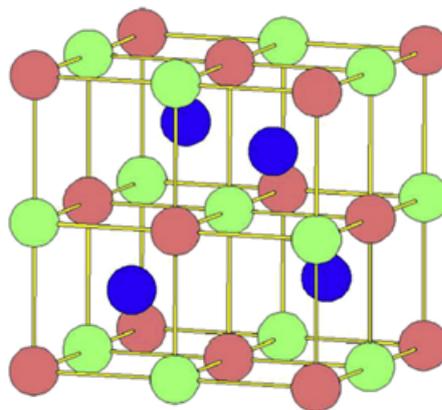
## 2.2 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina das ligas Heusler estudada por Fritz Heusler demonstrou propriedades que variavam com o tratamento térmico e com a sua composição (BRADLEY, A. J. and RODGERS, J. W, 1934). Assim facilitou a descoberta de novas ligas classificadas como Half - Heusler, que possui estrutura cúbica de face centrada (cfc), sendo assim, esta semelhantes em estrutura com as Heusler, de acordo com a Figura 2.2 variando apenas a sua estequiometria (ALEXANDER PAGE; P.F.P. POUDEU; CTIRAD UHER, 2016).



**Figura 2.2** - (a) A estrutura cristalina das ligas Half-Heusler e (b) full-Heusler. As ligas Half-Heusler possuem composição  $XYZ$ , enquanto na estrutura full-Heusler, as vagas são preenchidas com um segundo átomo (local  $X_2$ ), compondo a composição  $X_2YZ$

A Figura 2.3 mostra que a estrutura cristalina dos compostos  $TiNiSn$  Half Heusler é cúbica, com o grupo espacial  $F43m$ , o símbolo de Pearson é  $cF12$ , o protótipo é  $MgAgAs$  (estrutura  $C1b$ ).



**Figura 2.3** - Estrutura cristalina do  $NiTiSn$ . Círculos azuis: átomos de  $Ni$ , círculos vermelhos:  $Sn$  e círculos verdes:  $Ti$  (Catherine Colinet , Philippe Jund, Jean-Claude Tédénac, 2014)

## 2.3 Produções e Aplicações

As propriedades da liga Half Heusler foram largamente estudadas, e observadas interessantes características para sua aplicação, tais como:

- Apesar de serem compostas por elementos paramagnéticos e diamagnéticos, estas ligas se tornam ferromagnéticas quando submetidas a um tratamento térmico adequado.
- Apresentam um efeito Magnetoestrictivo gigante.
- Apresentam superelasticidade.
- Apresentam em efeito de memória de forma.

Apesar de ter diversas características, há um considerável número de pesquisas que vem sendo feitas com as ligas heusler levando em consideração três importantes campos de grande interesse (A. PLANES, L. MAÑOSA, A. SAXENA, 2005), que são: A Spintrônica, que desde a descoberta da magnetoresistência gigante, em 1988, a pesquisa em equipamentos dependentes de efeitos de spin tem aumentado muito. Algumas dessas ligas caracterizam-se por serem tanto fortemente ferromagnética, quanto semimetálicas, tal caráter semimetálico implica, para algumas ligas, no surgimento de um gap na densidade de estados de spin minoritários próximo à energia de Fermi. Isto gera propriedades de transporte bastante peculiares e muito úteis para diversos componentes eletrônicos (D. BOMBOR. et.al., 2013). O Efeito de Memória de Forma (A. PLANES, L. MAÑOSA and M, 2009) estreitamente relacionado à liga  $Ni_2MnGa$  e aos compostos dela derivados. Estas ligas pertencem a um grupo de materiais muito raros que sofrem uma transformação martensítica (F. C. SARDINHA, 2008) abaixo da temperatura de Curie, de forma que a combinação de suas características magnéticas e estruturais resulta em propriedades magnetomecânicas únicas (J. MARCOS. et.al, 2002).

E por fim, o campo de grande interesse científico e social são os materiais semicondutores termoelétricos, no qual as ligas Half-Heusler apresentam propriedades termoelétricas promissoras devido à uma Banda Proibida (*gap*) estreita, em torno de 0,1-0,2 eV no nível de Fermi (MINMIN ZOU, et.al., 2009). Entretanto encontra-se dificuldade durante o processamento para a nucleação do material (geralmente realizado por derretimento em arco), ocorrendo separação composicional, apesar de que este problema pode ser contornado realizando recozimento do material por longas durações apesar de propiciar a formação de grãos espessos e densos.

Pensando em produzir um bom material termoelétrico, Zou et al. (2009) observaram que os materiais  $TiNiSn$  que formam uma liga Half-Heusler apresentam propriedades

termoelétricas promissoras. Eles sintetizaram a liga pela técnica de MA e de sinterização por plasma, com o objetivo de estudar suas propriedades térmicas e fazer a sua caracterização estrutural.

A fim de produzir a liga  $TiNiSn$  e estudar suas propriedades termoelétricas e magnéticas, Jiong Yang et al.(2008) usou a técnica de Mechanical alloyng, além do uso de técnicas limitadas a sua pesquisa.

---

# Fundamentação Teórica

---

## 3.1 Moagem Mecânica de Alta Energia

A moagem mecânica de alta energia ou *Mechanical Alloying* (MA) é uma técnica relativamente simples na qual a amostra geralmente na forma de pó (elementares ou não) é submetida a uma série de eventos, sendo prensada, soldada e fraturada repetidas vezes dentro do vaso de moagem (com a(s) esfera (s) de impacto) até que a microestrutura entre em equilíbrio. Dentre os diferentes tipos de moinhos utilizados na MA o moinho vibratório é o mais utilizado. A característica principal desse moinho é a energia cinética e o movimento em forma de oito realizado pelo vaso de moagem. Este moinho é considerado de alta energia devido à frequência de movimento do vaso de moagem ser de aproximadamente de 1200 rpm, além de possuir uma amplitude de 5cm (aproximadamente). Essa configuração garante às esferas uma velocidade alta, da ordem de 5m/s, causando uma força de impacto grande entre as esferas, parede do vaso e a amostra.

O produto obtido após a MA depende de algumas variáveis, como o tipo de moinho, o vaso e as esferas de moagem utilizadas, a velocidade, o tempo, o meio, a atmosfera e a temperatura de moagem assim como da razão da massa das esferas - massa do pó (BPR). Abaixo seguir uma descrição dessas variáveis.

**Vaso de moagem e esferas de impacto:** é relevante o uso de vaso de moagem e esferas de material resistente, isso porque o impacto causado pelas esferas nas paredes do vaso causam danos e podem retirar material do vaso e conseqüentemente contaminar a amostra. Os materiais que podem ser usados na construção do vaso e esferas são: aço inoxidável, WC-Co (metal duro), ágata, cerâmica e polímeros, porém o mais utilizado é o aço inoxidável por possuir um preço mais acessível.

**Relação massa das esferas e massa do pó (BPR – Ball to poder Weight Ratio):** a BPR para um moinho de pequena capacidade, como o SPEX comercial que suporta de 10 a 20g de pó, comumente usa-se uma relação de 10:1. No entanto, a BPR pode variar de 1:1 a 200:1. O moinho atritor, por exemplo, pode ser de grande capacidade, usa-se uma BPR de 50:1 ou 100:1. Um aumento na proporção da massa das esferas faz com que ocorra a formação de uma ligação mais rápida das partículas do pó, devido um

aumento no número de colisões por unidade de tempo e também uma maior transferência de energia as partículas do pó.

