



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO, DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA, PROCESSOS E MATERIAIS
AVANÇADOS

Allan Marciel Döring

**Avaliação da Estabilidade de Materiais Magnetocalóricos à Base de $\text{La(Fe,Mn,Si)}_{13}\text{H}_z$
em Fluidos Para Aplicação em Sistemas de Refrigeração Magnética**

Blumenau

2023

Allan Marciel Döring

**Avaliação da Estabilidade de Materiais Magnetocalóricos à Base de $\text{La(Fe,Mn,Si)}_{13}\text{H}_z$
em Fluidos Para Aplicação em Sistemas de Refrigeração Magnética**

Dissertação de mestrado submetida ao programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados

Orientador: Prof. Cristiano da Silva Teixeira, Dr.Eng.
Coorientador: Jaime Andrés Lozano Cadena, Dr.Eng.

Blumenau

2023

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

Döring, Allan Marciel

Avaliação da Estabilidade de Materiais Magnetocalóricos à Base de $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_2$ em Fluidos Para Aplicação em Sistemas de Refrigeração Magnética / Allan Marciel Döring ; orientador, Cristiano da Silva Teixeira , coorientador, Jaime Andrés Lozano Cadena , 2023.

137 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

1. Nanociência, Processos e Materiais Avançados. 2. Material Magnetocalórico. 3. Refrigeração Magnética. 4. La Fe-Si-Mn-H . 5. Estabilidade. I. , Cristiano da Silva Teixeira. II. , Jaime Andrés Lozano Cadena. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados. IV. Título.

Allan Marciel Döring

Avaliação da Estabilidade de Materiais Magnetocalóricos à Base de La(Fe,Mn,Si)13Hz em Fluidos Para Aplicação em Sistemas de Refrigeração Magnética

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 16 de fevereiro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Claudio Michel Poffo, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

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

Fernando Maccari, Dr.
Technische Universität Darmstadt

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof. Cristiano da Silva Teixeira, Dr.
Orientador

Insira neste espaço a
assinatura digital

Jaime Andrés Lozano Cadena, Dr.
Coorientador

Blumenau, 2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina e, em nome dela, a todos os professores, técnicos e funcionários, que possibilitaram minha formação científica com grande qualidade, e de forma gratuita.

Estendo meus agradecimentos a CODEMGE e EMBRAPPII no âmbito do projeto MAGCHILL, que fomentou essa pesquisa, bem como aos pesquisadores dos laboratórios parceiros MAGMA, POLO, e LCME, pela estrutura, caracterizações realizadas, e boa vivência.

De forma especial, ao meu orientador, amigo e conselheiro, Prof. Dr. Cris, pelo conteúdo científico, pelas conversas para espalhar, pelas figurinhas, cervejas filosóficas, pelas histórias duvidosas, e por sempre acreditar no meu potencial.

Ao meu coorientador, e cada vez mais amigo, Dr. Jaime, pela confiança e pelas contribuições profissionais e pessoais ao longo dessa trajetória que ainda está só no começo.

Agradeço Prof. Dr. Oliver Gutfleisch por viabilizar medidas magnéticas por intermédio do Dr. Fernando Maccari. Da mesma forma ao Prof. Dr. Jader Barbosa Jr. e Prof. Dr. Paulo Wendhausen pela estrutura, apoio e fomento ao longo dessa pesquisa.

Agradeço aos pesquisadores e amigos do LAB3M, Adriana, Chen, Diego, Felipe, João, Leonardo, Maria, (e nossos queridos agregados), pelas discussões científicas, e por aquelas não tão científicas também. Vocês tornaram essa formação muito mais rica e agradável.

Aos amigos de graduação que sempre me apoiaram, nos piores e melhores momentos, Alexandre, Claudio, João, Pedro e Yuri. E ao Matheus, que não satisfeito de ter me aguentado a graduação inteira, resolveu me aturar na pós-graduação. Espero que sempre possamos nos encontrar e brindar as boas lembranças, além de criar outras ainda melhores.

Agradeço ao M. Sc. Marcelo, pelo apoio científico inestimável, medidas realizadas, piadas trocadas, e pelas discussões conceituais. Espero que possamos publicar muitos outros artigos juntos, e trocar mais memes.

À minha mãe Romi e ao meu irmão James, por me apoiarem, me ensinarem as piores piadas, e serem pessoas exemplares em gente boice, bom humor, e persistência. Espero que saibam o quanto admiro e amo vocês.

À minha melhor amiga, minha noiva, e minha companheira de vida, Evelin. Em um mar de indecisões e turbulências, tu sempre és meu ponto de paz. Obrigado por não me deixar me afogar, por sempre saber onde minhas costas estão coçando, e por tudo mais que não cabem em palavras.

Por fim, agradeço a todos não citados que contribuíram para minha formação. Espero sempre achar algum trocadilho para arrancar um sorriso genuíno de vocês.

RESUMO

A refrigeração magnética é uma alternativa promissora para tecnologias convencionais de refrigeração. Seu funcionamento baseia-se em um sistema que utiliza materiais sólidos que apresentam o efeito magnetocalórico (EMC), o qual é definido como uma resposta térmica do material quando submetido a variações de campos magnético. Além do material magnetocalórico (MMC), aplica-se um fluido de transferência de calor, que tem como papel realizar trocas térmicas entre o refrigerante sólido e os reservatórios térmicos (ambientes frio e quente). Um dos principais candidatos a atuar como refrigerante sólido são os compostos intermetálicos a base de lantânio (La), ferro (Fe), silício (Si), manganês (Mn) e hidrogênio (H), enquanto os fluidos mais promissores são misturas aquosas. Contudo, uma grande barreira para consolidação dessa tecnologia é a instabilidade dos MMCs em contato por longos períodos com o fluido que atua como meio de transferência de calor do sistema. Tal ponto é fundamental pois o fluido é continuamente bombeado de forma cíclica pelo MMC durante a operação do refrigerador magnético. Apesar de estudos relatarem a corrosão de MMC em fluidos aquosos, há lacunas nas caracterizações dos materiais após exposição aos fluidos, e poucos aditivos inibidores de corrosão foram considerados efetivos para proteção do MMC. A atual pesquisa visa identificar variações de propriedades termomagnéticas e a estabilidade de compostos à base de La-Fe-Si-Mn-H em imersão em água, como também em misturas aquosas com três diferentes aditivos inibidores de corrosão obtidos comercialmente, sendo dois deles propostos de forma inédita na literatura para esse fim, através de ensaios de envelhecimento nos fluidos por um ano. Os MMCs foram caracterizados antes, durante, e após do envelhecimento, para quantificar a degradação de suas propriedades. Através da caracterização sistemática dos sólidos, percebeu-se que a água deionizada deteriorou continuamente as partículas a partir das primeiras semanas de envelhecimento, enquanto o aditivo “ME-3” forneceu proteção por até 25 semanas e o “Entek” por até 40 semanas. As deteriorações notadas consistem em aparecimento de produtos avermelhados na superfície dos MMCs, diminuição de até 20% no EMC, aumento na temperatura de máxima resposta do EMC. As partículas imersas na mistura com “ME-1” não sofreram variações significativas de suas propriedades. Assim, o ME-1 configura-se como aditivo inibidor de corrosão promissor para aplicação em refrigeradores magnéticos a base de La-Fe-Si-Mn-H.

Palavras Chave: Material Magnetocalórico, Refrigeração Magnética, La-Fe-Si-Mn-H, Estabilidade, Fluido.

ABSTRACT

Magnetic refrigeration is a promising alternative to conventional refrigeration technologies. Its operation is based on a system that uses a solid material that shows the Magnetocaloric Effect (MCE), which is defined as a thermal response of a material when subjected to variations in magnetic field. In addition to the Magnetocaloric Material (MMC), a heat transfer fluid is employed, which has the role of performing thermal exchanges between the solid refrigerant and the thermal sources (cold and hot environments). One of the main candidates to act as a solid refrigerant are intermetallic compounds based on lanthanum (La), iron (Fe), silicon (Si), manganese (Mn) and hydrogen (H), while the most promising fluids are aqueous mixtures. However, a major barrier to the consolidation of this technology is the stability of magnetocaloric materials when exposed for long periods of time to the fluid that acts as a heat transfer medium within the system. This is a main point, since the fluid is pumped in an oscillatory way through the MMC during the operation of the magnetic refrigerator. Although studies report the corrosion of these materials in aqueous fluids, there are gaps in the characterization of cooling materials after exposure to fluids, and few anticorrosion additives were considered effective for protecting the solid material. The current research aims to identify variations of thermomagnetic properties and the stability of compounds based on La-Fe-Si-Mn-H in immersion in water, as well as in aqueous mixtures with three different corrosion inhibitor additives obtained commercially, two being proposed in an unprecedented way in the literature for this purpose, through aging tests in the fluids for one year. The MMCs were characterized before, during, and after aging, to quantify the degradation of properties of interest for their application in magnetic refrigeration systems. Through the systematic characterization of the solids, it was noticed that the deionized water continuously deteriorated the particles from the first weeks of aging, while the “ME-3” additive provided protection for up to 25 weeks, and the “Entek” for up to 40 weeks. The noted deteriorations consist of the appearance of reddish products on the surface of the MMCs, a decrease of up to 20% in the EMC, an increase in the maximum response temperature of the EMC. Particles immersed in the mixture with “ME-1” did not had significant changes in their properties. Thus, ME-1 is configured as a promising corrosion inhibitor additive for application in magnetic refrigeration systems based on La-Fe-Si-Mn-H.

Keywords: Magnetocaloric Material, Magnetic Refrigeration, La-Fe-Si, Stability, Fluid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação do EMC.	22
Figura 2 – Comparação da magnetização em função do campo magnético aplicado para os comportamentos ferromagnéticos e paramagnéticos.....	23
Figura 3 – As grandezas fundamentais do efeito magnetocalórico, Δs e ΔT_{ad} como funções da temperatura (T) e da entropia (s).	24
Figura 4 – Comportamento do EMC de materiais com transição de 1ª e 2ª ordem.	28
Figura 5 – Diversos sistemas que possuem EMC.	30
Figura 6 – Diferentes geometrias de RMA. Destacado pelo retângulo vermelho o empacotamento de partículas.....	32
Figura 7 – Capacidade de refrigeração de um RMA com uma única T_C e com diversas T_C 's.	33
Figura 8 – RMA com MMC na configuração de empacotamento de partículas. a) Esqueleto do RMA; b) RMA de empacotamento de partículas. Fonte: adaptado de POLO, 2022.	34
Figura 9 – O ciclo de refrigeração magnética.....	35
Figura 10 – Esquema do RMA atuando no ciclo de refrigeração magnética	36
Figura 11 – Representações da estrutura cristalina da fase 1:13.	38
Figura 12 – Seção do diagrama de fases do sistema La-Fe-Si. Fonte: adaptado de NIISTU e KAINUMA, 2012.....	39
Figura 13 – Microestrutura de uma liga de La-Fe-Si no estado bruto de fusão e após recozimento por 8 horas a 1423 K, ampliação de 200x.	40
Figura 14 – Estabilidade de Ligas de La-Fe-Si Hidrogenadas Fonte: Adaptado de BARCZA <i>et al.</i> , 2011.	41
Figura 15 – Dependência da T_C com o teor de Mn antes e após saturação de H.....	42
Figura 16 – EMC de MMC a base de La-Fe-Si-C após homogeneização com e sem atmosfera protetiva.....	44
Figura 17 – Variações do EMC e da T_C após exposição em água. a) medidas de magnetização e b) aferição do EMC. Fonte: adaptado de (Guo <i>et al.</i> , 2020).....	45
Figura 18 – Pontos de corrosão observados nos MMCs a base de La-Fe-Si-Mn após imersão em água.....	46
Figura 19 – Deterioração do EMC de MMCs a base de La-Fe-Si com diferentes recozimentos após 15 dias de imersão na água.....	47
Figura 20 – Comportamento termomagnético de ligas de La-Fe-Si expostas em água com e sem redução de oxigênio.....	50
Figura 21 – Esquema da metodologia da pesquisa para envelhecimento estático.	54
Figura 22 – Microscópio ótico digital USB.	55
Figura 23 – Curva de calor específico para padrão de safira.....	58
Figura 24 – Curva experimentais de $M \times T$ e curvas obtidas de $-\Delta s_m$	61
Figura 25 – MO dos MMCs das diferentes T_C 's no estado de entrega.....	63
Figura 26 – MO dos MMCs da T_{C1} antes e após imersão em água deionizada.....	64
Figura 27 – MO dos MMCs antes e após imersão em água por 25 semanas e 1 ano.....	65
Figura 28 – MO MMCs antes e após imersão em ME-3 5% vol. por 25 semanas e 1 ano.....	66

Figura 29 – MO dos MMCs antes e após imersão em Entek 2% vol. por 25 semanas e 1 ano.	67
Figura 30 – MO dos MMCs antes e após imersão em ME-1 5% vol. por 25 semanas e 1 ano. Fonte: autor.....	68
Figura 31 – Análise de tamanho de partícula dos MMCs via DL	69
Figura 32 – Análise de tamanho de partícula MMCs via MO.....	71
Figura 33 – Distribuição de tamanho de partícula relativa antes e após envelhecimento via MO.	72
Figura 34 – MEV dos MMC no estado de entrega. a) ampliação 200x contraste de SE; b) 200x BSE; c) 1600x SE; d) 1600x BSE. Fonte: autor.....	73
Figura 35 – MEV dos MMCS após um ano em água.....	74
Figura 36 – MEV dos MMCs após um ano em Entek (2% vol.).	74
Figura 37 – MEV dos MMC após um ano em ME-3 (5% vol.).....	76
Figura 38 – MEV dos MMC após um ano em ME-1 (5% vol.).....	77
Figura 39 – MEV-BSE dos MMC após imersão nos fluidos em maior ampliação.....	78
Figura 40 - Difratomogramas dos MMCs no estado de entrega, e cartas de referência da fase 1:13 e Fe- α	80
Figura 41 - Difratomogramas dos MMCs da TC1 no estado de entrega e após envelhecimento por um ano nos fluidos.....	81
Figura 42 - Difratomogramas dos MMCs da TC2 no estado de entrega e após envelhecimento por um ano nos fluidos.....	82
Figura 43 - Difratomogramas dos MMCs da TC3 no estado de entrega e após envelhecimento por um ano nos fluidos.....	83
Figura 44 - Frações de fases obtidas via refinamento de Rietveld.	85
Figura 45 – Curvas de DSC da T_{C1} no estado de entrega.	87
Figura 46 – Curvas de DSC da T_{C2} no estado de entrega.	88
Figura 47 – Curvas de DSC da T_{C3} no estado de entrega.	89
Figura 48 – Curvas de DSC da T_{C1} após um ano de envelhecimento	90
Figura 49 – T_C aferida no DSC ao longo dos envelhecimentos da T_{C1}	93
Figura 50 – Curvas de DSC da T_{C2} após um ano de envelhecimento.	95
Figura 51 – T_C aferida no DSC ao longo dos envelhecimentos da T_{C2}	96
Figura 52 – Curvas de DSC da T_{C2} após um ano de envelhecimento.	98
Figura 53 – T_C aferida no DSC ao longo dos envelhecimentos da T_{C3}	99
Figura 54 – Calor específico experimental dos MMCs antes e após envelhecimentos.....	100
Figura 55 – Curvas de $-\Delta s_m$ da T_{C1} no estado de entrega. Fonte: autor	102
Figura 56 – Curvas de $-\Delta s_m$ da T_{C1} após um ano de imersão em água.	103
Figura 57 – Curvas de $-\Delta s_m$ da T_{C1} após um ano de imersão em ME-3.	104
Figura 58 – Curvas de $-\Delta s_m$ da T_{C1} após um ano de imersão em Entek. Fonte: autor.	105
Figura 59 – Curvas de $-\Delta s_m$ da T_{C1} após um ano de imersão em ME-1 Fonte: autor.	105
Figura 60 – Comparação do EMC ($-\Delta s_m$) dos materiais da T_{C1} para campos de 2 T.....	106
Figura 61 – Compilação medidas de $-\Delta s_m$ para T_{C2}	108
Figura 62– Comparação do EMC ($-\Delta s_m$) dos materiais da T_{C2} para campos de 2 T.	109
Figura 63 – Compilação medidas de $-\Delta s_m$ para T_{C3}	111
Figura 64 – Comparação do EMC ($-\Delta s_m$) dos materiais da T_{C3} para campos de 2 T.	112

Figura 65 – Variação das propriedades magnetocalóricas nos MMCs após um ano em água	113
Figura 66 – pH dos fluidos ao longo dos envelhecimentos.....	115
Figura 67 – Aspecto visual dos fluidos ao longo dos envelhecimentos.....	116
Figura 68 – Relação da T_C aferida no DSC com a taxa de aquecimento/resfriamento aplicada.	136
Figura 69 – Teste de saturação de hidrogênio.	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fluidos utilizados nos ensaios de envelhecimento	52
Tabela 2 – MMCs utilizados na pesquisa.	54
Tabela 3 - cartas cristalográficas utilizadas para análises do DRX.....	60
Tabela 4 – Média de T_C e desvio padrão obtidos via DSC da T_{C1}	87
Tabela 5 – Média de T_C e desvio padrão obtidos via DSC da T_{C2}	88
Tabela 6 – Média de T_C e desvio padrão obtidos via DSC da T_{C3}	89
Tabela 7 – Dados obtidos a partir de análises de DSC da T_{C1} após um ano de envelhecimento.	91
Tabela 8 – Dados obtidos a partir de análises de DSC da T_{C2} após um ano de envelhecimento.	95
Tabela 9 – Dados obtidos a partir de análises de DSC da T_{C3} após um ano de envelhecimento.	98
Tabela 10 – Parâmetros de rede dos MMCs antes e após envelhecimento nos fluidos.	85
Tabela 11 – Propriedades Magnetocalóricas dos MMCs da T_{C1} antes e após envelhecimento via MPMS.....	107
Tabela 12 – Propriedades Magnetocalóricas dos MMCs da T_{C2} antes e após envelhecimento via MPMS.....	110
Tabela 13 – Propriedades Magnetocalóricas dos MMCs da T_{C3} antes e após envelhecimento via MPMS.....	113

LISTA DE EQUAÇÕES

- (1) $s_{mat} = s_{mag} + s_{rede} + s_{ele}$
- (2) $du = \partial q - \partial w$
- (3) $\partial w = -\mu_0 H dj$
- (4) $du = \partial q + \mu_0 H dj$
- (5) $\partial q = T ds$
- (6) $du = T ds + \mu_0 H dj$
- (7) $ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T dH$
- (8) $c_H = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_H = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H$
- (9) $\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial j}{\partial T}\right)_H$
- (10) $ds = \left(\frac{c_H}{T}\right) dT + \mu_0 \left(\frac{\partial j}{\partial T}\right)_H dH$
- (11) $\Delta s_m = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T dH = \int_{H_i}^{H_f} \mu_0 \left(\frac{\partial j}{\partial T}\right)_H dH$
- (12) $ds = 0 = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T dH \therefore -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H dT = \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T dH$
- (13) $\frac{c_H}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H \therefore -\frac{c_H}{T} dT = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H dH$
- (14) $dT = -\frac{T}{c_H} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H dH$
- (15) $\Delta T_{ad}(T_i, H_i, H_f) = T_f - T_i = -\int_{H_i}^{H_f} \frac{T}{c_H} \left(\frac{ds}{dT}\right)_H dH$
- (16) $n\lambda = 2dsen(2\theta)$

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔS – Variação isotérmica de entropia, efeito magnetocalórico.

ΔT_{ad} – Variação adiabática de temperatura, efeito magnetocalórico.

μ_0 – Permeabilidade magnética do vácuo.

1:13 – Fase La(Fe,Si)₁₃ com teores variados de Mn e H em solução sólida.

c_H – Capacidade calorífica isomagnética específica.

c_p – Capacidade calorífica específica à pressão constante.

Fe- α – Fase ferro alpha, CCC, com teores variáveis de silício em solução sólida substitucional.

H – Intensidade do campo magnético no meio.

H_i – Campo magnético inicial.

H_f – Campo magnético final.

j – Magnetização específica.

m – Massa

q – Calor.

s – Entropia específica total.

s_m – Entropia específica magnética.

s_{rede} – Entropia específica rede.

s_{ele} – Entropia específica eletrônica.

T – Temperatura.

T_C – Temperatura de Curie.

T_{C1} – Partículas magnetocalóricas de La-Fe-Si-Mn-H com T_C de 314,4 K, segundo fabricante.

T_{C2} – Partículas magnetocalóricas de La-Fe-Si-Mn-H com T_C de 301,0 K, segundo fabricante.

T_{C3} – Partículas magnetocalóricas de La-Fe-Si-Mn-H com T_C de 288,0 K, segundo fabricante.

T_i – Temperatura inicial.

T_f – Temperatura final.

u – Energia interna específica.

w – Trabalho.

LISTA DE ABREVIACOES

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (em portuguê: calorimetria exploratória diferencial).

DRX – Difractometria de raios X.

SE – *Secondary Electrons* (em portuguê: elêtrons secundários).

BSE – Backscattered electrons (em portuguê: elêtrons retroespalhados).

EMC - Efeito magnetocalórico.

MEV – Microscópio Eletrnico de Varredura.

MMC - Material magnetocalórico.

MO – Microscopia Óptica.

MPMS - *Magnetic Properties Measurement System* (em portuguê: Sistema de Mensurao de Propriedades Físicas).

RMA – Regenerador Magnético Ativo.

VSM – *Vibrating Sample Magnetometer* (em portuguê: Magnetmetro de amostra vibrante).

LAB3M – Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (UFSC Blumenau).

MAGMA – Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos (UFSC Florianópolis).

POLO – Laboratórios de Pesquisa em Refrigerao e Termofísica.

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE EQUAÇÕES	12
SUMÁRIO.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 EFEITO MAGNETOCALÓRICO (EMC).....	21
3.2 REFRIGERAÇÃO MAGNÉTICA.....	31
3.2.1 Regenerador Magnético Ativo	31
3.2.2 O ciclo de refrigeração magnética.....	34
3.2.3 Fluido Transportador de Calor	36
3.3 COMPOSTOS À BASE DE La-Fe-Si.....	37
3.4 ESTABILIDADE DOS COMPOSTOS À BASE DE La-Fe-Si.....	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1 ENSAIOS DE EXPOSIÇÃO	53
4.2 ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES	55
4.2.1 Microscopia Óptica	55
4.2.2 Tamanho de Partícula via Difração de Laser	56
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	56
4.2.4 <i>Differential Scanning Calorimetry</i>	57
4.2.5 Difratomia de Raios x	59
4.2.6 <i>Magnetic Properties Measurement System</i>	60
4.2.7 Aferição de pH	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
5.1 Morfologia e Microestrutura.....	62
5.2 Estrutura Cristalina	79
5.3 Propriedades Termomagnéticas	86

5.4	Efeito magnetocalórico	102
5.5	Caracterização dos fluidos	114
6	CONCLUSÕES.....	117
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
8	PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	120
8.1	Publicações em periódicos internacionais	120
8.2	Publicações em Submissão	120
8.3	Premiação em congresso internacional.....	120
8.4	Participação em Congressos	121
8.4.1	Apresentação Oral	121
8.4.2	Coautoria em poster.....	121
8.4.3	Participação como ouvinte	121
8.5	trabalhos em progresso para publicação	121
8.6	Participação como membro de banca	122
9	REFERÊNCIAS	123
	APÊNDICE A - Script para cálculo de $-\Delta s_m$	130
	APÊNDICE B – Testes de hidrogenação, e de diferentes taxas de aquecimento no DSC, de MMCs do mesmo fabricante.	136

1 INTRODUÇÃO

A refrigeração magnética é uma alternativa promissora à tecnologia convencional de refrigeração, a qual é baseada em ciclos de compressão e expansão de fluidos refrigerantes (FRANCO *et al.*, 2018). Além de ser potencialmente até 30% mais eficiente, a refrigeração magnética é considerada mais sustentável, por não utilizar gases agravantes do efeito estufa durante seu funcionamento, além da possibilidade de não aplicar materiais e efluentes tóxicos em sua composição, como também há a viabilidade de se realizar a reciclagem dos ímãs permanentes e dos refrigerantes sólidos (PATEL; GUTFLEISCH, 2018; KITANOVSKI *et al.*, 2016).

O princípio da refrigeração magnética é baseado em um fenômeno denominado efeito magnetocalórico (EMC), o qual é definido como a resposta térmica de uma substância quando ela é submetida a uma variação de campos magnéticos (SMITH *et al.*, 2012). Esse efeito é mais pronunciado, ou se apresenta de forma mais expressiva, ao redor da Temperatura de Curie (T_C), que é definida como a temperatura de transição entre os estados ferromagnético e paramagnético de uma substância.

Os materiais com resposta térmica notável são conhecidos como materiais magnetocalóricos (MMCs). No contexto da refrigeração magnética, os MMCs são empregados no estado sólido, e um fluido que permeia esse material atua como responsável por realizar trocas térmicas entre o MMC e os ambientes frio e quente (SMITH *et al.*, 2012; FRANCO *et al.*, 2018,). A disposição do MMC é realizada forma porosa para que o fluido possa percolar em seu meio, configurando assim um sistema denominado regenerador magnético ativo (RMA), o qual recebe esse nome por ser responsável pela regeneração da temperatura no ciclo termodinâmico de refrigeração, através de ciclos de magnetização do MMC (BARCLAY, 1982; KITANOVSKI *et al.*, 2016).

Para um material ser selecionado a atuar em um RMA visando sua aplicação a temperatura ambiente, ele deve cumprir diversas especificações, como apresentar intenso EMC, poder ter sua T_C ajustável para temperatura ambiente, baixa histerese magnética e térmica, ser o mais sustentável possível, e ter o menor custo alcançável. Além disso, é de suma importância que o material mantenha as suas propriedades termomagnéticas, físicas e químicas, estáveis durante os ciclos de refrigeração. Dentre diversos materiais que abrangem um ou mais desses limitrofes, destacam-se os compostos à base de La-Fe-Si, que possuem o então denominado “efeito magnetocalórico gigante”, baixa histerese térmica e magnética, são atóxicos, são

compostos por elementos mais abundantes na natureza do que outros MMCs que contém elementos terras-raras, e podem ter sua T_C ajustada quimicamente (FUJITA *et al.*, 1999; SMITH *et al.*, 2012; KAMRAN; AHMAD; WANG, 2020). Sobretudo, esses materiais são utilizados com a estequiometria $\text{La(Fe,Si,Mn)}_{13}\text{H}$, na qual consolida-se uma fase estável com estrutura NaZn_{13} , que possui o EMC gigante e é usualmente chamada de fase 1:13 (SMITH *et al.*, 2012, KITANOVSKI *et al.*, 2016). Apesar dessas vantagens, uma possível barreira para a consolidação desses materiais como refrigerantes sólidos é a sua instabilidade química, mecânica e termomagnética, quando em contato com os fluidos utilizados na refrigeração magnética (KITANOVSKI *et al.*, 2016; FRANCO *et al.*, 2018).

Os principais fluidos estudados para serem aplicados nessa tecnologia consistem em misturas de água com aditivos anticorrosivos (FRANCO *et al.*, 2018; MASCHE *et al.*, 2021; LIANG *et al.*, 2021). Faz-se necessária adição de componentes para evitar a corrosão em água, pois nos ciclos de refrigeração magnética o MMC é submetido a percolação do fluido, concomitante a trocas térmica e ciclos de magnetização, o que configura um ambiente agressivo para corrosão do material (GENTIL, 2000; KITANOVSKI *et al.*, 2016). Além disso, há registros na literatura de que fenômenos degradantes ocorrem nas ligas à base de La-Fe-Si quando imersas em água, e para tanto, uma forma de proteção apontada é a utilização de misturas aquosas com um aditivo inibidor de corrosão chamado “Entek” (BAHL *et al.*, 2017; GUO *et al.*, 2020; LIANG *et al.*, 2021, VIEIRA *et al.*, 2021, ROSA *et al.*, 2022).

Apesar desses relatos na literatura quanto ao comportamento dos MMCs imersos em água e em meios aquosos contendo aditivos anticorrosão, em sua maioria, os estudos que abordam o envelhecimento dos MMCs nos fluidos aquosos não contemplam o material em geometrias próximas de sua aplicação em sistemas de refrigeração magnética; como também não são utilizados materiais composição química idêntica ao que é de fato utilizado nessa aplicação; ou ainda, são referentes a exposições do refrigerante sólido aos fluidos por poucas horas ou semanas. Dessa forma, também não é comprovada a estabilidade dos materiais imersos na mistura com Entek por longos períodos. Concomitantemente, há lacunas nas caracterizações dos MMC após contato com os fluidos, principalmente em termos de variações de propriedades termomagnéticas, como a intensidade do EMC e a T_C , mas também quanto a propriedades físicas e químicas. Ainda pode-se destacar que poucas pesquisas relatam poucas alternativas de fluidos para refrear a corrosão dos compostos a base de La-Fe-Si.

Visando preencher lacunas nas caracterizações dos magnetocalóricos durante envelhecimentos nos fluidos, bem como parte da escassez de alternativas de fluidos, e buscando obter resultados de exposição dos MMCs por longos períodos nos fluidos, este trabalho

investigou comportamento dos refrigerantes magnéticos em meios aquosos de maneira sistemática, antes, durante, e após um ano de imersão em diferentes meios aquosos. Tais meios consistem em água deionizada, e misturas de água deionizada com os aditivos anticorrosão denominados: Entek, ME-1, e ME-3. Dois desses meios aquosos possuem caráter inovador e vantajoso, visto que os aditivos anticorrosão ME-1 e ME-3 são obtidos comercialmente em território nacional e, além disso, são propostos de maneira inédita na literatura para aplicação em refrigeração magnética. Já o aditivo Entek é importado e de difícil aquisição comercial.

Essa dissertação foi motivada e amparada pelo projeto “*MagChill*”, que é um projeto multidisciplinar em parceria com o Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LAB3M) situado no campus da UFSC de Blumenau, os Laboratórios de Pesquisa em Refrigeração e Termo física (POLO – UFSC), e o Grupo de Materiais Magnéticos e Magnetismo (MAGMA), ambos localizados no campus de Florianópolis da UFSC, e que é financiado pelas empresas CODEMGE (Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais) e EMBRAPPII (Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial), com o objetivo principal de desenvolver um protótipo de condicionador de ar operado por uma unidade de refrigeração magnética com capacidade de refrigeração de 9000 Btu/h (POLO, 2022). Nesse contexto, parte fundamental do projeto foi definir a melhor combinação de MMCs e o fluido que realiza troca térmicas para ser utilizado no protótipo. Além disso, estipular o tempo de vida útil do material ao longo dos ciclos de refrigeração torna-se fator fundamental para favorecer a consolidação da tecnologia de refrigeração magnética. Assim, os envelhecimentos e caracterizações que foram realizados aqui auxiliaram na seleção mais adequada para aplicação no protótipo de condicionador de ar.

Visando melhor compreensão do leitor, esse documento é organizado em tópicos e subtópicos. Na sequência desta introdução serão elucidados o objetivo principal e os específicos da dissertação de mestrado. Após isso encontra-se uma revisão bibliográfica que aborda tópicos fundamentais de temas relacionados à pesquisa, como o EMC, a tecnologia de refrigeração magnética, o sistema La-Fe-Si e suas soluções sólidas, e os principais estudos já realizados quanto à estabilidade desses materiais. Após a revisão são elucidados a metodologia da pesquisa, as análises e caracterizações realizadas. Sequencialmente a isso, os resultados são expostos e discutidos, e por fim, as conclusões e referências são expostas. Ao fim do documento podem ser encontradas as sugestões para trabalhos futuros, as produções científicas alcançadas no período de realização do mestrado, e os apêndices com informações complementares.

2 OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa pode ser dividido em objetivos gerais e específicos, conforme descrito abaixo.

2.1 OBJETIVO GERAL

- Investigar a estabilidade de materiais magnetocalóricos (MMCs) à base de $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_z$, com geometria e composição química idênticas aos aplicados em protótipos refrigeradores magnéticos, expostos em fluidos aquosos que podem ser aplicados nos sistemas de refrigeração magnética.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar variações termomagnéticas dos MMCs expostos em diferentes meios, principalmente a T_C e intensidade do EMC;
- Caracterizar variações termomagnéticas dos sólidos magnetocalóricos ao longo de um ano de envelhecimento em água deionizada, e em misturas contendo os três diferentes aditivos inibidores de corrosão (Entek, ME-1, e ME1);
- Avaliar evolução microestrutural dos MMC ao longo dos envelhecimentos;
- Comparar a estabilidade física e termomagnética dos materiais nos diferentes fluidos propostos neste trabalho;
- Investigar mudanças em propriedades físico-químicas dos fluídos em contato com o MMC;
- Determinar a alternativa mais promissora dentre os meios aquosos testadas como fluido de transferência de calor junto ao MMC à base de La-Fe-Si-Mn-H em aplicações nos sistemas de refrigeração magnética.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo visa elucidar conceitos teóricos relacionados com a proposta de pesquisa, iniciando pelo efeito magnetocalórico (Seção 3.1), fenômeno base para a tecnologia de refrigeração magnética, tópico esse que será abordado na Seção 3.2. Na sequência desses, no tópico 3.3, serão exibidos detalhes sobre o sistema La-Fe-Si, que contempla um dos mais promissores candidatos a atuar como refrigerante magnético. Ao final de revisão, na seção 3.4 estudos relativos à estabilidade de materiais a base de La-Fe-Si serão abordados.

3.1 EFEITO MAGNETOCALÓRICO (EMC)

As primeiras publicações sobre o EMC propriamente dito são atribuídas a Weiss e Piccard (1918) que verificaram alterações de 0,7 K para o níquel a 627 K quando submetido a um campo magnético de 1,5 tesla (T) (SMITH *et al.*, 2012). Logo depois, os estudos independentes de Debye (1926) e Giauque (1927) reportaram a utilização de compostos de sais paramagnéticos de gadolínio com EMC para refrigeração magnética a temperaturas muito baixas (SMITH *et al.*, 2012; KITANOVSKI *et al.*, 2016).

O conceito da refrigeração magnética a temperatura ambiente pelo advento do EMC foi iniciado com os estudos de Brown (1976), o qual investigou a utilização do gadolínio (Gd) metálico como material magnetocalórico (MMC). Em seu refrigerador, Brown (1976) alcançou um gradiente de temperatura de até 47 K entre ambiente quente e ambiente frio; porém, campo magnéticos muito intensos (de até 7 T) eram necessários para alcançar tamanha refrigeração, e para isso bobinas supercondutoras eram utilizadas.

Após anos de desenvolvimento da tecnologia, uma inovação de grande impacto na ciência e engenharia de materiais foi a pesquisa de Pescharky e Gschneidner (1997), na qual o efeito ganha novas perspectivas ao ser observado à temperatura ambiente de maneira mais intensa em ligas de Gd, silício (Si) e germânio (Ge). O efeito observado foi tão intenso, para um campo magnético muito menor (de 1 T), que passou a ser chamado de efeito magnetocalórico gigante.

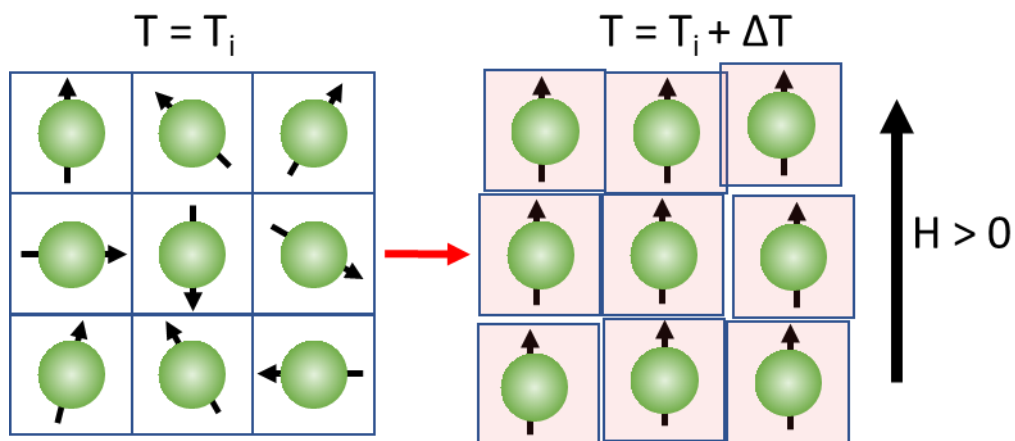
Para tanto, atualmente diversas pesquisas continuam a estudar e reportar materiais com EMC intenso, muitas vezes relatando materiais com o então denominado efeito magnetocalórico gigante. Destacam-se neste íterim as ligas Heusler (principalmente a base de Ni-Mn-In), ligas de Gd-Si-Ge, e compostos a base de La-Fe-Si (LIU *et al.*, 2012; FRANCO *et al.*, 2018; KITANOVSKI, 2020).

O EMC pode ser interpretado como uma variação reversível de temperatura de uma substância quando ela é submetida a variações adiabáticas de campos magnéticos (SMITH *et al.*, 2012). Parte da compreensão desse fenômeno é através do entendimento de que a variação da entropia total de um dado material (Δs) é composta por diversas contribuições, como a variação da entropia magnética (Δs_m), relativa ao acoplamento de dipolos magnéticos dos átomos, a variação da entropia de rede estrutural (Δs_{rede}), referente ao ordenamento atômico na estrutura cristalina, e a variação de entropia dos estados eletrônicos (Δs_{ele}) (DAN'KOV *et al.*, 1998; KITANOVSKI, 2020; KAMRAN, AHMAD, WANG, 2020), conforme Eq. (1).

$$\Delta s = \Delta s_m + \Delta s_{rede} + \Delta s_{ele} \quad (1)$$

Considerando um processo adiabático de magnetização do material ($\Delta s = 0$), quando um campo magnético é aplicado, a entropia magnética diminui ($\Delta s_m < 0$) devido ao alinhamento dos dipolos magnéticos atômicos e, para compensar essa alteração, a entropia de rede aumenta ($\Delta s_{rede} > 0$), o que se percebe como um aumento da temperatura do material (KITANOVSKI 2020). Esse processo é ilustrado na Figura 1, na qual átomos são representados por esferas, e os dipolos magnéticos atômicos resultantes são representados por setas, e os quadrados azuis representam a rede cristalina. Na figura, inicialmente o material está em repouso com temperatura inicial ($T = T_i$), sem orientação preferencial dos dipolos magnéticos; quando um campo magnético H é aplicado no material, de forma a orientar os dipolos magnéticos, o EMC manifesta-se por um acréscimo de temperatura ($T = T_i + \Delta T$), representada pela distorção da rede cristalina pelo aumento vibração atômica.

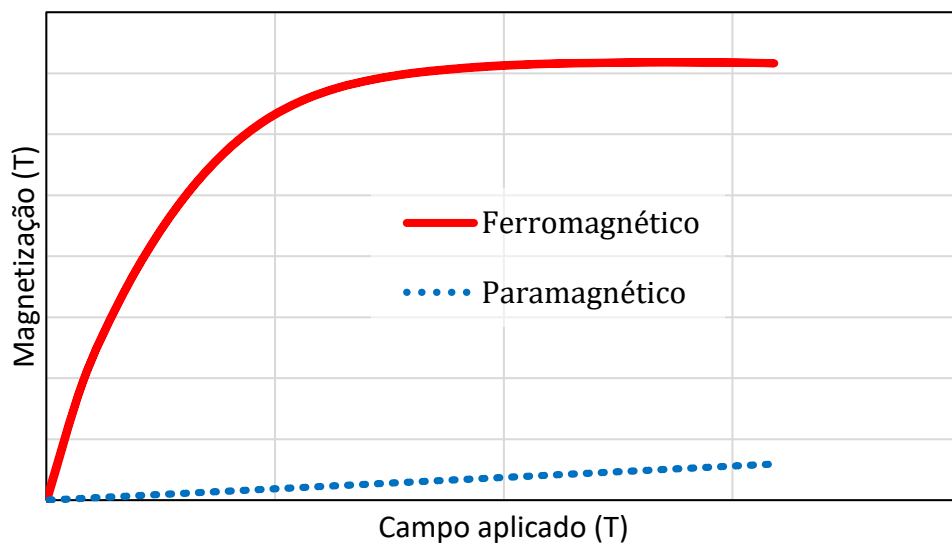
Figura 1 – Representação do EMC.