**Velocidade da moagem:** quanto mais rápido gira o vaso, maior será a energia aplicada na moagem do pó. No entanto, esse parâmetro possui as suas limitações, isto é, uma velocidade acima da velocidade crítica, as esferas, por ação da força centrípeta tendem a colar nas paredes do vaso (formando pista de rolamento), o que prejudica a moagem devido ao não impacto das esferas. É recomendável que a velocidade de moagem esteja abaixo da velocidade crítica para que a força de impacto seja máxima e não formar pista de rolamento (KOCH; WHITTENBERGER, 1996).

**Temperatura de moagem:** esse parâmetro nem sempre é controlável. Normalmente, controla-se realizando pausas na moagem. Moinhos modernos controlam essa temperatura através de um sistema de resfriamento interno controlado a água. Sabe-se que altas velocidades aumentam a temperatura dentro do vaso, que nem sempre é uma vantagem, ou seja, temperaturas elevadas podem ser prejudiciais, pois podem acelerar transformações e decomposições de soluções sólidas supersaturadas ou outra fase metaestável formada durante a moagem (KOCH; WHITTENBERGER, 1996). Por outro lado, em caso onde a difusão atômica é desejada, temperaturas elevadas promovem a homogeneização e/ou formação da liga de pós.

**Tempo de moagem:** geralmente o tempo escolhido depende do tipo de moinho, da intensidade da moagem, da BPR e velocidade de moagem. Esse parâmetro pode variar até que ocorra a síntese ou até que ocorra o estado de equilíbrio entre a fratura e soldagem a frio das partículas de pó (amostra). A limitação desse parâmetro esta na contaminação do pó com material proveniente das esferas de impacto. Então, tempos elevados de moagem podem aumentar o risco de contaminação por compostos indesejáveis.

## 3.2 Materiais Termoelétricos (MT)

O efeito termoelétrico permite a conversão direta e reversível entre energia térmica e elétrica, e fornece uma rota viável para a geração de energia a partir do calor residual. A eficiência dos materiais e dispositivos termoelétricos é determinada pelo número adimensional figura de mérito ( $ZT$ ), definido como:

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} T \quad (3.1)$$

em que  $S$  é coeficiente de Seebeck,  $\sigma$  e  $k$  são a condutividade elétrica e a condutividade térmica, respectivamente. Para efeitos práticos, a figura de mérito deve ter valores superiores a 1. MT ideais requerem uma perfeita combinação de uma alta condutividade

elétrica ( $\sigma$ ) e uma baixa condutividade térmica ( $k$ ). A interdependência bem conhecida de  $\sigma$  e  $k$  complica os esforços para desenvolver estratégias para melhorar  $ZT$  médio de um material com um valor bem acima de 2,5 (HEREMANS et al., 2013), especialmente o uso de materiais mais baratos e abundantes na terra, um feito que poderia revolucionar o campo da conversão de energia térmica.

### 3.3 Difração de raios X (DRX)

Sólidos cristalinos constituem uma rede de difração tridimensional para raios X. Essa descoberta feita pelo físico alemão Max Von Laue, em 1912, possibilitou dois anos mais tarde William Henry Bragg e William Lawrence Bragg formularem a Lei de Bragg, que descreve em que condições os raios X podem ser difratados por um sólido cristalino. Quando a radiação incide em um cristal é espalhada de vários modos, mas para que a difração efetivamente ocorra é necessário que o comprimento de onda da radiação seja da mesma ordem do espaçamento entre os átomos do cristal. Essa afirmação dá origem a um conjunto bem definido de feixes difratados, com arranjo geométrico característico conhecido com padrão difração (TILLEY, 2014).

As posições e intensidades dos feixes difratados, o número atômico dos elementos do cristal, entre outras propriedades são função do arranjo espacial dos átomos. Dessa forma é possível deduzir o arranjo atômico no cristal e sua natureza química com o registro das posições e intensidades dos feixes difratados. Em outras palavras, com as posições dos feixes difratados obtêm-se informações sobre o tamanho da cela unitária de um material, bem como relacionar a intensidade dos feixes difratados com a estrutura cristalina e, por fim, com as informações contidas no padrão de difração é possível recriar uma imagem da estrutura do cristal (TILLEY, 2014).

Como descrito anteriormente, um feixe de raios X só será difratado se incidir sobre um conjunto de planos de um cristal,  $d_{hkl}$ , no qual o arranjo geométrico satisfaz a lei de Bragg, definida como:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

em que  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar dos planos (hkl) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg descrito com  $2\theta$  (ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado).

## 3.4 Método de Rietveld

Método de refinamento estrutural desenvolvido por Hugo M. Rietveld (RIETVELD, 1967), mas comumente chamado de Método de Rietveld (MR) consiste em ajustar as posições atômicas de um modelo, passo a passo, de modo a obter uma convergência entre os valores observados e os calculados de padrões de difração. Para isso usa-se o método matemático de mínimos-quadrados (M), definido como:

$$M = \sum_i W_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2 \quad (3.3)$$

em que  $W_i = 1/y_i$  é a função peso,  $y_i(obs)$  é a intensidade observada e  $y_i(calc)$  é a intensidade calculada. Essa equação relaciona a quadrado da diferença entre a intensidade observada e calculada. Durante o ajuste ocorrem variações nos parâmetros refinados que levam a variações na intensidade e na forma dos picos. O que o método de Rietveld irá fazer é variar os parâmetros de forma com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e calculada atinja um valor mínimo.

Para acompanhar a convergência e a qualidade do refinamento avaliam-se principalmente os parâmetros  $R_{WP}$  e  $R_{esp}$  (SCOTT, 1888). Esses são definidos a partir das intensidades calculadas e observadas e devem convergir a 1 no final do refinamento quando o padrão calculado se ajusta de forma ideal ao observado. Porém um refinamento é considerado satisfatório quando atingem-se baixos valores de  $R_{WP}$  e  $R_{esp}$ , e também um baixo valor para o fator  $\chi^2$  definido como a razão  $\frac{R_{WP}}{R_{esp}}$ . O  $R_{WP}$  é obtido da função de minimização e normalizado pelas intensidades observadas. A qualidade do refinamento é avaliada calculando a diferença percentual da intensidade calculada e observada ponto a ponto do difratograma, de acordo com a equação:

$$R_{WP}^2 = \frac{\sum_i W_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i (y_i(obs))^2} \quad (3.4)$$

o melhor valor possível para  $R_{WP}$  (uma vez que os dados não são ideais) é dito pelo R-esperado ou simplesmente  $R_{esp}$ .

$$R_{esp}^2 = \frac{N}{\sum_i W_i (y_i(obs))^2} \quad (3.5)$$

### 3.4.1 Modelo de Stephens

Mudança de intensidade relativa (característico de orientação preferencial devido aos cristalitos anisotrópicos) e alargamentos (causados por diminuição no tamanho de

crystalito e/ou microdeformação) observados nos picos do padrão de difração são bastante frequentes em difração de materiais policristalinos. Entretanto, o modelo de Stephens (STEPHENS, 1999), implementado no pacote GSAS, permite uma correção adequada destes. Neste modelo são considerados efeitos de anisotropia, na qual a largura a meia altura (FWHM- *Full Width at Half Maximum*) do pico varia em proporção à ordem de difração. Sendo assim, se o FWHM aumenta com o ângulo, o alargamento é chamado de isotrópico, mas se a FWHM, hora aumenta, hora diminui com o aumento do ângulo, trata-se de alargamento anisotrópico.