Fonte: autor.

Assim, todas as substâncias apresentam EMC. Contudo o efeito é mais pronunciado quando a temperatura do sistema se encontra próxima de uma temperatura na qual ocorre alguma variação de estado magnético do material, situação em que uma pequena variação de campo magnético pode causar grandes variações de entropia magnética. Um exemplo típico é a temperatura de Curie (T_C), na qual um material transita reversivelmente entre os estados ferromagnético e paramagnético (COEY, 2010). A Figura 2 exhibe a diferença dos estados ferromagnéticos e paramagnéticos em curvas de magnetização do material pelo campo externo aplicado, na qual pode-se perceber a tendência linear de magnetização no caso dos paramagnéticos, e a abrupta magnetização do estado ferromagnético.

Figura 2 – Comparação da magnetização em função do campo magnético aplicado para os comportamentos ferromagnéticos e paramagnéticos.



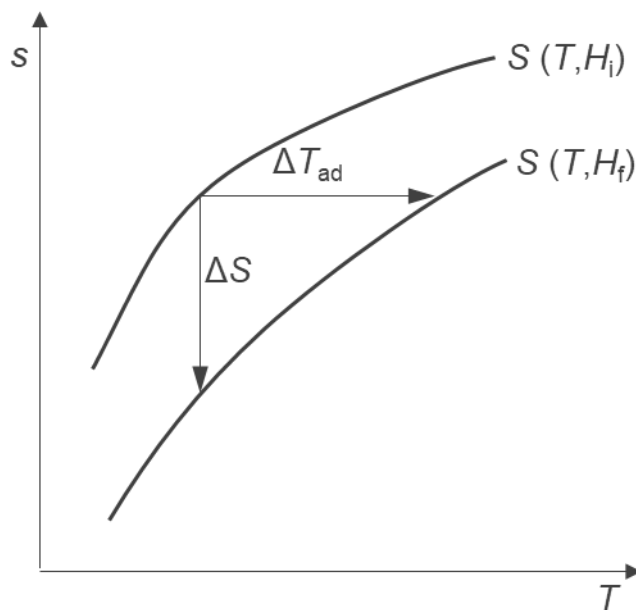
Fonte: autor.

De maneira mais quantitativa, o EMC é caracterizado por duas grandezas: a variação adiabática de temperatura (ΔT_{ad}) e a variação isotérmica de entropia (Δs). A variação adiabática de temperatura é compreendida como a diferença de temperatura que o material alcança, em um processo adiabático, após ser submetido a uma variação de campo magnético; ela é relativa à diferença de temperatura máxima que se pode obter para transferir calor do material para o ambiente. A variação isotérmica de entropia é a quantidade de entropia que varia no material após ele ser submetido a uma variação de campo magnético considerando que sua temperatura

se mantém constante; é um indicativo da quantidade de calor que pode ser transferida por meios magnéticos (SMITH *et al.*, 2012).

Essas duas grandezas fundamentais do EMC podem ser dispostas em um gráfico que correlaciona a entropia específica (s) e a temperatura (T), conforme exposto na Figura 3. Nessa figura com curvas isomagnéticas, H_i é o campo magnético inicial, e H_f é o campo magnético final, sendo que H_i é menor que H_f . Nesse caso, considerando um processo adiabático de magnetização (movimentação horizontal de H_i para H_f no gráfico) há um aumento na temperatura do material e, quando desmagnetizado, há a diminuição da temperatura. Por outro lado, se considerando um processo isotérmico, a magnetização do material leva a uma diminuição da entropia, enquanto o oposto é observado se for realizada uma desmagnetização.

Figura 3 – As grandezas fundamentais do efeito magnetocalórico, Δs e ΔT_{ad} como funções da temperatura (T) e da entropia (s).



Fonte: adaptado de SMITH *et al.*, 2012.

No intuito de alcançar maior elucidação do ponto de vista termodinâmico desse fenômeno, algumas considerações são feitas na sequência. As descrições que serão feitas a seguir são baseadas no livro de Kitanovski *et al.* (2016), que trata do MMC como o sistema observado, de forma a considerar o campo magnético interno do material, e não o campo aplicado externamente. Além disso, a pressão e volume do MMC são tidos como constantes, o processo é considerado reversível, e as equações serão descritas de forma unidirecional para simplificação das análises.

Nesse cenário, considerando um sistema termodinâmico fechado, a primeira lei da termodinâmica é explícita na Eq. (2).

$$du = \delta q - \delta w \quad (2)$$

Na Eq. (2), a variação de energia interna (u) de uma substância em um determinado processo é função do calor (q) e do trabalho (w) líquidos envolvidos nesse processo. Dessa forma, a energia interna do MMC aumenta quando calor é adicionado ao sistema, ou quando um trabalho é realizado sobre sistema. Uma das formas de se realizar trabalho sobre o MMC é magnetizando o material, e quando isso ocorre, o seu campo magnético interno aumenta. Para tanto, o trabalho necessário para magnetizar o material do ponto de vista termodinâmico é exibido na Eq. (3).

$$\delta w = -\mu_0 H dj \quad (3)$$

Na Eq. (3), μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, H é o campo magnético interno do material, e dj é a variação da magnetização específica do material. Assim, substituindo o trabalho definido pela Eq. (3) na Eq. (2), reescreve-se a energia interna do sistema na Eq. (4).

$$du = \delta q + \mu_0 H dj \quad (4)$$

Além disso, considera-se os processos como reversíveis, conforme Eq. 5, onde se define calor como a multiplicação da temperatura (T) pela variação de entropia (ds).

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

Assim, reescrevendo a Eq. (4) com a definição da Eq. (5), obtém-se uma outra definição para variação de energia interna no sistema como na Eq. (6), na qual descreve-se a variação de energia interna do material em termos de entropia, temperatura e magnetização, grandezas fundamentais no EMC.

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

Neste ponto, é válido elucidar que a derivada total da entropia específica pode ser definida pelas suas derivadas parciais, que no atual contexto é dependente apenas do campo magnético e da temperatura, conforme exibido na Eq. (7).

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

Outra definição importante é a de calor específico isomagnético (c_H), exibida na Eq. (8), que pode ser escrita em termos de (q) ou (s) conforme exposto na Eq. (5):

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

Noutros sim, pode-se correlacionar a variação isotérmica da entropia sob a variação de campos magnéticos, com a variação da magnetização (dj) sob campos magnéticos constantes pela variação de temperaturas (SMITH *et al.*, 2012), conforme relação de Maxwell da Eq. (9):

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

Dessa forma, a Eq. (7) é então reescrita a partir da Eq. (8) e (9) como Eq. (10).

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

Assim, alcança-se umas formas importantes de se mensurar o EMC, como a variação de entropia magnética (Δs_m), a qual pode ser calculada de acordo com a Eq. (11).

$$\Delta s_m = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T dH = \int_{H_i}^{H_f} \mu_0 \left(\frac{\partial j}{\partial T}\right)_H dH \quad (11)$$

Além da variação de entropia, outra importante forma de mensurar o EMC é pela variação adiabática de temperatura. Para isso, partindo de um rearranjo da Eq. (7) em condições adiabáticas ($ds = 0$), alcança-se a Eq. (12).

$$ds = 0 = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T dH \therefore -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H dT = \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T dH \quad (12)$$

Além disso, considerando a definição da Eq. (8), substituindo o termo da capacidade térmica isomagnética na Eq. (12), obtém-se alcança-se a Eq. (13) e, por consequência, a Eq. 14.

$$\frac{c_H}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H \therefore -\frac{c_H}{T} dT = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H dH \quad (13)$$

$$dT = -\frac{T}{c_H} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H dH \quad (14)$$

A partir da Eq. (14), integrando a curva considerando o processo adiabático, obtém-se a variação adiabática de temperaturas (ΔT_{ad}) conforme Eq. (15) (SMITH *et al.*, 2012), que é dependente da temperatura inicial (T_i), do campo magnético inicial (H_i) e do campo magnético final (H_f).

$$\Delta T_{ad}(T_i, H_i, H_f) = T_f - T_i = -\int_{H_i}^{H_f} \frac{T}{c_H} \left(\frac{ds}{dT}\right)_H dH \quad (15)$$

Existem algumas formas práticas de mensurar a Δs_m , como por exemplo, através de um VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*¹) ou em um MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*²), medindo a magnetização da amostra em curvas isomagnéticas ao decorrer de diferentes temperaturas, de forma a utilizar a Eq. (11) para calcular o Δs_m , que é considerado um tipo de quantificação indireta do efeito (SMITH *et al.*, 2012).

Outra maneira de mensurar o EMC de uma forma mais direta é através da aferição do ΔT_{ad} utilizando uma bancada de medição direta, que consiste em uma câmara com temperatura controlada, dentro da qual um aparato insere e remove o MMC da influência de um campo magnético promovido por ímãs permanentes, dispostos em um arranjo do tipo Halbach, ao passo que termopares acoplados na amostra indicam a variação da temperatura do material ao ser posicionada dentro e fora da região com o campo magnético (TREVIZOLI *et al.*, 2009; SMITH *et al.*, 2012).

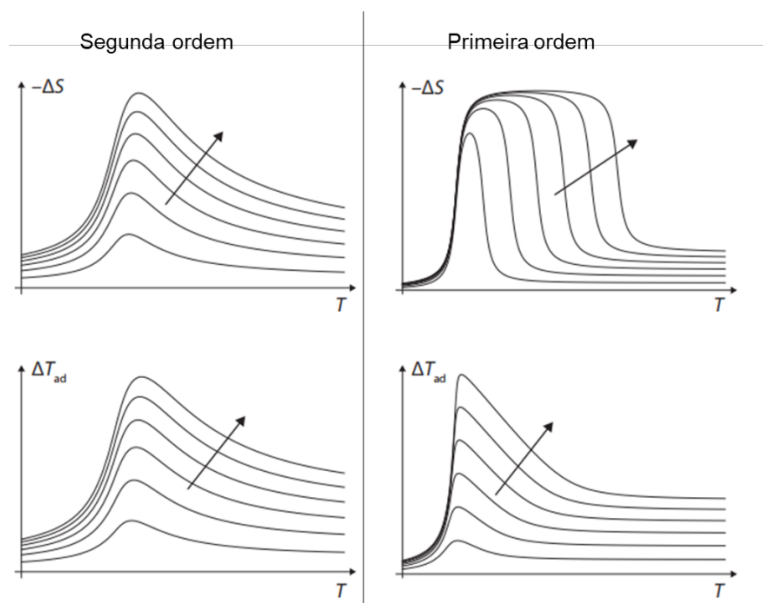
1 A sigla e o nome da técnica em inglês são mais recorrentes na literatura, em português a técnica se chama Magnetometria de Amostra Vibrante.

2 Em português: Sistema de Mensuração de Propriedades Magnéticas.

Neste cenário, é importante ressaltar que o EMC tem sua intensidade máxima quando em temperaturas próximas de sua temperatura de transições magnéticas, como é o caso da T_C , pois nesses casos há uma grande variação de magnetização do material em um intervalo pequeno de temperatura (SMITH *et al.*, 2012; KITANOVSKI *et al.*, 2016). Nesse tipo de transição, um material inicialmente no estado ferromagnético (definido pela tendência de acoplamento espontâneo dos dipolos magnéticos atômicos) ao atingir temperaturas superiores a T_C , transita para o estado paramagnético (orientação dos dipolos magnéticos aleatória) (COEY, 2010.), levando assim a uma grande variação de entropia magnética.

A transição que ocorre no material durante a T_C pode ser classificada como de primeira ou segunda ordem. Na Figura 4 são exibidos comportamentos de materiais hipotéticos de primeira e de segunda ordem, em sua T_C , para as figuras de mérito do EMC, ΔS_m e ΔT_{ad} . Na referida figura, as setas indicam ordem crescente de campo magnético aplicado no material. Para os materiais que apresentam transição de segunda ordem, o pico de ΔS_m não sofre alteração de posição, e a variação antes e após pico não são tão abruptas (descontínuas) quando comparado ao comportamento de primeira ordem. Do mesmo modo, para ΔT_{ad} , a aplicação do campo magnético resulta em um maior alargamento do pico de segunda ordem quanto comparado ao de primeira ordem (SMITH *et al.*, 2012). Em termos de aplicação do material para refrigeração magnética, os materiais de primeira ordem são preferencialmente selecionados por possuírem EMC mais pronunciado, ou seja, maiores valores de ΔS_m e ΔT_{ad} .

Figura 4 – Comportamento do EMC de materiais com transição de 1ª e 2ª ordem.



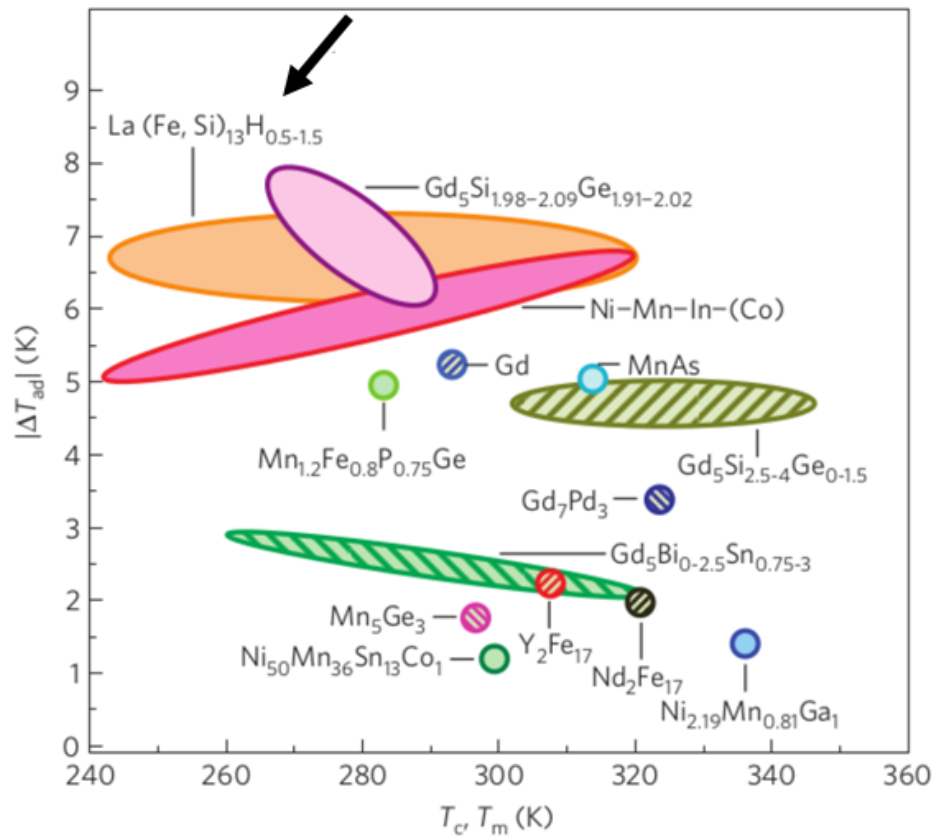
Fonte: adaptado de SMITH *et al.*, 2012.

Uma das transições de primeira ordem que podem ocorrer na T_C de MMC, é a transição que perpassa do comportamento magnético pela transição alotrópica, de forma a configurar a transição magnetoestrutural, observada em ligas de Gd-Ge-Si (PECHARSKY E GSCHNEIDNER, 2016). Nesse caso, o material transita entre estados magnéticos e, ao mesmo tempo, sofre variação de sua estrutura cristalina. Já nos materiais a base de La-Fe-Si, objeto de estudo desta pesquisa, a transição de primeira ordem ocorrente é chamada de *Itinerant-electron metamagnetic transition*³, descrita nesses compostos há mais de duas décadas (FUJITA *et al.*, 1999). A explanação desse fenômeno é complexa, mas pode ser resumida como um rearranjo nos estados eletrônicos de menor energia associada no material, o que promove notável variação da entropia eletrônica e magnética do material (FUKAMICHI; YU; SELLMYER; SHINDO, 2006).

O impacto da transição de primeira ordem para o EMC, em termos de ΔT_{ad} , é notável na Figura 5, que exibe uma comparação da ΔT_{ad} sob variação de campo magnético de 0 para 2 T, ao decorrer de diferentes temperaturas, para alguns sistemas magnetocalóricos (LIU *et al.*, 2012), sendo indicado com uma flecha o sistema foco desta pesquisa. Nessa figura, um diagrama de bolhas representa a faixa de temperatura operacional, as bolhas com preenchimento sólido são materiais que apresentam transição de primeira ordem, já as hachuradas são referentes àqueles que apresentam a de segunda ordem. Pode-se observar que para materiais com transição de primeira ordem, os valores variam de 5 a 8 K de variação para um campo aplicado de 0-2 T para ligas de La-Fe-Si, Gd-Si-Ge e Ni-Mn-In; para o Gd metálico, com transição de segunda ordem, os valores são de 5 K, sendo este valor um dos maiores dentre os materiais de transição de segunda ordem, pois na figura encontra-se variações de até 3 K para os demais MMC que apresentam esse tipo de transição.

³ Tradução literal para o português: Transição meta-magnética de elétrons itinerantes.

Figura 5 – Diversos sistemas que possuem EMC.



Fonte: Adaptado de LIU *et al.*, 2012.

Neste ponto é importante destacar que a Figura 5 elucida resposta magnetocalórica para sistemas diversos com a aplicação de 2 T de campo magnético. Sabe-se que quanto maior a variação do campo aplicado, maior a resposta termomagnética (conforme Figura 4). Contudo, para alcançar campos superiores a 2 T, a utilização de eletroímãs com bobinas supercondutoras torna-se necessário, o que significa maior gasto energético para gerar campo magnéticos e refrigerar bobinas (SMITH *et al.*, 2012, PECHARSKY E GSCHNEIDNER, 2016). Para tanto, em aplicações de engenharia, usualmente aplica-se de sistemas de ímãs permanentes (arranjos de Halbach) que visam concentrar um campo magnético intenso, podendo alcançar até cerca de 2 T (BRUCK, 2007), sendo suficiente para incitar nos um EMC com a intensidade exposta na Figura 5.

Uma vez que foram abordados o histórico e fundamentos do EMC, bem como seus valores de referência, pode-se explicar sobre uma das principais aplicações para esse efeito: a refrigeração magnética.

3.2 REFRIGERAÇÃO MAGNÉTICA

Esse tópico tem como objetivo vislumbrar aspectos sobre a refrigeração magnética, seu princípio de funcionamento, bem como vantagens econômicas e ambientais.

A refrigeração magnética é uma tecnologia em desenvolvimento que tem seu funcionamento baseado na aplicação do EMC. Algumas são as vantagens dessa técnica de refrigeração em comparação aos tradicionais sistemas de refrigeração por compressão de fluidos. Primeiramente, a refrigeração magnética pode ser até 30% mais eficiente do que a tradicional (FRANCO *et al.*, 2018; PATEL; GUTFLEISCH, 2018). Além disso, ela possui vantagens ecológicas, uma vez que é isenta da emissão de gases estufa na sua operação, contrariamente à por compressão de fluidos, e tem como possibilidade aplicar fluidos atóxicos para atuarem como transportadores de calor (FRANCO *et al.*, 2018; SMITH *et al.*, 2012, KAMRAN; AHMAD; WANG, 2020).

Na refrigeração magnética utiliza-se o MMC como refrigerante no estado sólido, o qual é disposto em uma matriz porosa, pela qual um fluido é permeado, o que configura um regenerador magnético ativo (RMA) (BARCLAY, 1982).

3.2.1 Regenerador Magnético Ativo

O regenerador magnético ativo (RMA) recebe esse nome pois é a estrutura contendo MMC com poros que é responsável por realizar a regeneração da temperatura ao longo dos ciclos de refrigeração sequência (KITANOVSKI *et al.*, 2016), tópico que será abordado em detalhes na próxima seção. Esse componente de engenharia é definido pela disposição do MMC com canais (poros) pelo qual o fluido transita, sendo usualmente utilizando cerca de 35% a 45% de poros abertos para permeação do fluido (FUNK *et al.*, 2018, KITANOVSKI, 2016).

Nesse cenário, diversas são as configurações e geometrias relatadas de RMAs, conforme exibido na Figura 6, nos quais os MMC podem ser dispostos de forma não ordenada (à esquerda na figura), ou de forma ordenada em placas e canais definidos (à direita na figura). Ainda na Figura 6 é destacado com retângulo vermelho a configuração que utiliza materiais em geometria similar aos que serão estudados nesta pesquisa, chamada de empacotamento de esferas, ou empacotamento de partículas (KITANOVSKI, 2020).

Figura 6 – Diferentes geometrias de RMA. Destacado pelo retângulo vermelho o empacotamento de partículas.

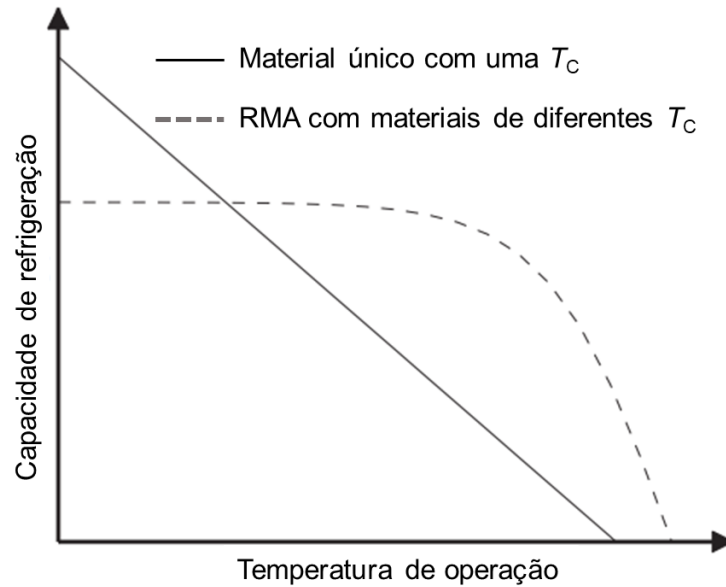


Fonte: Adaptado de KITANOVSKI, 2020.

Nessa configuração de empacotamento de partículas, os MMCs em formato de esferoides são apenas justapostos, ou parcialmente compactado, sem a adição de um ligante para formação intencional de um caminho preferencial para passagem do fluido. A grande vantagem desta configuração, em relação as demais, é a grande área superficial para troca de calor entre MMC e líquido transportador de calor, além do menor custo para fabricação e obtenção da geometria final. Por outro lado, a maior desvantagem, é que os caminhos não lineares pelo qual o fluido tem que permear levam a grande perda de carga ao longo do RMA (VIEIRA *et al.*, 2021, TREVIZOLI *et al.*, 2017).

Para construção de um RMA utiliza-se MMCs com diferentes T_C justapostos (ou estruturas com um gradiente de T_C), para aumentar a eficiência de refrigeração (SMITH *et al.*, 2012). Essa construção com diferentes T_C 's permite maior capacidade de refrigeração em diferentes temperaturas de operação, ou seja, utiliza-se de um gradiente de refrigeração. Na Figura 7 é exibido a comparação da capacidade de refrigeração de um RMA contendo um material com apenas uma T_C , e um RMA configurado com materiais diferentes T_C 's. Nessa figura, a capacidade de refrigeração do material único é máxima quando se trabalha na T_C , enquanto com diversas T_C 's pode-se alcançar gradientes maiores de refrigeração, o que permite atuar com maior eficiência em diferentes temperaturas.

Figura 7 – Capacidade de refrigeração de um RMA com uma única T_C e com diversas T_C 's.

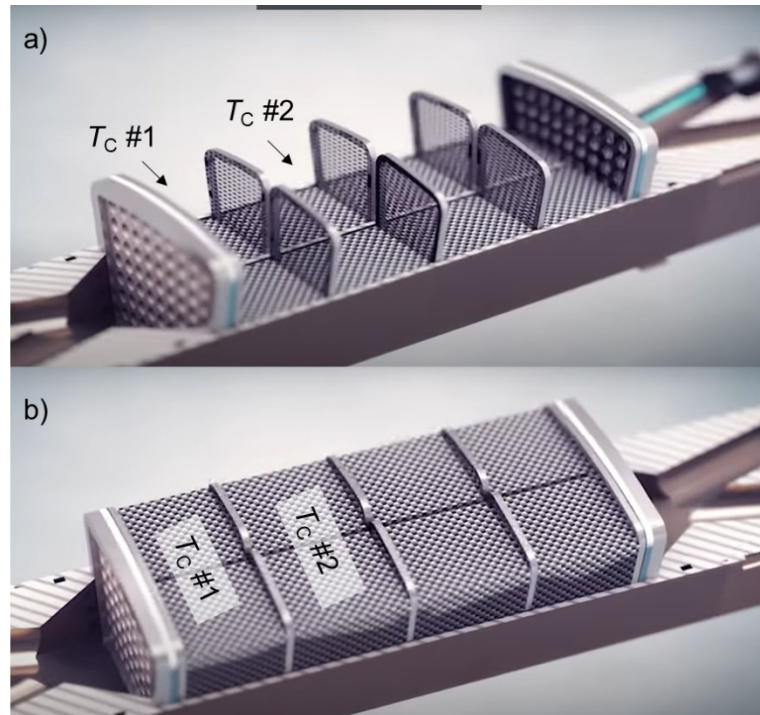


Fonte: adaptado de SMITH, 2012.

Para vislumbrar a concepção de um RMA com diferentes T_C 's, na Figura 8 pode-se observar uma ilustração de um protótipo de regenerador que utiliza a configuração de empacotamento de partículas, no qual em a) é exibido um corte da carcaça do RMA, sendo visíveis estruturas de proteção (redes) que separam partículas com diferentes T_C 's, identificadas no esquema como T_C #1 e T_C #2; em b) o RMA é exibido com preenchimento das micropartículas empacotadas. Aqui é válido pontuar que uma das formas de se alcançar MMC com diferentes T_C 's é através do controle da composição química do material, assunto que será abordado mais profundamente na seção seguinte.

(A Figura 8 é exibida na página seguinte).

Figura 8 – RMA com MMC na configuração de empacotamento de partículas.



a) Esqueleto do RMA; b) RMA de empacotamento de partículas. Fonte: adaptado de POLO, 2022.

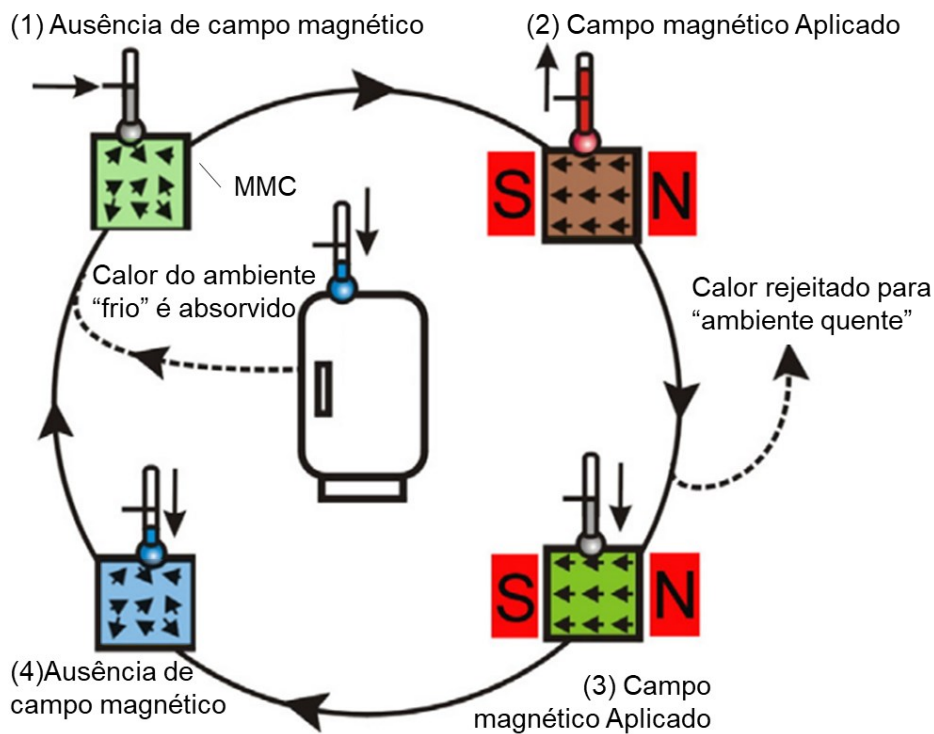
Compreendido o conceito do RMA, podemos abordar em detalhes o ciclo de refrigeração magnética. Para isso, em suma, o material sólido atua como refrigerante, enquanto o fluido que é permeado entre seus poros é responsável por trocar calor com o MMC e com o ambiente “frio” (que se deseja refrigerar) e “quente” (onde se rejeita o calor absorvido na fonte fria) (FRANCO *et al.*, 2018, SMITH *et al.*, 2012, KAMRAN; AHMAD; WANG, 2020). Para alcançar grandes capacidades de refrigeração, o RMA deve ser submetido a sucessivos ciclos de magnetização e desmagnetização, enquanto o fluido continuamente realiza trocas térmicas, conforme abordado no tópico a seguir.

3.2.2 O ciclo de refrigeração magnética

O ciclo da refrigeração magnética é ilustrado na Figura 9. Nessa figura, o material sólido é representado pelos retângulos com setas indicando o seu estado magnetizado (todas setas para uma mesma orientação) ou estado desmagnetizado (setas para sentidos aleatórios). O ciclo tem seu início no ponto (1), com o MMC (e por consequência todo o RMA) sem influência de campos magnéticos externos, e com uma temperatura determinada (inicial ou ambiente). Ao ser incidido um campo magnético em (2), o MMC é magnetizado, e tem como resposta a essa variação de campo magnético o aumento de sua temperatura. Após isso, em (3), um fluido

realiza trocas térmicas com o MMC, resfriando o material, e transferindo o calor absorvido para o ambiente quente. Uma vez que o MMC foi resfriado pelo fluido, o campo magnético é removido em (4), de forma que o MMC responde com um decréscimo de temperatura. Novamente, o fluido troca calor com o material magnetocalórico, de forma que agora o líquido está em temperatura menor do que a do ambiente que se deseja resfriar e, assim, pode ser transportado para absorver calor do meio. Por fim, o fluido novamente perpassa pelo MMC, retornando a sua temperatura inicial e o recomeço do ciclo no ponto (1) da Figura 9 (SMITH *et al.*, 2012; LOZANO, 2015; FRANCO *et al.*, 2018).

Figura 9 – O ciclo de refrigeração magnética.

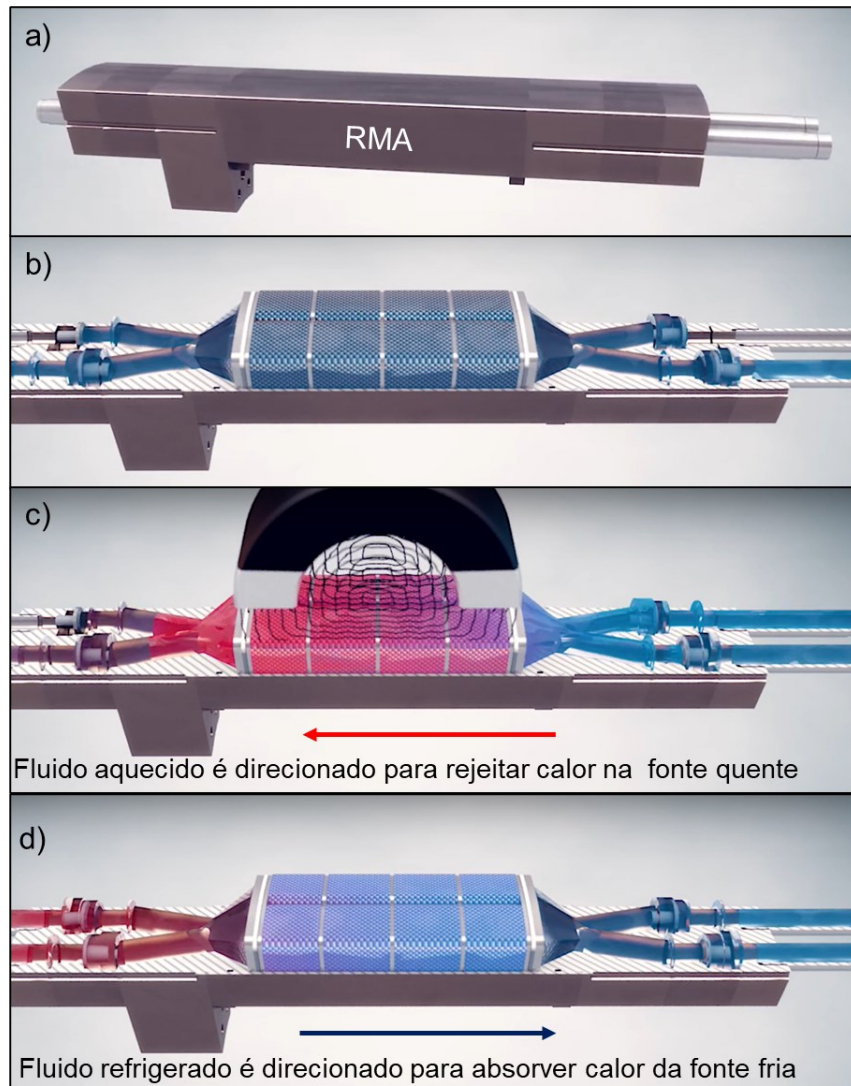


Fonte: Adaptado de (BRUCK, 2005).

Para melhor visualização do conceito, na Figura 10 exibe-se de forma esquemática a atuação do RMA e do fluido no ciclo de refrigeração magnética. Nesta figura, em a) exibe-se o RMA sem recortes; em b) o RMA é disposto na configuração de empacotamento de partículas (em cinza) com um fluido (em azul) englobando os MMCs; em c) o campo magnético é aplicado no RMA, de forma a ativar o EMC do MMC e aquecendo material, o qual tem seu calor transferido pelo fluido até a fonte quente na qual se rejeita o calor gerado pelo EMC; em d) o campo é removido, o EMC é ativado de forma a refrigerar o MMC, e o fluido em equilíbrio

térmico com o MMC em menor temperatura do que a do ambiente é transportado para absorver o calor do ambiente que se deseja refrigerar.

Figura 10 – Esquema do RMA atuando no ciclo de refrigeração magnética



a) RMA; b) Recorte interno do RMA; c) Calor gerado pela magnetização transportado pelo fluido; d) Fluido refrigerado após desmagnetização do MMC. Fonte: adaptado de POLO, 2021.

Desta forma, pode-se perceber que além da aplicação do MMC, parte importante do ciclo é o fluido transportador de calor, tópico que será revisado na sequência.

3.2.3 Fluido Transportador de Calor

Ainda não há consenso na literatura sobre qual fluido ideal a ser utilizado para tal tecnologia emergente. Contudo grande parte das pesquisas apontam para soluções comerciais,

como misturas aquosas com aditivos anticongelantes e/ou anticorrosivos, visando consolidar vantagens do ponto de vista ecológico, sustentável, econômico, e por serem considerados seguros, visto que tais fluidos não são voláteis e/ou explosivos (FRANCO *et al.*, 2018, PATEL E GUTFLEISCH, 2018; KAMRAN; AHMAD; WANG, 2020). Destaca-se dentre eles a mistura de água deionizada com 2% em volume de Entek FNE da fabricante MACDERMID, um fluido importado utilizado em protótipos para refrigeração magnética no Brasil e no mundo (BAHL *et al.*, 2017; NAVICKAITÉ *et al.*, 2018; MASCHÉ *et al.*, 2021; LIANG *et al.*, 2021, VIEIRA *et al.*, 2021, ROSA *et al.* 2022). Maiores aprofundamentos sobre fluidos utilizados e sua relação com variações de propriedades termomagnéticas do MMC serão abordadas na Seção 3.4.

Além do fluido, o MMC é ponto fundamental para o ciclo de refrigeração magnética. dentre diversos materiais já reportados, as ligas a base de La-Fe-Si são apontadas como um dos mais promissores a atuar como refrigerante magnético, sobretudo quando na proporção La(Fe, Si)₁₃.

3.3 COMPOSTOS À BASE DE La-Fe-Si

Com base no ciclo de refrigeração magnética, e nas premissas da tecnologia, é possível elencar propriedades fundamentais a serem consideradas na seleção de um MMC para aplicação e refrigeração magnética a temperatura ambiente (SMITH *et al.*, 2012; KITANOVSKI, 2020), como por exemplo:

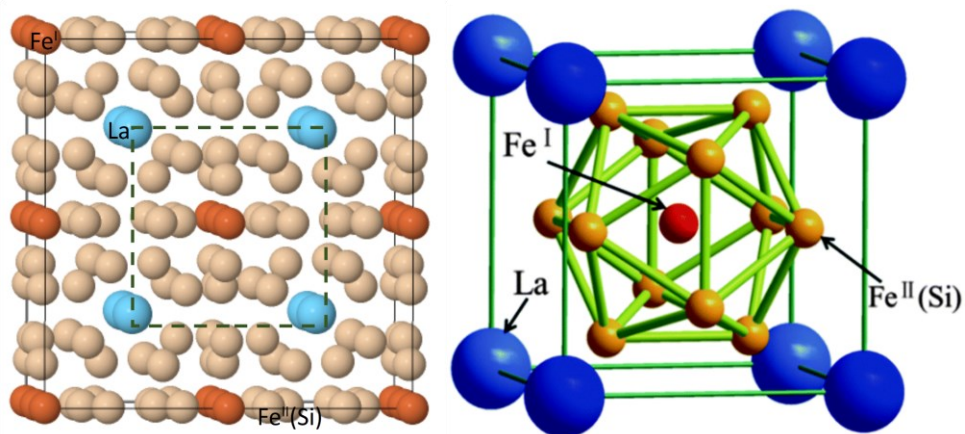
- EMC intenso (Δs e ΔT_{ad} elevados) ao redor da temperatura ambiente;
- Possuir temperatura de máximo EMC (ou seja, T_C);
- Apresentar resistência química e mecânica aos fluidos utilizados e aos ciclos magnéticos;
- Apresentar baixa histerese magnética e térmica;
- Ser atóxico e sustentável;
- Alcançar o menor custo possível.

Os sistemas com base de La-Fe-Si possuem notáveis vantagens quando comparados com outros sistemas magnetocalóricos, como alto efeito magnetocalórico, conforme já exibido na Figura 5. Além disso, os compostos de La-Fe-Si possui matérias primas menos escassas quando comparado com outros MMC contendo terras-raras, uma vez quem possui proporção pequena do elemento terra rara e, além disso, o La é um dos elementos terra rara mais abundante

na crosta terrestre (DANG *et al.*, 2021). Desta forma, tal material se configuram como um MMC com relativo menor custo, atóxico, que possui baixa histerese magnética e térmica, boa condutividade térmica, e possibilidade de ajuste da T_c pelo controle da composição química (FRANCO *et al.*, 2018; KITANOVSKI *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2019; GUO *et al.*, 2020).

Com isso, os compostos à base de La-Fe-Si são apontados como um dos principais candidatos a refrigerante magnético (LIU *et al.*, 2012; FRANCO *et al.*, 2018; KAMRAN; AHMAD; WANG, 2020). Em específico, quando o sistema está na proporção de 1 átomo de La para outros 13 átomos combinados de Fe e Si, no qual o sistema se cristaliza em uma estrutura do tipo NaZn_{13} (NIITSU; KAINUMA, 2012, WANG *et al.*, 2015), conforme ilustrado na Figura 11, formando a fase estável $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ (NIITSU; KAINUMA, 2012), usualmente chamada de fase 1:13. Na Figura 11 Fe^{I} representam sítios ocupados por átomos de Ferro, e Fe^{II} sítios atômicos ocupados por Fe ou Si.

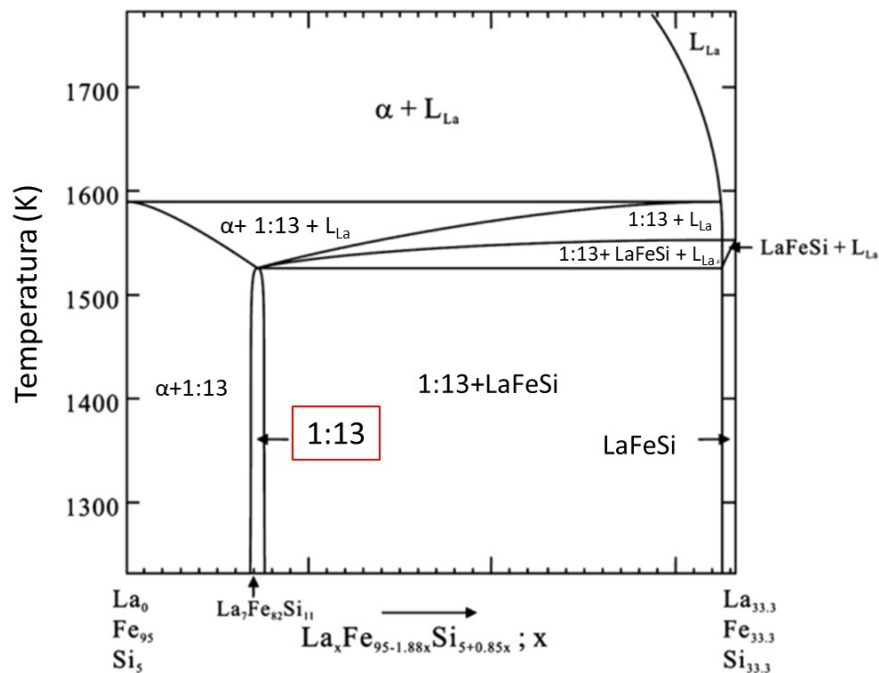
Figura 11 – Representações da estrutura cristalina da fase 1:13.



Fonte: Adaptado de KARLSRUHE, 2021 e WANG *et al.*, 2015.

Apesar da fase 1:13 ser prevista em diagrama de fase (NIITSU; KAINUMA, 2012), não é possível obter uma microestrutura homogênea dessa fase através dos processos convencionais de fundição e lingotamento, sendo normalmente observadas fases secundárias, como a fase constituída majoritariamente de Ferro ($\text{Fe-}\alpha$), e uma fase rica em La (como a $\text{La}_1\text{Fe}_1\text{Si}_1$) (LIU *et al.*, 2011; TEIXEIRA *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2020; DÖRING *et al.*, 2022), que são as fases adjacentes a fase 1:13 no diagrama de fase, que é exibido na Figura 12. Nessa seção do diagrama de fases com eixo horizontal em proporções atômicas, a fase $\text{Fe-}\alpha$ é retratada apenas como α , e o L_{La} representa um líquido com alto teor de La.

Figura 12 – Seção do diagrama de fases do sistema La-Fe-Si.

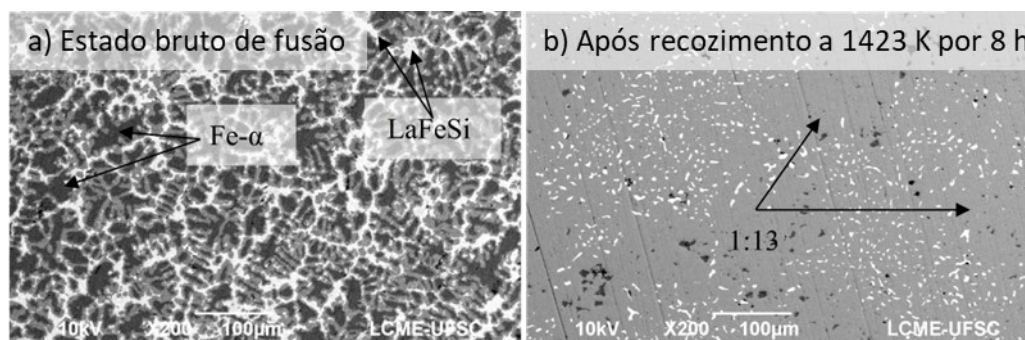


Fonte: adaptado de NIISTU e KAINUMA, 2012.

Para tanto, tratamentos térmicos são realizados a fim de se obter maiores frações de 1:13 na microestrutura, bem como outros métodos de obtenção são estudados para minimizar os tempos de recozimento para obtenção de uma microestrutura predominantemente com a fase magnetocalórica (LIU *et al.*, 2011; TEIXEIRA *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2020; DÖRING *et al.*, 2020).

Enquanto a maioria da literatura usualmente reporta tratamento de dias e, por vezes, alcançando patamares de semanas no forno a pelo menos 1273 K (ZHANG *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2020), estudos mais recentes comprovam alta eficiência em tratamentos por até 30 horas a 1423 K (DÖRING *et al.*, 2020, ROSA, 2020). Exemplo disso é a Figura 13, que exibe microscopias eletrônicas de varredura, modo de elétrons retroespalhados, de uma liga de La-Fe-Si em seu estado bruto de fusão, e após recozimento por 8 horas a 1423 K. Nesse modo, o contraste observado é relacionado a composição química das fases. Para tanto, as regiões cinzas escuras são fase Fe- α , já as brancas são referentes a fase $\text{La}_1\text{Fe}_1\text{Si}_1$ (LaFeSi), e o cinza intermediário são fase 1:13.

Figura 13 – Microestrutura de uma liga de La-Fe-Si no estado bruto de fusão e após recozimento por 8 horas a 1423 K, ampliação de 200x.



a) Estado bruto de fusão; b) após recozimento a 1423 K por 8 horas. Fonte: DÖRING, 2020.

A fase composta apenas por $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ possui transição de primeira ordem com T_C próxima de 190 K, efetivamente distante das temperaturas almejadas para aplicação à temperatura ambiente (FUJITA; AKAMATSU; FUKAMICHI, 1999). Para ajustar a T_C via composição química, alguns elementos foram reportados como alternativas para alterar a temperatura de transição ao realizar soluções sólidas substitucionais ou intersticiais. Ao se substituir átomos de La, Fe, Si, por diferentes elementos químicos, há uma alteração no parâmetro de rede do cristal e, devido às essas distorções da rede cristalina, a temperatura de transição magnética é alterada; a mesma fenomenologia é observada ao se inserir átomos nos interstícios da rede cristalina (PATHAK *et al.*, 2009, FUJITA; AKAMATSU; FUKAMICHI, 1999, BARCZA *et al.*, 2011, PAUL-BONCOUR; BESSAIS, 2021).

Pode-se citar como exemplo de elementos utilizados para esse fim o H, Mn, C, Al, Co, Cu e Cr (BARCZA *et al.*, 2011; TEIXEIRA *et al.*, 2012; KRAUTZ *et al.*, 2014; FRANCO *et al.*, 2018; GUO *et al.*, 2020; PAUL-BONCOUR; BESSAIS, 2021), que são inseridos nos sítios atômicos de Fe, do Si, ou ainda nos interstícios atômicos; como também Ce, Pr, e Nd nos sítios do La (FUJIEDA *et al.*, 2006; FRANCO *et al.*, 2018; PAUL-BONCOUR; BESSAIS, 2021). De forma geral, a substituição por esses elementos são efetivas no que diz respeito a alteração da T_C do material, porém implicam na diminuição gradual do efeito magnetocalórico da fase 1:13 (FRANCO *et al.*, 2018, G; TEIXEIRA *et al.*, 2012; PAUL-BONCOUR; BESSAIS, 2021).

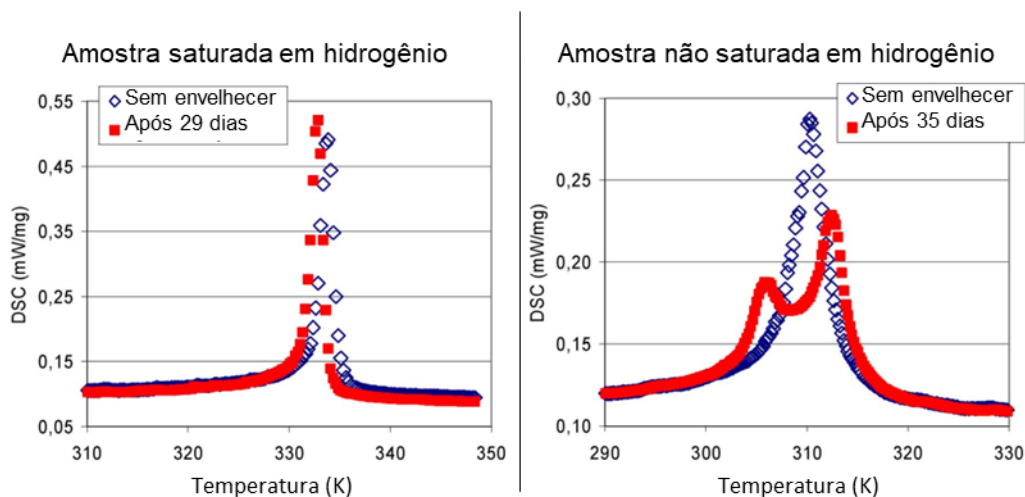
Dentre todos os citados, destacam-se como elementos de liga o H e o Mn para ajuste da T_C por alterarem esse parâmetro sem reduzir tão severamente a intensidade do EMC quando comparado as demais alternativas (KRAUTZ *et al.*, 2014, BARCZA *et al.*, 2011)

Ao se adicionar H no composto de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, pode-se alterar a T_C para até 343 K, sem alterar abruptamente a intensidade do EMC (BARCZA *et al.*, 2011). O processo de

hidrogenação da liga é usualmente realizado de forma gasosa, após fundição e recozimento da liga à base de La-Fe-Si (BARCZA *et al.*, 2011, ROSA, 2020).

Contudo, deve-se atentar que a estabilidade do H em meio a fase 1:13 tem relação com o grau de saturação de H na estrutura cristalina na rede (BARCZA *et al.*, 2011, KRAUTZ *et al.*, 2014). Os estudos de Barcza *et al.* (2011) demonstram que quando o material é parcialmente hidrogenado (sem saturação da rede cristalina), observa-se inicialmente um único pico (uma única T_C) nas medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC⁴) em 310 K; porém, após cerca de um mês da hidrogenação parcial ter sido realizada, observam-se duas T_C distintas, conforme exibido na Figura 14. Esse fenômeno de divisão de T_C 's no material não foi observado por Barcza e coautores em amostras totalmente hidrogenadas. Uma das explicações para esse fenômeno, é a heterogeneidade química dos cristais da fase 1:13, pois nesse cenário há sítios atômicos disponíveis para que o hidrogênio se difunda, ou seja, há concentrações diferentes de H ao longo da amostra, o que culmina na observação de duas (ou mais) T_C 's. Logo, para garantir estabilidade química, é necessário hidrogenar totalmente a fase 1:13, de forma que a T_C do material alcance patamares de 335 K.

Figura 14 – Estabilidade de Ligas de La-Fe-Si Hidrogenadas



Fonte: Adaptado de BARCZA *et al.*, 2011.

De toda forma, conforme discutido anteriormente (no tópico 3.2.1 Regenerador Magnético Ativo), para maiores capacidades de refrigeração utiliza-se materiais com diferentes T_C 's e, nesse cenário, a hidrogenação parcial não é uma opção para concepção de compostos a

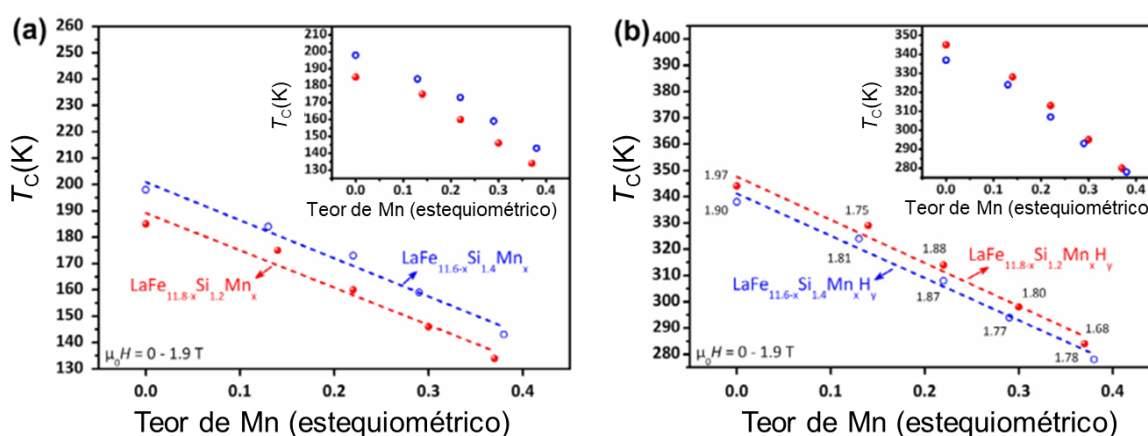
⁴ A sigla mais reportada na literatura nacional é referente ao termo em inglês: *Differential scanning calorimetry*,

base de La-Fe-Si-H com gradiente da temperatura de transição, dada instabilidade registrada para esse método de controle da T_C .

Assim, uma das formas utilizadas para ajustar e obter diferentes valores para a T_C é através da substituição parcial de Fe por Mn durante a obtenção da liga, seguido de posterior hidrogenação até a saturação da solução sólida intersticial (BARCZA *et al.*, 2011; KRAUTZ *et al.*, 2014).

Ao inserir Mn nos sítios atômicos originários do Fe e Si, diminui-se a T_C e também a intensidade do EMC (FUJIEDA *et al.*, 2006; KRAUTZ *et al.*, 2014). Apesar de reduzir o EMC, o Mn é utilizado por vantagens tecnológicas e industriais, como ser abundante, facilmente introduzido na obtenção da liga, ter adição parcial estável (não é necessário saturar a estrutura da fase 1:13, como no caso do H), além de que a relação entre o teor de Mn com a T_C foi reportada por diferentes estudos (FUJIEDA *et al.*, 2006; KRAUTZ *et al.*, 2014). Desta forma pode-se controlar a estequiometria na obtenção da fase 1:13 contendo La, Fe, Si, e Mn com T_C inferior a 190 K, e hidrogenar totalmente a estrutura para alcançar estequiometrias como $\text{La}(\text{Fe}_y\text{Si}_x\text{Mn}_{1-y-x})_{13}\text{H}_z$, com manifestação intensa do EMC em temperaturas próximas às do ambiente, por exemplo, entre 270 K a 330 K, a depende da concentração relativa dos elementos (FUJIEDA *et al.*, 2006; BARCZA *et al.*, 2011, KRAUTZ *et al.*, 2014). A Figura 15 ilustra a obtenção de compostos com diferentes T_C através do controle químico de Mn e H nas ligas de La-Fe-Si-Mn-H, onde em a) são retratados diferentes concentração de Mn sem inserção de H, e em b) após saturação de hidrogênio.

Figura 15 – Dependência da T_C com o teor de Mn antes e após saturação de H



a) T_C dos MMCs sem H; b) T_C dos MMCs após hidrogenação. Fonte: Adaptado de KRAUTZ *et al.* 2014.

Uma vez evidenciado a principais fatores que tornam os compostos com a base La-Fe-Si um dos principais candidatos a refrigerante magnético para aplicações a temperatura ambiente, sobretudo na configuração $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})_{13}\text{Hz}$, é preciso explicar uma das possíveis barreiras tecnológicas para sua aplicação: as estabilidades química e termomagnética quando submetidos a condições similares ao que é esperado durante a operação em um RMA.

3.4 ESTABILIDADE DOS COMPOSTOS À BASE DE La-Fe-Si

Visando a aplicação do MMC em um refrigerador magnético, é fundamental que tal material mantenha suas propriedades de interesse ao longo de sua aplicação. Considerando o contexto da refrigeração magnética, o MMC deve possuir estabilidade mecânica, para não se fragmentar; e química, para não oxidar ou variar estequiometria da fase magnetocalórica, bem como não pode sofrer alterações significativas das propriedades magnetocalóricas, como a T_C , c_H , ΔS e ΔT_{ad} (SANDEMAN, 2012; KITANOVSKI *et al.*, 2016; FRANCO *et al.*, 2018).

Nesse cenário, propor formas de manter as propriedades do MMC é um desafio de engenharia a ser superado para a consolidação da refrigeração magnética. Isso deve-se ao fato de que a utilização dessas ligas metálicas sob influência de campos magnéticos, variações de temperaturas e constante contato com fluido (sobretudo fluidos aquosos) configuram um cenário muito favorável para a corrosão (FRANCO *et al.*, 2018, ZHANG *et al.*, 2011, GENTIL, 2000). No atual contexto, entende-se como corrosão todo o processo e interação físico-química que leve a degradação do material, alterando sua composição química ou alterando suas propriedades, podendo levar a formação de outros compostos (GENTIL, 2000).

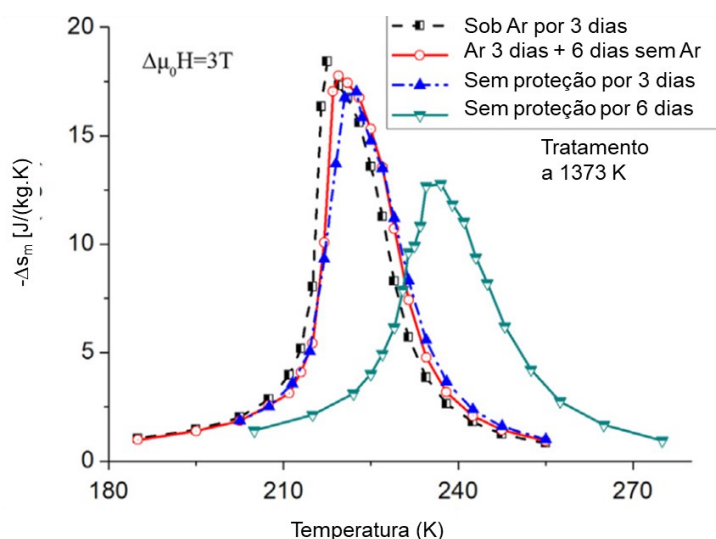
Para tanto, algumas pesquisas buscaram compreender e evitar tais alterações do EMC das ligas a base de La-Fe-Si, das quais diversas contribuições podem ser destacadas. Ao longo desse tópico, serão abordadas pesquisas contendo materiais com a fase magnetocalórica 1:13 com diversas composições de elementos dopantes (Mn, Co, Al, H, C), pois considera-se que fenômenos que levam a degradação do EMC da fase 1:13 em todos esses casos são semelhantes. Ao final do tópico são destacados os estudos que focaram nas ligas contendo La-Fe-Si com substituições de Mn e/ou inserção de H.

Primeiramente, visando estabilidade dos compostos, deve-se atentar aos processos de manufatura, antes mesmo da exposição em fluidos. Exemplo disso é a hidrogenação das ligas a base de La-Fe-Si, conforme já mencionado no tópico anterior (Figura 14, p.41), pois a hidrogenação deve ser feita de forma a saturar a estrutura cristalina com H intersticial, visando a estabilidade das propriedades termomagnética, como T_C , ΔS e ΔT_{ad} (BARCZA *et al.*, 2011).

Além desse procedimento, deve-se evitar exposição do MMC hidrogenado a temperaturas elevadas, pois estudos comprovam que a partir de 460 K o hidrogênio é dissociado da fase 1:13, o que representa variação acentuada da T_C do MMC (ROSA, 2020, TEIXEIRA *et al.*, 2012). Ou seja, a hidrogenação do composto deve ser realizada após todos os processos que envolvem temperatura foram concluídos, como homogeneização ou eventuais compactações e conformações a quente (ROSA, 2020).

Ainda em relação a reações por via gasosa, Long, Hu, e Sun, (2013) apontam diferenças entre tratamentos térmicos sob atmosfera inerte de argônio (Ar), e sem inserção da atmosfera protetiva (ou seja, sob atmosfera ambiente). Através desse estudo, Long e coautores demonstraram que tratamentos térmicos de homogeneização sem atmosfera protetiva provocam oxidação das ligas a base de La-Fe-Si, o que implica no aumento da T_C em até 18 K, acompanhado de uma redução de cerca de 33% de Δs , conforme exibido na Figura 16. Contudo, não há evidências que o MMC a base de La-Fe-Si-Mn-H exposto ao ar em temperaturas ambientes sofra alterações notáveis de propriedades termomagnéticas (BARCZA *et al.*, 2011).

Figura 16 – EMC de MMC a base de La-Fe-Si-C após homogeneização com e sem atmosfera protetiva

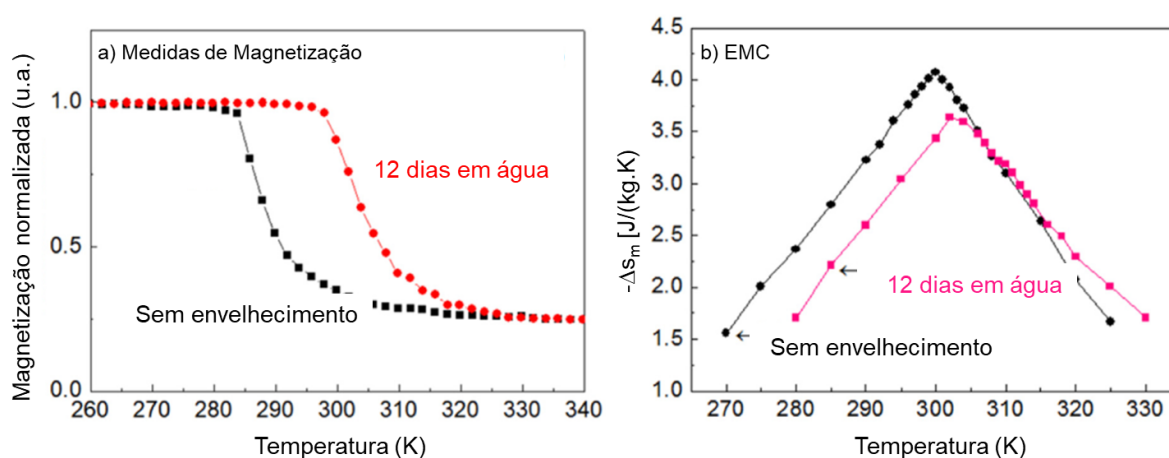


Fonte: adaptado de (LONG, HU, SUN, 2013).

No âmbito de reações do MMC com fluido, alguns estudos são relatados. Sabe-se que ligas a base de La-Fe-Si, contendo ou não substituições (Mn, Co, Al, Si) são extremamente reativas quando imersas com água deionizada, exibindo sinais de corrosão via microscopia eletrônica de varredura após apenas 30 minutos de exposição a esse fluido (GUO *et al.*, 2020;

HU *et al.*, 2019; HU *et al.*, 2016). Por exemplo, estudos de Guo *et al.* (2020) indicam que após 12 dias de exposição em água deionizada o MMC sofreu alteração da T_C de até 14 K, conforme exibido na Figura 17, na qual exibe-se em a) medidas de magnetização das amostras antes e após envelhecimento em água; e em b) mediadas do EMC em termos de $-\Delta s_m$. Além disso, Guo *et al.* (2020) mensuraram uma expansão do parâmetro de rede da fase 1:13 e Fe- α . Essas duas alterações foram explicadas pelos autores por fenômenos de hidrogenação aquosa da liga, uma vez que as amostras inicialmente não eram hidrogenadas (GUO *et al.*, 2020).

Figura 17 – Variações do EMC e da T_C após exposição em água.

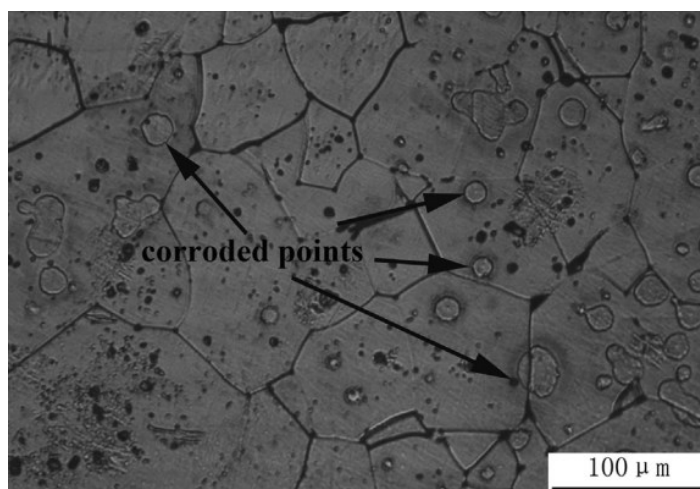


a) medidas de magnetização e b) aferição do EMC. Fonte: adaptado de (Guo *et al.*, 2020).

Diversos autores apontam que a corrosão observada em água pode ser explicada pela formação de pares galvânicos (corrosão advinda do contato de materiais diferentes (GENTIL, 2000)) entre a fase 1:13, e fases secundárias que continuam presentes após recozimento, como a fase Fe- α , e fases ricas em La (como $\text{La}_1\text{Fe}_1\text{Si}_1$ e La_5Si_3) (GEBERT; KRAUTZ; WASKE, 2016; HU *et al.*, 2016; HU *et al.*, 2019; GUO *et al.*, 2020).

Nesse âmbito, as fases ricas em La são apontadas com maior potencial para corrosão, seguida da fase 1:13 e, por fim, a fase Fe- α ; ou seja, as fases ricas em La atuam como ânodo (sofrendo corrosão primeiro) enquanto Fe- α atuaria como cátodo (GEBERT; KRAUTZ; WASKE, 2016, GUO *et al.*, 2020). Dessa forma, os indícios de corrosão são observados nos contornos de grão entre fases, mas também em forma de pontos no interior de grãos, conforme exibido na Figura 18 (HU *et al.*, 2014; HU *et al.*, 2016; HU *et al.*, 2019; GUO *et al.*, 2020).

Figura 18 – Pontos de corrosão observados nos MMCs a base de La-Fe-Si-Mn após imersão em água.



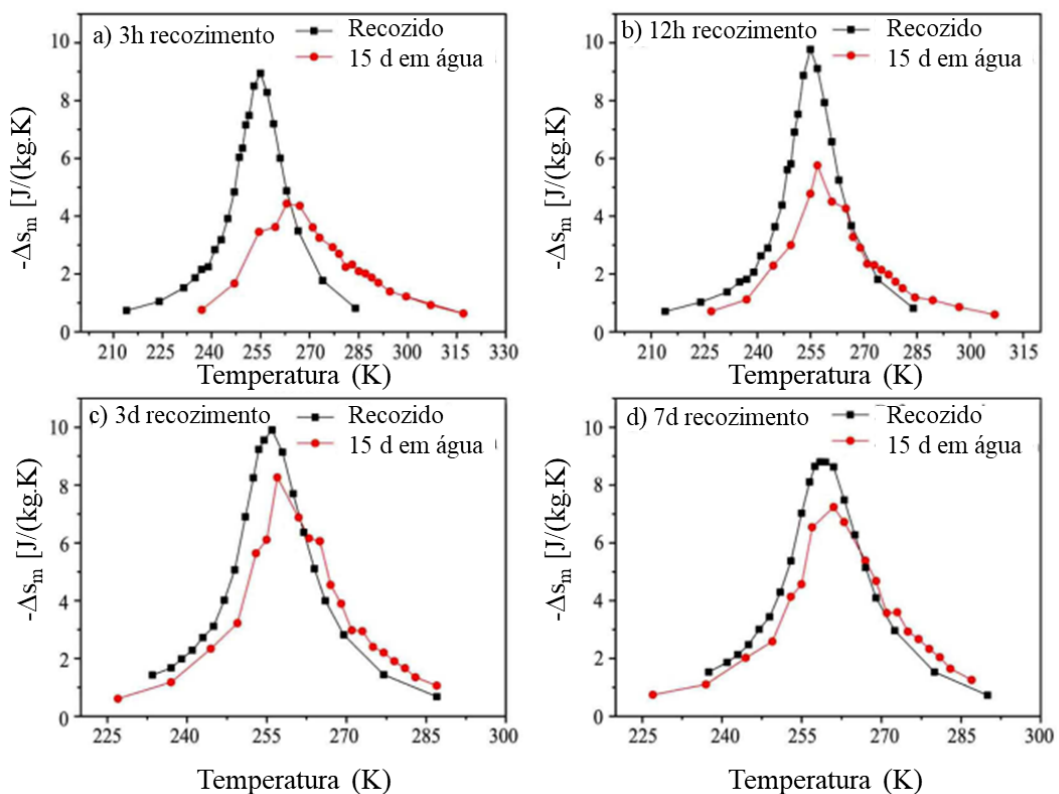
Pontos corroídos em uma micrografia óptica. Fonte: HU *et al.*, 2014.

Além disso, resultados indicam que a corrosão do sistema La-Fe-Si em água é mais severa nos tempos iniciais de exposição, de tal sorte que a taxa de degradação das fases diminui e tende a tornar-se uma taxa constante de corrosão (FUJIEDA; FUKAMICHI; SUZUKI, 2014; HU *et al.*, 2014; GUO *et al.*, 2020). A explicação para isso é que os produtos formados durante o processo corrosivo formam uma camada porosa (descontínua) e não aderente, ou seja, uma camada não passivante (FUJIEDA; FUKAMICHI; SUZUKI, 2014; HU *et al.*, 2014; GEBERT; KRAUTZ; WASKE, 2016, GUO *et al.*, 2020). Logo, a área de contato e o transporte de massa entre material e o fluido diminui quando o produto de corrosão é formado, porém não cessa, levando a taxas de corrosão menores até alcançar uma espécie de platô de corrosão (FUJIEDA; FUKAMICHI; SUZUKI, 2014; HU *et al.*, 2014; GEBERT; KRAUTZ; WASKE, 2016; GUO *et al.*, 2020). Exemplos destes produtos de corrosão que poderiam ser formados são os hidróxidos de Fe, Fe(OH)_2 e Fe(OH)_3 ; e compostos contendo La como $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e La(OH)_3 (ZHAO *et al.*, 2019). Uma vez que a corrosão do sistema é contínua, existe o interesse em cessar a degradação do MMC pelo fluido. Assim, diversas são as tentativas reportadas para interromper a corrosão de compostos magnetocalóricos a base de La-Fe-Si, das quais destacam-se os seguintes estudos.

As pesquisas de Hu *et al.* (2016) indicam que tratamentos térmicos são efetivos para diminuir a severidade da alteração do EMC em compostos a base de $\text{LaFe}_{11,3}\text{Co}_{0,4}\text{Si}_{1,3}\text{C}_{0,15}$ quando expostos em água. Os autores indicam que através do recozimento pode-se diminuir a quantidade de fases secundárias, e que quanto menor a quantidade dessas fases, menor a

alteração de Δs após 15 dias imersos em água, conforme exibido na Figura 19. Na Figura 19 exibe-se a alteração do EMC após 15 dias de envelhecimento em água de MMCs recozidos a 1353 K por a) 3 horas, b) 12 horas, c) 3 dias, e d) por 7 dias. A variação de Δs sob um campo de 2 Tesla após esse tempo de imersão em água foi de quase 50% na amostra com 3 horas de tratamento térmico; e de aproximadamente 17% quando a liga foi previamente recozida por 7 dias a 1353 K. Os pesquisadores ainda indicam que a redução é principalmente devida à diminuição da fase Fe- α , pois tal decréscimo também diminuir a quantidade de pares galvânicos com grande diferença no potencial de oxidação; ao passo que menores quantidade das fases ricas em La culminam em uma maior corrosão da matriz de 1:13, visto que a fase rica em La atuaria como fase de sacrifício.

Figura 19 – Deterioração do EMC de MMCs a base de La-Fe-Si com diferentes recozimentos após 15 dias de imersão na água.



a) 3 horas de envelhecimento; b) 12 horas; c) 3 dias; d) 7 dias. fonte: adaptado de (HU *et al.*, 2016).

Outros trabalhos também indicam que a ausência da fase rica em La aumenta a corrosão da fase 1:13, uma vez que a fase magnetocalórica é a segunda na ordem de reatividade (GEBERT; KRAUTZ; WASKE, 2016, HU *et al.*, 2019). É importante frisar que usualmente as

ligas são recozidas para serem aplicadas na refrigeração magnética para aumentar a fração da fase magnetocalórica e, assim, aumentar o EMC do material. De toda forma, fases secundárias continuam presentes (como a fase Fe- α , cerca de 10% em peso); ou seja, apesar da homogeneização reduzir a degradação do EMC, a corrosão ainda era observada nas ligas recozidas, deteriorando propriedades fundamentais para sua aplicação na refrigeração magnética.

Para tanto, uma das propostas para reduzir a corrosão dos compostos magnetocalóricos é através dos recobrimentos dos MMC, ou da consolidação em forma de compósitos de matriz polimérica ou metálica, de forma a recobrir toda a superfície reativa do MMC (PULKO *et al.*, 2015; BAHL *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2019; VIEIRA *et al.*, 2021). Contudo, a adição de uma outra camada de material, por mais termicamente condutora que fosse o revestimento ou a matriz, implicaria em uma camada de resistência a mais para transferência de calor (BAHL *et al.*, 2017, VIEIRA *et al.*, 2021). Assim, uma alternativa pesquisa é a utilização de fluidos aquosos, isto é, água com algum aditivo anticorrosivo. Essa alternativa também possui a vantagem de ser uma metodologia que não adiciona um processo de recobrimento ou de consolidação do MMC em compósitos, o que implicaria em maiores etapas e custos de produção.

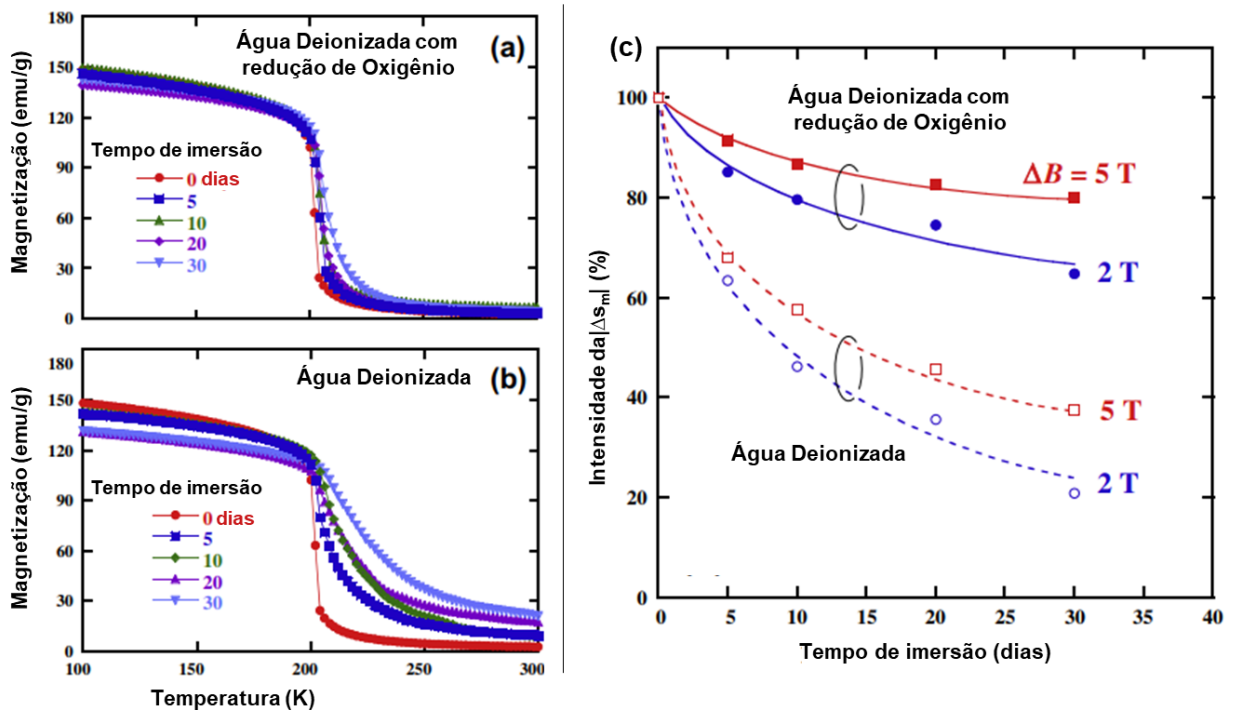
Um exemplo de fluido utilizado com ligas de La-Fe-Si em protótipos de refrigeração magnética é a mistura de água deionizada com 2% em volume de Entek FNE® (BAHL *et al.*, 2017; NAVICKAITÉ *et al.*, 2018; MASCHE *et al.*, 2021; LIANG *et al.*, 2021; VIEIRA *et al.*, 2021, ROSA *et al.*, 2022). Nas pesquisas realizadas com essa meio aquoso, não foram identificados sinais visíveis de corrosão. Porém, os testes foram realizados por pouco tempo de imersão do MMC no fluido, bem como poucas caracterizações aprofundadas foram executadas no MMC após exposição à mistura aquosa, em termos de variação de composição química, difração de raios x, e variação da intensidade EMC. Destes trabalhos, destaca-se o de Liang *et al.* 2021, que investigou variação do calor específico de ligas de La-Fe-Si-Mn-H após contato por cerca de 5 meses com a mistura de Entek (2% vol.), configurando o maior tempo de exposição nesse fluido, sem perceber alterações notáveis dessa propriedade, porém demais propriedades além do calor específico não foram abordadas. Além disso, pesquisas anteriores do grupo de pesquisa de atuação autor, publicados no trabalho de ROSA *et al.*, 2022 demonstraram análises mais sistemáticas de MMC a base de La-Fe-Si-Mn-H na composição e geometria final de aplicação, de formas a comprovar que a mistura de Entek (2% vol.) é efetiva na manutenção das propriedades físico-químicas por até 10 semanas de exposição do fluido com o material.

Todavia, o Entek não é o único aditivo já estudado. Forchelet *et al.* (2013) avaliou a variação de massa MMCs a base de La-Fe-Co-Si em emulsões aquosas com aditivos disponíveis comercialmente. Utilizando 7 misturas contendo entre 1% à 3% (vol.) dos diferentes aditivos, Forchelet e equipe identificaram que a emulsão contendo “Noxal” com 3% (vol.) foi a única que não causou variações de massa das amostras do refrigerante sólido. Contudo também não foram mensuradas variações no EMC em seus estudos, e maiores caracterizações sobre o MMC não foram realizadas.

Os estudos de Gebert, Krautz, e Waske (2016) abordaram 4 aditivos na água para controlar o pH da emulsão. Gebert e coautoras identificaram que pHs mais alcalinos (próximo de 8) foram inertes para as ligas a base de La-Fe-Si, enquanto pHs ácidos (entre 4 e 6) configuraram corrosão contínua das ligas. Entretanto, seus estudos não contemplam caracterizações quanto ao EMC ou ao MMC após imersão nos fluidos, como também não determinaram tempo de estabilidade para os sólidos imersos em fluidos.

As pesquisas de Fujieda, Fukamichi e Suzuki, (2014) comprovaram a diminuição parcial, mas não total, da corrosão de ligas de La-Fe-Si pela redução da concentração de oxigênio nos fluidos aquosos. Ao longo de trinta dias de exposição em água deionizada, a T_C das amostras alterou-se continuamente, já sendo perceptível a partir de 5 dias de exposição, ao passo que a transição magnética se tornava gradativamente menos abrupta. Para os autores da referida pesquisa, a exposição em água deionizada causou hidrogenação heterogênea (parcial) nas amostras, levando a uma distribuição de T_C 's, resultado em um aparente alargamento dos picos de Δs (as amostras deste estudo não eram previamente hidrogenadas a gás). Já o envelhecimento realizado em água deionizada com redução da concentração de oxigênio resultou em variação pequena de T_C , apenas notável ao final dos 30 dias do experimento. Ao fim dos envelhecimentos em água deionizada, a Δs sob um campo de 2 T reduziu cerca de 65%, enquanto as amostras imersas em água com redução de oxigênio variaram 20% do valor inicial de Δs_m . Os resultados dessa pesquisa são compilados na Figura 20, na qual em a) e b) observa-se a diferença de medidas de magnetização por temperatura para a água com redução e sem redução de oxigênio, respectivamente; e em c) pode-se perceber a diminuição do efeito magnetocalórico em termos de Δs_m para os campos de 2 e 5 T.

Figura 20 – Comportamento termomagnético de ligas de La-Fe-Si expostas em água com e sem redução de oxigênio



a) imersão em água com redução de O; imersão em água deionizada; c) comparação da variação da propriedade termomagnética nos dois fluidos. Fonte: adaptado de (FUJIEDA, FUKAMICHI, SUZUKI, 2014).