Alargamento anisotrópico oriundo de microdeformações estruturais (distorção de rede, tamanho de cristalito, empilhamento em determinados planos cristalinos) pode ser estipulado com base na FWHM de acordo com a expressão:

$$\Gamma_S = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L \quad (3.6)$$

onde  $S_{HKL}$  é o parâmetro de deformação anisotrópica e refinado pelos mínimos quadrados, e o conjunto H, K e L se limita a condição  $H+K+L=4$ . O parâmetro  $\Gamma_S^2$  é próprio para cada sistema cristalino, de forma que o somatório para o sistema cúbico utilizado nesse trabalho é descrito por:

$$\Gamma_S^2 = S_{400}(h^4 k^4 l^4) + 3S_{220}(h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2) \quad (3.7)$$

Então a microdeformação  $S_S(hkl)$  é melhor descrita por uma superfície no espaço recíproco na qual a distância radial da origem é dada por:

$$S_S(hkl) = \left( \frac{\pi d^2}{18000} \sqrt{\sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L} \right) 100 \quad (3.8)$$

onde  $d$  é a distância interplanar. Considerando que o cristalito tem a mesma dimensão em todas as direções, temos o alargamento isotópico, que é descrita pela equação abaixo:

$$S = \frac{\pi}{18000} \sqrt{(8 \ln 2)(G_u - G_{u_0})} x 100\% \quad (3.9)$$

O tamanho médio de cristalito pode ser obtido após o refinamento estrutural através da expressão:

$$P = \frac{18000 K \lambda}{\pi X} \quad (3.10)$$

onde,  $K = 0,91$  corresponde a constante de Scherrer,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  corresponde ao comprimento de onda do cobre e  $X$  corresponde ao alargamento Lorentziano, retirado do refinamento.

### 3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC- do inglês “Differential Scanning Calorimetry”) pode ser definida como a técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo (DENARI; CAVALHEIRO, 2012), através da variação da energia entre a amostra e a referência. Essa técnica fornece informações quanto os processos endotérmicos e exotérmicos ou mudanças caloríficas em razão das mudanças físicas e químicas apresentadas pelo material durante a análise, além de ser muito útil para a obtenção de medidas específicas, tais como: transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, cinética de reações e outras.

As vantagens da técnica são: quantidade reduzida de amostra, um rápido tempo de análise, fácil preparo de amostra, larga faixa de temperatura, medidas quantitativas e permite a obtenção das informações necessárias para a determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação (LEE; HSU; CHANG, 2002). Por outro lado, a DSC apresenta algumas desvantagens ou limitações: necessidade de elevadas razões para aumentar a sensibilidade (mas reduz a resolução) e algumas transições observadas são complexas e apresentam dificuldade para interpretação (por exemplo: temperatura de transição vítrea, fusão e cristalização). A influência da atmosfera do forno é um parâmetro que merece atenção, pois pode levar modificações do perfil da curva de DSC. Em atmosfera de ar, por exemplo, devido a processos exotérmicos de degradação oxidativa de compostos orgânicos, combustão, oxidação de cátions metálicos, entre outros, enquanto que em atmosfera inerte como nitrogênio estes processos não ocorrem (BERNAL et al., 2002).

---

# Materiais e Métodos

---

A liga TiNiSn foi investigada através das técnicas e métodos de caracterização estruturais discutidos adiante, os quais serão realizados durante toda a pesquisa.

## 4.1 Produção da Liga

### 4.1.1 Materiais Utilizados

- Ti com grau de pureza 99,99%
- Ni com grau de pureza 99,99%
- Sn com grau de pureza 99,99%

### 4.1.2 Processo de Mechanical Alloying (MA)

Para a produção da liga TiNiSn utilizou-se um moinho vibratório tipo SPEX disponível no Laboratório de Materiais da Universidade Federal do Amazonas. Os procedimentos feitos para a produção foi de acordo com a listagem abaixo:

- Cálculo da BPR (5:1);
- Pesagem dos pós, separadamente, em uma balança de precisão de modelo AUW220D e também a pesagem das esferas;
- Colocação dos pós e esferas dentro do vaso de moagem;
- O fechamento do vaso de moagem foi feito em atmosfera inerte de argônio para evitar oxidação;
- O acoplamento do vaso de moagem ao moinho de alta energia e a ligação do moinho.

A amostra estudada foi de TiNiSn que seguiu os processos listados acima, porém foram feitas duas amostras: a primeira amostra foi moída por 3h com pausas de 1h, mas a amostra de 3 h entrou em combustão, e assim foi feita a segunda amostra, sintetizada em um tempo de 4h, nas mesmas condições que a primeira.

### 4.1.3 Difractometria de Raio X (DRX)

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, em um difratômetro de raios X PANalytical instalado no LabMat, operando com radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5406$ ), potência de 40kV e 30mA.

### 4.1.4 DSC

A estabilidade térmica da liga, moída 4h, foi investigada através do Calorímetro Diferencial de Varredura modelo Netzsch Sirius 3500 instalado no laboratório de TermoCiências da Universidade Federal do Amazonas efetuando medidas na faixa de temperatura de 30° a 500°C, com taxa de aquecimento de 10 K/min sob fluxo constante de nitrogênio ( $N_2$ ).

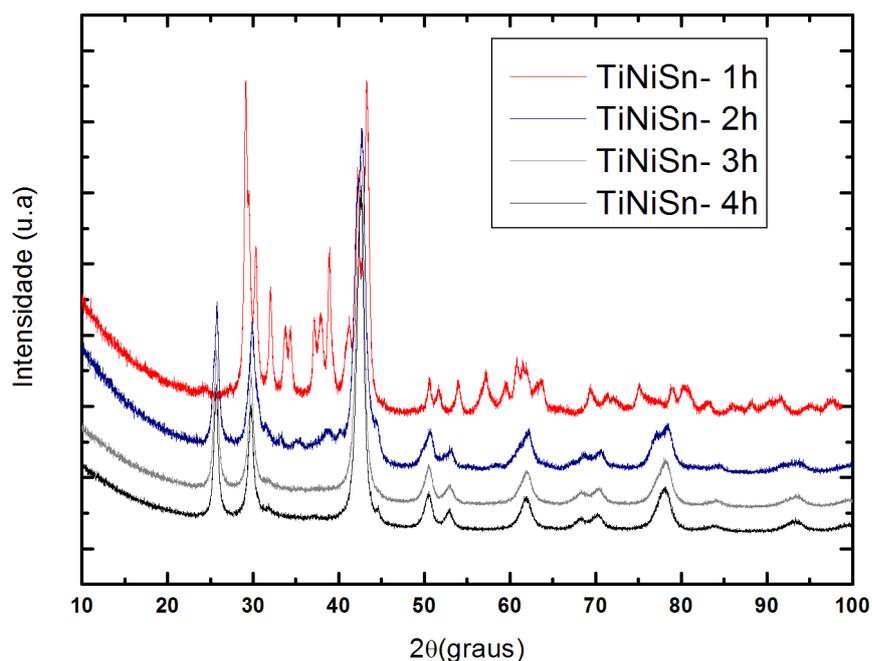
### 4.1.5 Tratamento Térmico

Com base na medida de DSC, foram realizados dois tratamentos térmicos na amostra moída 4h. Para tanto, foram separadas duas porções da amostra e colocadas num tubo de quartzo com atmosfera de argônio. Uma amostra foi aquecida até 310°C e a outra até 380°C.