Em pesquisa mais recente, Lionte *et al.* (2020) relataram testes de resistência a ciclos similares ao de refrigeração de materiais comerciais à base de La-Fe-Si-Mn em formas de placas. A pesquisa realizou testes hidráulicos com fluido (não identificado) transitando pelo MMC, e em outro momento, testes de ciclos de magnetização e desmagnetização sem a presença do fluido. Lionte e coautores descrevem que o primeiro lote comercial do MMC apresentou trincas por problemas de manufatura após 5×10^6 ciclos do teste hidráulico, e que no segundo lote do MMC não se detectou trincar após 5×10^7 de ciclos, observando-se apenas traços pequenos de corrosão. Os autores indicam que não houve deterioração nas propriedades termomagnéticas do material após os últimos ciclos hidráulicos, como também os ciclos magnéticos não promoveram qualquer alteração no MMC. Essa pesquisa, apesar de não revelar detalhes quanto análises químicas e termomagnéticas nos materiais, configura um cenário muito próximo da aplicação final do material, e por isso é aqui destacada.

Wojcieszak *et al.* (2022) reporta em um artigo de revisão a importância de se pesquisar a estabilidade dos MMCs frente aos fluidos para possibilitar o estabelecimento da refrigeração magnética como tecnologia alternativa à compressão de fluidos. No mesmo período, Rocabert

et al. (2022) através de análises eletroquímicas destaca novas tentativas de fluidos para refrear corrosão de MMC $\text{La}(\text{Fe}_{11,6-x}\text{Si}_{1,4}\text{Mn}_x)\text{H}_{1,5}$, contudo sem sucesso para passivação do material pelo meio. Apesar de estudo de Rocabert *et al.* (2022) utilizar o material em sua composição química final, a geometria analisada é diferente de uma que pudesse ser utilizada em um RMA. Além disso, não são apresentados apontamentos de tempos de exposição seguros do material nos fluidos testados, e não há caracterizações dos materiais após exposição dos fluidos. Em suas conclusões, Rocabert e coautores indicam a latente necessidade de se superar a corrosão dos MMCs a base de La-Fe-Si em meios aquosos.

Nesse cenário, percebe-se que pesquisas sobre corrosão em ligas de La-Fe-Si são alvo de estudo na literatura, sendo propostas algumas maneiras de reduzir ou impedir a degradação desses materiais, como a utilização de aditivos anticorrosivos em misturas aquosas. Apesar de pesquisas que reportam fenômenos corrosivos em ambientes laboratoriais, há poucos estudos que avaliação as alterações físico-químicas do MMC, bem como das variações de propriedades termomagnéticas de ligas a base de La-Fe-Si em condições mais similares da aplicação, por exemplo:

- Utilizar MMC em geometria final de aplicação;
- Realizar testes do material com composição química $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})_{13}\text{H}_z$ com T_C próxima a do ambiente;
- Investigar longos períodos de exposição dos MMC nos fluidos.

Além disso, poucos fluidos são considerados não agressivos para os MMCs de La-Fe-Si por curtos períodos de tempo, exemplo da mistura aquosa com adição de 2% em volume do inibidor de corrosão “Entek FNE” (ROSA *et al.* 2022), e da mistura água com o aditivo “Noxal⁵” (3% vol.) que não promoveu alteração de massa dos MMCs ao longo de sua imersão no fluido (Forchelet *et al.* 2013).

Assim, há uma lacuna para se avaliar a estabilidade de propriedades termomagnéticas (T_C , ΔS , c_H , ΔT_{ad}), e possíveis variações de características físico-químicas (morfologia, composição química, percentual de fases, parâmetro de rede), de MMC a base de La-Fe-Si-Mn-H por longos períodos em misturas aquosas contendo Entek, e em fluidos alternativos disponíveis nacionalmente. Sobretudo, visando o contínuo desenvolvimento da refrigeração magnética, ainda há a necessidade de se estipular um tempo seguro de exposição dos magnetocalóricos em

⁵ De acordo com o artigo, o produto Noxal pertencia a marca ECO10®, e mais informações podem ser obtidas via email info@progalva.com.

fluidos para aplicação em protótipos de engenharia. Para tanto, a atual pesquisa visa sanar parte dessas lacunas, seguindo a metodologia que passa a ser descrita no capítulo seguinte.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão descritos detalhes sobre a forma que a pesquisa foi conduzida, discriminando ensaios e análises realizados para cada técnica de caracterização.

Esta pesquisa foi composta por testes de exposição (ou envelhecimentos), em diferentes fluidos, de micropartículas esféricas à base de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})_{13}\text{H}_2$ com diferentes valores de T_C , fornecidas comercialmente pela empresa Vacuumschmelze GmbH⁶.

Os fluidos utilizados nos ensaios consistem em meios aquosos, ou seja, água deionizada, e água deionizada com aditivos anticorrosivos adquiridos comercialmente. Os fluidos são discriminados na Tabela 1 abaixo, bem como o percentual em volume do referido ativado em meio a água deionizada, o pH e a densidade (em g/ml) da mistura.

Tabela 1 – Fluidos utilizados nos ensaios de envelhecimento

Fluido	Percentual em volume do aditivo	pH	Densidade (g/ml)
Água	Deionizada, sem aditivos	6,0	0,996
Água + Entek ®	2 %	8,0	0,995
Água + ME-1 ®	5 %	10,3	0,988
Água + ME-3 ®	5 %	9,8	0,997

Dados de pH e densidade obtidos à 298 K. Fonte: autor.

A mistura com adição de Entek foi selecionada para a pesquisa por ser reportada na literatura para uso em refrigeração magnética (BAHL et al., 2017; NAVICKAITÉ et al., 2018; MASCHE et al., 2021; LIANG et al., 2021; VIEIRA et al., 2021, ROSA et al., 2022), e por ser um fluido utilizado em protótipos de refrigerador magnético do projeto que também fomentou esta pesquisa. Contudo o aditivo Entek é importado e de difícil disponibilidade.

Logo, alternativas nacionais disponíveis comercialmente foram consultadas, caso dos aditivos ME-1®⁷ e ME-3®⁸ são possibilidades nacionais amplamente disponíveis de anticorrosivos atóxicos, já consolidados e aplicados como inibidores de corrosão e fluidos

⁶ Mais informações disponíveis em <https://vacuumschmelze.com/products/Further-Technologies/Magnetocaloric-Material--CALORIVAC>

⁷ Mais informações disponíveis em: <https://www.quimatic.com.br/produtos/usinagem/oleo-soluvel-me-1/>

⁸ Mais informações disponíveis em: <https://www.quimatic.com.br/produtos/usinagem/oleo-soluvel-me-3/>

refrigerantes na usinagem industrial de diversos metais e ligas ferrosas. Desta forma, a seleção dos aditivos nacionais é justificada pelo alto teor do elemento Fe nos magnetocalóricos estudados (ao menos 70% em peso) (VIEIRA *et al.*, 2021, ROSA *et al.* 2022). Além disso, as misturas utilizadas possuem pH de caráter alcalino, fator que é considerado promissor na preservação dessas ligas de acordo com os estudos já publicados (KRAUTZ *et al.*, 2014, ROCABERT *et al.*, 2022). As concentrações indicadas dos aditivos em água seguem o padrão reportado na literatura para o Entek, e concordam com a indicação do fabricante para uso geral visando evitar corrosão no caso de ME-1 e ME-3.

Em suma as micropartículas em suas geometrias e composições químicas finais de aplicação foram submersas nos fluidos aquosos, buscando obter uma configuração mais próxima da aplicação final do material. Contudo, é importante salientar que em um RMA o material ainda seria submetido a escoamentos contínuos dos fluidos (quentes e frios), e também a aplicações de campos magnéticos, o que configuraria um cenário ainda mais deletério para os MMC.

Além disso, foram feitas análises e caracterizações do material no estado de entrega, ou seja, sem qualquer envelhecimento forçado (sem imersão nos fluidos), bem como dos MMCs ao longo e após envelhecimento. Maiores detalhes dos ensaios são discriminados nos tópicos abaixo.

4.1 ENSAIOS DE EXPOSIÇÃO

Os ensaios de exposição têm início quando amostras de MMC são imersas nos meios aquosos em um sistema fechado. Esse procedimento é configurado pela adição de 0,5 cm³ (aproximadamente 2 g, cerca de 2000 micropartículas) de MMC em um tubo de Falcon de 15 ml, juntamente a 10 ml de mistura aquosa (ou água deionizada). Após a imersão do material, os tubos foram agitados manualmente semanalmente, visando renovação da superfície de contato das partículas com o fluido.

Foram utilizadas partículas magnetocalóricas de T_C 's diferentes (cada tubo continha apenas uma T_C), visando contemplar as configurações de variadas T_C 's que são utilizadas em protótipos de refrigeração magnética. Assim, foram MMCs com T_C 's (especificadas pelo fabricante) conforme exposto na Tabela 2.

Tabela 2 – MMCs utilizados na pesquisa.

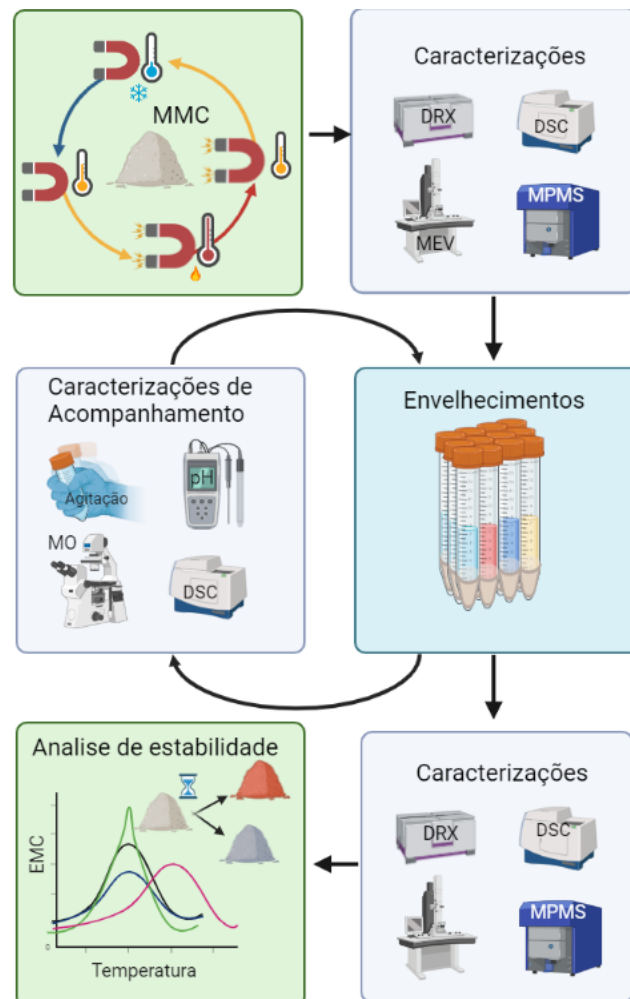
Identificação	T_c segundo fabricante (K)
T_{C1}	314,5
T_{C2}	301,1
T_{C3}	288,2

Fonte: autor.

Ao decorrer e no final do envelhecimento, foram examinadas porções aleatórias representativas das micropartículas imersas nos fluidos, tanto para caracterização em microscopias, quanto em análises termomagnéticas, as quais serão elucidadas na Seção 4.2.

Para tanto, a Figura 21 ilustra um esquema da metodologia dos ensaios estáticos: caracterização inicial do MMC, envelhecimento em tubos de Falcon com diferentes fluidos, análises de acompanhamento, e caracterizações finais após envelhecimento.

Figura 21 – Esquema da metodologia da pesquisa para envelhecimento estático.



Fonte: autor, criado com biorender.com.

Mais detalhes sobre as caracterizações realizadas serão descritos a seguir.

4.2 ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES

No intuito de investigar a estabilidade das propriedades de interesse, algumas técnicas foram utilizadas no estado de entrega, durante envelhecimentos, e após envelhecimento, conforme descrito nos tópicos abaixo.

4.2.1 Microscopia Óptica

Análises a partir da microscopia óptica são fundamentais na ciência e engenharia de materiais. No caso da atual pesquisa, utilizou-se um microscópio tipo USB portátil conforme Figura 22, com emissão de luz por leds brancos, e captação da luz refletida pela amostra pela câmera fotográfica do próprio microscópio.

Figura 22 – Microscópio óptico digital USB.



Fonte: JOOM, 2022, disponível em <https://bityli.com/WzqKSYLm>, acesso em 05/11/2022.

Esta técnica foi utilizada como método de observação direta dos aspectos das partículas, como cor, brilho e morfologia. Ela foi utilizada de forma semanal nas primeiras 10 semanas, e após isso os intervalos entre a aferição foram maiores, como a cada 2 semanas, e posteriormente de 5 em 5 semanas.

Além disso, através de micrografias estipulou-se, por intermédio do software livre ImageJ® o tamanho partícula pela aferição do diâmetro de Feret máximo (DÖRING *et al*, 2022), definido como máxima distância entre dois pontos opostos da partícula analisada

(THÜMMLER; OBERACKER, 1993). Para essa análise utilizou uma amostragem representativa de 35 micropartículas para cada grupo de T_c .

Ainda visando caracterização dos MMCs, a verificação do tamanho de partícula via difração de laser foi empregada nesta pesquisa.

4.2.2 Tamanho de Partícula via Difração de Laser

Além da microscopia óptica, utilizou-se da técnica de difração de laser para caracterizar a distribuição do tamanho de partículas dos MMCs em seu estado de entrega. Basicamente, a caracterização por esse método consiste em incidir um feixe de radiação conhecida (um laser) por uma suspensão de partículas e, de acordo com o ângulo de difração do laser que é detectado pelo sensor localizado após a suspensão, pode-se calcular frações volumétricas de partículas com diferentes tamanhos via aproximações matemáticas que são usualmente realizadas pelo software do equipamento (THÜMMLER, OBERACKER, 1993; RYŠAK, BIEGANOWSKI, 2011).

Essa metodologia de caracterização foi empregada apenas no estado de entrega pela quantidade de material exigida, bem como pela característica destrutiva do ensaio. Para este ensaio, utilizou-se o equipamento Mastersizer 2000[®] da marca Malvern Panalytical.

Além dessas técnicas, importantes análises foram realizadas no contexto da presente dissertação com base na microscopia eletrônica de varredura.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica consolidada na análise de materiais. Nesta análise, um feixe de elétrons é emitido por uma fonte sob vácuo (por exemplo, por um filamento de tungstênio), sendo este feixe focado e direcionado por um conjunto de boninas que induzem campos magnéticos diferentes, até que os elétrons alcancem a amostra. Após interação com a amostra, pode-se utilizar alguns sensores para se obter análises e imagens com diferentes contrastes de tons de cinza.

O contraste gerado por elétrons secundários (SE⁹) consiste na captação de elétrons que são defletidos na superfície do material, de forma a analisar de forma detalhada aspectos morfológicos das camadas mais superficiais do sólido. Por outro lado, para o contraste gerado por elétrons retroespalhados (BSE¹⁰), o sensor visa captar elétrons que após serem incididos na

⁹ Essa é a sigla mais comumente usada na literatura, faz referência ao termo em inglês *Secondary Electrons*.

¹⁰ Novamente, é a sigla mais usada, referente ao termo em inglês *Backscattered Electrons*.

amostra são retornados (retroespalhados) por interações elásticas entre núcleo atômico e feixe eletrônico, de forma a fornecer informações qualitativas sobre composição química das fases que constituem o sólido em análise. Isso ocorre de tal forma que quanto mais branca for a região observada na amostra, maior o teor de elementos com núcleo atômico mais pesados no local de incidência do feixe pois a interação elástica é mais intensa e, assim, maior a quantidade de elétrons que são retroespalhados e captados pelo sensor.

Nesta pesquisa utilizou-se um MEV modelo JEOL® JSM-6390LV (localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC – Florianópolis) para verificar detalhadamente morfologia das partículas utilizando o modo de contraste de SE, bem como para analisar a microestrutura quando utilizado no modo de contraste BSE. Utilizou-se 15 kV de diferença de potencial no filamento, em diversas ampliações. As amostras foram caracterizadas no estado de entrega, como também após um ano de envelhecimento.

4.2.4 *Differential Scanning Calorimetry*

O DSC¹¹ consiste em uma técnica de análise térmica, no qual promove-se aquecimento e/ou resfriamentos em taxas controladas de um material. Para isso, além da amostra, um material inerte que é usado como referência simultaneamente (MOTHÉ, AZEVEDO, 2009). Normalmente, a amostra de referência consiste no porta amostra (usualmente chamado de “panelinha” ou “cadinho”) vazio, e o material a ser analisado é disposto dentro de uma outra panelinha. Como as panelinhas da amostra e da referência são do mesmo material, ao se aquecer/resfriar as panelinhas simultaneamente, os termopares localizados abaixo dos porta amostras captam diferenças de sinais térmicos entre a referência e o material. No caso dos MMCs a base La-Fe-Si, observa-se um pico endotérmico nos ciclos de aquecimento, e um pico exotérmico na curva de resfriamento, na transição do estado ferromagnético-paramagnético (ou seja, na T_C). Em demais materiais que apresentam a T_C , o fenômeno é observado como uma variação da linha base nas curvas de DSC.

Durante a pesquisa utilizou-se o Netzsch Polyma-214 DSC21400A-1128-L (disponível no Laboratório de Análises Térmicas e Espectroscopia da UFSC-Blumenau), para aferir a T_C dos materiais antes, durante e após envelhecimentos. Para aferição da T_C utilizou-se atmosfera inerte de N_2 a 40 ml/min e taxas de aquecimento de 10 K/min. Determinou-se a temperatura de transição como ponto máximo do pico endotérmico no regime de aquecimento. As medidas foram iniciadas a pelo menos 35 K abaixo da T_C do material segundo fabricante, e foram

¹¹ Em português: calorimetria exploratória diferencial (CED), contudo essa sigla não é usada normalmente.

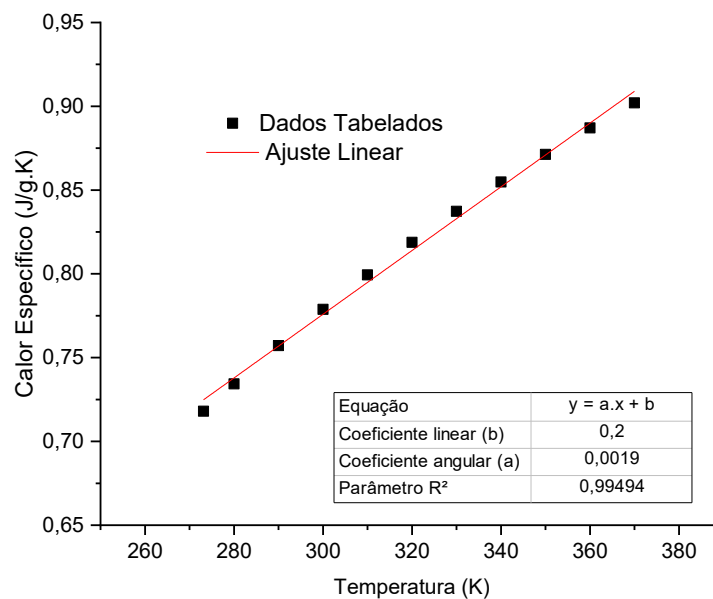
conduzidas também até 35 K após temperatura de transição informado pelo fabricante. As análises térmicas das micropartículas em envelhecimento foram feitas com a mesma frequência que a microscopia óptica.

Além da T_C , verificou-se variações no calor específico (C_P) das amostras. Para isso, utilizou-se taxas de aquecimento de 1 K/min, em faixas de 270 K até 370K para todos os materiais analisados. Para determinação do C_P aplicou-se o método da safira (TAKAHASHI, 1985) de alta pureza com padrão de safira adquirido da fabricante Netzsch® com massa de 12,3 mg. Para isso utiliza-se em suma a equação 17, onde C_{PA} é o calor específico do material, M_A e M_s são as massas da amostra e do padrão de safira em gramas, DSC_A é o sinal de DSC em mili Wats da amostra, DSC_P é o sinal de DSC do padrão de safira, e C_{PS} é o calor específico do padrão de safira. Todas as variáveis dessa equação, exceto as massas, são dependentes da temperatura.

$$C_{PA} = C_{PS} \cdot \frac{DSC_A \cdot M_s}{DSC_P \cdot M_A} \quad (17)$$

Para obter o calor específico da safira em função da temperatura, utilizou-se dados do padrão, construiu-se um gráfico com esses dados e, traçou-se uma curva de tendência considerando os limites de temperaturas utilizadas nas análises (de 270 K até 370 K). Na Figura 23 exibe-se a curva traçada da função de C_{PS} por temperatura.

Figura 23 – Curva de calor específico para padrão de safira



Fonte: autor.

Além das medidas de DSC, utilizou-se o equipamento denominado *Magnetic Properties Measurement System* para aferição de propriedades magnéticas e térmicas.

4.2.5 Difratomia de Raios x

A difratometria de raios x consiste em uma técnica de caracterização de materiais, na qual incide-se sobre a amostra uma radiação conhecida de forma angular, variando ângulos de incidência e após isso, através de um outro sensor, capta-se a intensidade da radiação que é difratada da amostra. Essa difração ocorre quando a radiação incidente no material respeita diversas condições, dentre elas, que o caminho percorrido pelas ondas eletromagnéticas seja tal que haja interação construtiva entre elas, gerando um alto sinal captado pelo sensor (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009). Através da Eq. (16), conhecida como Lei de Bragg, pode-se obter dados de distância entre planos cristalinos que originam a difração dos raios x incididos na amostra. Na equação 16, n é um número inteiro, λ o comprimento de onda, d a distância interplanar e θ o ângulo em que ocorre a difração. Através dessa técnica pode-se quantificar fases cristalinas presentes no material, bem como o parâmetro de rede dessas fases.

$$n\lambda = 2d\sin(2\theta) \quad (16)$$

Essa técnica foi utilizada nas partículas em seu estado de entrega e após o final dos envelhecimentos. Utilizou-se um difratômetro Rigaku MiniFlex600 ® com emissão de radiação cobre (Cu) K- α com comprimento de onda de 1,54056 Å, conduzindo a análise dos ângulos de 10° até 90° com taxa de aquisição de 1,3°/s. A partir dessa caracterização investigou-se a variação do percentual mássico de fases cristalinas presentes, bem como possíveis alterações no parâmetro de rede da fase La(Fe,Si,Mn)₁₃H₂.

Para indexação das fases durante as análises, utilizou-se cartas cristalográficas disponíveis na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), acessível pelo portal de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). A quantificação das fases foi realizada pelo método de Rietveld através do refinamento no software livre GSAS-2¹² (TOBY, VON DREELE, 2013). Na Tabela 3 são compiladas as cartas utilizadas bem como quais fases elas foram atribuídas para realização do refinamento pelo método de Rietveld.

¹² Disponível no site: <https://subversion.xray.aps.anl.gov/trac/pyGSAS>

Tabela 3 – cartas cristalográficas utilizadas para análises do DRX

Código ICSD da carta	Fase atribuída
161854	1:13
631734	Fe- α
239411	La(OH) ₃
35000	Fe ₃ O ₄

Fonte: autor.

Além das análises de microscopia e difração de raios x, empregou-se análises magnéticas nos materiais, as quais são descritas nos próximos tópicos.

4.2.6 *Magnetic Properties Measurement System*

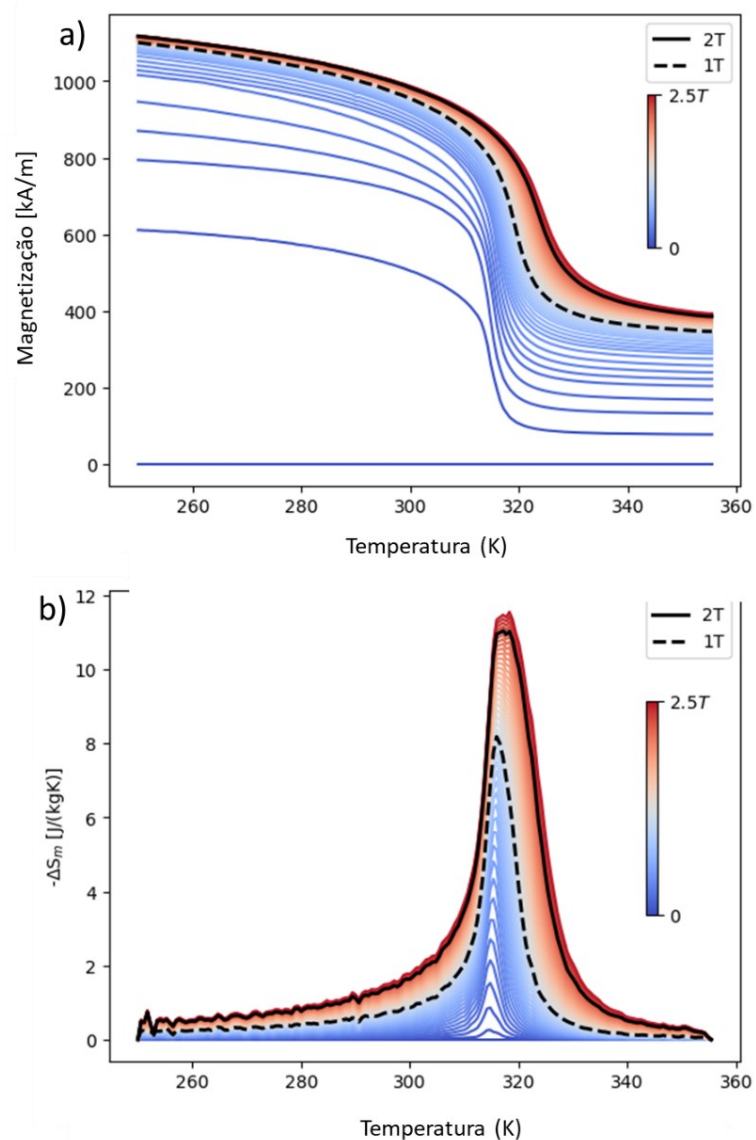
O MPMS¹³ é um equipamento de medidas magnéticas que permite aferir propriedades termomagnéticas e, com esses valores, pode-se calcular a variação isotérmica da entropia (ΔS_m), figura de mérito do EMC. As medidas nesse magnetômetro são realizadas através da oscilação de uma amostra por entre bobinas supercondutoras que captam o sinal magnético da amostra. A amostra pode ser submetida a diferentes campos magnéticos por outro eletroímã supercondutor e, além disso, pode-se controlar com precisão a temperatura na câmara em que a amostra se encontra. Desta forma, pode-se manter um campo magnético aplicado constante enquanto realiza-se aquecimento e/ou resfriamento dela em taxas controladas. Essas medidas, usualmente chamadas de medidas de magnetização por temperatura (M x T), permite aferir a temperatura na qual observa-se uma variação abrupta de magnetização do material, que no caso dos MMCs a base de La-Fe-Si, consistem na transição do estado ferromagnético-paramagnético. Além disso, pode-se aferir a existência da histerese do material, ou seja, se há diferenças no comportamento durante o aquecimento e no resfriamento.

Para essa análise utilizou-se o equipamento MPMS®3 da Quantum Design, com campos variando de 0,01 T até 2,5 T, com passo de 0,25 T de temperatura de 2 K/min. Após aferição de curvas de magnetização por temperatura, utilizou-se a equação 11 para estipular-se a figura de mérito $-\Delta S_m$ para diferentes temperaturas e campos, pela integração das diferentes variações da resposta magnética do material em diferentes temperaturas e campos aplicados.

¹³ Em português (tradução literal): Sistema de Mensuração de Propriedades Magnéticas

Essa extrapolação é realizada com um auxílio de um *script* em Phyton desenvolvido anteriormente pelo grupo de pesquisa, que pode ser encontrado no apêndice A. Na Figura 24 pode-se ver a transformação das medidas experimentais de magnetização por temperatura (a), e as curvas obtidas de $-\Delta S_m$ em (b).

Figura 24 – Curva experimentais de $M \times T$ e curvas obtidas de $-\Delta S_m$.



a) medidas de magnetização por temperatura; b) curvas de $-\Delta S_m$ obtida a partir. Fonte: autor.

Outra análise realizada sobre as curvas de MPMS, e de DSC, foi a aferição do parâmetro *Full Width Half Maximum*¹⁴, visando análises variações de larguras dos picos ao após

¹⁴ Em português (tradução literal): Largura Total à Meia Altura.

envelhecimentos. Para isso, verificou-se na curva gráfica construída o valor máximo do pico, calculou-se o valor referente a metade da altura máxima, e anotou-se valores de largura do pico à meia altura. Essa metodologia manual de aferição foi utilizada pois um método mais automático, como aproximação das curvas de funções gaussianas e/ou lorentzianas com obtenção automática de valores por softwares, mostram-se em diversos casos (nessa pesquisa) com baixa correlação entre a curva aproximada e a experimental.

Dito isso, visando complementar a análises de estabilidade realizados nos materiais sólidos, aferições de pH foram realizadas nos fluidos nas quais foram imersos os MMCs.

4.2.7 Aferição de pH

O pH dos meios aquosos dos envelhecimentos estáticos foi verificado com auxílio de um pHmetro de bancada T-1000 da fabricante TENKA. Esse aparato afere por sensores eletroquímicos concentrações de íons H^+ (ou OH^-) de líquidos diversos. Essa técnica foi utilizada semanalmente durante as primeiras 10 semanas e, após isso, seguiu a frequência de observação da microscopia óptica, aumentando o intervalo de tempo entre aferições. Através do pHmetro buscou-se monitorar indiretamente possíveis reações químicas entre fluido e sólido.

Uma vez descritos materiais utilizados, e métodos de caracterização aplicados, pode-se iniciar as elucidações e discussões dos resultados obtidos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

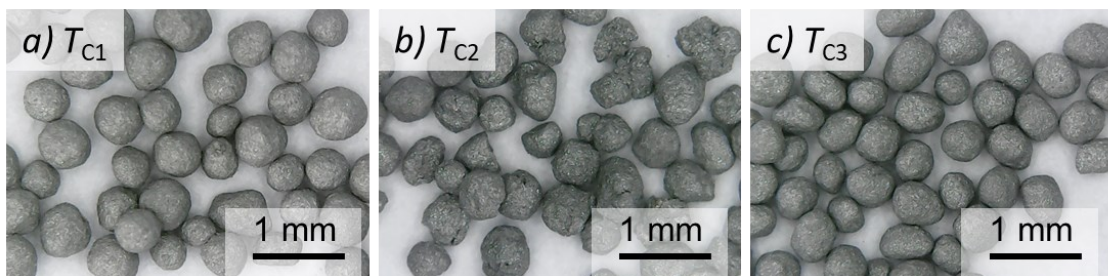
Neste tópico serão abordados resultados obtidos ao longo da pesquisa. Para tanto, inicialmente serão abordadas caracterizações obtidas para os materiais no estado de entrega para todas as discussões abordadas, ou seja, sem qualquer envelhecimento ou imersão nos fluidos. Após isso, são discutidos resultados após exposições dos materiais nos diferentes meios. Os resultados são dispostos em subtópicos de acordo com as propriedades analisadas, iniciando pelas análises de microestrutura, seguida pelas propriedades térmicas, análises sobre a estrutura cristalina, o efeito magnetocalórico e, por fim, caracterizações realizadas nos fluidos.

5.1 MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA

As análises de morfologia e microestrutura dos materiais foram feitas com auxílio do microscópio óptico USB, bem como do MEV. Inicia-se agora discussões das análises feitas pela microscopia óptica, pela qual pôde-se perceber fatores marcantes do aspecto visual dos materiais.

As micropartículas em seu estado de entrega apresentam coloração cinza, com brilho característico de materiais metálicos, conforme pode ser observado na Figura 25, na qual são exibidas a) micropartículas da T_{C1} , b) T_{C2} e, em c) MMCs da T_{C3} . Além do brilho, é possível perceber que há uma rugosidade inicial dos materiais. Como também, nota-se a morfologia das micropartículas, em sua maioria com aspecto arredondado, mas com algumas partículas mais alongadas, e que as partículas da T_{C2} possuem morfologia mais irregular do que as demais T_C 's. Isto é, algumas partículas possuem geometria que se diferem mais de um formato menos arredondado, conforme pode ser observado no canto superior direito da micrografia da T_{C2} .

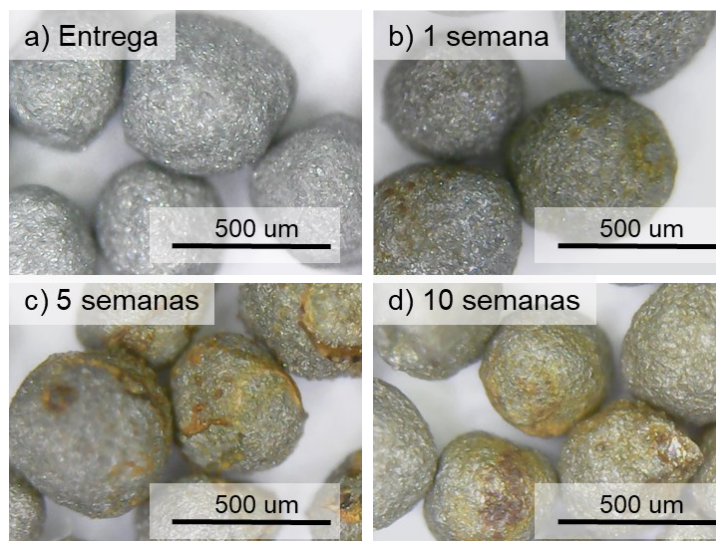
Figura 25 – MO dos MMCs das diferentes T_C 's no estado de entrega



fonte: autor.

Através da MO, pôde-se verificar que aspectos observados das micropartículas no estado de entrega são alterados de maneira abrupta após imersão em água. Conforme pode ser analisado via comparativa nas microscopias da T_{C1} exibidas na Figura 26, na qual observa-se em a) o estado de entrega; b) após 1 semana em água; c) após 5 semanas em água; d) após 10 semanas em água.

Figura 26 – MO dos MMCs da T_{C1} antes e após imersão em água deionizada.



a) Estado de entrega; b) 1 semana em água; c) 5 semanas em água; d) 10 semanas em água. Fonte: autor.

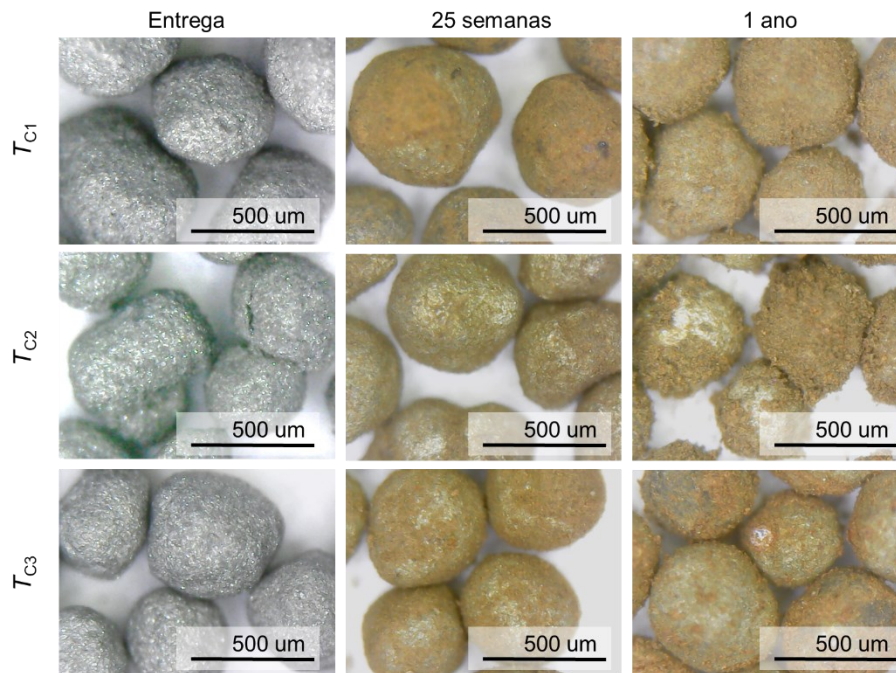
Nota-se que após a primeira semana de envelhecimento em água deionizada já é possível observar aparição de manchas avermelhadas e/ou alaranjadas na superfície das partículas, além de uma notável diminuição do brilho dos materiais. Após 5 semanas de imersão em água, as manchas tornam-se mais aparentes, de forma a ser passível de perceber que a deterioração dos MMCs ocorre de maneira heterogênea, pois regiões diferentes de uma mesma microesfera aparece mais avermelhada/alaranjada do que outras e, não obstante, algumas partículas parecem estar mais deterioradas do que outras. A diferença de alteração na estrutura de diferentes esferoides fica mais claro após 10 semanas de envelhecimento, na qual observa-se partículas com manchas mais proeminentes, como na micropartícula mais abaixo na Figura 26 d), e partículas apenas levemente alaranjadas, caso da micropartícula superior direita da mesma figura.

Tal percepção de que a água é um fluido extremamente agressivo para materiais a base de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})_{13}\text{Hz}$, mesmo em pequenos períodos de exposição, também foi discutida por ROSA *et al.*, 2022, trabalho realizado com parcerias do grupo de pesquisa LAB3M, em parceria com MAGMA e POLO.

De toda forma, a deterioração da estrutura dos MMCs na imersão em água foi contínua e incessante para as 3 T_C 's analisadas. Essa afirmação pode ser verificada na compilação de micrografias dos materiais na Figura 27, na qual são exibidos registros referentes ao estado de entrega (coluna de fotos da esquerda), após 25 semanas de imersão em água (coluna do meio) e após 1 ano de envelhecimento em água (coluna da direita), para as T_C 's 1, 2 e 3, dispostas

respetivamente na primeira, segunda e terceira linha da figura. Pode-se observar que a formação do produto alaranjado se torna ainda mais evidente do que nas primeiras semanas, de tal sorte a se assimilar a uma casca particulada e porosa.

Figura 27 – MO dos MMCs antes e após imersão em água por 25 semanas e 1 ano.

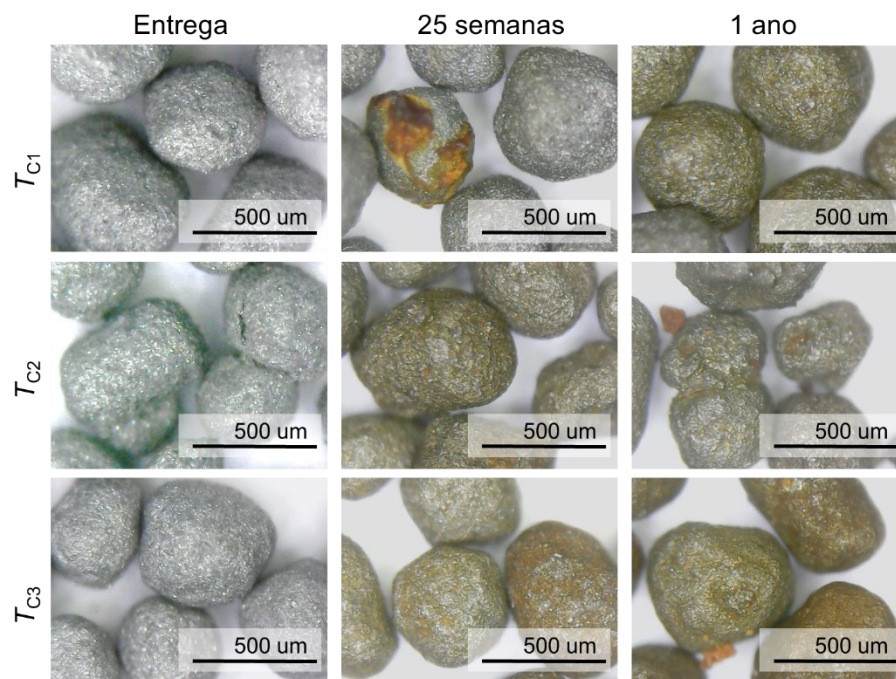


Fonte: autor.

Ao ser atritado em papel, partes das formações alaranjadas eram destacadas das partículas, contudo outra fração permanecia em contato com os esferoides magnetocalóricos. Apesar da formação notável do produto, ainda é possível observar o acinzentado das micropartículas em algumas regiões dos MMCs, sendo esse aspecto mais facilmente percebido em algumas micropartículas do que em outras micropartículas do mesmo conjunto de amostra. Isso é mais uma evidência de que a deterioração ocorreu de forma heterogênea nos materiais. Essa contínua formação do produto de corrosão, bem como a possível visualização da superfície cinza das partículas, é um indício de que a deterioração ocorreu de forma ininterrupta, o que demonstra que o produto formado não é passivante, conforme indicado por KRAUTZ *et al.*, 2014. A identificação da formação de um produto que não é aderente também é importante, pois, se aplicado em um RMA, esses produtos poderiam se destacar das partículas e preencher poros pelas quais o fluido deveria passar, levando a um aumento na perda de carga do regenerador e, assim, diminuindo a eficiência do projeto de engenharia.

Seguindo nas exposições em diferentes fluidos, a mistura contendo o aditivo ME-3 mostrou-se inapta na manutenção da estrutura dos MMCs. Conforme pode ser verificado na Figura 28, na qual materiais das 3 T_C 's são dispostas nas linhas, e macrografias dos MMCs no estado de entrega, após 25 semanas na mistura com ME-3, e após 1 ano, são exibidas nas colunas da esquerda para direita respectivamente. Pode-se perceber que após 25 semanas de exposição as micropartículas estão com aspecto óptico diferente, apresentando manchas alaranjadas em sua superfície, bem como diminuição do seu brilho.

Figura 28 – MO dos MMCs antes e após imersão em ME-3 5% vol. por 25 semanas e 1 ano.



Fonte: autor.

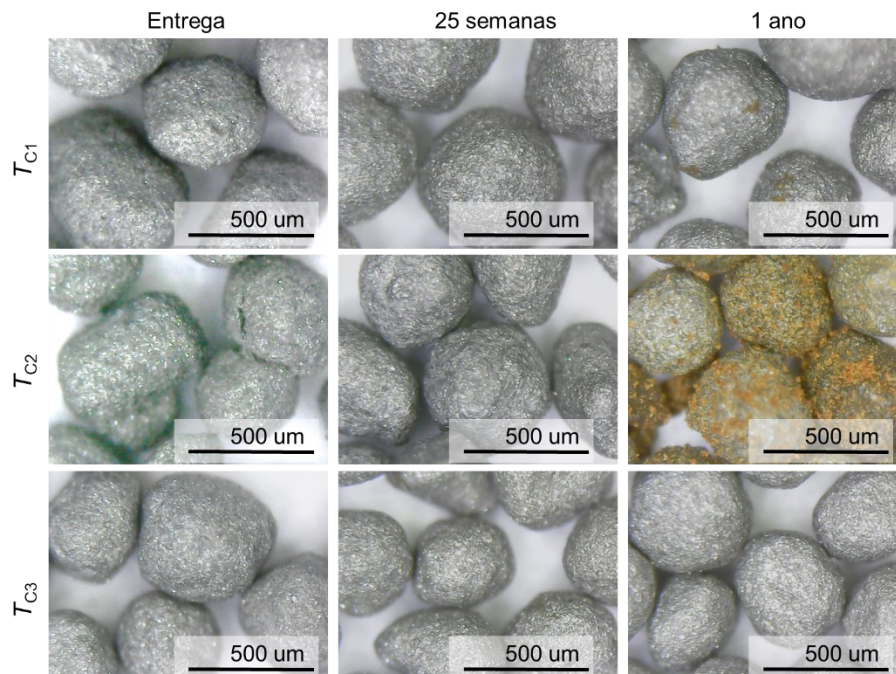
A deterioração dos materiais nesse fluido também aparenta ser heterogênea, visto que algumas partículas são mais afetadas que outras, como pode-se ser visto na macrografia da T_{C1} após 25 semanas de envelhecimento. Além disso, pode-se observar regiões acinzentadas das partículas em meio a regiões danificadas pelas manchas laranjas.

De toda forma, apesar das notáveis alterações na estrutura do material, as variações observadas nos envelhecimentos com ME-3 são menores das que percebidas no envelhecimento com água.

Em outro fluido analisado, na mistura de Entek 2% vol., não se observou variações significativas dos aspectos ópticos das micropartículas em grande parte do envelhecimento, conforme observado na Figura 29. Nessa figura, que usa o mesmo esquema de macrografias

separas por T_C em linhas e tempo de exposição em colunas, pode-se observar que as partículas são muito similares ao estado de entrega após 25 semanas de envelhecimento na mistura com Entek. Contudo, após um ano, foram identificados nos microesferoides da T_{C1} pequenas manchas com aspecto alaranjado, o que poderia indicar inícios de processos deletérios, ou precipitações mais espessas do inibidor da corrosão. Por outro lado, na T_{C2} , observa-se que após um ano há a presença de um produto alaranjado particulado, o qual é similar ao observado nos envelhecimentos com água. Por fim, na T_{C3} , não se observa variações nos aspectos dos magnetocalóricos.

Figura 29 – MO dos MMCs antes e após imersão em Entek 2% vol. por 25 semanas e 1 ano.



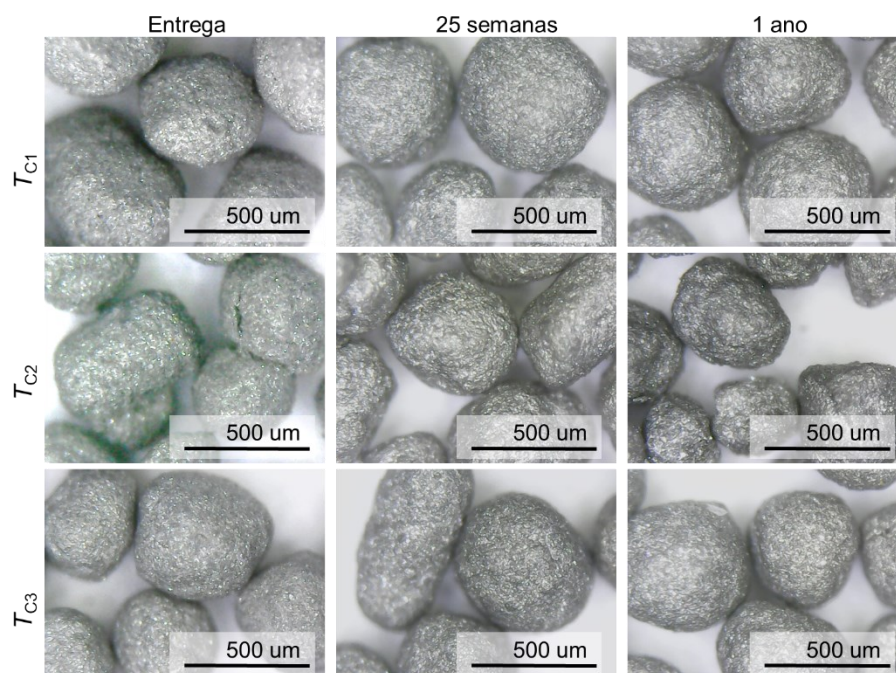
Fonte: autor.

A deterioração de parte das amostras imersas em Entek (2% vol.) pode indicar limitações na proteção das partículas, como por exemplo um tempo máximo a ser extrapolado que o fluido poderia proteger os MMCs, de tal sorte que esse tempo não poderia ser igual ou superior a um ano, visto que já se observa variações na estrutura do material após um ano desse envelhecimento. Esse resultado torna-se complementar aos estudos anteriormente publicados quanto a estabilidade dos materiais a base de La-Fe-Si em mistura equivalente de Entek (2% vol.), principalmente para a pesquisa de ROSA et al, 2022, na qual concluiu-se estabilidade desses MMCs por até 10 semanas de exposição em Entek 2% vol. Logo, parte importante dessa observação, é que determinado fluido pode garantir estabilidade dos MMCs por períodos de

tempo limitados e, para tanto, estudos de envelhecimento por longo períodos são importantes para determinar com maior segurança um tempo de vida útil do material no fluido.

Neste cenário, o último meio aquoso a ser analisado consiste na mistura com ME-1. De modo contrário às análises realizadas até este ponto, os MMCs expostos nesse fluido não apresentaram alterações significativas para as 3 T_C 's, ao longo de todo o período de envelhecimento realizado, conforme exibido na Figura 30. Nota-se que nessa figura que a estrutura do material permanece inerte ao longo dos tempos de envelhecimento.

Figura 30 – MO MMCs antes e após imersão em ME-1 5% vol. por 25 semanas e 1 ano.



Fonte: autor.

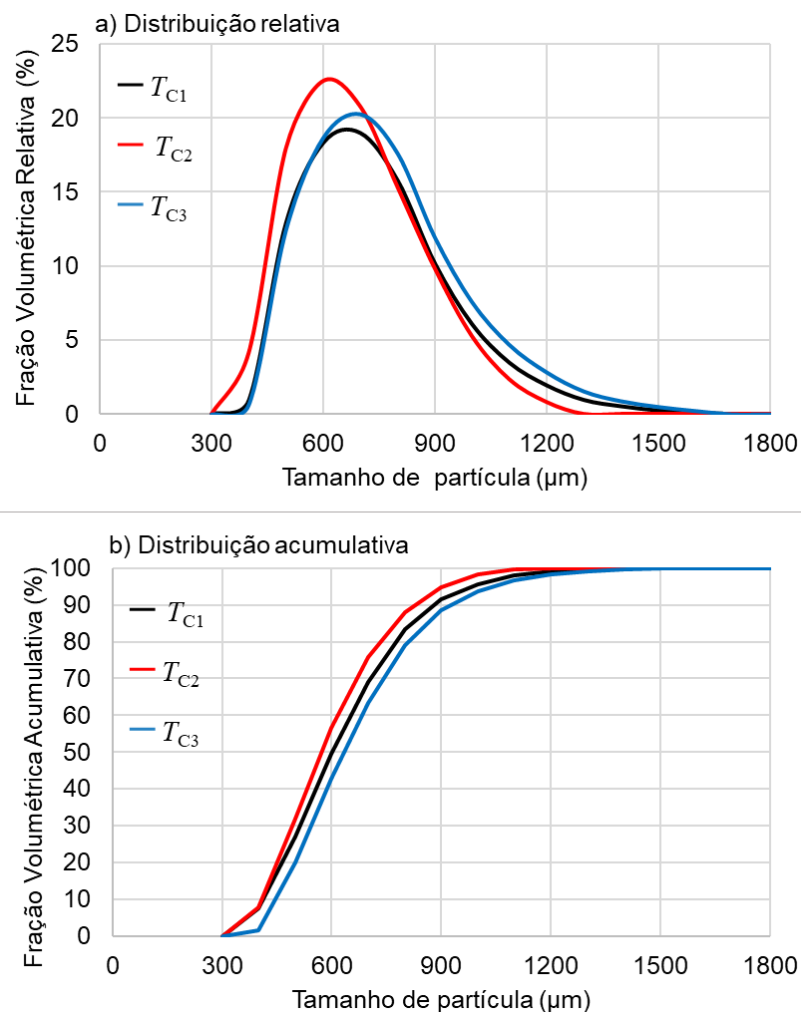
Nesse contexto, em uma análise superficial via MO, a mistura aquosa com o aditivo ME-1 é a que promoveu por mais tempo a manutenção da estrutura dos MMCs aqui estudados.

De maneira complementar, foram realizadas caracterizações quanto ao tamanho de partícula das T_C 's. Nesse âmbito, análises de difração a laser indicam que há pouca diferença entre a distribuição do tamanho de partículas entre as 3 T_C 's utilizadas, conforme exibido na Figura 31 a) curva de distribuição relativa do tamanho de partícula; e, em b) distribuição acumulativa do tamanho de partícula. Pode-se observar que as curvas de distribuição relativa volumétrica possuem formatos muito similares, com curvas apresentando uma assimetria para a direita.

Analisando-se a Figura 31 b) pode-se observar que 10% do volume das partículas analisadas possuem diâmetro experimental menor que 400 a 450 μm nas 3 T_C 's, e 90% dos

MMCs são inferiores 950 a μm . Além disso, não se observou frações de partículas com tamanhos inferiores a 300 μm para as 3 T_C 's, como também não há partículas maiores que 1700 μm . Para tanto, em termos de tamanho médio de partícula, obteve-se 610 μm para T_{C1} , 594 μm para T_{C2} , e 665 μm para T_{C3} . Desta forma, pode-se garantir que não há uma tendência ou diferenças significativas entre T_C 's e tamanho de partícula.

Figura 31 – Análise de tamanho de partícula dos MMCs via DL



a) Distribuição relativa do tamanho de partícula; b) distribuição acumulativa. Fonte: autor.

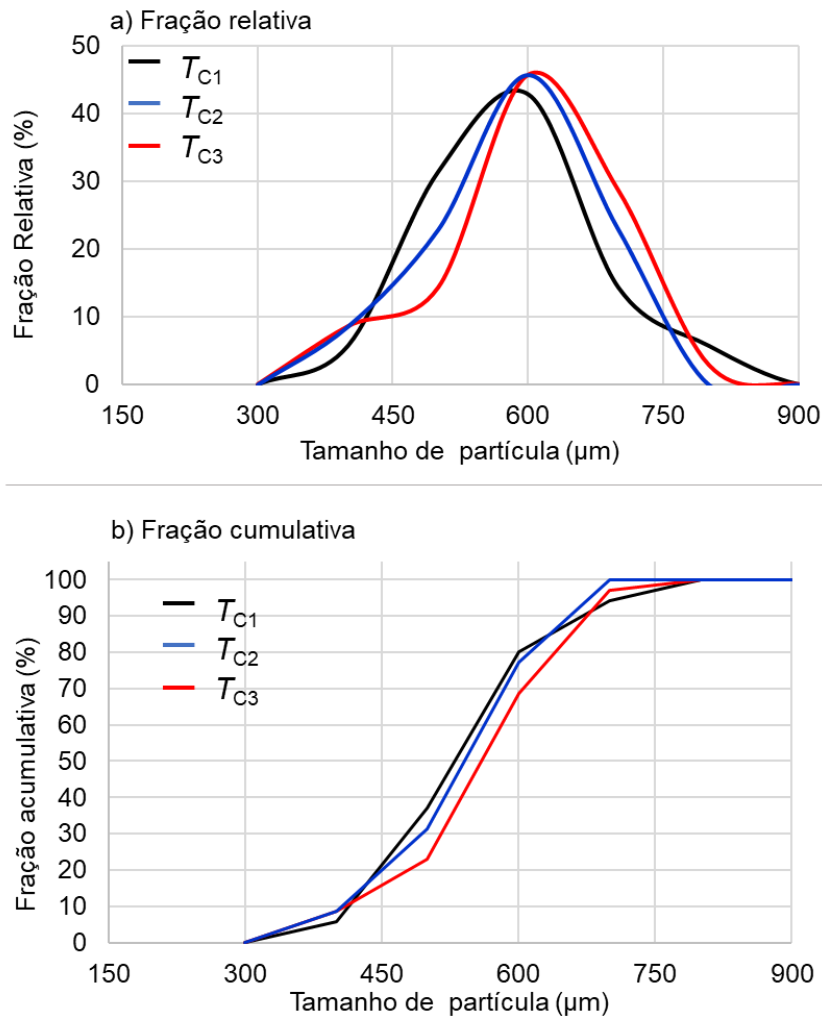
Apesar de que a comparação direta entre diferentes métodos de mensuração do tamanho de partícula não é indicada (THÜMMLER; OBERACKER, 1993), utilizou-se aqui duas formas de aferir o tamanho de partícula: através da técnica de difração a laser, e via microscopia óptica. Tal abordagem é realizada para poder comparar tamanhos iniciais e finais das partículas após exposição em fluidos via microscopia, uma vez que não haveria material suficiente para analisar

via difração a laser antes e após exposição dos MMCs nos fluidos. Dessa forma, a análise por microscopia óptica é feita aqui de forma complementar, de modo a comparar curvas obtidas via MO para amostras antes e após exposição nos fluidos.

Nesse contexto, as análises de tamanho de partícula realizadas via microscopia óptica indicam poucas diferenças entre T_C 's, conforme exibido na Figura 32. Nessa figura, é exibido em a) a distribuição relativa do tamanho de partícula, e em b) a distribuição acumulativa. Pode-se perceber que o formato obtido das curvas é similar, apenas com um deslocamento para valores de maior tamanho de partícula para a T_{C2} . Para todos os casos, não se observa partículas menores que 300 μm (igualmente ao observado via difração a laser), como também não há registro tamanhos maiores que 900 μm (similar ao resultado via difração laser). O diâmetro médio obtido para T_{C1} foi de 545 μm , 590 μm para T_{C2} , e de 540 μm para T_{C3} . Desta forma, não há correlação linear entre T_C e tamanho de partícula, e as diferenças podem ser consideradas pequenas, visto que entre as T_C 's, visto que a maior diferença percentual do diâmetro médio entre as amostras é entre a T_{C2} e T_{C3} , que representa uma diferença de menos de 9%.

(A Figura 32 é exibida na próxima página)

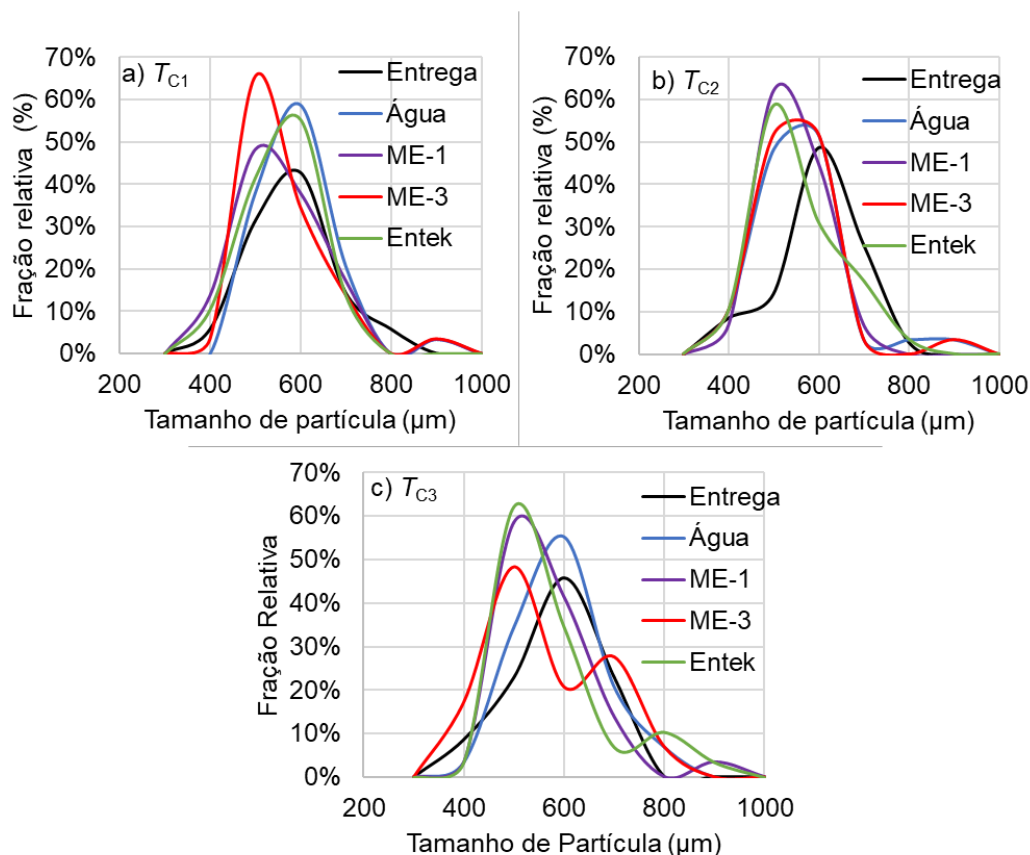
Figura 32 – Análise de tamanho de partícula MMCs via MO.



a) Distribuição relativa do tamanho de partícula; b) distribuição acumulativa. Fonte: autor.

Após as exposições nos fluidos, observa-se poucas variações significativas nos tamanhos de partícula, conforme pode ser observado na Figura 33, que exibe as curvas de distribuição de partícula relativa obtida via microscopia óptica, antes e após um ano de envelhecimento, dos MMCs da a) T_{C1} ; b) T_{C2} ; c) T_{C3} . Pode-se verificar algumas oscilações das curvas, porém não se observa frações de partículas muito menores (abaixo de 300 μm), o que indica estabilidade física. Isso pois, caso houvesse fraturas e/ou pulverização das partículas após um ano de exposição nos diferentes fluidos, frações diminutas de fragmentos seriam observados. Desta forma, podem ter ocorrido pequenos desgastes superficiais, que levariam a uma fração com diâmetros de ferrete um pouco menor. Além disso, não há um incremento claro do tamanho das partículas após exposição em algum fluido específico, o que indica que os produtos avermelhados observados em microscopia não representam um aumento volumétrico notável das partículas.

Figura 33 – Distribuição de tamanho de partícula relativa antes e após envelhecimento via MO.



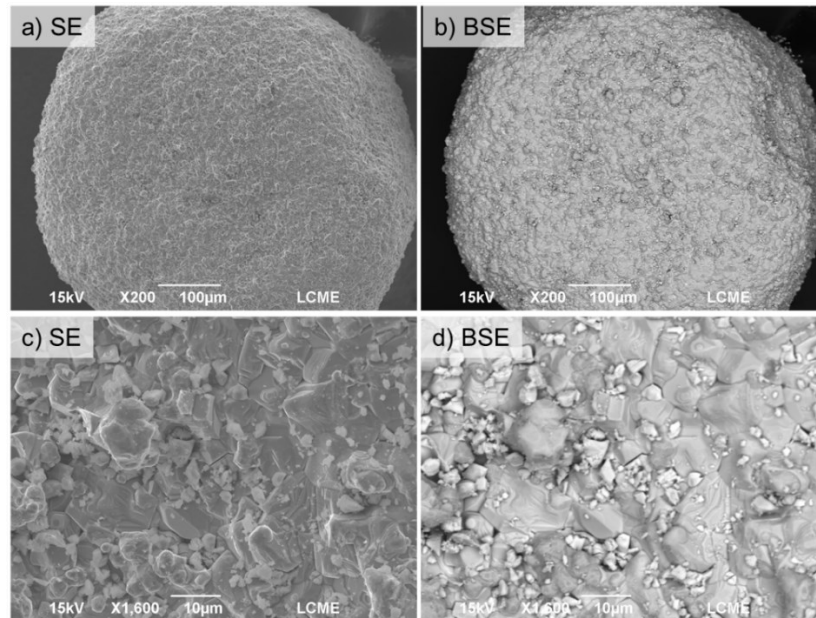
Distribuição relativa do tamanho de partícula da a) T_{C1} ; b) T_{C2} ; c) T_{C3} . Fonte: autor.

Visando análises mais profundas da microestrutura dos MMC, utilizou-se de imageamento com maior definição e ampliação através do MEV. Micrografias de uma esfera do MMC da T_{C1} no estado de entrega são exibidos na Figura 34, na qual observa-se em a) contraste de SE ampliação de 200x; b) contraste de BSE ampliação de 200x; c) contraste de SE com ampliação de 1600x; e em d) contraste de BSE ampliação de 1600x. Pode-se perceber na referida figura que o MMC é uma partícula arredondada, bem como é possível verificar a rugosidade comentada anteriormente nas microscopias ópticas. Na maior ampliação (em c), observa-se morfologias facetadas quase cúbicas, muito provavelmente em reflexo das estruturas cúbicas da fase 1:13 e da fase Fe- α .

Por outro lado, no contraste de BSE, em b), observa-se certa homogeneidade microestrutural, sem grandes variações dos tons de cinza da esfera. Contudo, na ampliação de 1600x (d) pode-se observar diferentes tons de cinza, uma matriz cinza intermediária, com alguma espécie de particulado mais claro. Os tons mais claros, nesse tipo de contraste BSE, indicam fases com maior proporção de elementos mais pesados, caso do La, indicando que

possivelmente seria alguma fase rica deste elemento terra rara. Esse contraste mais claro é mais notável no particulado fino aparenta estar aderido na superfície da partícula.

Figura 34 – MEV dos MMC no estado de entrega.

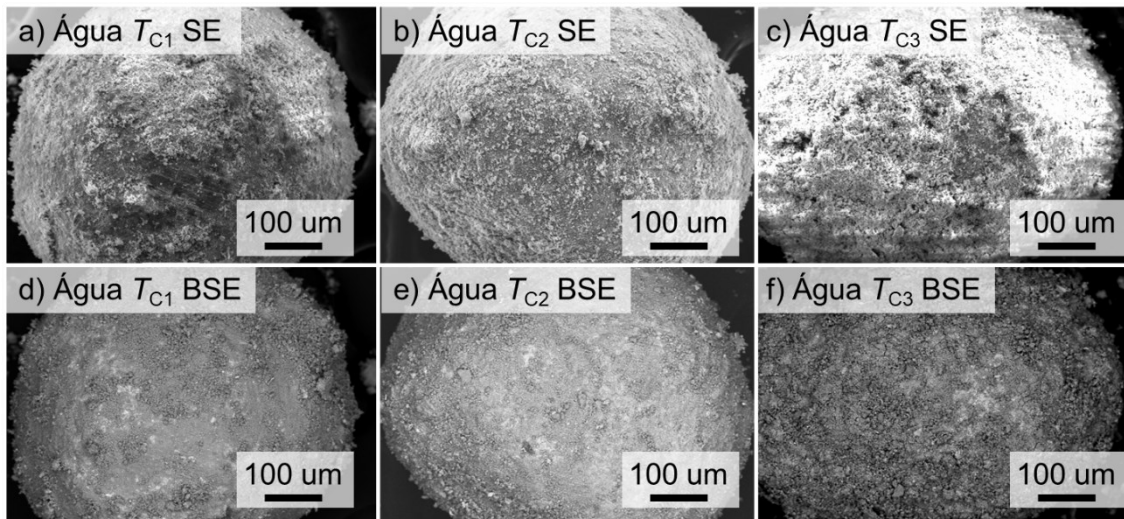


a) ampliação 200x contraste de SE; b) 200x BSE; c) 1600x SE; d) 1600x BSE. Fonte: autor.

Após a imersão por um ano em água deionizada, é possível observar grandes mudanças na microestrutura dos MMCs. Conforme pode ser observada na Figura 35, na qual são apresentadas microscopias em contraste de SE de micropartículas da a) T_{C1} , b) T_{C2} , c) T_{C3} , e imagens dos mesmos materiais no contraste de BSE das T_C 's 1 2 e 3 respectivamente em d) e) e f). Nessa figura, é perceptível uma crosta muito clara na superfície das partículas no contraste SE, o que possivelmente é devido ao fenômeno de carregamento, que ocorre quando há um acúmulo de cargas elétricas em um material não condutor. Nesse caso, essa camada mais clara é, provavelmente, a região avermelhada que se observa nas partículas após imersão em água através da microscopia óptica, visto que o MMC em seu estado de entrega não apresenta esse fenômeno (carregamento). Nota-se que esse produto em que se observa o carregamento é constituído de um particulado muito fino, com aspecto superficial muito diferente do visto no estado de entrega da Figura 34. Visualizando as imagens do contraste de BSE, pode-se notar regiões mais claras e outras mais escuras. As regiões mais claras possivelmente são regiões menos agredidas pelos processos de corrosão, e as mais escuras possivelmente são fases com grande teor de oxigênio (óxidos), que levaria a um contraste mais escuro em relação a superfície original da amostra, dada a proporção de elementos leves. De forma geral, a superfície das

micropartículas das 3 T_C 's parecem alteradas após imersão em água, o que significa que há grande instabilidade microestrutural dos MMCs nesse fluido.

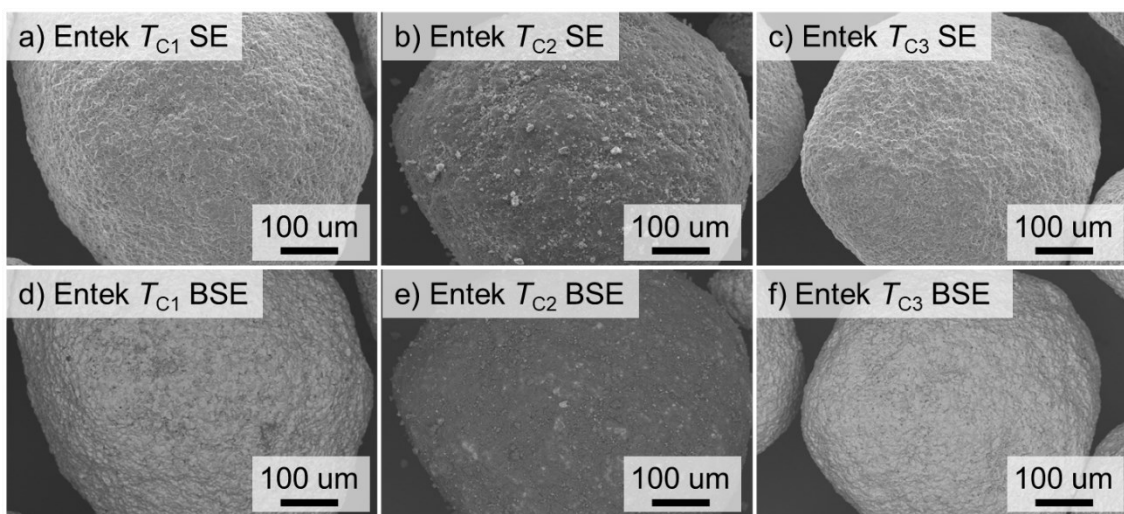
Figura 35 – MEV dos MMCS após um ano em água.



Análises em contraste de SE da a) T_{C1} , b) T_{C2} , c) T_{C3} , e em BSE da d) T_{C1} , e) T_{C2} , f) T_{C3} . Fonte: autor.

Por outro lados, os MMC imersos por um ano na mistura com Entek, apresentam as aspectos diferentes do observado após envelhecimento em água. O imageamento em MEV das micropartículas após um ano em Entek (2% vol.) são expostas na Figura 36, sendo exibido em contraste de SE materiais da a) T_{C1} , b) T_{C2} e c) T_{C3} ; essa mesma sequencia de T_C 's é seguida na exibição das análises em contraste BSE em d), e) e f).

Figura 36 – MEV dos MMCs após um ano em Entek (2% vol.).

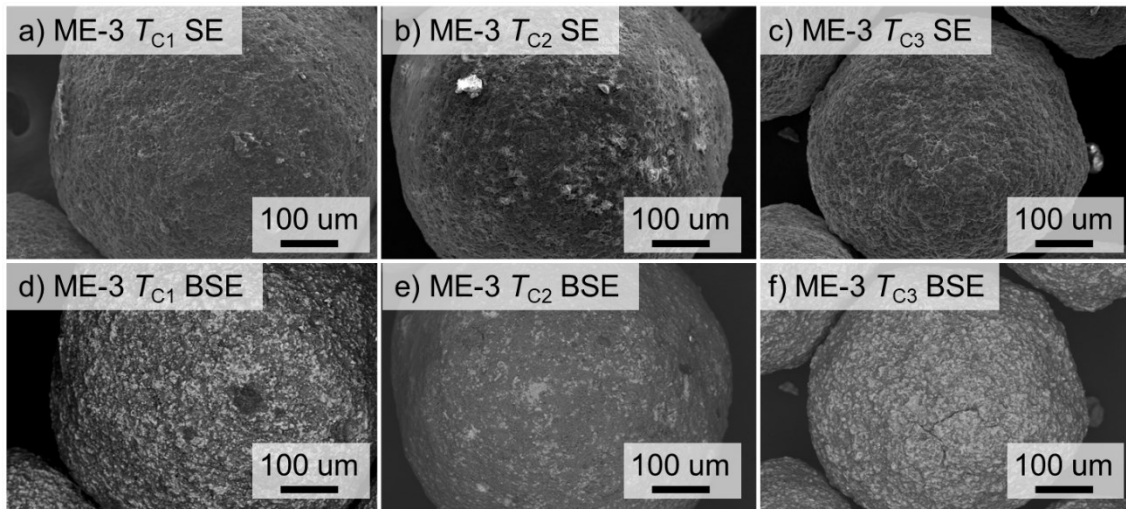


Análises em contraste de SE da a) T_{C1} , b) T_{C2} , c) T_{C3} , e em BSE da d) T_{C1} , e) T_{C2} , f) T_{C3} . Fonte: autor.

Após um ano na mistura com Entek, as micropartículas da T_{C1} e T_{C3} permaneceram com morfologia superficial muito similar às micropartículas no estado de entrega, conforme pode ser visto as imagens da Figura 36 a) e c). Ainda nessas T_C 's, no contraste de BSE em d) e f), observa-se a mesma homogeneidade microestrutural no estado de entrega, com um tons de cinza quase uniformes. Contudo, de modo oposto, as micropartículas da T_{C2} sofreram grande alteração. Pela Figura 36 b), observa-se o material mais escuro, com um particulado fino em sua superfície, o qual muito provavelmente é o mesmo pó vermelho observado na superfície desses material em análises de MO. Na análise de BSE (Figura 36 e)), observa-se alguns pontos mais claros, e uma predominâncias de um contraste mais escuro, o que representa alterações na microestrutura original das partículas devido a interação com o fluido, e a presença de fases com diferenças notáveis de proporção de elementos.

Diferentes das imersões em em Entek (2% vol.), em que apenas uma das T_C 's apresentou alteração significartiva, os envelhecimentos no fluido contendo ME-3 foram delétrios para todas as 3 T_C 's. Pode-se observar na Figura 37, que há certa alteração superficial, podendo-se observar incidência de pequenos particulados na superfície os MMCs e, também, um escurecimento geral das partículas no contraste de SE na partículas da T_{C1} , T_{C2} e T_{C3} , respectivamente, na figura 37 a) b) e c). No contraste de BSE, é possível observar na que na microesfera da T_{C1} , exposta na Figura 37 d), há regiões mito claras e outras muito escuras, o que é diferente do observado nessa ampliação para o estado de entrega, e é indicativo de que diferentes fases são presentes na microestrutura do material após envelhecimento nesse fluido. Possivelmente, as fases mais escuras observadas nesse contraste são os produtos avermelhados observados em MO. Essa mesma análise pode ser feita ao se observar a Figura 37 e), referente a T_{C2} . Na Figura 37 f), observado que a micropartícula da T_{C3} , não há uma alteração tão perceptível na mudança de tons de cinza.

Figura 37 – MEV dos MMC após um ano em ME-3 (5% vol.).



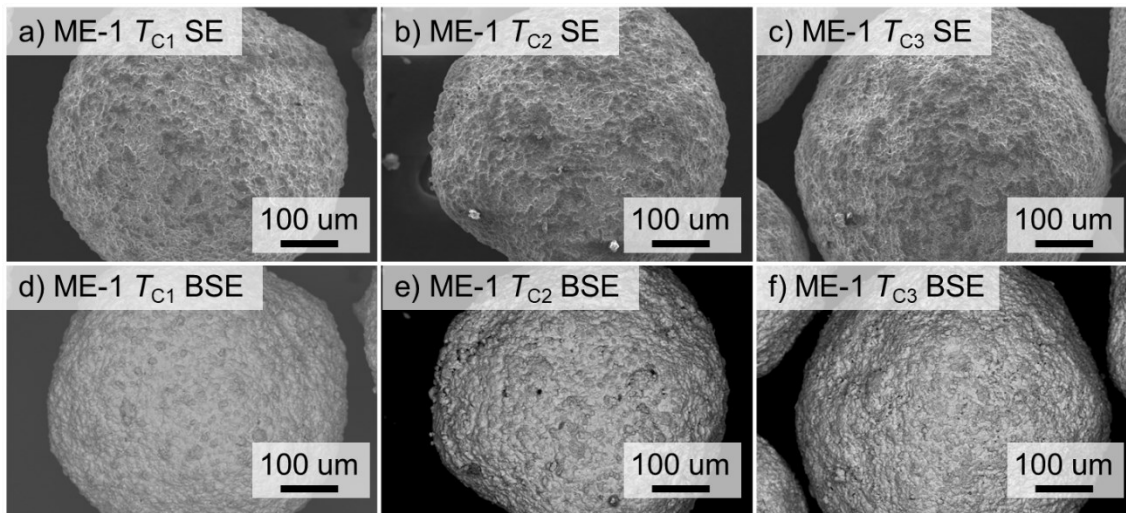
Análises em contraste de SE da a) T_{C1} , b) T_{C2} , c) T_{C3} , e em BSE da d) T_{C1} , e) T_{C2} , f) T_{C3} . Fonte: autor.

Nas análises via MO, a meio aquoso contendo ME-1 mostrou-se capaz de promover manutenção de propriedades microestruturais dos materiais. Através das análises de MEV, expostas na Figura 38, pode se perceber no contraste de SE que há tons mais escuros nas superfícies das micropartículas da a) T_{C1} , b) T_{C2} , e c) T_{C3} . Visto que não houve alterações perceptíveis na MO, é possível que essas manchas escuras em contraste de SE sejam referentes a deposições do aditivo ME-1 na superfície dos MMCs. De fato, comparando com as imagens em contraste de BSE da T_C 's 1, 2 e 3, expostas na Figura 38 d), e), e f), respectivamente, percebe-se que há manchas pouco mais escuras do que o cinza original das partículas, contudo não é um tom tão escuro quando observado nas partículas que apresentaram alterações visíveis nas análises MO.

Uma explicação plausível para isso é que o ME-1 depositado nas partículas não altera a microestrutura dos MMCs pela formação de novas fases. Assim, a camada do aditivo é fina e perceptível nas análises de BSE como um escurecimento pequeno, visto que é muito provável que os elementos que compõem esse fluido são mais leves do que os que compõem os MMCs analisados. Contudo, mais análises devem ser feitas para confirmar se o contraste observado é

realmente devido a deposição do fluido, e não alguma alteração microestrutural que impactaria em propriedades termomagnéticas e/ou no EMC do material.

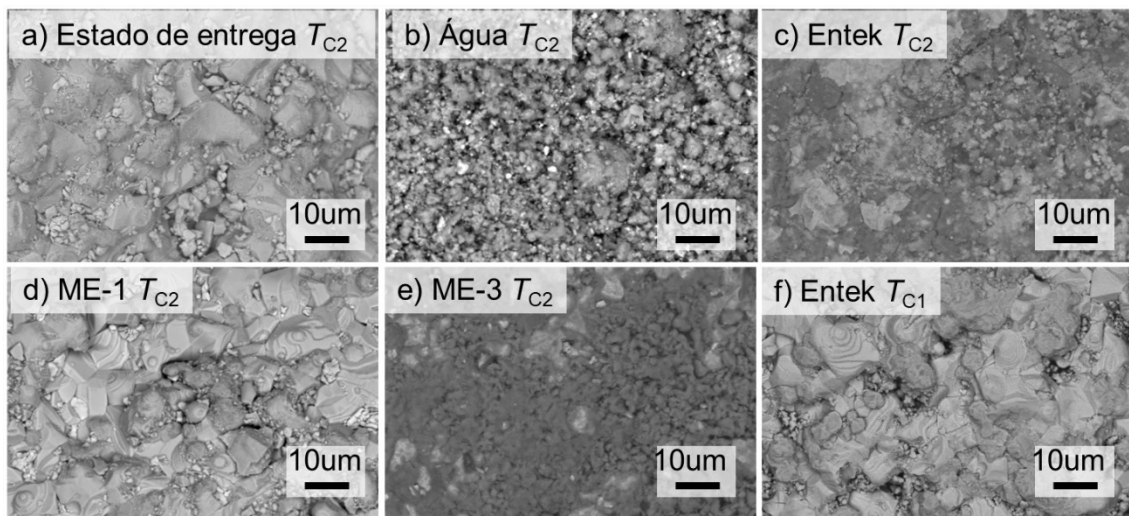
Figura 38 – MEV dos MMC após um ano em ME-1 (5% vol.).



Análises em contraste de SE da a) T_{C1} , b) T_{C2} , c) T_{C3} , e em BSE da d) T_{C1} , e) T_{C2} , f) T_{C3} . Fonte: autor.

Visando melhor entendimento das alterações microestruturais após imersão nos fluidos, na Figura 39 encontra-se micrografias de MEV dos MMCs da T_{C2} no estado de entrega, e após um ano de envelhecimento em b) água, c) Entek (2% vol.), d) ME-1 (5% vol.) e e) ME-3 (5% vol.). Ainda nessa mesma figura, é exibido em f), uma micrografia de um material da T_{C1} imerso em Entek (2% vol.). Essa seleção foi feita pois as micrografias dos materiais na diferentes T_C s são muito parecidas, dado um mesmo fluido de envelhecimento, exceto para a mistura com Entek, em que a T_{C2} apresentou notável variação nas análises realizadas até esse ponto. Dessa forma, pode se feita uma comparação direta entre estado de entrega, materiais mais deteriorados, e sólidos menos alterados pela ação dos fluidos.

Figura 39 – MEV-BSE dos MMC após imersão nos fluidos em maior ampliação.