# Resultados e Discussões

## 5.1 Medidas de DRX

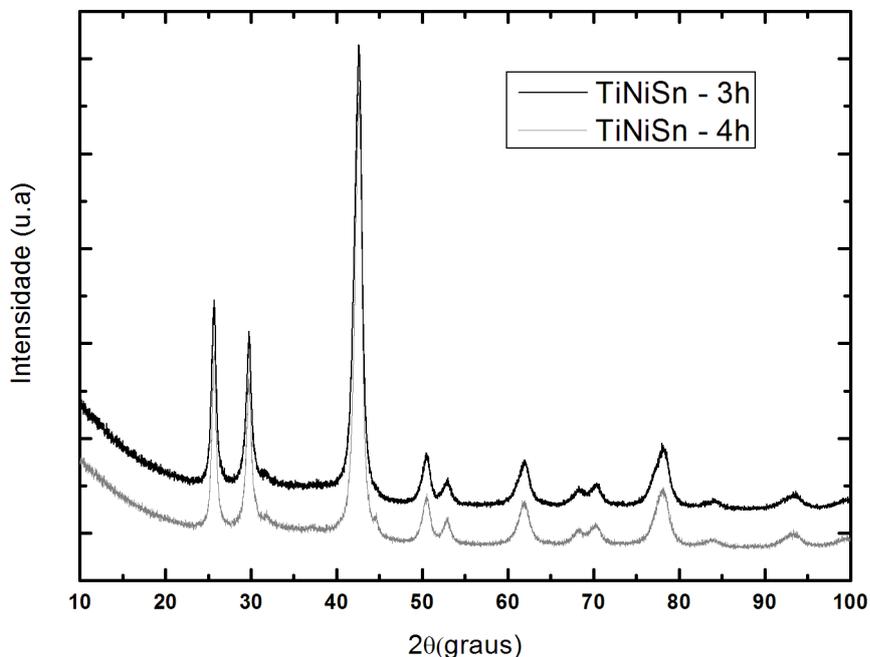
As medidas de DRX foram realizadas na liga com objetivo de verificar as fases presentes.



**Figura 5.1** - Padrão de DRX mostrando a evolução da liga de 1h-4h

Figura 5.1 mostra o difratograma de raio X da evolução estrutural da amostra de TiNiSn. Analisando o difratograma é possível observar a presença de diferentes picos mais freqüentes nas amostras de 2h e 3h, onde podemos acompanhar os diferentes perfis difratográficos e por fim, estudar apenas o tempo de moagem que deu a produção a fase de TiNiSn, tendo como base, o padrão teórico presente na base de dados Inorganic Crystal Structure Database- ICSD (BABURIN, 2005), cartão 657175 (KUENTLER, R, 1992). Os picos presentes nas amostras de 3h são referentes ao TiNiSn, formando assim a liga Half

Heusler.



**Figura 5.2** - Padrão de DRX da amostra de 3h-4h

A figura 5.2 mostra o difratograma de raio X das amostras nos diferentes tempos de moagem, 3 h e 4 h. Analisando os difratogramas podemos observar os picos que se formaram em 4 h, mostrando o surgimento de novas fases, diferentemente da amostra de 3 h, como mostra a tabela 5.1.

Tabela 5.1 - CIF encontrados na amostra de TiNiSn em 3h e 4h de moagem

FASE	Tempo de Moagem 3h		
	CIF	N. de PDF	
TiNiSn	657175	03-065-0617	
FASE	Tempo de Moagem 4h		
	TiNiSn	657175	03-065-0617
	NiTi	646967	03-065-5537
	Sn	43613	01-089-2958

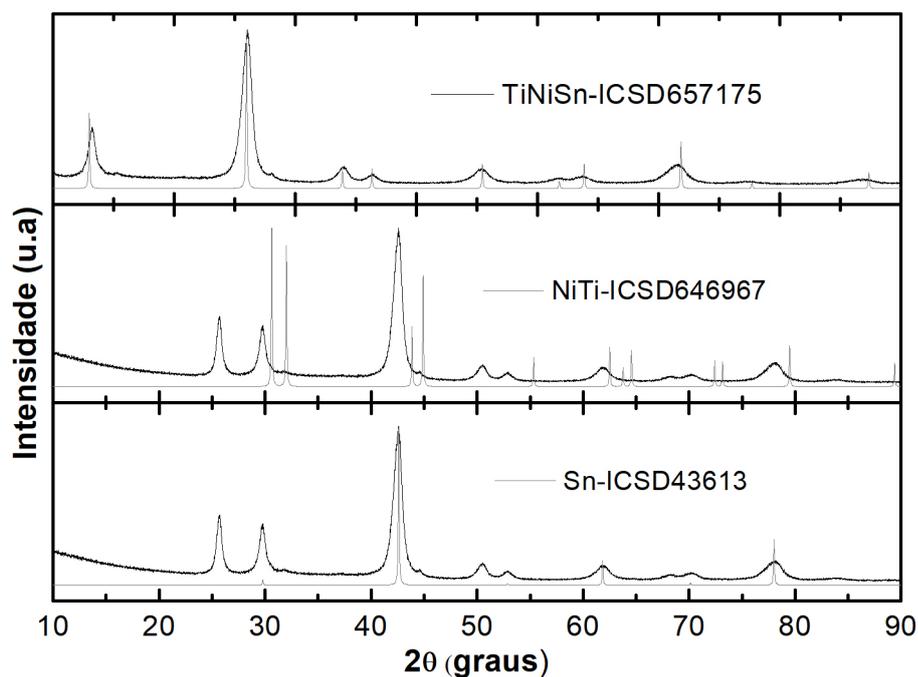
De acordo com a tabela 5.2, podemos observar os percentuais de fases, obtidos através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, das amostras de 3 h e 4 h, e através deste, identifica-se o surgimento de novas fases, na amostra de 4 h.

Tabela 5.2 - Composição estequiométrica de cada fase presente nas amostras

Tempo de Moagem	Elementos Químicos		
	TiNiSn	NiTi	Sn
3h	100%	0.0%	0.0%
4h	61,08%	1,83%	37,08%

## 5.2 Identificações de Fases

Os difratogramas teóricos das fases encontradas presentes nos cartões ICSD 657175 (KWENTZLER.R; CLAD.R; SCHERLET, 1992), ICSD646967(DWIGHT A.E, 1959) e ICSD43613(DESHPANDES V.P; SIRDESHMULKH D.B.), visto na tabela 5.1, respectivamente podem ser observadas na figura 5.3 em comparação com o padrão experimental na amostra de 4h.



**Figura 5.3** - Comparações das fases únicas TiNiSn, NiTi, Sn (curva cinza) com o padrão experimental da amostra de TiNiSn- 4h (curva preta).

A Tabela 5.3 mostra os parâmetros de rede, volume de cela e densidade para cada cartão.