Contraste de BSE de a) estado de entrega da T_{C2} ; e após imersão por um ano em b) T_{C2} água, c) T_{C2} Entek (2% vol.), d) T_{C2} ME-1 (5% vol.), e) ME-3 (5% vol.); e f) T_{C1} após um ano em Entek (2% vol.) . Fonte: autor.

Ao se comparar o estado de entrega dos materiais na Figura 39 a), com os MMC da após imersão em água, pode-se perceber um alteração severa na microestrutura. A morfologia que antes era facetada, torna-se com um aspecto particulado e um aparente formato irregular, com tons bem mais escuros sendo observado, ao mesmo tempo que pontos muito claros são perceptíveis em meio a micrografia. De fato, pôde-se perceber durante as análises no microscópio uma maior dificuldade em alcançar foco nos materiais após imersão em água, o que é um indício de que o produto formado não é bom condutor elétrico. Tal dificuldade não é observado nos materiais no seu estado de entrega, por exemplo. Essa formação particulada após envelhecimento em água é atrelada à formação de novos produtos, novas fases, o que significa que há alterações na microestrutura (e, por consequência, das propriedades) do material após imersão em água.

Análises similares podem ser feitas nas micropartículas da T_{C2} após envelhecimento no fluidos contendo c) Entek e e) ME-3. Nesse caso, pode-se perceber a aparição de produtos com tonalidade cinza escuro sobre a a superfície inicial da partícula (cinza clara). Essa formação, também particulada, é mais notável na imersão com ME-3. Dada a tonalidade mais escura no contraste possivelmente são camadas oxidas, conforme discutido anteriormente.

Por outro lado, não há diferenças significativas em termos de tons de cinza entre as imagens do estado de entrega e após o envelhecimento na mistura d) ME-1. No caso da micrografia referente a T_{C1} em Entek (2% vol.) da Figura 39, não se observa formações de outros produtos, como também não há alterações nas tonalidades da microestrutura. Nesse

sentido, é possível afirmar que as meios aquosos contendo ME-1 mantiveram propriedades microestruturais das partículas após um ano de imersão no fluido.. O mesmo pode ser afirmado para os MMCs imersos em Entek (2% vol), exceto para os materiais da T_{C2} .

Uma vez que foram discutidas as variações observadas da estrutura e microestruturas dos MMCs após envelhecimentos, serão abordadas na sequência resultados de análises de DRX, visando compreender variações na estrutura cristalina dos MMCs.

5.2 ESTRUTURA CRISTALINA

A análise por DRX foi realizada com intuito de investigar a estabilidade química dos materiais, de forma a verificar se há alteração nas fases cristalinas presentes nas amostras após envelhecimentos, e para comparar parâmetro de rede da fase magnetocalórica 1:13, que é uma fase que se cristaliza em estrutura cúbica.

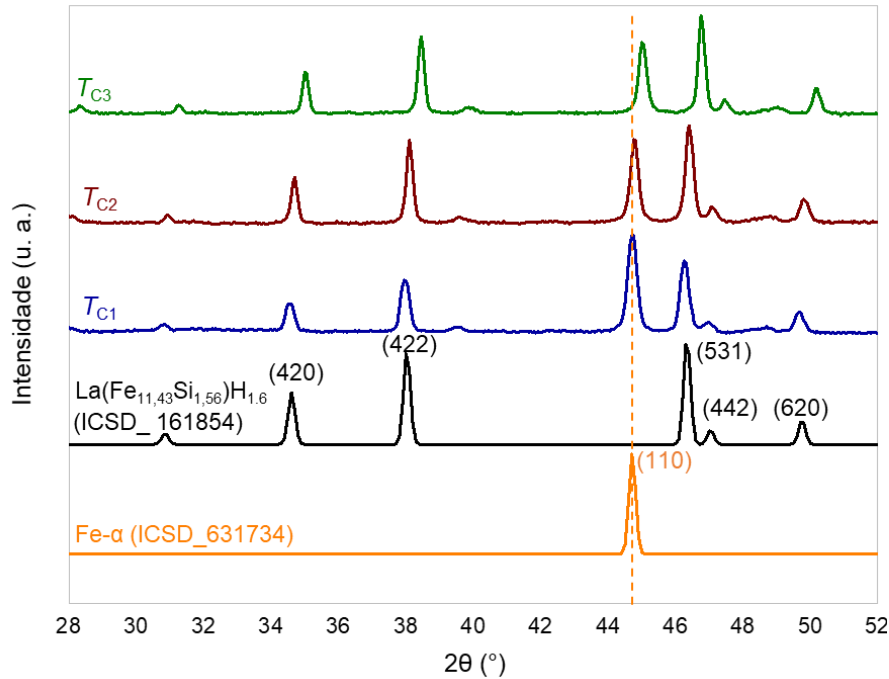
Para tanto, exhibe-se na Figura 40 a compilação de difratogramas experimentais dos materiais das 3 T_C 's no seu estado de entrega, bem como difratogramas das cartas cristalográficas de referência do Fe- α e da fase 1:13 utilizados (conforme exibido na Tabela 3), com eixo vertical deslocado para cada um dos difratogramas. As curvas experimentais exibidas aqui são resultado de um tratamento de dados para remoção de ruídos de fundo (*background*¹⁵), bem como um de normalização da intensidade dos picos de reflexão, de forma que a amplitude da intensidade varia entre 0 e 1, sendo exposto o eixo vertical unidades arbitrárias. Utilizou-se a fração representativa do espectro entre os ângulos entre 28° e 52°, a fim de facilitar entendimento das figuras e suas discussões. Dessa forma, é possível observar na Figura 40 a posição (ou, o ângulo de difração 2θ) dos principais picos característicos das famílias de planos da fase 1:13, bem como da posição do pico referente a família de planos da fase Fe- α . A partir dessa observação, algumas considerações devem ser feitas.

Primeiramente, é possível na perceber na Figura 40 que os picos referentes a família de planos (110) da fase Fe- α aparecem deslocados nos resultados experimentais em relação à carta cristalográfica de referência. A linha pontilhada vertical em laranja na figura pode ser utilizada como referência visual, de forma a ficar claro que os picos se encontram em valores ligeiramente maiores de ângulos de reflexão. Nesse cenário, como os picos aparecem deslocados para a direita (ângulos de reflexão maiores), o parâmetro de rede da fase Fe- α nos MMCs é menor do que a da referência. Isso é um indício de que há soluções sólidas na fase Fe-

¹⁵ Termo utilizado constantemente na literatura traduzido literalmente como “fundo”

α presente nesses MMCs, principalmente soluções de Si ou Mn, o que promove distorções na rede cristalina dessa fase e, por isso, os picos de reflexão são observados em ângulos diferentes da referência de Fe- α puro.

Figura 40 - Difratogramas dos MMCs no estado de entrega, e cartas de referência da fase 1:13 e Fe- α .

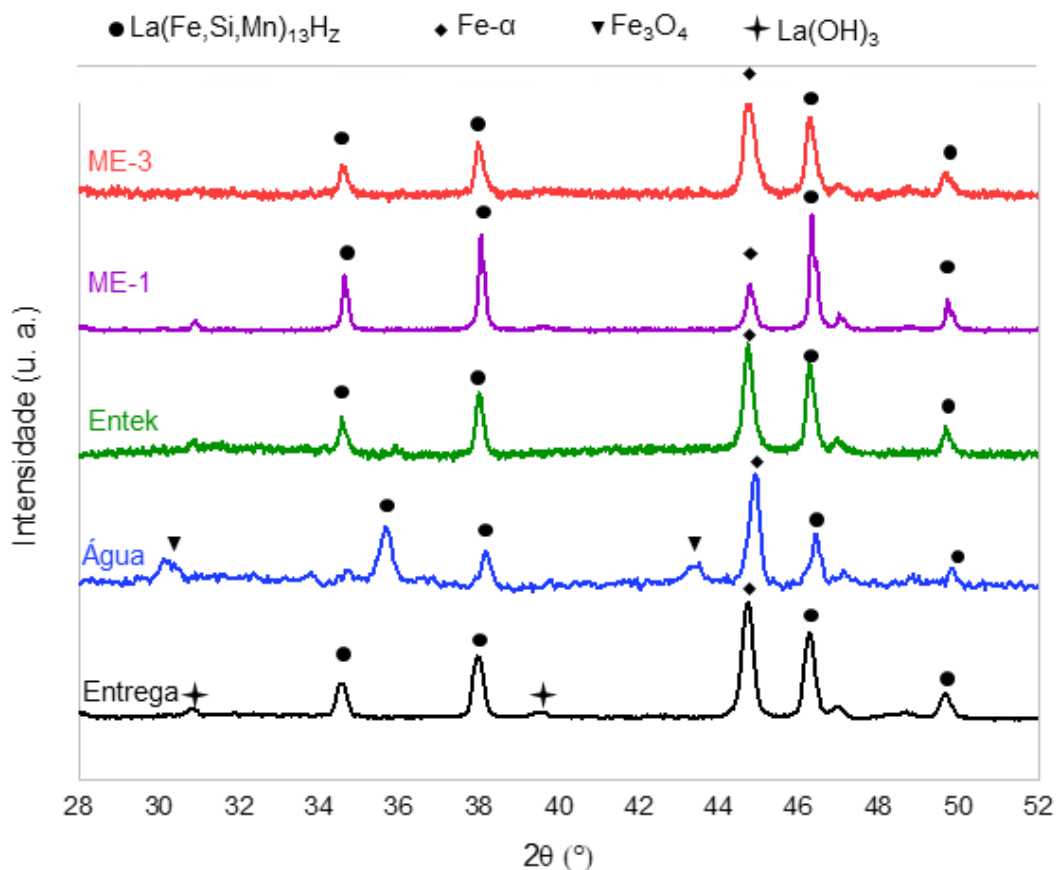


Fonte: autor.

Na mesma linha de raciocínio, pode-se observar na Figura 40 que os todos picos referentes a famílias de planos da fase magnetocalórica, nesse caso, os planos (420), (422), (531), e (620), aparecem deslocados quando comparados com a carta de referência. Também que os picos não estão exatamente nas mesmas posições quando comparado entre os difratogramas das diferentes T_C 's. Essa percepção já era esperada, visto que a composição química da fase 1:13 é diferente entre as T_C 's aqui estudadas, bem como a carta de referência utilizada aqui é de uma fase 1:13 sem presença de Mn. De todo modo, essa carta cristalográfica foi escolhida no banco de dados por ser aquela que mais se aproximava da composição química dos materiais analisados nesta pesquisa, uma vez que tal carta é referente a uma fase a base de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_{1.6}$. Dessa forma, diferenças no parâmetro de rede da fase 1:13 são esperados para entre MMCs das diferentes T_C 's, como também entre a carta cristalográfica e os resultados experimentais.

Seguindo na discussão sobre a estabilidade da estrutura cristalina, na Figura 41 são exibidos difratogramas dos materiais da T_{C1} antes e após envelhecimento por um ano nos fluidos. Nessa figura, são exibidos novamente os difratogramas experimentais com remoção do *background*, e símbolos são utilizados para auxiliar a identificação dos picos referente a família de planos de cada fase. No estado de entrega, foram identificadas três fases: Fe- α , a fase 1:13, e La(OH) $_3$. Após envelhecimento, não se observou mais os picos referentes ao La(OH) $_3$, para todos os fluidos, o que pode indicar que essa fase era superficial e não aderente no material, sendo removido pela imersão e manipulação nos fluidos. É possível que o La(OH) $_3$ seja o particulado fino observado nas micropartículas no estado de entrega nas análises em MEV.

Figura 41 - Difratogramas dos MMCs da T_{C1} no estado de entrega e após envelhecimento por um ano nos fluidos



Fonte: autor.

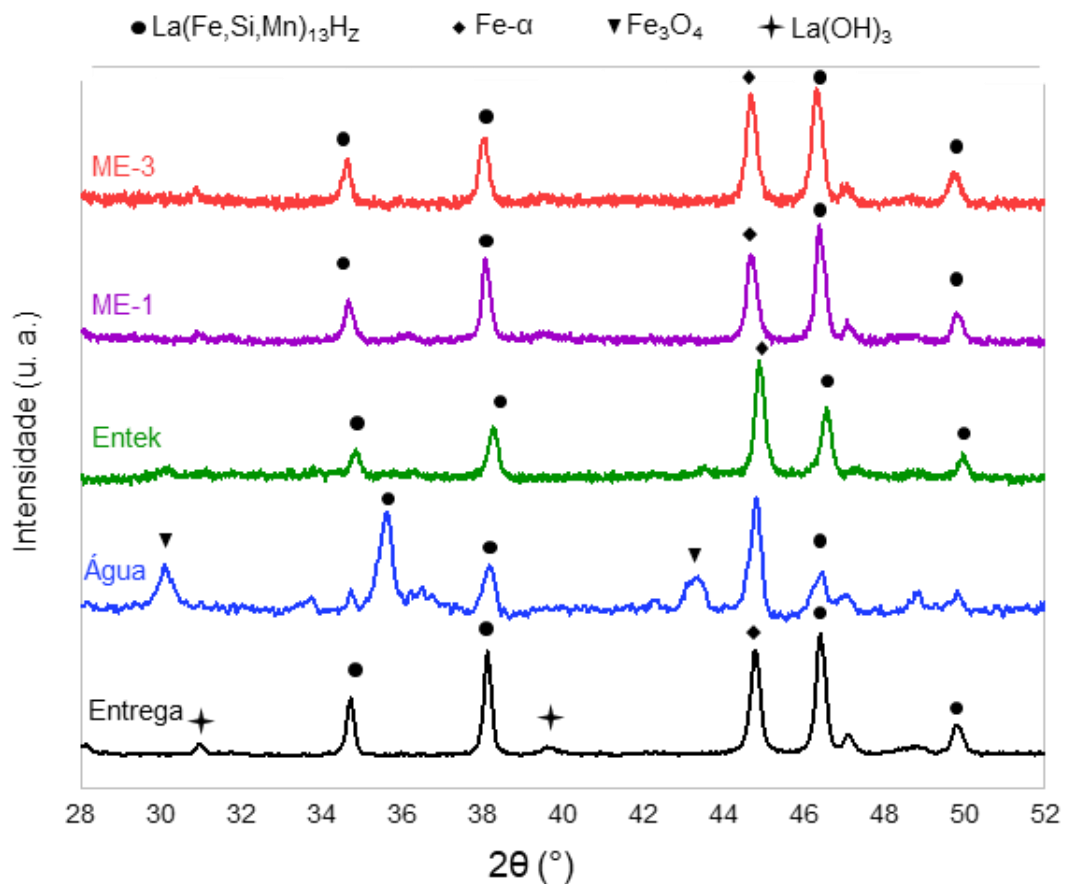
Além disso, observou-se a aparição de novos picos após imersão por um ano em água. Tais picos foram identificados como Fe $_3$ O $_4$, o que é compatível com a cor dos produtos observados nesses materiais através da microscopia óptica. Outras fases, como por exemplo,

óxidos de lantânio, não foram identificadas nessas amostras, o que não descarta a formação destes (e demais outros) produtos. Isso se deve ao fato de que a análise foi feita no material sólido, ou seja, observou-se apenas as fases que estavam aderidas e/ou nos MMCs.

Nos demais fluidos, não se observou novos picos, bem como nem se identificou variações significativas no ângulo de difração dos picos referentes à fase 1:13, o que é fator imprescindível, visto que pode ser um indício de que há estabilidade na estrutura cristalina do material após imersão nesses fluidos.

Apontamentos muito similares podem ser feitos para os difratogramas obtidos para os MMCs da T_{C2} , os quais são exibidos na Figura 42. Os picos identificados como $\text{La}(\text{OH})_3$ são observados apenas no estado de entrega dos materiais, e a imersão em água promove grandes alterações no difratograma, sendo possível observar os picos identificados como Fe_3O_4 .

Figura 42 - Difratogramas dos MMCs da T_{C2} no estado de entrega e após envelhecimento por um ano nos fluidos

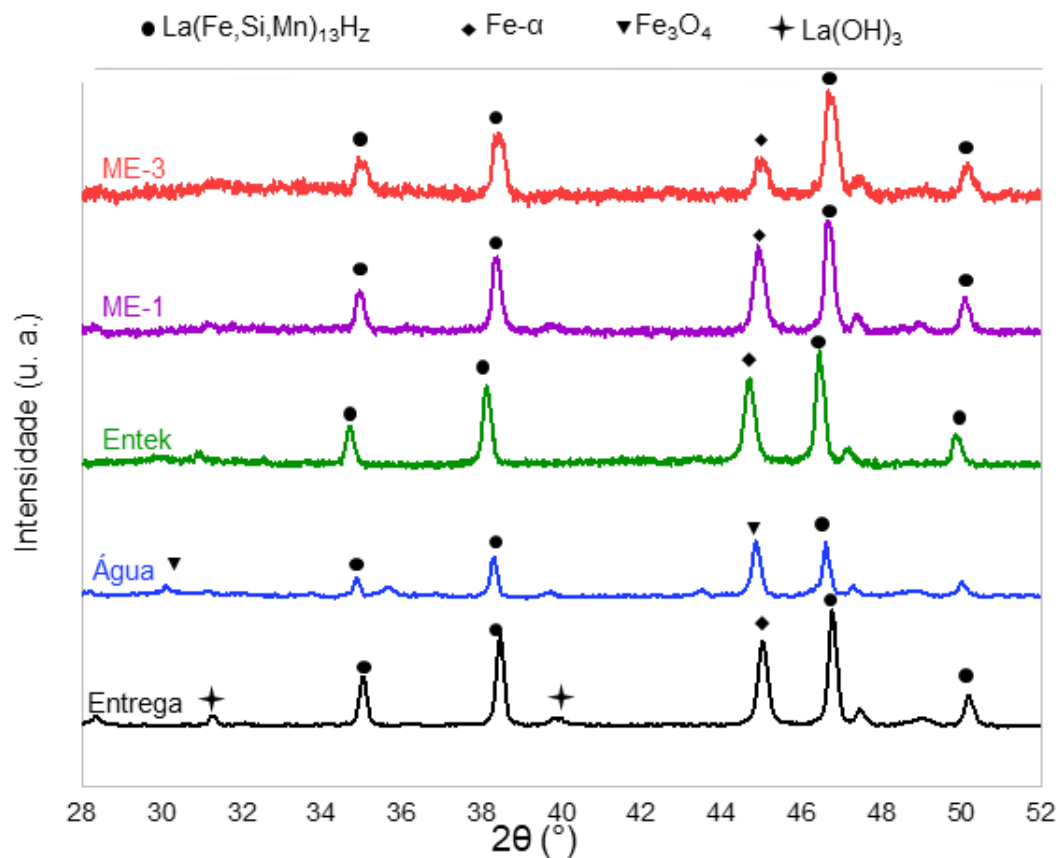


Fonte: autor.

Contudo, nos materiais dessa T_C da Figura 42 observa-se um aspecto diferente para os materiais imersos na mistura com Entek. Nota-se que após um ano de envelhecimento, a altura do pico da família de planos do Fe- α torna-se maior do que a pico seguinte (a cerca de 46°) que é referente aos planos (531) da fase 1:13. Tal diminuição relativa desse pico da fase 1:13, de forma a ficar menor do que o pico do Fe- α , é também observado na curva dos MMCs após imersão em água. Essa relação é um indício de que a quantidade da fase magnetocalórica desse material diminui, visto que no estado de entrega, o pico do Fe- α era menor do que o pico posterior da fase 1:13, e que a intensidade dos picos é proporcional a fração de fase presente nos materiais.

Os MMCs da T_{C3} possuíram comportamento muito similar ao observado para os MMCs da T_{C1} . Na Figura 43 são exibidos os difratogramas de DRX da T_{C3} . Pode-se perceber novamente que o $\text{La}(\text{OH})_3$ só é identificado no estado de entrega, e o Fe_3O_4 apenas após imersão em água, sem maiores alterações perceptíveis nos materiais imersos nos demais fluidos.

Figura 43 - Difratogramas dos MMCs da T_{C3} no estado de entrega e após envelhecimento por um ano nos fluidos



Fonte: autor.

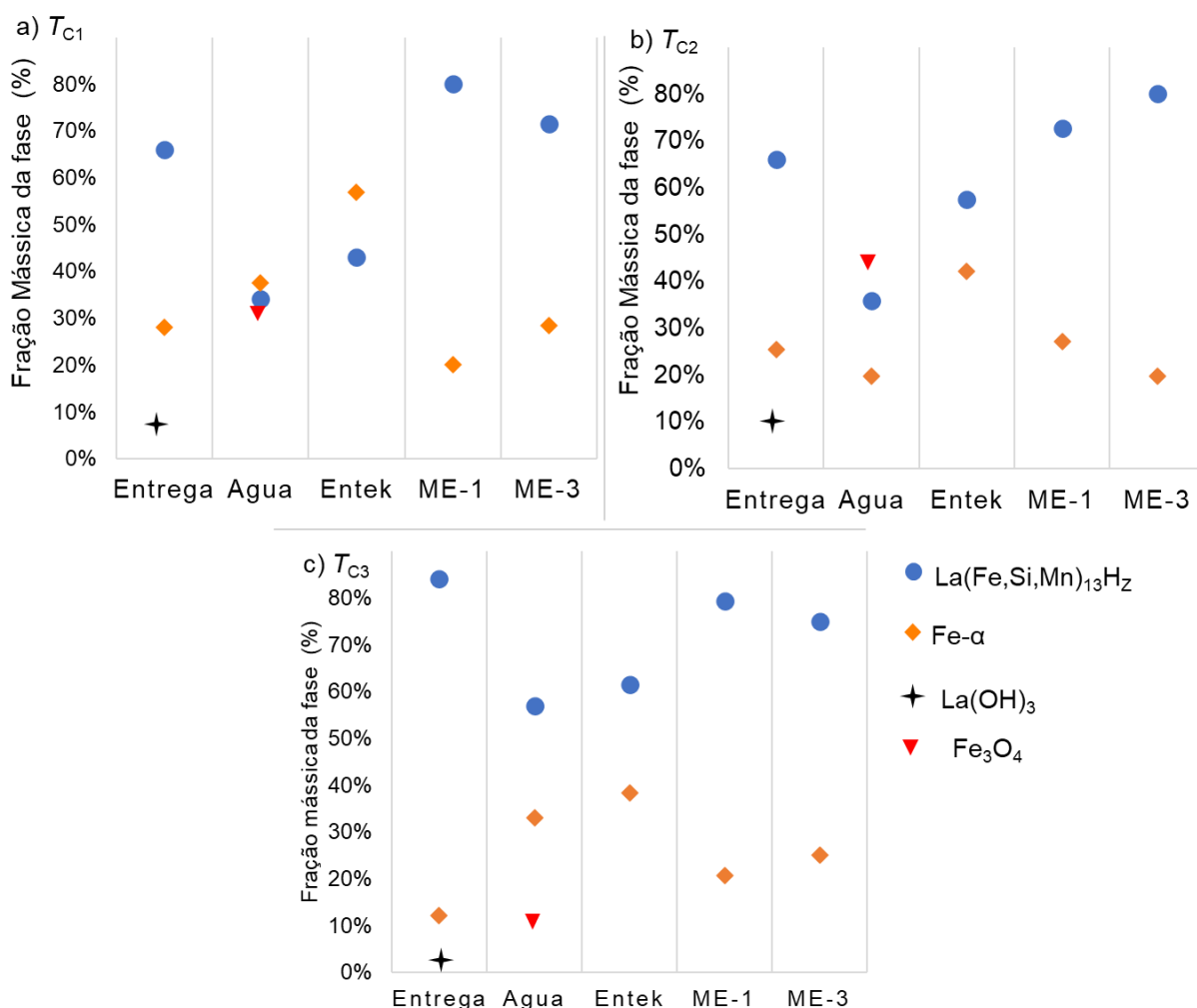
Para análises quantitativas, utilizou-se do refinamento de Rietveld para obter parâmetros de rede e frações mássicas de cada fase nas amostras. A Figura 44 exibe uma compilação da fração de fases para os MMCs com T_{C1} , T_{C2} e T_{C3} antes e após imersão por um ano nos meios aquosos.

Pode-se observar na Figura 44 a) que os MMCs no estado de entrega da T_{C1} possuíam uma fração de quase 70% em massa da fase 1:13, teor que é abruptamente diminuído após imersão em água (atingindo cerca de apenas 35% em massa), como também após imersão na mistura com Entek (40% em massa), enquanto em ME-1 e em ME-3 as frações são muito próximas do estado de entrega. Como consequência da diminuição da fase magnetocalórica, a fase Fe- α aparece com maiores frações nos materiais imersos em água e em Entek do que no estado de entrega. Ainda na T_{C1} , observa-se uma fração mássica de quase 30% de Fe₃O₄ após um ano de envelhecimento em água. Na T_{C2} (b) e T_{C3} (c) as mesmas tendências são observadas: manutenção da fração da fase magnetocalórico pela imersão em ME-1 e em ME-3, se comparado ao estado de entrega, e diminuição desse percentual após imersão em Entek e principalmente em água. Desse modo, as análises de DRX complementam informações sobre a instabilidade desses MMCs em água, como também indicam que há instabilidade do material quando imerso em Entek (2% vol.), uma vez que as variações da fração mássica são muito grandes para serem consideradas intrínsecas dos materiais. Por outro lado, segundo aferições via DRX, a mistura com ME-1 e com ME-3 foi capaz de promover manutenção das frações de fases magnetocalóricas dos materiais, ponto providencial para se avaliar ao considerar a aplicações do material na refrigeração magnética.

Neste ponto, é importante salientar que uma fração mássica de Fe- α é esperada nos materiais analisados. Apesar de ser uma fase secundária no processo de fabricação, o Fe- α atua como reforço mecânico, de forma a promover maior integridade e tenacidade ao MMC, visto que é uma fase notavelmente mais dúctil do que os compostos intermetálicos.

Para tanto, ainda pode-se analisar o parâmetro de rede (a) da fase 1:13, que é uma estrutura cúbica, antes e após imersões nos fluidos. Esses valores são exibidos na Tabela 4.

Figura 44 - Frações de fases obtidas via refinamento de Rietveld.



Frações obtidas para os MMCs da a) T_{C1} , b) T_{C2} , e c) T_{C3} Fonte: autor.

Tabela 4 – Parâmetros de rede dos MMCs antes e após envelhecimento nos fluidos.

Material	T_{C1} (Å)	T_{C2} (Å)	T_{C3} (Å)
Entrega	11,61	11,59	11,58
Água	11,57	11,54	11,53
Entek	11,60	11,53	11,56
ME-1	11,61	11,58	11,57
ME-3	11,60	11,59	11,56

Fonte: autor.

Através da Tabela 4 pode-se perceber alguns pontos importantes. Primeiramente, os parâmetros de rede da fase 1:13 são diferentes para cada conjunto de T_C , mesmo no estado de entrega. Tal fator é compatível com os difratogramas exibidos na Figura 40, onde cada T_C exibe

picos referentes a família de planos da fase magnetocalórica em ângulos ligeiramente diferentes. Além disso, percebe-se que em todos os casos, o parâmetro de rede diminui após imersão em água, o que significa instabilidade do material no meio, possivelmente pelo consumo dos elementos que compõem a fase para formação de novas fases (como o Fe_3O_4).

Do mesmo modo, através da análise de microscopia identificou-se alterações nas propriedades dos MMCs da T_{C2} imersos na mistura com Entek. Nesse mesmo grupo de materiais identificou-se grande variação do parâmetro de rede.

Por intermédio dessas análises de DRX, não foi possível identificar variações significativas do parâmetro de rede da fase 1:13 após a imersão nas misturas com ME-1 e ME-3, sendo as variações encontradas de no máximo 0,01 Å.

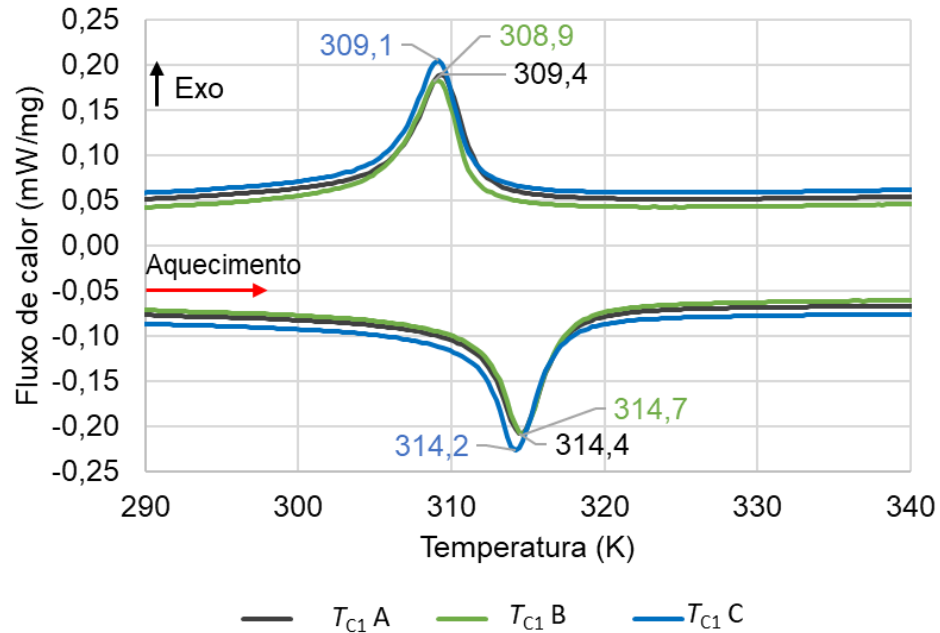
Além das investigações via DRX, avaliou-se variações no EMC dos materiais antes e após envelhecimentos, conforme será descrito no tópico seguinte.

5.3 PROPRIEDADES TERMOMAGNÉTICAS

Ao longo desse tópico são discutidos resultados de análises termomagnéticas, através de análises de DSC. Para isso, primeiro aborda-se as aferições em DSC no estado de entrega e após envelhecimentos.

Visando caracterização das propriedades termomagnéticas no estado de entrega, realizou-se no DSC ensaios em três amostras de cerca de 15 mg, (amostra A, B e C) de cada T_C , a fim de verificar possíveis variações intrínsecas do material em cada lote de T_C . Nesse cenário, 15 mg representa aproximadamente 20 micropartículas por amostragem.

Na Figura 45 são exibidas análises para a T_{C1} obtidas no DSC, na qual pode-se notar grande semelhança entre diferentes amostragens do mesmo lote, em termos de posição, intensidade e formato das curvas. Os dados obtidos na Figura 45 são também compilados na Tabela 5, da qual pode-se afirmar que, segundo análises de DSC, a T_C dos MMCs do lote T_{C1} no seu estado de entrega é de $314,4 \text{ K} \pm 0,3 \text{ K}$ no aquecimento e $309,1 \text{ K} \pm 0,3 \text{ K}$ no resfriamento (retirados do valor mínimo do pico no aquecimento, e no valor máximo no pico de resfriamento, respectivamente). Dessa forma, o desvio padrão observado de cerca de 0,3 K é considerado intrínseco do material, uma vez que a T_C é suscetível a composição química, e possivelmente existem regiões heterogêneas nas amostras; isto é, as fases com proporção $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})_{13}\text{H}_2$ presentes neste lote não possuem composição química exata e precisa em diferentes micropartículas e, possivelmente, dentro de uma microesfera também há heterogeneidade química da fase 1:13.

Figura 45 – Curvas de DSC da T_{C1} no estado de entrega.

Fonte: autor.

Tabela 5 – Média de T_C e desvio padrão em K obtidos via DSC da T_{C1} .

Amostra	T_{C1} A	T_{C1} B	T_{C1} C	Média	Desvio padrão
Aquecimento	314,4	314,7	314,1	314,4	0,3
Resfriamento	309,4	308,9	309,1	309,1	0,3

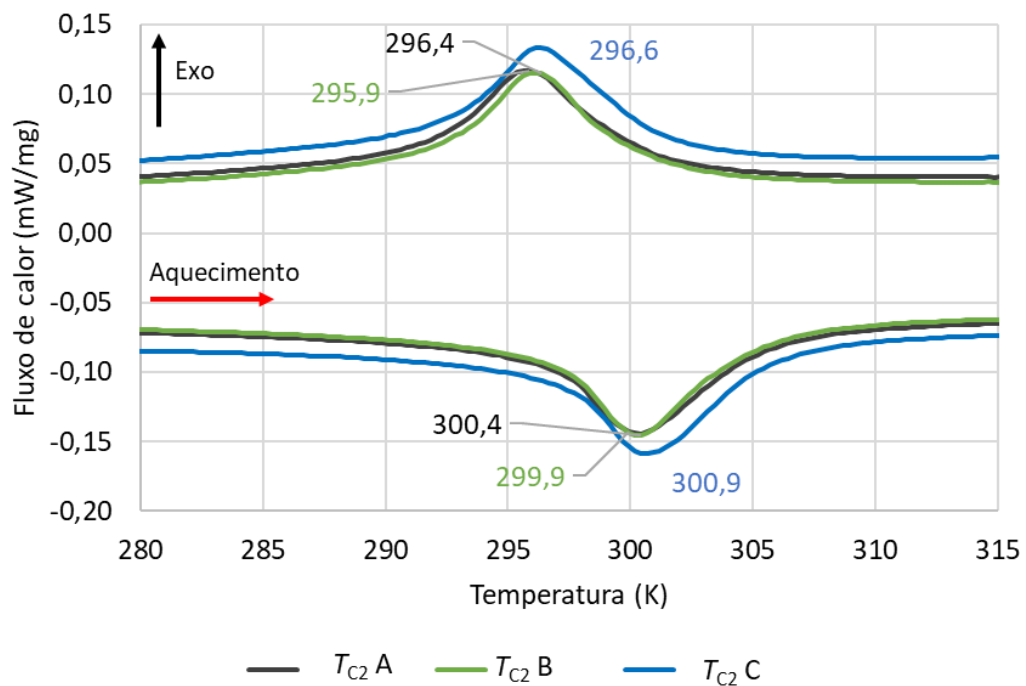
Fonte: autor.

O primeiro ponto a ser observado na tabela 5 é a histerese térmica do MMC, como por exemplo, a T_C no aquecimento da amostra A é de 314,4 K, quanto no resfriamento a T_C aferida é de 309,4 K. Parte dessa histerese é intrínseca do material, contudo, em estudos prévios, identificou-se uma tendência de diminuição da histerese verificada pelo DSC em taxas de aquecimento/resfriamento menores, conforme pode ser observado no apêndice B.

A mesma metodologia de analisar três amostragens no DSC foi realizada para as demais T_C 's estudadas. Para tanto, na Figura 46 são compiladas as curvas de aquecimento e resfriamento para a T_{C2} , e na Figura 47 os referentes a T_{C3} . Nas Tabela 6 e Tabela 7 são compilados valores obtidos a partir dessas curvas para a T_{C2} e T_{C3} , respectivamente. Dessas análises, pode-se perceber que há pequenas variações intrínsecas das temperaturas de transições

dos MMCs, muito possivelmente causado por heterogeneidade químicas entre partículas de um mesmo lote. Os materiais da T_{C2} são então caracterizados em seu estado de entrega via DSC com uma T_C de $300,4 \text{ K} \pm 0,5 \text{ K}$ no aquecimento, e $296,3 \text{ K} \pm 0,4 \text{ K}$ no resfriamento. Em contrapartida, os materiais da T_{C3} são caracterizados com $285,8 \text{ K} \pm 0,5 \text{ K}$ no aquecimento, e $282,3 \text{ K} \pm 0,2 \text{ K}$ no resfriamento.

Figura 46 – Curvas de DSC da T_{C2} no estado de entrega.

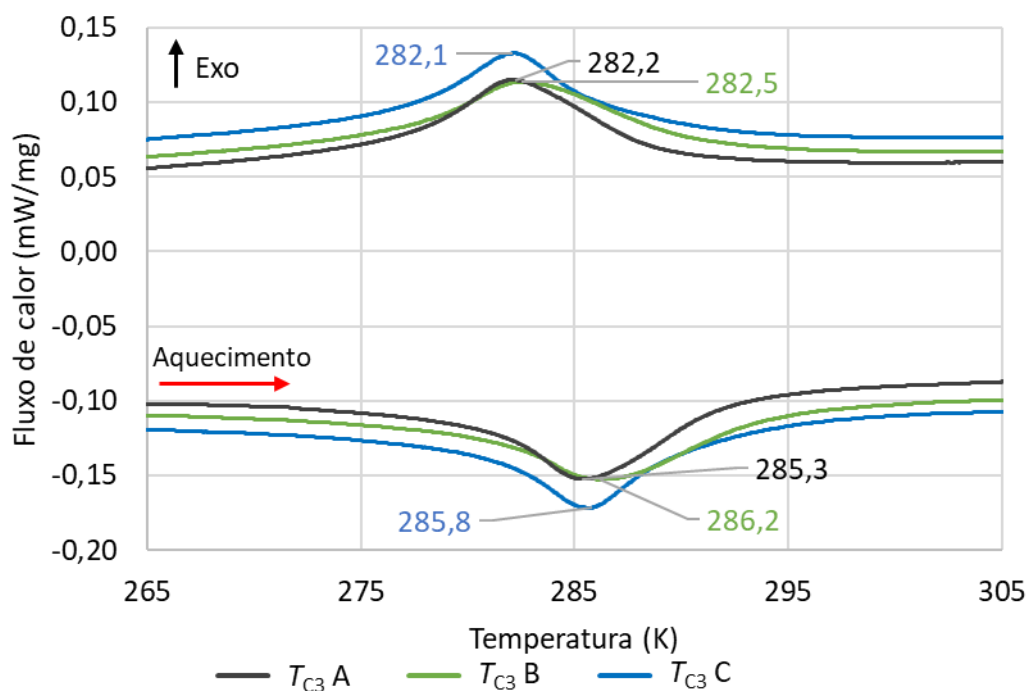


Fonte: autor.

Tabela 6 – Média de T_C e desvio padrão em K obtidos via DSC da T_{C2} .

Amostra	T_{C2} A	T_{C2} B	T_{C2} C	Média	Desvio padrão
Aquecimento	299,9	300,4	300,9	300,4	0,5
Resfriamento	295,9	296,4	296,6	296,3	0,4

Fonte: autor.

Figura 47 – Curvas de DSC da T_{C3} no estado de entrega.

Fonte: autor.

Tabela 7 – Média de T_C e desvio padrão em K obtidos via DSC da T_{C3} .

Amostra	T_{C3} A	T_{C3} B	T_{C3} C	Média	Desvio padrão
Aquecimento	285,3	286,2	285,8	285,8	0,5
Resfriamento	282,5	282,2	282,1	282,3	0,2

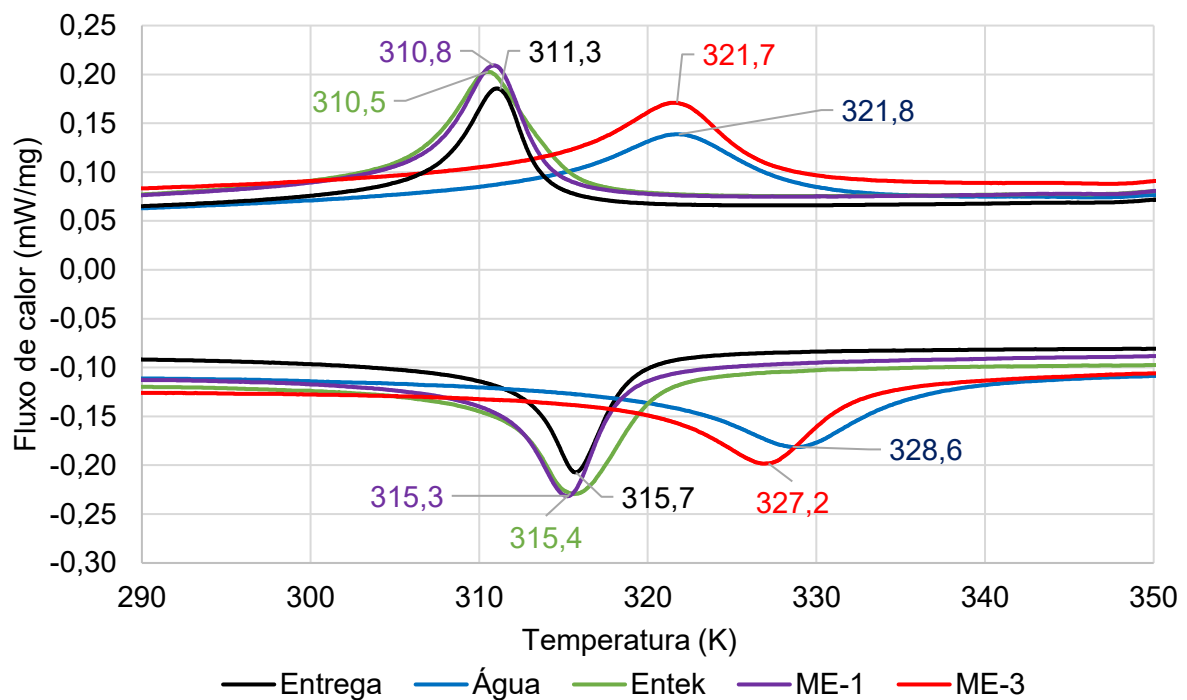
Fonte: autor.

Dessa forma, pode-se perceber que para todas as T_C 's analisadas há uma variação intrínseca (desvio padrão) da T_C para o lote, de até 0,5 K no regime de aquecimento. Além disso, os valores indicados pelo fabricante são similares ao encontrados pela análise via DSC na maior T_C , uma vez que a T_{C1} via DSC alcançou temperatura de transição de 314,4 K, e o informado pelo fabricante foi 314,4 K. No caso dos MMC da T_{C2} , a temperatura de transição obtida experimentalmente foi de 300,4 K, e segundo fabricante era 301,5 K, uma diferença de até 0,5 K se for considerada a variação intrínseca possível da amostra. Por outro lado, na T_{C3} os valores alcançados foram de 285,8 K, contra os 288,1 K segundo o fabricante, uma divergência mais significativa entre o informado e o obtido experimentalmente.

Descrito o estado de entrega, agora pode-se avaliar a estabilidade das propriedades termomagnéticas. Para inicial tal discussão, são analisadas na sequência curvas de DSC para os MMCs da T_{C1} após imersão nos fluidos aquosos, expostas na Figura 48.

A partir das curvas de DSC da Figura 48 pode-se discorrer sobre diversos aspectos. Inicialmente, nota-se que a curva referente ao material exposto em água por um ano (em azul) está deslocada horizontalmente para maiores temperaturas em comparação com o material sem envelhecimento (em preto). Ou seja, a T_C foi alterada pela interação entre fluido e MMC, tanto no aquecimento, quanto no resfriamento. O deslocamento da T_C pode ser associado à alguma alteração na composição química do MMC, isto é, algum processo corrosivo. Essa afirmação é concordante com o observado em MO (produtos avermelhados) e em MEV (alteração da superfície), bem como o fato de a T_C desses materiais ser dependente da composição química. Além disso, o formato do pico é mais alargado, e a intensidade do pico parece ser menor do que comparado ao estado de entrega. Dessa forma, observa-se a alteração da T_C , como também diminui a intensidade da resposta térmica na transição de estados magnéticos, o que pode impactar na diminuição do EMC das partículas.

Figura 48 – Curvas de DSC da T_{C1} após um ano de envelhecimento



Fonte: autor.

Ainda com base na Figura 48, percebe-se que as curvas referentes aos materiais expostos ao fluido contendo ME-3 possuem comportamento similar aos expostos em água, uma vez que há um deslocamento das curvas para maiores temperaturas, bem como aparente alargamento da curva e diminuição da intensidade do pico. Por outro lado, as curvas do MMC exposto na mistura com Entek, como também na contendo ME-1, parecem muito similares ao estado de entrega, em termos de formato e posição da curva, indicando pouca ou nenhuma alteração das propriedades termomagnéticas.

Nesse contexto, também é importante vislumbrar que não se observa nas curvas de DSC dos MMCs expostos em água e na mistura com ME-3, qualquer resquício de pico na posição referente ao pico identificado estado de entrega do material. O que se observa é via DSC é de que a T_C é deslocada por inteiro para maiores temperaturas. Se os fenômenos que deterioram as partículas fossem limitados a superfície do material, seriam vistos ao menos dois picos, um referente à fase 1:13 do estado de entrega, que estaria intacta no interior da partícula, e outro oriundo da fase 1:13 deteriorada na parte mais superficial da partícula, com uma T_C diferente da fase 1:13 no estado de entrega. Dessa forma, há indícios que as alterações de propriedades térmicas ocorrem de maneira a abranger toda a partícula, não apenas sua superfície.

Para análises mais quantitativas das alterações nos formatos das curvas, utilizou-se o parâmetro da largura total à meia altura (FWHM) do pico no regime de aquecimento. Os resultados são dispostos na Tabela 8, que contém dados obtidos por análises de DSC, como a T_C no aquecimento, T_C no resfriamento, a média entre a T_C no aquecimento e resfriamento, a histerese térmica, e a FWHM no aquecimento.

Tabela 8 – Dados obtidos a partir de análises de DSC da T_{C1} após um ano de envelhecimento.

Material	T_C Aquecimento (K)	T_C Resfriamento (K)	Histerese (K)	FWHM (K)
Entrega	315,7	311,2	4,5	3,8
Entek	315,4	310,5	4,9	5,4
ME-1	315,3	310,8	4,5	4,2
ME-3	327,2	321,7	5,4	7,3
Água	328,6	321,8	6,7	10,5

Fonte: autor.

A partir da Tabela 8 pode-se observar pouca diferença entre a T_C no verificada para estado de entrega, e a T_C após imersão em na mistura com Entek e no fluido com ME-1, com uma variação de no máximo 0,5 K, variação muito próxima do que é considerado intrínseca do

material inicial ($T_C \pm 0,3$ K, de acordo com Tabela 5 da p. 87). Por outro lado, os MMCs imersos em água e em ME-3 sofreram abrupta variação da T_C , com aumento de 12,8 K e 11,4 K para água e ME-3 respectivamente.

Uma análise muito similar pode ser realizada sobre a T_C no resfriamento, com pouca variação observada entre o estado de entrega e o que foi exposto ao Entek ($-0,77$ K em relação ao estado de entrega), e no ME-1 ($-0,43$ K); enquanto há grandes variações nos MMC expostos à água (10,4 K) e à mistura com ME-3 (10,57 K).

No que tange a histerese aferida, percebe-se que a o estado de entrega apresenta quase a mesma histerese que os MMCs após exposição ao ME-1 por um ano, e valores muito parecidos com os expostos ao Entek, enquanto observa-se uma variação de 0,9 K de histerese após imersão em ME-3; e de 2,3 K nos sólidos imersos em água por um ano. O aumento na histerese pode-se significar um maior nível de heterogeneidade química nas amostras, fazendo com que a transição adquira um caráter de segunda ordem maior, o que faria com que o pico observado fosse mais largo e, por isso, o ponto máximo dos picos fosse detectado de forma mais tardia, tanto no aquecimento quanto no resfriamento.

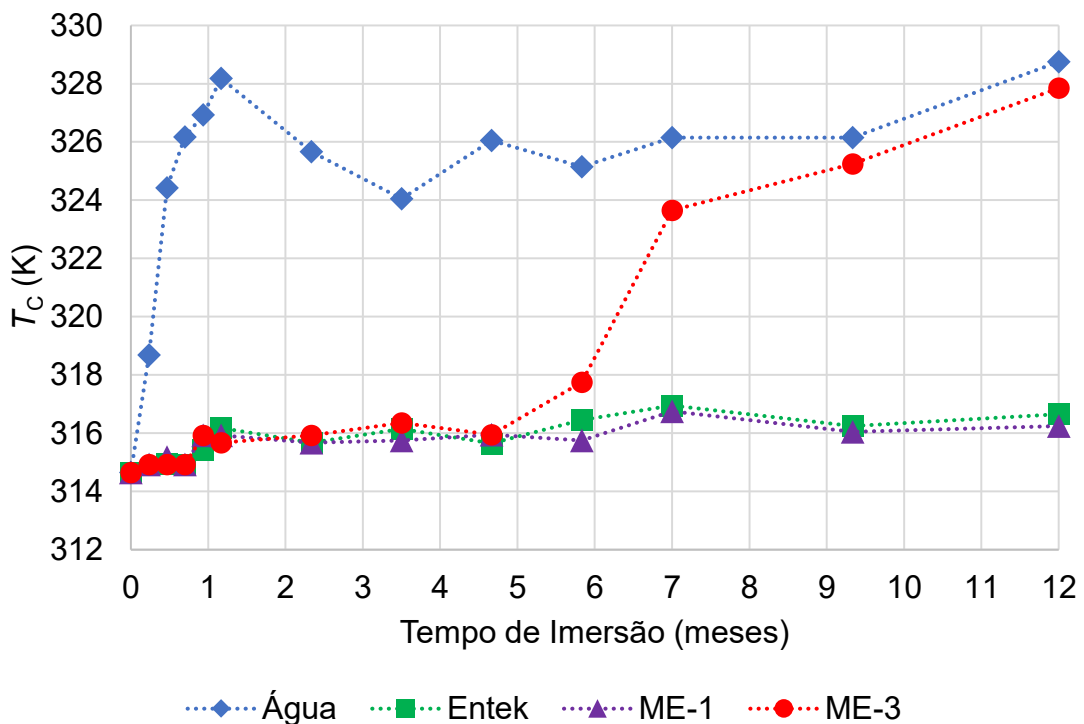
Ao analisar-se as alterações no parâmetro FWHM, percebe-se um aumento de 0,4 K da largura do pico nos materiais expostos no meio com ME-1, com relação ao estado de entrega; 1,6 K na com Entek; de 3,5 K em ME-3 e de 10,5 K nos imersos em água por um ano. A mudança observada para os materiais em Entek não é tão expressiva, principalmente comparada ao ME-3 e a água. Esse aumento da largura pode também indicar um aumento na heterogeneidade química das partículas, levando a regiões da amostra com diferentes composições químicas ligeiramente diferentes e, dessa forma, fazendo com que várias T_C coexistam na amostra; porém com a taxa de 10 K/min os picos diminutos de diferentes T_C s são convolucionados, resultando em picos mais alargados.

Visando analisar as mudanças das T_C 's ao longo do tempo de envelhecimento, construiu-se o gráfico da Figura 49, no qual exibe-se a T_C obtida pelas análises de DSC, durante o aquecimento a 10 K/min, para os materiais imersos nos quatro meios aquosos, ao longo dos tempos de envelhecimentos. Ressalta-se que cada porção analisada é diferente da anterior, uma vez que para cada medida retirou-se uma alíquota de cerca de 15 mg dos envelhecimentos, realizou-se o ensaio, e então a mostra analisada foi armazenada em microtubo separado dos demais.

Pode-se observar na Figura 49 que os materiais imersos em água sofreram variação abrupta de sua T_C , sendo perceptível já nas primeiras semanas, com o aumento vertiginoso da T_C aferida. As variações observadas ao longo das demais semanas indicam que a corrosão

sofrida pelo material não é homogênea, de forma que algumas partículas apresentavam maior alteração da T_C do que outras, o que é concordante com análises de microscopia óptica na qual destacou-se regiões de micropartículas mais deterioradas do que outras, bem como regiões algumas micropartículas mais corroídas do que outras. Como também, a variação mais abrupta de propriedades no início dos envelhecimentos é condizente com aspectos discutidos na literatura, que indicam que o produto de corrosão formado por essas ligas possui caráter não passivante, isto é: os produtos óxidos formados podem diminuir a taxa de corrosão por diminuir a área metálica disponível, porém por serem porosos/não aderentes, permitem que áreas de material passível de corrosão continuem em contato com o fluido. Após 1 ano de envelhecimento a T_C desses MMC alcançou valores de 328,7 K, o que representa uma variação percentual de 4,58% da T_C inicial.

Figura 49 – T_C aferida no DSC ao longo dos envelhecimentos da T_{C1}



Fonte: autor.

Por outro lado, os MMC imersos em ME-3 demonstraram estabilidade de suas propriedades por quase 5 meses de envelhecimento, de acordo com a Figura 49. Nota-se que há uma variação notável das T_C dos materiais na iminência de 6 meses de imersão (25 semanas). Esse patamar é coincidente com alterações na aparência dessas amostras, detectáveis via MO (Figura 28). Após a primeira aferição da modificação notável da temperatura de transição, a T_C

continuou elevada em relação ao estado de entrega e, mais do que isso, aumentando ao longo do envelhecimento. Ao final do envelhecimento, a T_C alcançou patamares de 327,85 K, representando uma variação de 4,28%, muito similar a variação observada nos materiais imersos em água.

Esse resultado é um indicativo de que para a T_{C1} , que estava imersa em condições acima de sua T_C nominal, a mistura com aditivo ME-3 garantiu estabilidade termomagnética por até 5 meses, podendo ser considerada uma limitação de tempo de uso dessa mistura em protótipos de refrigeração magnética. Tal resultado também é um demonstrativo da importância de se realizar envelhecimentos por longos períodos, pois assim pode-se garantir experimentalmente a estabilidade do MMC em um fluido por um tempo determinado.

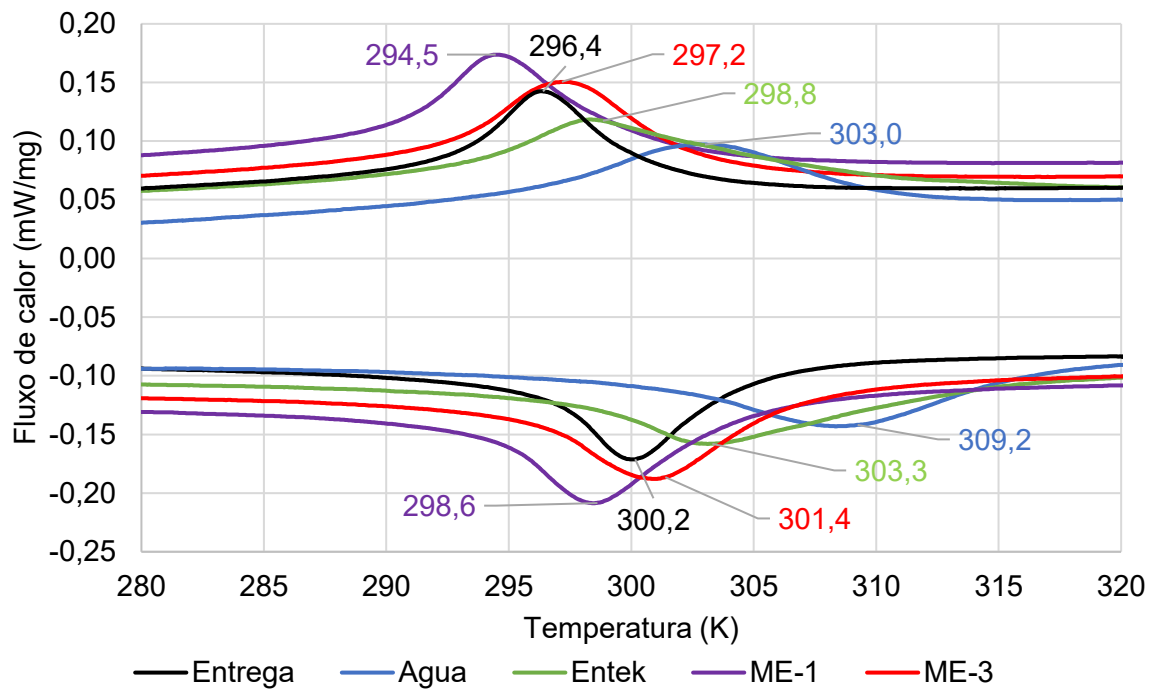
As variações observadas em Entek e em ME-1 para os MMC da T_{C1} podem ser consideradas não significativas. Para o Entek, ao final de um ano, a variação da T_C em relação ao inicial de 0,73 %, e para o ME-1 de 0,32%. Essas alterações podem ser advindas da deposição de uma camada do aditivo refreador de corrosão, alterando trocas térmicas e promovendo alguma variação na detecção da T_C . Tal raciocínio é também embasado nas outras técnicas já discutidas que demonstram a estabilidade desses materiais nos citados fluidos, sem observação de fenômenos corrosivos na T_{C1} .

Discutidos aspectos sobre o conjunto de MMCs da T_{C1} , pode-se agora discutir aspectos relevantes para análises térmicas da T_{C2} . Para isso, parte-se da Figura 50, na qual percebe-se claramente que as curvas dos materiais imersos em água estão, novamente, muito deslocadas em relação ao estado de entrega, tanto no aquecimento quanto no resfriamento. Também se observa um deslocamento da curva nos materiais imersos em ME-3, porém não tão severo quanto verificado em água. Nessa T_{C2} , os MMCs expostos a mistura de Entek apresentaram variações nos aspectos ópticos após um ano de envelhecimento, e no caso das propriedades termomagnéticas não é diferente. Pode-se observar um deslocamento da curva, alargamento de pico e a diminuição da intensidade do pico. Por outro lado, em ME-1, observou-se uma aparente diminuição da T_C .

Analisando variações de histerese e a largura do pico, dado exposto na Tabela 9, percebe-se tendências similares ao observados para os materiais da T_{C1} . Há variações notáveis de histerese (aumento de 2,4 K) e do parâmetro FWHM (aumento de 4,8 K) nos materiais imersos em água; como também aumento nessas mesmas propriedades nos MMCs expostos à meio com ME-3, com variações de 0,4 K e 2,1 K na histerese e no FWHM respectivamente; enquanto o fluido com ME-1 novamente provocou menores alterações, com aumentos de 0,3 K na histerese, e 0,7 K na largura a meia altura do pico. Contudo, diferentemente da T_{C1} , após um

ano de envelhecimento na mistura com Entek, variações mais significativas são observadas na T_{C2} , com aumento de 4,5 K no FWHM, variação parecida com o alcançado para a mesma T_C imersa em água, além da variação na histerese de 0,7 K.

Figura 50 – Curvas de DSC da T_{C2} após um ano de envelhecimento.



Fonte: autor.

Tabela 9 – Dados obtidos a partir de análises de DSC da T_{C2} após um ano de envelhecimento.

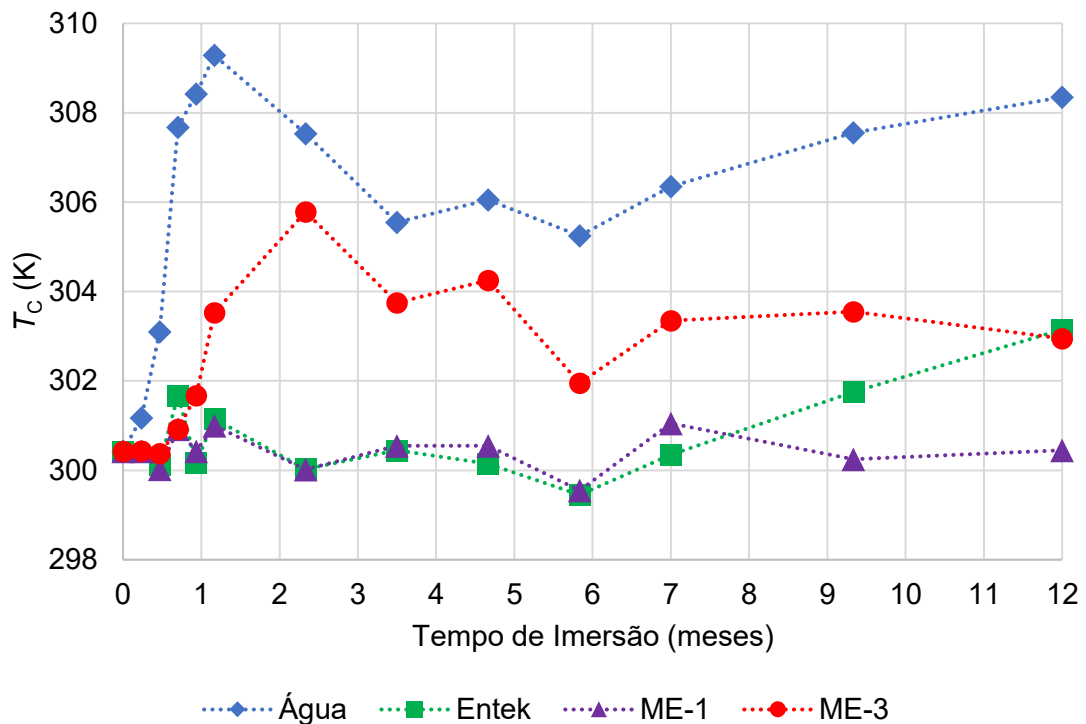
Material	T_C Aquecimento (K)	T_C Resfriamento (K)	Histerese (K)	FWHM (K)
Entrega	300,2	296,4	3,8	5,0
Água	309,2	303,0	6,2	9,8
Entek	303,3	298,8	4,5	9,5
ME1	298,6	294,5	4,1	5,7
ME3	301,4	297,2	4,2	7,1

Fonte: autor.

Em termos das variações da temperatura de transição das amostras da T_{C2} ao longo dos envelhecimentos, conforme exibido na Figura 51, pode-se observar um comportamento muito parecido com descrito para o grupo de amostras da T_{C1} (Figura 49 p. 93). Nota-se uma variação

vertiginosa da T_C nas primeiras semanas de imersão em água, seguido de variações ao torno de um patamar. A explicação para isso pode ser, novamente, a formação de produtos que diminuem a taxa de fenômenos corrosivos por diminuir a área metálica disponível, mas que não inibem a deterioração do material. A variação da temperatura de transição dos materiais em água, em relação ao estado de entrega, foi de 3,0% (enquanto para T_{C1} foi superior a 4,8%).

Figura 51 – T_C aferida no DSC ao longo dos envelhecimentos da T_{C2} .



Fonte: autor.

Se o comportamento dos MMC referentes a T_{C1} e a T_{C2} imersos em água foi muito similar, na mistura com ME-3 houve significativas diferenças entre os esses dois lotes de MMCs. No caso da T_{C2} , pode-se perceber alterações significativas da T_C logo após apenas um mês de envelhecimento, diferente da estabilidade observada de 25 semanas para os materiais da T_{C1} . Após isso, as variações verificadas em ME-3 permaneceram ao redor de um patamar, muito similar ao observado na imersão em água. A T_C detectada nos MMCs após um ano de imersão nessa mistura com ME-3 foi de 301,39 K, o que equivale a uma variação percentual de 0,4%; contudo a variação máxima detectada através do DSC ao longo do envelhecimento foi de 1,93%. O fato de ter sido detectada uma variação de quase 2% na T_C , e após isso flutuações de valores da temperatura de transição, é um indício de que a deterioração nos materiais é

heterogênea, de modo que algumas frações dos materiais em envelhecimento foram mais prejudicadas do que outras.

Nesse cenário, percebe-se que apesar da instabilidade dos MMCs da T_{C2} na mistura com ME-3 ter sido percebida em tempos menores do que percebido para T_{C1} no mesmo fluido, a alteração da propriedade termomagnética não foi tão abrupta quanto o detectado na T_{C1} . Todavia, é importante salientar que a instabilidade da T_{C2} na mistura com ME-3 também foi verificada em outras técnicas já mencionadas, como MEV, MO e DRX.

Em relação a mistura com Entek, novamente a T_{C2} apresentou resultados diferentes do observado para a T_{C1} . Isso pois percebeu-se uma maior variação da temperatura de transição nos MMCs da T_{C2} em Entek (2% vol.) do que para a T_{C1} na mesma mistura. Nos meses finais do envelhecimento em Entek notou-se variações da T_C , e após um ano verificou-se uma T_C de 303,2 K, o que representa a variação percentual de 0,96%; o que, de fato, não é muito superior a variação de 0,73% observada no caso os MMCs da T_{C1} . Contudo, essa variação de 0,96%, acompanhada das demais análises e microscopia e DRX, indica instabilidade dessas partículas após um ano de envelhecimento nesse fluido.

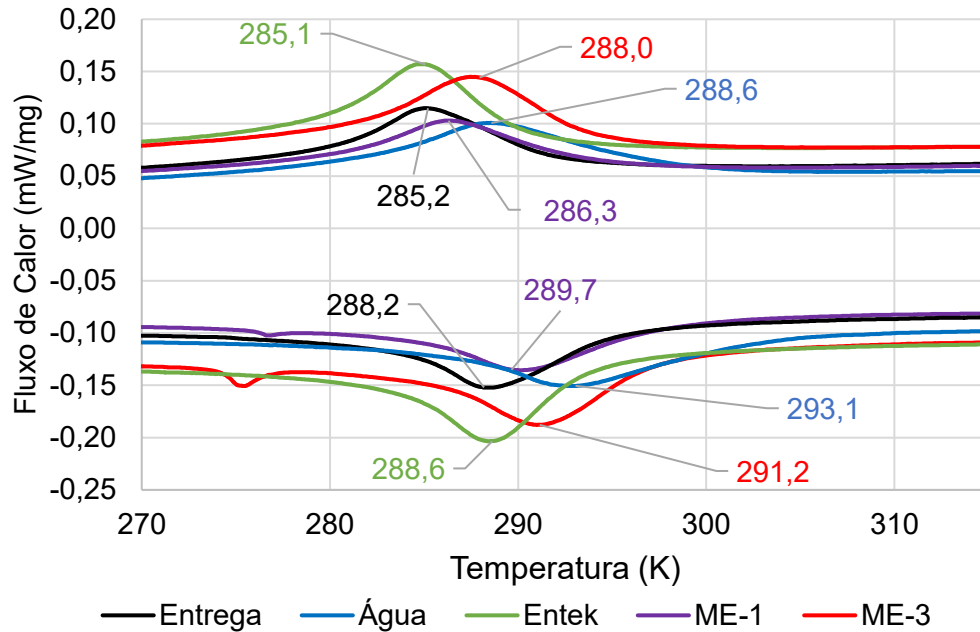
Dentre os fluidos testados na T_{C2} , a meio contendo ME-1 demonstrou maior capacidade de manter os materiais estáveis. Percebe-se na Figura 51 que as variações de T_C , segundo DSC, foram em torno de um mesmo patamar, com variações percentuais de no máximo 0,20% em relação ao estado de entrega; alcançando após um ano de envelhecimento T_C de 300,5 K (em comparação aos 300,4 K do estado de entrega). As variações observadas podem ser referentes a heterogeneidades químicas intrínsecas do material, que pode ter sua T_C variando em até 0,5 K para mais ou para menos, segundo análises do estado de entrega.

Por fim, pode-se realizar análises similares para o grupo da T_{C3} nas caracterizações via DSC. O comportamento dos MMCs em água é muito parecido ao observado para as demais T_C 's, maior variação da T_C nas exposições com água e em ME-3, e menores variações nas exposições contendo ME-1 e Entek, conforme verificado na Figura 52.

Em termos mais quantitativos, dispostos na Tabela 10, percebe-se aumento expressivo da histerese nos materiais imersos em água, mas não tão expressivos nas demais imersões. A variação máxima de 1,5 K da histerese é inferior as variações verificadas nas demais T_C 's. Da mesma forma, aquém da variação da largura a meia altura dos MMCs expostos em água por um ano, pouca variação é percebida nos demais fluidos, como cerca de 8% na imersão com ME-1. Além disso, é notável variações que parecem ser afunilamento dos picos, caso do Entek e do ME-3. Muito possivelmente, alguma variação intrínseca do material já no estado de entrega

que foi preservado pelos fluidos, visto que não indícios de que esses fluidos influenciem no estreitamento dos picos.

Figura 52 – Curvas de DSC da T_{C2} após um ano de envelhecimento.



Fonte: autor.

Tabela 10 – Dados obtidos a partir de análises de DSC da T_{C3} após um ano de envelhecimento.

Material	T_C Aquecimento (K)	T_C Resfriamento (K)	Histerese (K)	FWHM (K)
Entrega	288,2	285,2	3,0	7,4
Água	293,1	288,6	4,5	9,1
Entek	288,6	285,1	3,5	4,6
ME-1	289,7	286,3	3,4	8,0
ME-3	291,2	288,0	3,2	7,2

Fonte: autor.

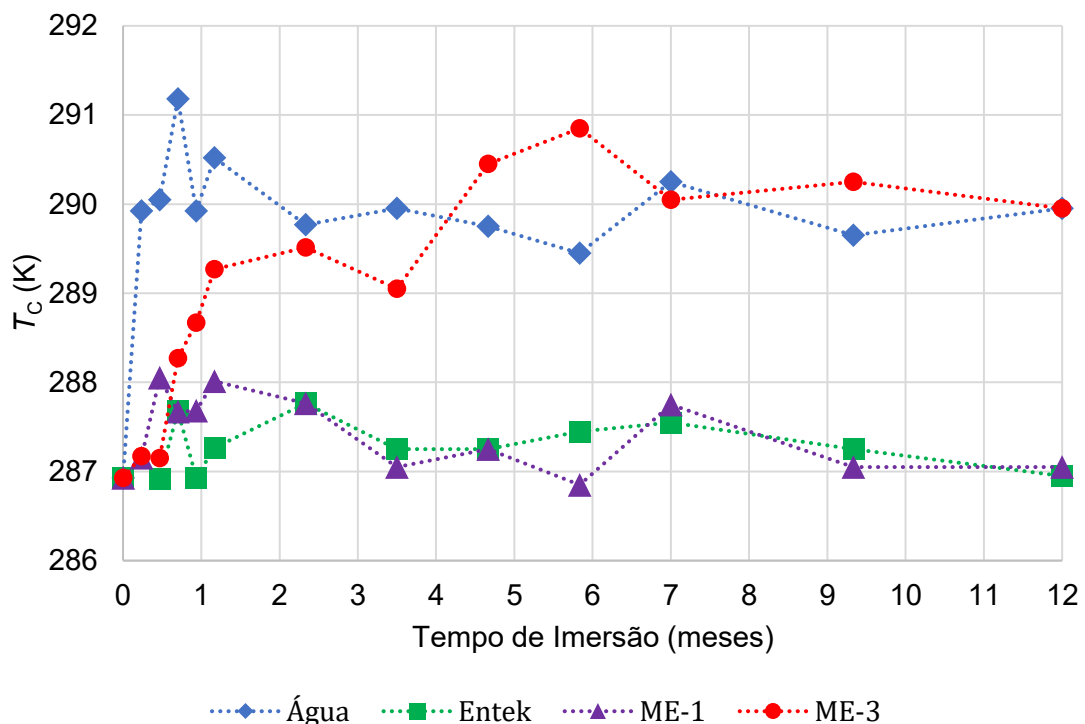
Quanto a variação da T_C ao longo do tempo, é perceptível o comportamento dos MMCs desse grupo da T_{C3} em água é idêntico ao comportamento verificado para as demais T_C 's em água analisadas até aqui, com uma variação inicial acentuada e, após isso, variações em torno de um patamar, conforme exibido na Figura 53. Após um ano de envelhecimento, a detectou-

se T_C de 290 K, representando 1,08% de variação percentual em relação à inicial. De fato, essa variação é a menor observada dentre os lotes de MMCs em Água. Verificou-se na T_{C3} imersa no meio contendo ME-3 comportamento muito similar ao observado para T_{C2} , com uma instabilidade em termos de T_C já detectada com 1~2 meses, seguida de oscilações em torno de um patamar e, ao final, variação percentual de 1,08%.

No caso da T_{C3} , conforme analisado para a T_{C1} , não foram detectadas variações significativas para o Entek, com variações percentuais de até no máximo 0,30%, e com T_C após um ano de exposição idêntica ao estado de entrega.

A mistura com ME-1 mostrou-se, mais uma vez, capaz de reter estabilidade dos MMCs, alcançando T_C com 0,2 K de diferença após um ano de envelhecimento em relação ao estado de entrega, e com variações percentuais de no máximo 0,42% ao longo do envelhecimento, as quais podem ser atribuídas a variações intrínseca do material já no seu estado de entrega.

Figura 53 – T_C aferida no DSC ao longo dos envelhecimentos da T_{C3} .



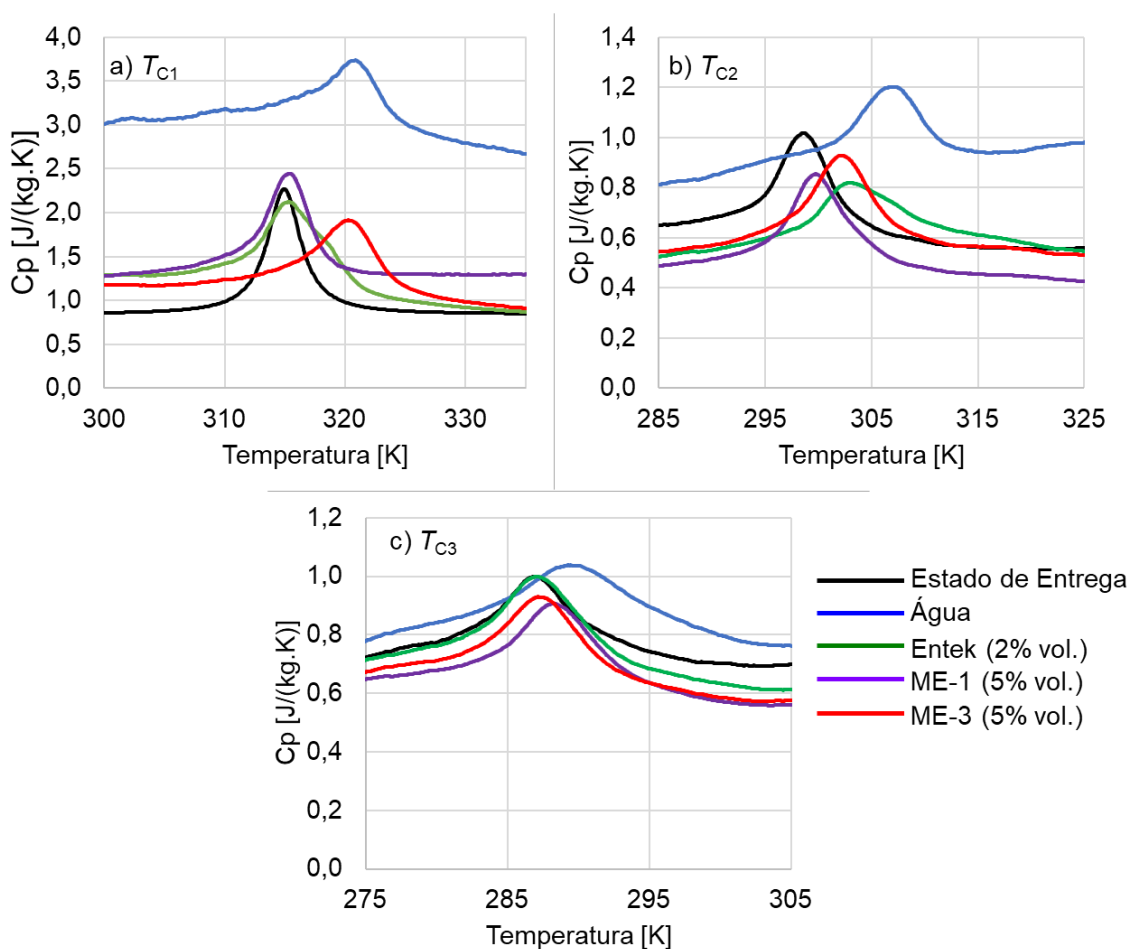
Fonte: autor.

Neste ponto, é válido destacar que as variações de T_C dos MMCs após um ano de imersão em água seguiram uma ordem de maior deterioração. Os materiais da T_{C1} sofreram variações de até 15 K, enquanto os da T_{C2} até 9 K, e da T_{C3} de até 4 K. Desta forma, parece

haver certa tendência na estabilidade do material, ou ao menos, do tamanho da deterioração do material, de acordo com sua T_C .

Por fim, ainda nas análises térmicas, pode-se verificar variações do calor específico das amostras (sendo $C_p \approx C_H$). Conforme pode ser observado na Figura 54, na qual são exibidas curvas de C_p obtidas para os MMCs, antes e após envelhecimentos, da a) T_{C1} ; b) T_{C2} ; c) T_{C3} .

Figura 54 – Calor específico experimental dos MMCs antes e após envelhecimentos.



Curvas de C_p da a) T_{C1} ; b) T_{C2} ; c) T_{C3} , antes e após 1 ano de imersão nos fluidos. Fonte: autor

De maneira geral, pode-se verificar que os MMCs imersos em água (curvas em azul) sofreram maior alteração da linha base da C_p . Ou seja, após exposição por um ano em água, o MMC necessita de mais energia por kg para aumentar 1 K. Essa alteração pode ser devida a formação dos produtos óxidos, observados em MO, MEV e em DRX, visto que de maneira geral, óxidos possuem maior calor específico do que materiais metálicos.

Para o restante dos fluidos, não se observa variações tão significativas da linha base dos materiais. Sumariamente, esse resultado é um indício de que, caso haja deposição de uma

camada protetora do aditivo inibidor de corrosão sob o MMCs, essa camada não é tão prejudicial para as propriedades térmicas do sólido, principalmente se comparado com os efeitos deletérios observados em água.

Nota-se que o fluido contendo ME-3 não alterou severamente o C_p dos MMCs após um ano de imersão, mesmo que nas demais análises comprovaram efeito deletérios para os sólidos parecidos com deterioração verificada na imersão em água deionizada. Tal aspecto indica formação de produtos diferentes dos observados em água, ou ao menos, formação em menores escalas. Essa percepção é concordar com análises de MO e de DRX, na qual não se detecta formação de outros produtos com tanta intensidade do que observada nos MMCs imersos em água por um ano. Outro fator a ser observado, é que não houve variação significativa, e não houve uma tendência clara, da variação de C_p do material após contato com os demais fluidos com os aditivos. Isso pode ser considerado um indício de que o aditivo inibidor de corrosão não altera de maneira significativa troca térmicas entre MMC e o meio. Contudo, caracterizações mais aprofundadas nos fluidos podem ser realizadas para validar as demais propriedades térmicas dos fluidos após inserção dos aditivos.

Além desses fatores salientados, demais comportamentos do MMCs após imersão nos fluidos são replicados de forma similar ao discutido previamente nesse capítulo: aumento da T_C e diminuição da intensidade do pico após imersão na água, e nos fluidos contendo ME-3 para todas as T_C 's, variação da T_C dos materiais da T_{C2} após envelhecimento em Entek (2% vol.), e manutenção das propriedades dos MMCs que foram expostos a mistura com ME-1.

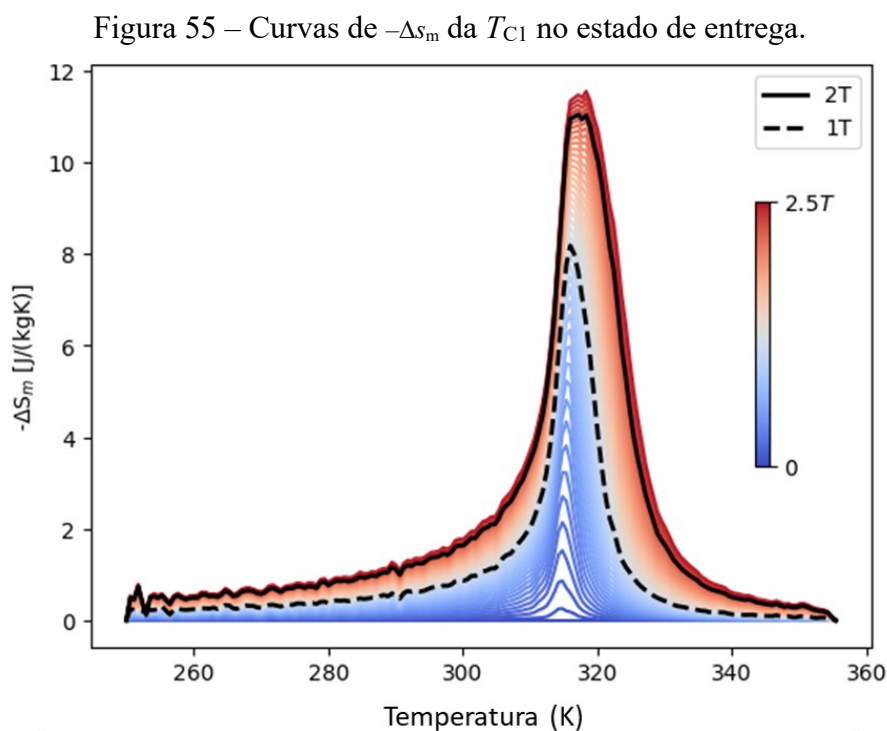
É válido salientar novamente que a T_{C1} teve maior variação de C_p após imersão a água do que a T_{C2} que, por sua vez, teve variação mais notável do que a da T_{C3} . A tendência de maiores variações de propriedades térmicas na T_{C1} e T_{C2} , que pode estar correlacionado com o estado magnético que a fase 1:13 se encontra, também é compatível com a maior variação na composição microestrutural dessas T_C 's em água e em ME-3 (5% vol.), dado que detectou-se formações mais acentuais de novos produtos na T_{C1} e T_{C2} do que na T_{C3} .