**Tabela 5.3** - Parâmetro de rede, volume de cela, grupo espacial e densidade dos cartões TiNiSn, NiTi e Sn.

	<b>TiNiSn</b> (ICSD#657175)	<b>NiTi</b> (ICSD#646967)	<b>Sn</b> (ICSD#43613)
<b>a</b> (Å)	5,937	2,998	5,833
<b>b</b> (Å)	5,937	2,998	5,833
<b>c</b> (Å)	5,937	2,998	3,183
<b>Grupo Espacial</b>	F -4 3 m	P m -3 m	I 41/ a m d
<b>Sistema Cristalino</b>	Cúbica	Cúbica	Tetragonal
<b>Volume de Cela</b> (Å <sup>3</sup> )	209,27	26,95	108,27
<b>Densidade</b> (g/cm <sup>3</sup> )	7,15	6,57	7,28

### 5.3 Análise Estrutural

A fim de obter informações sobre tamanho médio de cristalito, parâmetro de rede e microdeformação das ligas, o padrão DRX das amostras foram simulados e ajustados usando o método de Rietveld como mostra a Figura 5.4, (“Book Reviews”, 1994) através do pacote computacional GSAS (A. C. Larson, R.B.Von Dreele, 2004). Foram usados para o ajuste do padrão de difração da amostra de TiNiSn-4h, os padrões teóricos de TiNiSn, Sn e NiTi que mostraram-se satisfatórios para a qualidade do refinamento. Os índices,  $R_{WP}$ ,  $R_{ESP}$  e  $\chi^2$ , mostram a qualidade do refinamento estudado, e seus valores obtidos foram respectivamente 9,3%, 7,5% e 3,8%. Uma análise qualitativa da linha do resíduo que resulta do perfil observado versus o calculado também indica quão bom é o refinamento (quanto mais próximo de uma reta melhor é o resultado), no caso do refinamento estudado foi visto as sua linearidade.

Embora os padrões teóricos usados fossem satisfatórios para o refinamento, houve uma dificuldade em ajustar o pico localizado em  $2\theta = 44,5^\circ$ , mostrando-se incoerente a continuação do refinamento.

Após o ajuste Rietveld, foram obtidas as larguras a meia altura (FWHM) versus os ângulos de difração ( $2\theta$ ) para a amostra TiNiSn-4h. De acordo com a Figura 5.5 podemos observar um aspecto de alargamento isotrópico.

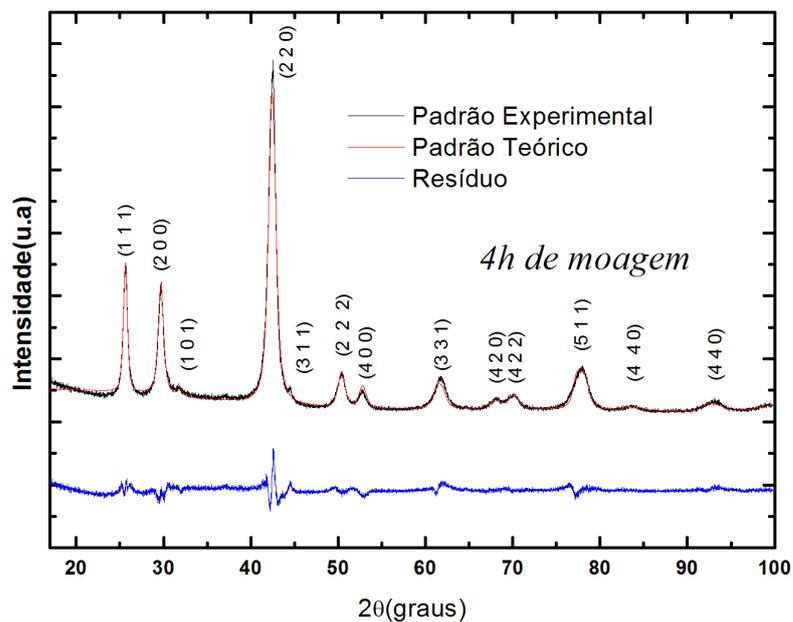


Figura 5.4 - Refinamento Estrutural pelo método de Rietveld da amostra TiNiSn-4h.

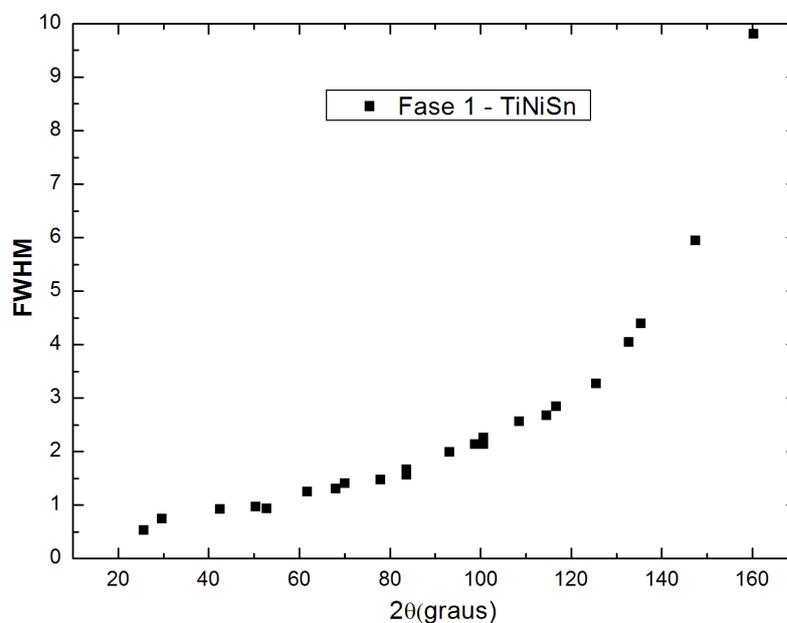


Figura 5.5 - Largura a meia altura versus os ângulos de difração. Fonte: Autora

É sabido que o processo de MA causa alargamento nos picos de DRX. Esses alargamentos podem ser conseqüências da diminuição do tamanho de cristalito e/ou mi-

crodeformação da rede cristalina. É importante destacar que todos os picos do padrão de difração experimental obtidos nessa pesquisa são alargados isso sugere que a fase apresenta uma estrutura nanométrica. Á vista disso o valor estimado para o tamanho médio de cristalito de acordo com a equação 3.9 foi 15,8 nm para a fase ternária TiNiSn.

**Tabela 5.4** - Parâmetro de rede, volume de cela, grupo espacial e densidade dos cartões TiNiSn, NiTi e Sn.

	<b>TiNiSn</b> (ICSD#657175)	<b>NiTi</b> (ICSD#646967)	<b>Sn</b> (ICSD#43613)
<b>a</b> (Å)	6.005	3.029	6.136
<b>b</b> (Å)	6.005	3.029	6.136
<b>c</b> (Å)	6.005	3.029	3.146
<b>Grupo Espacial</b>	F -4 3 m	P m -3 m	I 41/ a m d
<b>Sistema Cristalino</b>	Cúbica	Cúbica	Tetragonal
<b>Volume de Cela</b> (Å <sup>3</sup> )	216.54	27.82	118.48
<b>Densidade</b> (g/cm <sup>3</sup> )	7.40	6.78	7.97
<b>Tamanho Cristalito</b> (nm)	15.8	16.2	12.8
<b>Microdeformação</b> (%)	1.97	2.40	1,52

## 5.4 Resultados de DSC

Para investigar a estabilidade térmica da amostra TiNiSn- 4h, uma análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada numa faixa de temperatura de 20 °C a 500 °C.

Dois eventos térmicos podem ser observados a partir da medida de Calorimetria Diferencial de Varredura; ocorrendo em aproximadamente 260 °C a 400 °C ambos exotérmicos. Analisando o comportamento geral da curva de DSC, a tendência exotérmica indica uma relaxação estrutural, com liberação da energia armazenada nos defeitos e tensões da rede cristalina. Medidas de Difração de Raios X juntamente com o refinamento do Método de Rietveld das amostras tratadas termicamente nas temperatura de 310 °C e 380 °C revelam que os eventos exotérmicos observados na calorimetria correspondem a cristalização de duas fases distintas.

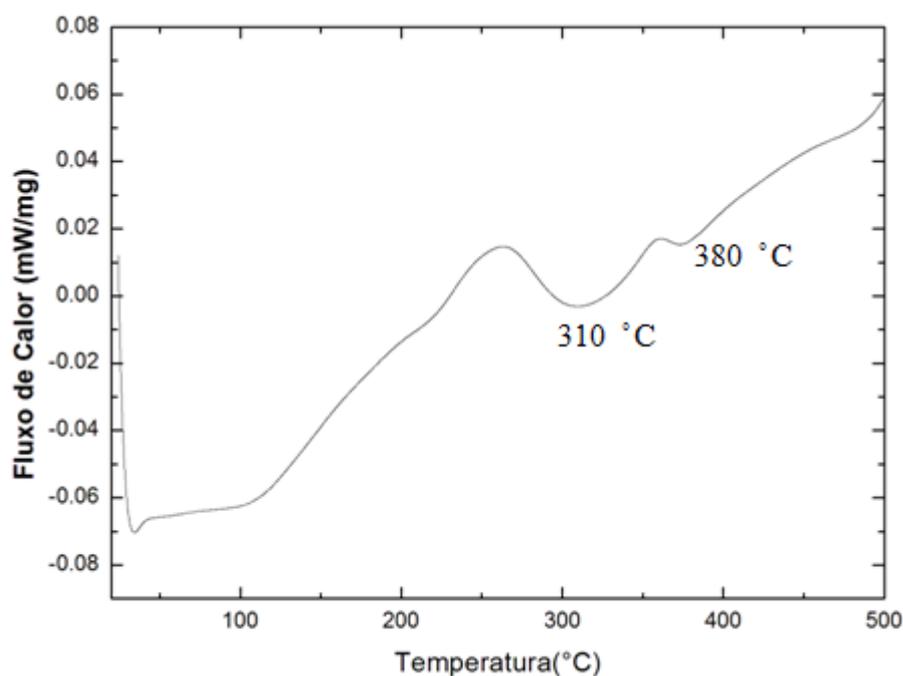
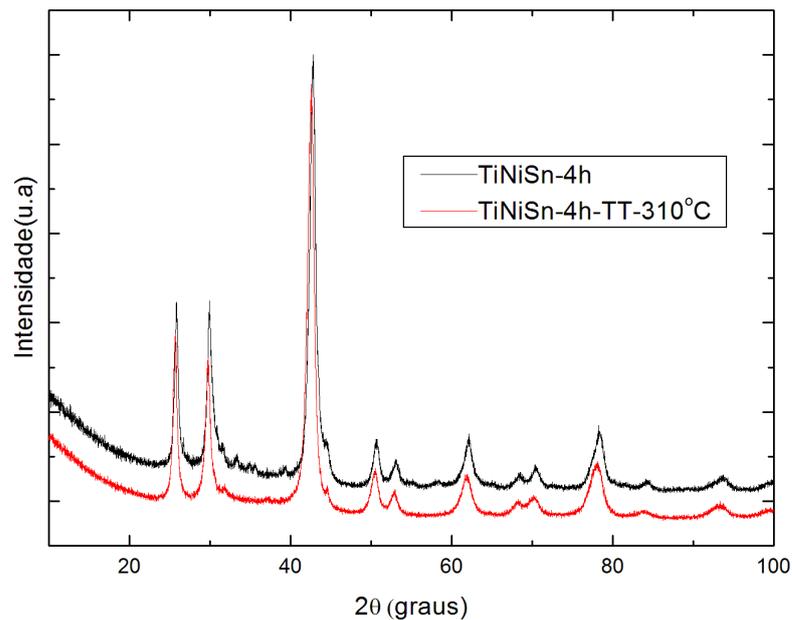


Figura 5.6 - DSC referente amostra com 4h de moagem.

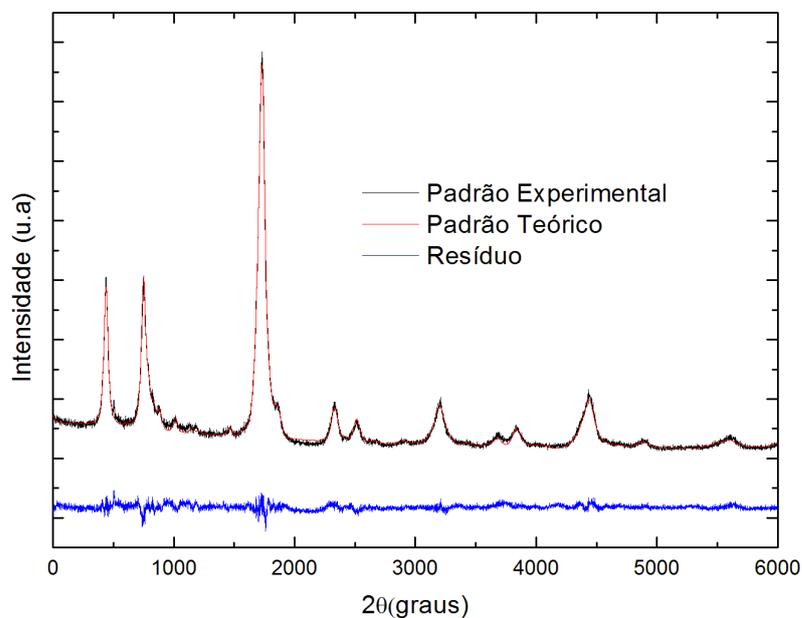
## 5.5 Resultado do Tratamento Térmico

O tratamento térmico em duas temperatura, 310 °C e 380 °C, foi realizado na amostra moída TiNiSn-4h. Observa-se na Figura 5.7 que os picos de difração da amostra tratada termicamente a uma temperatura de 310 °C ficaram levemente deslocados para a direita, isso pode ser explicado devido a diminuição dos parâmetros de rede e a cristalinidade da amostra. Na figura é apresentada uma ampliação do pico de maior intensidade. Assim, podemos observar a melhor definição dos picos. Além disso, percebe-se o aparecimento de novos picos.

Na Figura 5.8 estão apresentadas as possíveis fases que nuclearam após o tratamento térmico. As fases satisfatórias usadas para o refinamento foram as des TiNiSn – ICSD657175, NiTi – ICSD646967 e Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> – 105363.

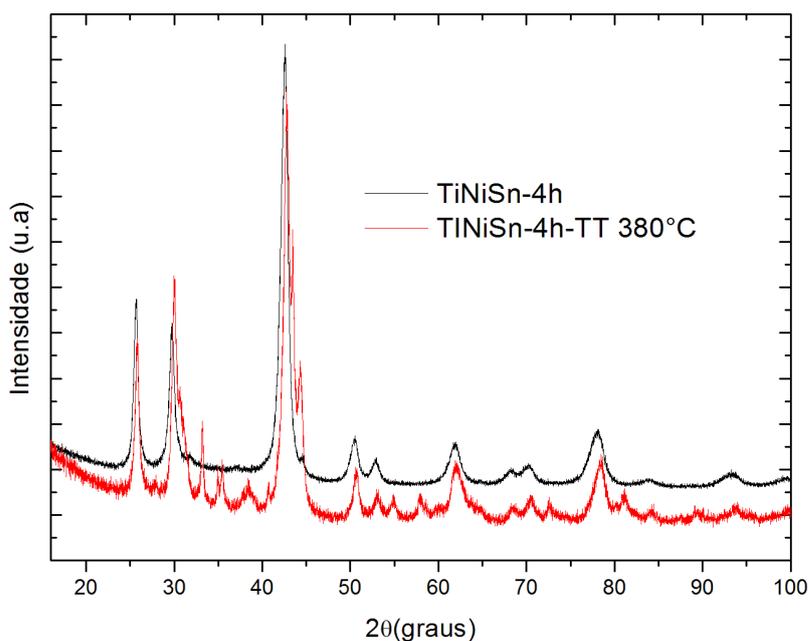


**Figura 5.7** - Comparação da amostra com 4h de moagem (TiNiSn-4h) e amostra com 4h de moagem tratada termicamente a 310 °C (TiNiSn-4h-TT-310 °C)



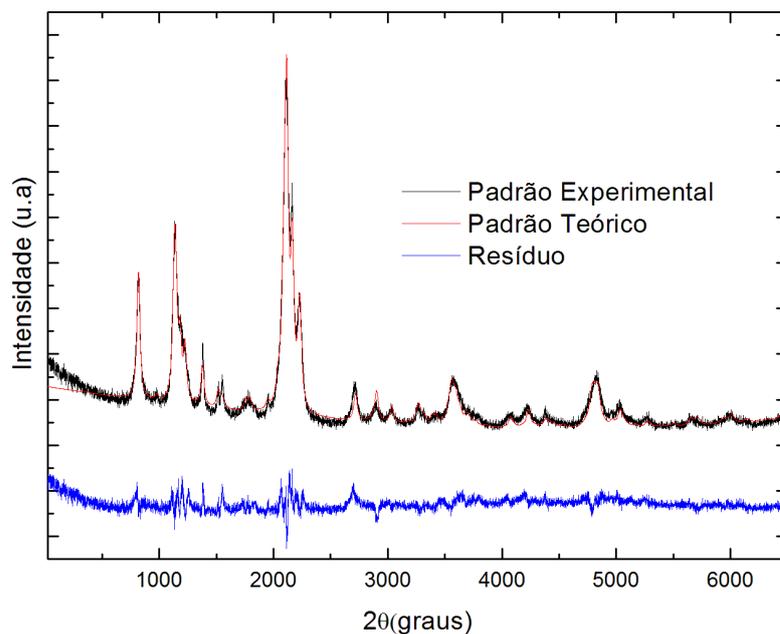
**Figura 5.8** - Refinamento da amostra TiNiSn-4h tratada termicamente a 310 °C

Na Figura 5.9 observa-se a comparação do difratograma da amostra de TiNiSn-4h com a amostra de TiNiSn-4h tratada termicamente a uma temperatura de 380 °C. Analisando os difratogramas é possível notar que novamente os picos estão deslocados para a direita, porém agora está muito nitido o deslocamento. E podemos ver formação de novos picos também.



**Figura 5.9** - Comparação da amostra com 4h de moagem (TiNiSn-4h) e amostra com 4h de moagem tratada termicamente a 380 °C (TiNiSn-4h-TT-380 °C)

Na Figura 5.10 podemos observar o refinamento da amostra de TiNiSn-4h tratada termicamente a uma temperatura de 380 °C, a fim de descobrir as fases que se formaram durante o tratamento. As fases que formaram no tratamento em 380 °C, foram (TiNiSn – ICSD657175; NiTi – ICSD646967 e Ni<sub>3.39</sub>Sn<sub>4</sub> – ICSD105362). Podemos então observar que foram formados novos pico, referentes a fase de Ni<sub>3.39</sub>Sn<sub>4</sub>.



**Figura 5.10** - Refinamento da amostra TiNiSn-4h tratada termicamente a 380 °C

Na tabela 5.5 temos os valores de microdeformação e tamanho médio de cristalito que foram calculados a partir das equações 3.8 e 3.9 com base nos refinamentos feitos.

**Tabela 5.5** - Valores de Microdeformação e Tamanho Médio de Cristalito da amostra TiNiSn-4h de Moagem, TiNiSn-4h-TT-310 e TiNiSn-4h-TT-380, respectivamente.

Fase	Microdeformação (S)	Tamanho Médio de Cristalito (p)
TiNiSn - 657175	1.97%	15.80 nm
NiTi - 646567	2.4%	16.24 nm
Sn - 43631	1.5%	12.27 nm
TiNiSn 4h - TT 310 °C		
TiNiSn - 657175	1.06%	50.41 nm
NiTi - 646567	1.83%	13.98 nm
Ni3Sn4 - 105363	1.21%	20.55 nm
TiNiSn 4h - TT 380 °C		
TiNiSn - 657175	0.85%	36.70 nm
NiTi - 646567	0.47%	15.70 nm
Ni3.39Sn4 - 105362	0.12%	14.90 nm

## Considerações Finais

---

- A técnica de MA mostrou-se bastante eficiente permitindo sintetizar a liga (em poucas horas de moagem).
- O refinamento estrutural usando o Metodo de Rietveld permitiu obter a microdeformação e a configuração anisotrópica da amostra moída 4h.
- O tratamento térmico foi realizado a fim de melhor compreender as medidas de DSC.
- Por fim, embora exista um vago estudo sobre as ligas half Heusler, é importante destacar que ainda não se encontrou na literatura a composição de TiNiSn produzida apenas por MA, mas também por outras técnicas, como a técnica SPS (Spark Plasma Sintering), logo essa pesquisa inova ao obter a liga TiNiSn de forma rápida e com baixo custo de produção.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] A. C. LARSON, R.B.VON DREELE, **Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86** (2004) 748.
- [2] A. PLANES, L. MAÑOSA and M. Acet. Magnetocaloric effect and its relation to shape- memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. **J. Phys. Condens. Matter**, 21 (2009) 233201.
- [3] A. PLANES, L. MAÑOSA, A. SAXENA (Eds.). Magnetism and Structure in functional materials. **Springer Series in Materials Science**. 79 (2005).
- [4] A.P. GONÇALVES, E.B. LOPES, C. GODART. Novos Compostos Termoétricos: Uma potencia fonte de Energia “Verde”. **Instituto Tecnológico e Nuclear/CFMC-UL**, Estrada Nacional 10, P2686-952 Sacavém, Portugal.
- [5] ALEXANDER PAGE; P.F.P. POUDEU; CTIRAD UHER. A first – principles approach to Half-Heusler Thermoelectrics: Accelerated prediction and understanding of material proprieties. **Science Direct** 2(2016)104-113.
- [6] ANIRUDHA KARATI, et.al. Synthesis of Nanocrystalline Hal-Heusler TiNiSn by Mechanically Activated annealing. **Materials Letters** 205(2017) 112-117.
- [7] ARI JOSHI, et.al. NbFeSb- based p-type half-heusler for Power generation application. **Energy e Environmental Science**. 2014.
- [8] B.C CAROLINE; C. K. JOÃO. Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas em Ligas Half-Heusler CoMnSb e CuMnSb. **Revista CIATEC-UPF**. vol.5 (2), p.p.29-37, 2013
- [9] BABURIN, I. A. et al. Interpenetrating metal-organic and inorganic 3D networks: A computer-aided systematic investigation. Part II [1]. Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 8 SPEC. ISS., p. 2452–2474, 2005.

- [10] BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849–855, 2002.
- [11] **Book Reviews**. *Aquaculture Research*, v. 25, n. 6, p. 252–254, 1994.
- [12] BRADLEY, A. J. and RODGERS, J. W. The crystal structure of the Heusler alloys. **Proc. Roy. Soc. A**. 144 (1934) 340.
- [13] Colinet, C. Jund, P. Tédénac, J. C., NiTiSn a material of technological interest: Ab initio calculations of phase stability and defects, **Intermetallics** 46, 103-110, 2014.
- [14] D. BOMBOR, C. G. F. BLUM. VOLKONSKIY, S. RODAN, S. WURMEHL, C. HESS and B. BUCHNER. Half-Metallic Ferromagnetism with Unexpectedly Small Spin Splitting in the Heusler Compound  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ . **Phys. Rev. Lett.** 110 (2013) 066601.
- [15] DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. Princípios e Aplicações de Análise Térmica. p. 40, 2012.
- [16] DESHPANDE, V.P; SIRDESHMUKH, D.B. Thermal expansion of tetragonal tin. **Acta Crystallographica** (1,1948-23,1967) (1961) 14, p333-p356.
- [17] DOW, HWAN SOO; KIM, WOO SIK; SHIN, WEON HO. Effect of C and N Addition on Thermoelectric Properties of  $\text{TiNiSn}$  Half-Heusler Compounds. **Materials**. Volume:11. Edição:2. Número do artigo:262, 2018.
- [18] DOWNIE, RA. et.al. Effect of Spark Plasma Sintering on the Structure and Properties of  $\text{Ti}_{1-x}\text{ZrxNiSn}$  Half- Heusler Alloys. **Materials**. Volume: 7 Edição: 10. Páginas: 7093-7104.
- [19] Dwight, A.E. CsCl-type equiatomic phases in binary alloys of transition elements. **Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers** (1959) 215, p283-p286.
- [20] F. C. SARDINHA. O Efeito Magnetocalórico Nas Ligas Heusler  $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}(1-x)\text{Fex}]_{19}\text{Ga}_{27}$ . **Dissertação de Mestrado em Física. Universidade Federal do Espírito Santo** (2008).
- [21] G.S TIAGO. Caracterização Estrutural e Magnética de Ligas Heusler do tipo Produzidas por Moagem de Alta Energia. **Apresentação de Tese**, 2012.
- GALAZKA, K. et.al. Phase formation, stability, and oxidation in  $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{NiSn}$  half-Heusler compounds. **Physica Status Solidi A-Application and Materials Science**. Volume: 211. Edição: 6. Páginas: 1259-1266.

- [22] GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, 2000.
- [23] GURTH.M, et,al. Thermoelectric high ZT Half-Heusler alloys , **Acta Materialia** 104(2016)210-222.
- [24] HEREMANS, J.P. et al. When Thermoelectrics reached the nanoscale. **Nature Nanotechnology**. Volume:8, Julho, p 471-473, 2013.
- [25] J. MARCOS, A. PLANES, L. MAÑOSA, F. CASANOVA, X. BATLLE, A. LABARTA, B. MARTÍNEZ. Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn- Ga alloys. **Phys. Rev. B**, 66 (2002) 224413.
- [26] JEFFREY GERMOND. Structural Characterization and Thermoelectric Performance of ZrNiSn Half-Heusler compound Synthesized by Mechanical Alloying. **University of News Orleans theses and Dissertation**. 2010.
- [27] JIANHUA MA, et.al. Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications. **Physical Review B** **95**, 024411 (2017).
- [28] K. AHILAN. et.al. Magnetotransport in single-crystal half-Heusler compounds. **Physical Review B** **69**, 245116 (2004).
- [29] K. U. NEUMANN, J CRANGLE, D. VISSER, N.K. ZAYER and K.R.A. ZIEBECK. An investigation of the magnetism of the rare earth Heusler alloy Cu<sub>2</sub>GdIn using SQUID magnetometry. **Phys. Lett. A**, 177 (1993) 99.
- [30] KOCH, C. C.; WHITTENBERGER, J. D. Mechanical milling/alloying of intermetallics. **Intermetallics**, v. 4, n. 5, p. 339–355, 1996.
- [31] Kuentzler, R.; Clad, R.; Schmerber, G.; Dossmann, Y. Gap at the Fermi level and magnetism in R<sub>2</sub>MSn ternary compounds (R = Ti, Zr, Hf and M = Fe, Co, Ni). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials (1992)** **104**, p1976-p1978
- [32] LEE, J.; HSU, C.; CHANG, C. A study on the thermal decomposition behaviors of PETN, RDX, HNS and LEI, Y. et al. Microwave synthesis and sintering of TiNiSn thermoelectric bulk. **JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS**. Volume: 660. Páginas: 166-170.
- [33] LEI, Y. et.al. Rapid Microwave Synthesis and Sintering of ZrNiSn Half- Heusler Thermoelectric Alloy. **RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING**. Volume:45. Edição:6, Páginas: 1565-1570.
- [34] LIHONG HUANG, et.al. Recent Progress in Half-Heusler Thermoelectric materials. **Materials Research Bulletin** 76(2016) 107-112.

- [35] MINMIN ZOU, et.al. Fabrications and Thermoelectric properties of fine-grained Ti-NiSn compounds. **Journal Of Solid State Chemistry**.182(2009) 3138-3142.
- [36] P. WANG and Z. M. STADNIK. Magnetic properties and Gd Mossbauer spectroscopy of the rare-earth Heusler compound Cu<sub>2</sub>GdIn. **J. Phys: Condens. Matter**, 19(2007) 346235.
- [37] RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.
- [38] S. C. Farley, O efeito Magnetocalórico nas ligas heusler. Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.
- [39] SCOTT, R. H. International Tables for Crystallography. v. 37, p.1020, 1888.
- [40] STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in 55 powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 281–289, 1999.
- [41] SUNG-WNG KIM; YOSHISATO KIMURA; YOSHINAO MISHIMA. High temperature thermoelectric properties of TiNiSn-based half-Heusler compounds. **Science Direct, Elsevier, Intermetallics** 15 (2007) 349- 356.
- [42] TANJA GRAF; CLAUDIA FELSER; STUART S.P. PARKING. Simple Rules for the understanding of Heusler compounds. **Progress in Solid State Chemistry** 39(2011)1-50.
- [43] TANJA GRAF, S. P. PARKIN, and C. FELSER. Heusler compounds - A material class with exceptional properties. **IEEE Trans. Magn.**, 47 (2011) 367.
- [44] TANG, YL, et.al. Impact of Ni content on the thermoelectric properties of half-Heusler TiNiSn. **ENERGY amp; ENVIRONMENTAL SCIENCE**. Volume: 11, Edição:2. Páginas: 311-320.
- [45] TILLEY, R.J.D. Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas. Tradução: Fábio R. D. de Andrade. 1. ed. **São Paulo: Oficina de Textos**, 2014.
- [46] TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.
- [47] X. FÁBIO. Influencia da Substituição de Mn por Fe Sobre o Efeito Magnetocalórico inverso de Ligas Heusler Tipo NiMnSn. Programa de Pós-Graduação em Ciências Físicas do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, 2008. YANG, XIÃO. **Enhanced Thermoelectric Figure of Merit of p-type Half-Heusler**. *Nano Lett.* 2011, 11,556-560.

- [48] YANG, JIONG. Evolution of Hal-Heusler compounds as Thermoelectric Materials Based on the Calculated Electrical Transport Properties. **Adv.Funct.Mater.** 2008,18, 28880-2888.