Após a discussão das propriedades térmicas, elucidções sobre alterações no efeito magnetocalórico dos materiais sólidos são realizados na sequência.

5.4 EFEITO MAGNETOCALÓRICO

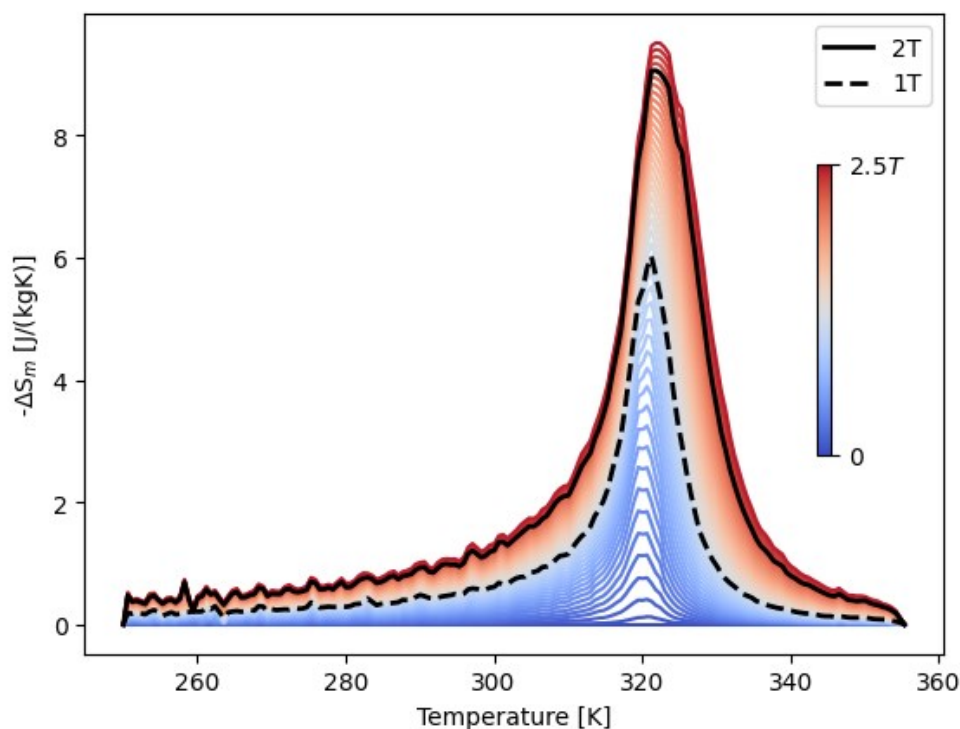
Para quantificação do EMC das micropartículas utilizou-se o MPMS. Através de medidas de $M \times T$, e da equação 11, alcançou-se curvas para a figura de mérito do EMC $-\Delta s_m$. Na Figura 55 são exibidas curvas de $-\Delta s_m$ com diferentes campos magnéticos (0 até 2,5 T) aplicados, para diferentes temperaturas. Essas curvas serão destacadas inicialmente para mapeamento total do comportamento magnetocalórico das amostras em diferentes campos e, após isso, comparações diretas entre MMCs da mesma T_C após envelhecimento serão feitas com base nos dados do campo de 2 T, por ser um campo usualmente relatado na literatura e não ser tão distantes de campos alcançados por arranjos de Halbach para protótipos de refrigeração.

Nesse contexto, alguns pontos importantes podem ser destacados da Figura 55, referente as curvas de $-\Delta s_m$ dos MMCs da T_{C1} no estado de entrega. Primeiramente, nota-se claramente uma região de maior intensidade da variação de entropia (ou seja, maior EMC), na T_C da amostra (314 K). Além disso, pode-se perceber alargamento do pico referente a resposta magnetocalórica em campos magnéticos maiores, efeito esperado para transições do tipo de primeira ordem (SMITH *et al*, 2012). Ainda nos campos mais intensos, pode-se perceber que há na região da T_C duas regiões de pico, indício de heterogeneidade da composição química, pois representam duas T_C 's muito próximas.



Em outro cenário, na Figura 56 encontram-se as curvas de variação de entropia magnética após um ano de exposição dos MMCs da T_{C1} em água. Nota-se primeiramente um deslocamento das curvas para a direita (em relação as curvas do estado de entrega, de cerca de 315 K para 320 K). Esse deslocamento, muito similar ao observado nas análises de DSC, pode ser atribuído a fenômenos de deterioração das partículas, levando a um aumento da T_C , que alcançou valores 320 K. O formato dos picos parece mais largo em relação aos do estado de entrega, o que pode ser devido ao processo corrosivo que altera a composição química de forma heterogênea e, impurezas são fonte de alargamento de picos de transição do tipo de primeira ordem (SMITH, 2022). Essa heterogeneidade química também é mais visível em maiores campos magnéticos, onde se observam picos assimétricos e/ou com desníveis, pois se fosse homogêneo um único pico contínuo seria observado.

Figura 56 – Curvas de $-\Delta s_m$ da T_{C1} após um ano de imersão em água.

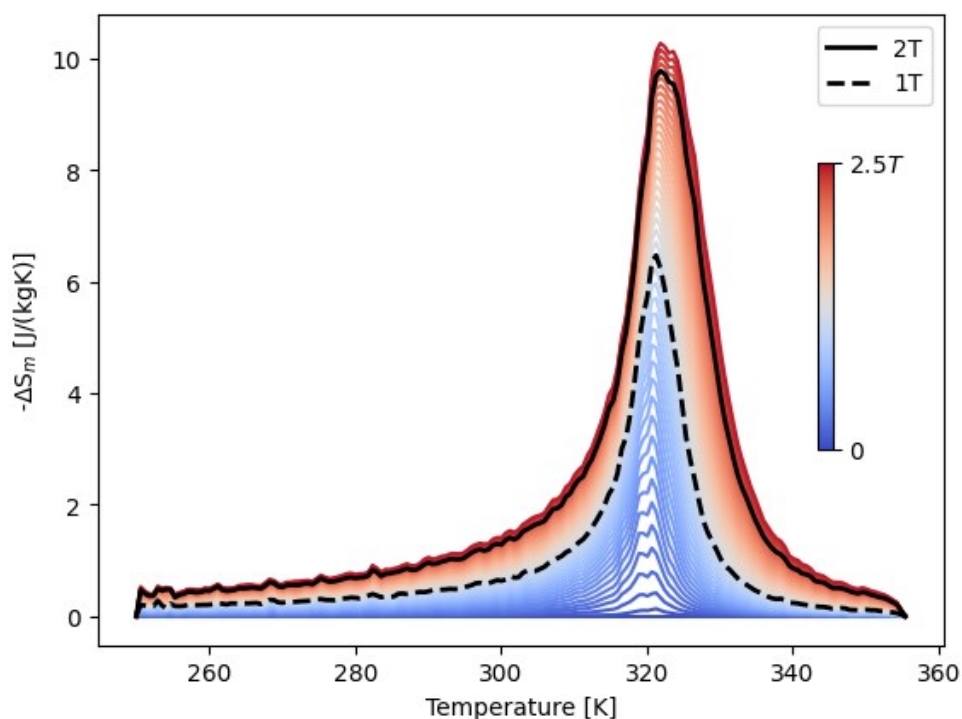


Fonte: autor.

Na Figura 57 pode-se observar as curvas de variação de entropia para as amostras que foram imersas no meio contendo ME-3 por um ano. Nessa figura, é visível o deslocamento da curva para temperaturas maiores em relação ao estado de entrega, bem como a diminuição do EMC observado em comparação ao estado de entrega, de forma muito similar ao observado nas

amostras imersas em água. Contudo, a variação do EMC aparenta ser menor do que o observado para as micropartículas em água, dada as escalas do eixo vertical. Nesse caso também é possível observar que o pico não é simétrico, e possui algo similar a um pico secundário.

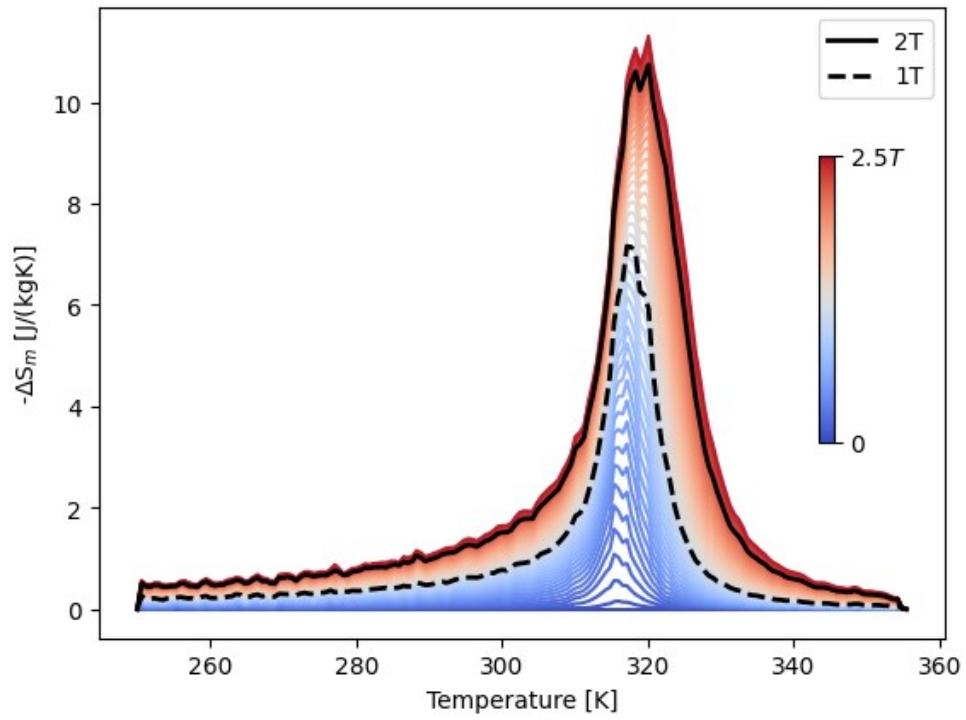
Figura 57 – Curvas de $-\Delta S_m$ da T_{C1} após um ano de imersão em ME-3.



Fonte: de autor.

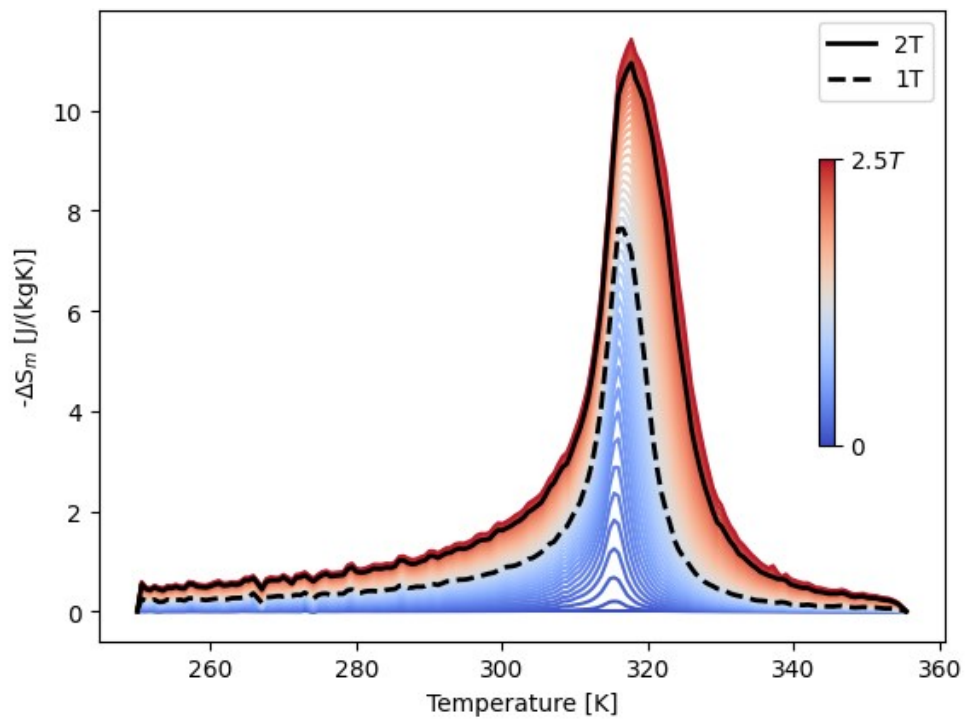
De modo oposto, os MMCs expostos por um ano em ME-1 e em Entek não sofreram variação significativa do EMC, conforme pode ser observado na Figura 58 e Figura 59, referentes as curvas de variação de entropia magnética após um ano de exposição em Entek e em ME-1 respectivamente. Nessas curvas pode-se verificar que a temperatura de pico do EMC permanece muito similar ao estado de entrega. Para os MMC em Entek, observa-se claramente dois picos, mais proeminentes com campos mais altos, mas visível mesmo nos campos mais baixos.

Figura 58 – Curvas de $-\Delta S_m$ da TC1 após um ano de imersão em Entek.



Fonte: autor.

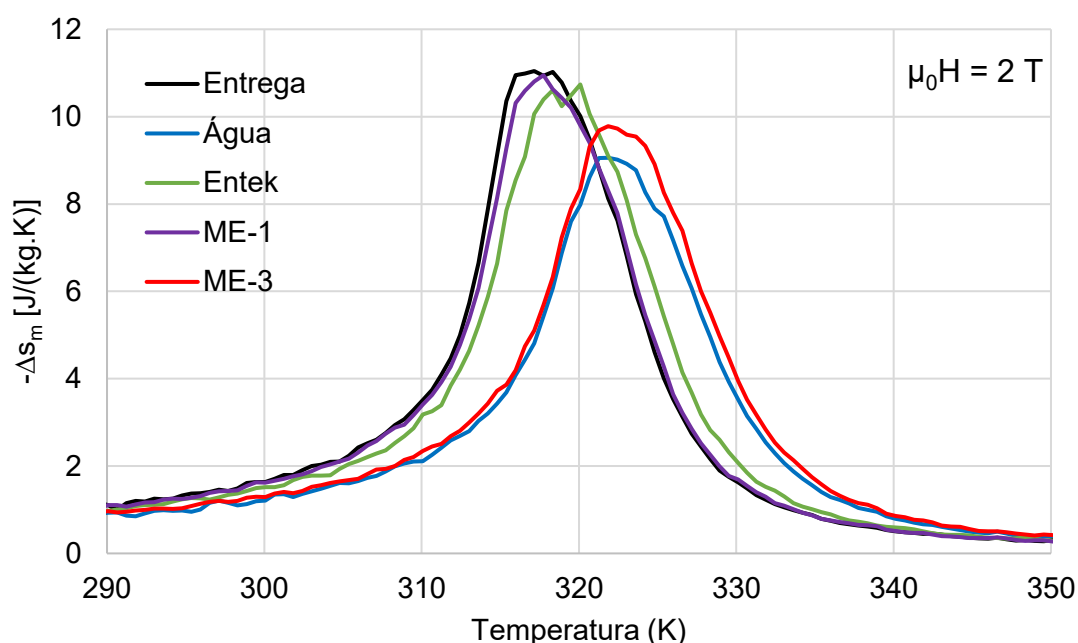
Figura 59 – Curvas de $-\Delta S_m$ da TC1 após um ano de imersão em ME-1



Fonte: autor.

Para uma comparação mais direta da T_C e da intensidade do EMC, utiliza-se da Figura 60, na qual são compiladas curvas de $-\Delta s_m$ para campos de 2 T dos MMCs da T_{C1} após um ano de envelhecimento, e do estado de entrega para comparação. Através dessa figura, pode-se notar claramente o deslocamento da temperatura de pico dos materiais imersos em água e em ME-3, se comparado com o estado de entrega. A posição do pico foi muito pouco alterada para os MMCs imersos em ME-1, e levemente alterada após imersos em Entek. Em termos de intensidade do EMC, água e ME-3 comprovaram grande degradação, seguidos pela Entek, e o menos agressivo foi o ME-1.

Figura 60 – Comparação do EMC ($-\Delta s_m$) dos materiais da T_{C1} para campos de 2 T.



Fonte: autor.

Os valores numéricos obtidos das curvas de $-\Delta s_m$ em 2 T são também dispostos na Tabela 11. Pode-se perceber que as variações (diminuições) do EMC após exposição a água foram próximas à 18%, enquanto para o ME-3 foi de 11%. Já a variação da T_C foi de 1,31% em água e 1,49% em ME-3. Nos fluidos que menos apresentaram variação das propriedades dos MMCs, houve redução de quase 3% do EMC no Entek, e de menos de 1% em ME-1; a T_C variou menos de 1% em Entek, com destaque na variação ínfima de 0,18% em ME-1. A variação da largura a meia altura dos picos seguiu as mesmas tendências, maior variação em Água e ME-3, menores em Entek em ME-1. A variação desse parâmetro pode indicar maior heterogeneidade química, o que culmina em uma transição menos abrupta (ou seja, mais de

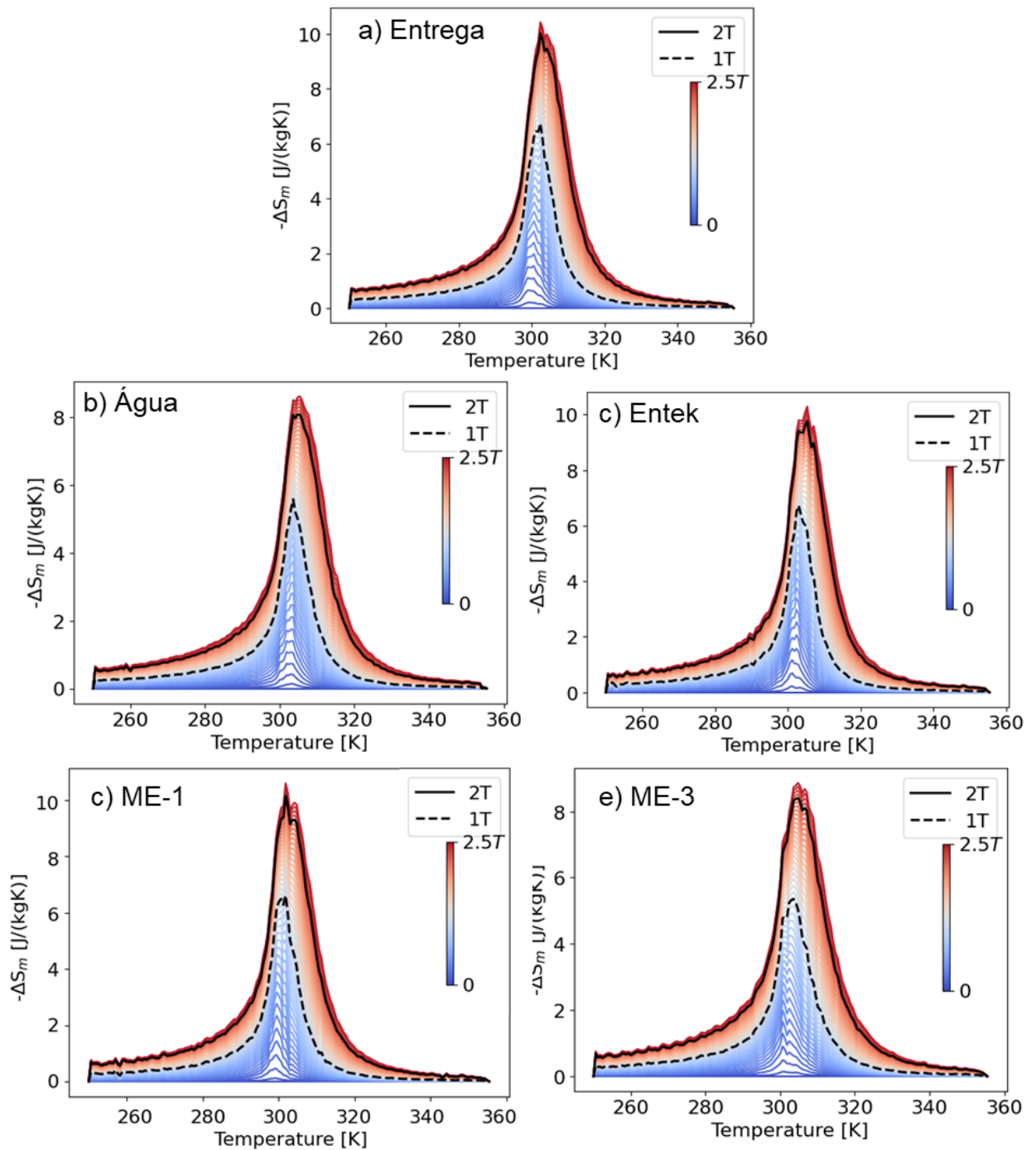
segunda ordem). Segundo análises de magnetometria, novamente, a mistura com ME-1 mostra-se a mais inerte para os MMCs.

Tabela 11 – Propriedades Magnetocalóricas dos MMCs da T_{C1} antes e após envelhecimento via MPMS.

Material	$-\Delta s_m$ (J/kg.K)	T_C (K)	FWHM (K)	Variação do EMC (%)	Variação da T_C (%)	Variação FWHM (%)
Entrega	11,0	317,2	11,8	-	-	-
Água	9,1	321,3	13,1	- 18,03	1,31	11,02
Entek	10,7	320,1	12,4	- 2,72	0,93	5,08
ME-1	11,0	317,7	12,0	-	0,18	1,69
ME-3	9,8	321,9	13,1	- 11,41	1,49	11,02

Fonte: autor.

As mesmas análises podem ser feitas para os MMCs da T_{C2} . Na Figura 61 são compiladas curvas traçadas de $-\Delta s_m$ em função da temperatura para diferentes campos magnéticos (de 0 até 2,5 T) para os materiais da T_{C2} no a) estado de entrega; b) após um ano de imersão em água; e após um ano de exposição as misturas aquosas contendo c) Entek, d) ME-1, e em e) ME-3. De forma comparativa, pode-se perceber que os materiais expostos em água e em ME-3 sofreram variações da intensidade do EMC, e aumento da temperatura de pico máximo, em relação ao estado de entrega. Quanto a imersão com Entek, percebe-se qualitativamente o aumento da T_C , porém a intensidade máxima da $-\Delta s_m$ não parece ter tanta alteração quanto observado para imersões em água e em ME-3. Para esses três meios expostos na Figura 61 b), c), e d), observa-se bandas menos simétricas, e com oscilações após os picos, mais notável no envelhecimento em água, podendo ser um indício de grande heterogeneidade química. Por fim, as curvas traçadas para imersões em ME-1 são as mais similares em termos de amplitude do EMC, formato, e temperatura de transição.

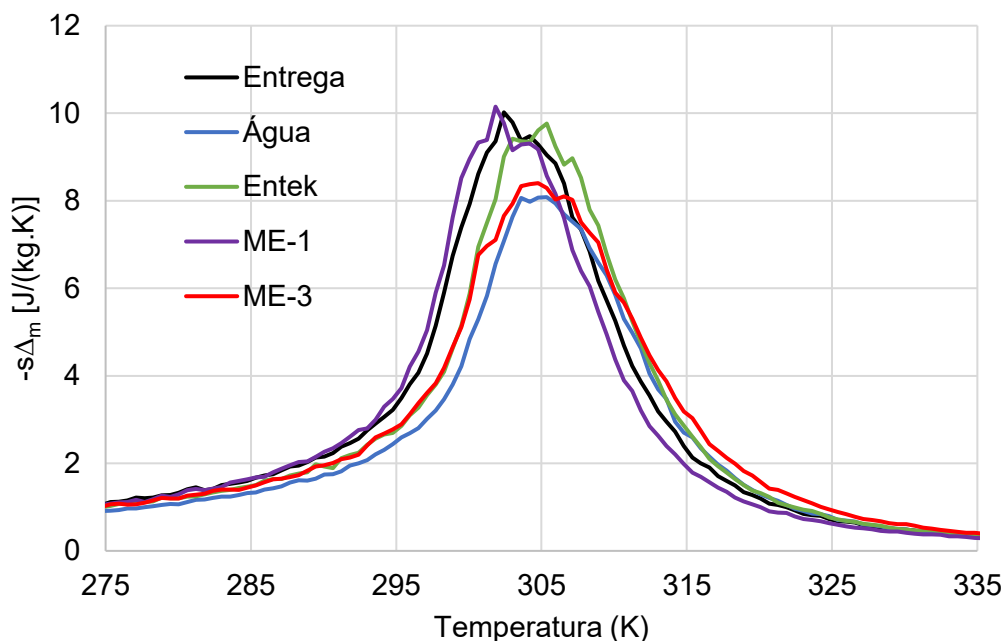
Figura 61 – Compilação medidas de $-\Delta S_m$ para T_{C2} .

Fonte: autor.

Análises mais diretas podem ser feitas na Figura 62, na qual percebe-se claramente a diminuição do EMC dos materiais imersões em água, e nas misturas com ME-3 e Entek, bem como um deslocamento de toda a curva de $-\Delta S_m$ nestes envelhecimentos, comparada a curva do

estado de entrega. Já nas exposições com aditivo ME-1 a curva é quase sobreposta ao estado de entrega.

Figura 62– Comparação do EMC ($-\Delta s_m$) dos materiais da T_{C2} para campos de 2 T.



Fonte: autor.

Em uma análise mais quantitativa, de acordo com o exibido Tabela 12, a diminuição do EMC é superior a 15% nos MMCs imersos em água e na mistura com ME-3, enquanto em Entek observou-se efeito deletério de 2,5%, e em ME-1 um aumento de 1,3%. O aumento observado em ME-1, muito possivelmente é referente a uma porção de MMCs que possuía um EMC pouco superior aos analisados no estado de entrega e, devido a estabilidade do material nesse fluido, não houve diminuição da intensidade do EMC, de forma a parecer um aumento do EMC do material após imersão no fluido. Contudo, não há evidências de que o fluido exerça qualquer influência para acrescer a resposta magnetocalórica do material.

Em termos de T_C , variações de 2 a 3 K nos fluidos supracitados (água e ME-3), quase 3 K para mistura com Entek, e de menos de 0,6 K em ME-1. Novamente, há uma aparente diminuição da T_C nos MMCs imersões em ME-1, o que pode significar uma heterogeneidade inicial existente entre materiais analisados no estado de entrega, a qual se manteve intacta ao longo dos envelhecimentos.

Aqui é válido salientar que se observou variações na microestrutura e nas curvas de DSC, nos MMCs da T_{C2} após um ano de exposição no meio com Entek. Nas medidas

magnéticas não foi diferente, sendo perceptível decréscimo do EMC e alteração da T_C nesse conjunto de amostras.

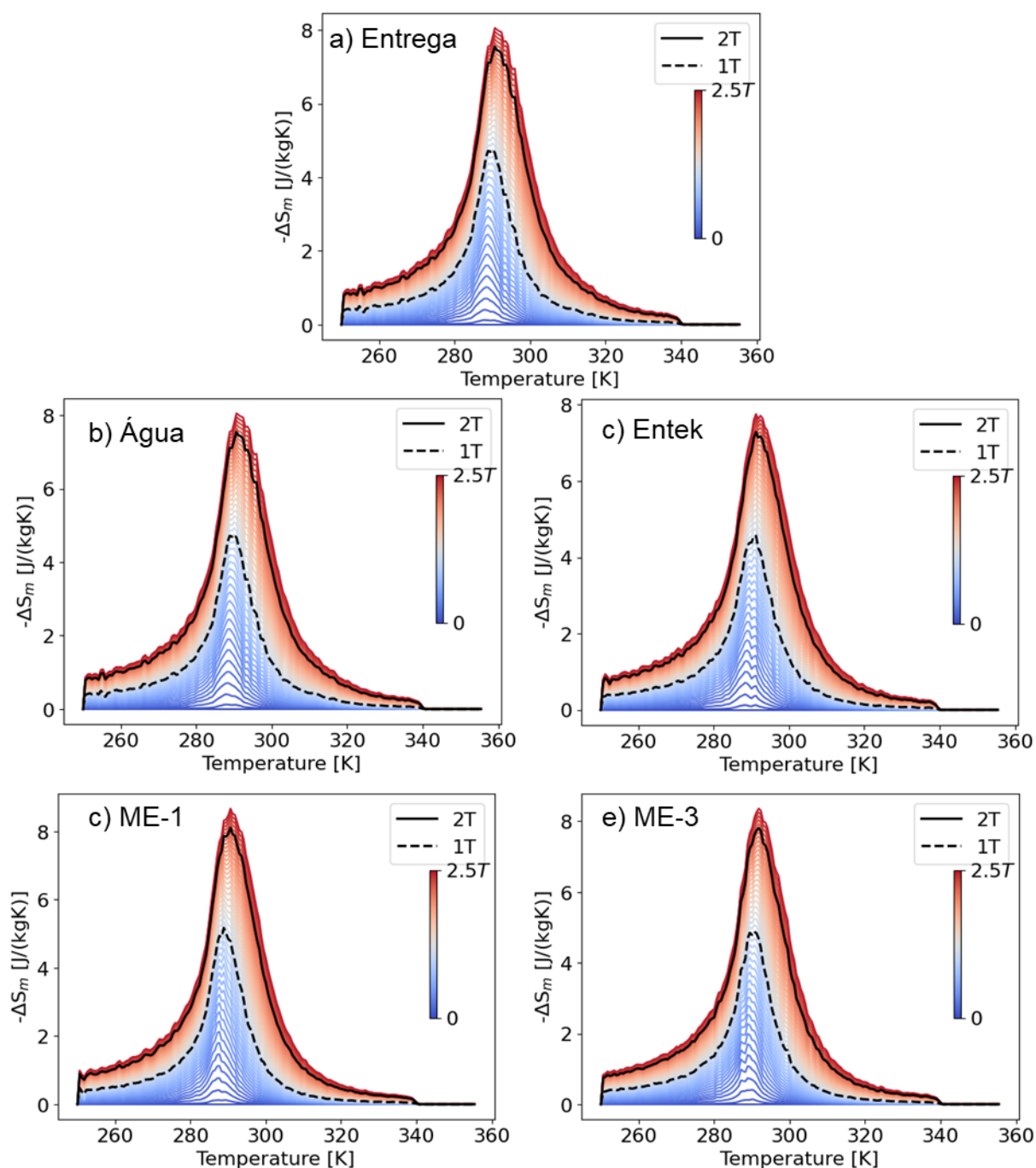
As análises da largura do pico a meia altura indicam um alargamento do pico para imersões em ME-3 (12%), Entek (4%) e em água (3%), e um estreitamento no referente a imersão em ME-1. Os alargamentos podem ser provenientes de variações na estequiometria da fase 1:13 após imersão, o que é condizente com a degradação das demais propriedades magnetocalóricas. Por outro lado, o estreitamento do pico no material imerso em ME-1 é mais um indício da heterogeneidade inicial da amostra já no estado de entrega, a qual foi preservada ao longo dos envelhecimentos.

Tabela 12 – Propriedades Magnetocalóricas dos MMCs da T_{C2} antes e após envelhecimento via MPMS.

Material	$-\Delta s_m$ (J/kg.K)	T_C (K)	FWHM (K)	Varição do EMC (%)	Varição da T_C (%)	Varição FWHM (%)
Entrega	10,0	302,4	14,1	-	-	
Água	8,1	306,0	14,5	-19,34	1,17	2,90
Entek	9,8	305,4	14,7	-2,59	0,98	3,84
ME-1	10,1	301,8	13,7	1,30	-0,20	-2,74
ME-3	8,4	304,8	15,8	-16,17	0,78	12,41

Fonte: autor.

As análises de medidas magnéticas para T_{C3} são similares e concordantes com o discutido até este momento. Conforme pode-se observar na Figura 63 que exibe a curvas de variação de entropia magnética para amostras no estado de entrega e após 1 ano em cada fluido. Pode-se observar variações da região de pico nos materiais imersos em água, na mistura com ME-3, e pouca alteração neste quesito para materiais imersos em Entek e ME-1.

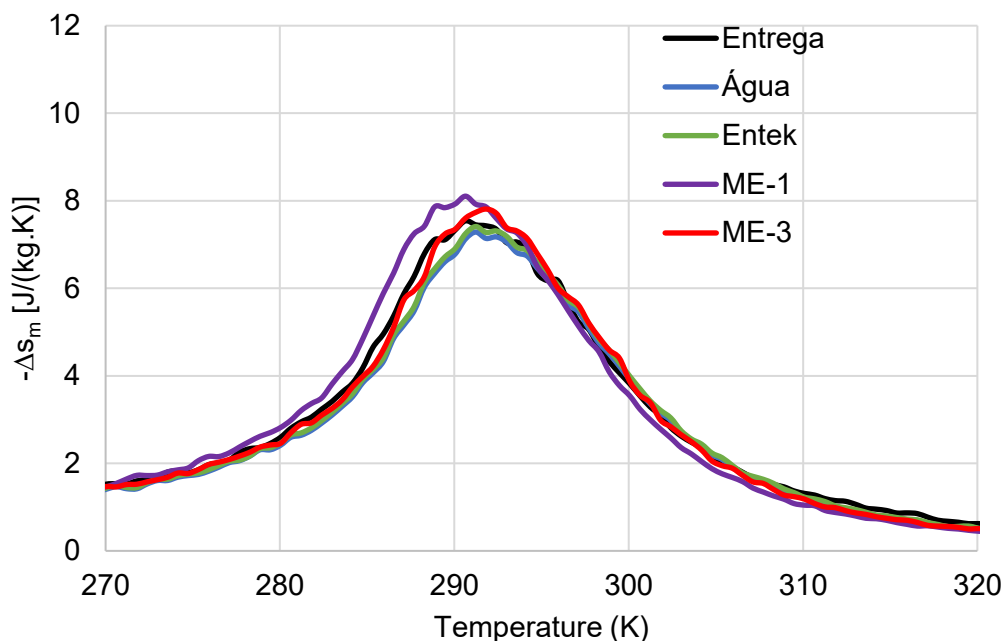
Figura 63 – Compilação medidas de $-\Delta S_m$ para T_{C3} .

EMC dos MMCs da T_{C3} no a) estado de entrega; b) após um ano em água; c) após um ano na mistura com Entek, e na mistura com d) após um ano com ME-1. Fonte: autor.

Para melhor comparação, o gráfico exibido na Figura 64 exibe a comparação do EMC para essa T_{C3} para campos aplicados de 2 T. Através desse recurso gráfico pode-se perceber mais claramente o pequeno alargamento dos picos, bem como a diminuição do EMC, nos

MMCs imersos em água e em ME-3, ao passo que se percebe a manutenção dessas propriedades no meio aquoso contendo ME-1.

Figura 64 – Comparação do EMC ($-\Delta S_m$) dos materiais da T_{C3} para campos de 2 T.



Fonte: autor.

Fato importante a ser observado, é que a intensidade EMC dos MMCs da T_{C3} são efetivamente menores dos que os da T_{C1} , os quais são menores do que os da T_{C2} , o que é explicado pela maior presença de Mn nos materiais das T_C 's mais baixas, uma vez que quanto maior o teor deste elemento, menor a T_C e menor o EMC. Doravante, percebe-se que as variações da intensidade do EMC nos materiais após exposições nos fluidos foram pequenas, conforme exposto na Tabela 13. Por exemplo, a variação da T_C após exposição em água de 0,6 K apenas.

A variação nas propriedades magnetocalóricas é tão pequena que, de fato, nos fluidos como ME-3 e ME-1, aparenta haver uma resposta magnetocalórica maior do que a do estado de entrega. Como não há indícios de que esses fluidos aumentem propriedades termomagnéticas, é possível que essas variações sejam advindas de heterogeneidades químicas iniciais das partículas, que se mantiveram inalteradas ao longo do envelhecimento.

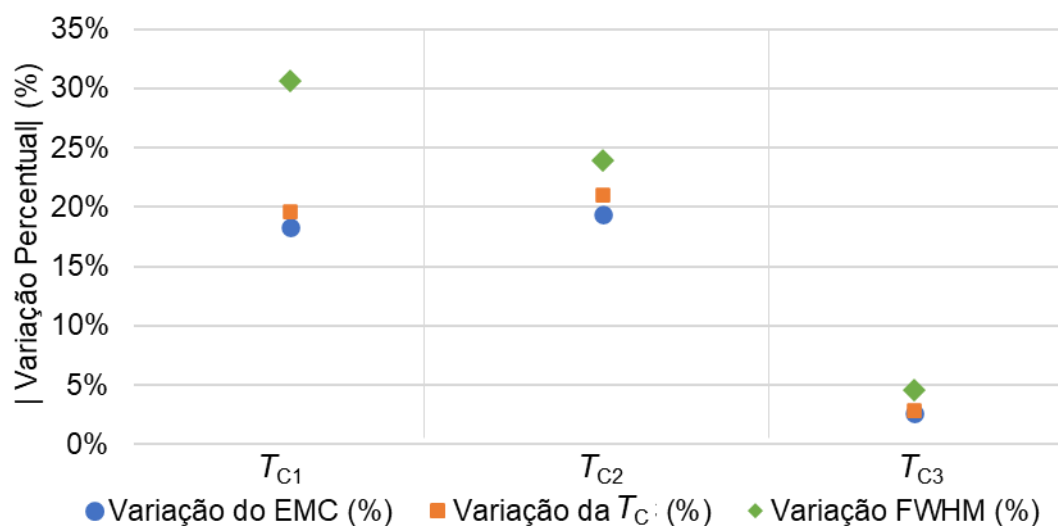
Tabela 13 – Propriedades Magnetocalóricas dos MMCs da T_{C3} antes e após envelhecimento via MPMS.

Material	$-\Delta S_m$ (J/kg.K)	T_C (K)	FWHM (K)	Variação do EMC (%)	Variação da T_C (%)	Variação FWHM (%)
Entrega	7,5	290,6	11,7	-	-	-
Água	7,3	291,2	11,6	-2,67	0,21	-1,71
Entek	7,4	291,2	11,8	-1,33	0,21	0,85
ME-1	8,1	290,6	11,9	8,00	0,00	1,71
ME-3	7,8	291,8	11,2	4,00	0,41	-4,27

Fonte: autor.

Quando comparada as variações sofridas entre T_C 's em água, que foi fluido que promoveu maior alteração de propriedades magnetocalóricas, percebe-se que os materiais da T_{C1} e T_{C2} sofreram maiores alterações do que os da T_{C3} , conforme pode ser vislumbrado na Figura 65.

Figura 65 – Variação das propriedades magnetocalóricas nos MMCs após um ano em água



Fonte: autor.

Uma das possíveis explicações para essa diferença nas alterações que poderia ser levantada é a diferença no tamanho de partículas diferentes entre as T_C 's, pois um menor tamanho de partícula significaria maior área de superfície, o que alteraria taxas de fenômenos

deletérios. Porém, não foi constatada diferenças significativas na distribuição de tamanho de partículas. De fato, os MMCs da T_{C3} apresentaram menor tamanho médio de tamanho de partícula, porém a menor variação das propriedades magnetocalóricas.

Nesse cenário, outra explicação plausível, seria o teor de manganês crescente, sendo o da T_{C1} com menor teor de Mn, e os da T_{C3} com maior teor deste elemento. Contudo, pesquisas anteriores comprovaram que não há influência no teor de Mn para o comportamento sob corrosão em água dos MMCs a base de La-Fe-Si-Mn (HU *et al.* 2014).

Dessa forma, uma possível justificativa para as variações observadas, é o estado magnético da fase 1:13 presente nas amostras durante os envelhecimentos. Como as imersões foram conduzidas à temperatura ambiente, os materiais da T_{C1} estavam predominantemente no estado ferromagnético durante os envelhecimentos (temperatura ambiente abaixo da T_C do material); cenário oposto à T_{C3} , que estava predominantemente no estado paramagnético (temperatura ambiente abaixo da T_C); e a T_{C2} oscilava entre estados magnéticos (pois T_C deste material é próxima da ambiente). Essa diferença de comportamentos pelo estado magnético que a fase 1:13 se encontra também é embasada no tamanho das células unitárias, visto que o estado ferromagnético da fase 1:13 tem maior célula unitária do que o estado paramagnético (KRAUTZ *et al.*, 2012), o que também foi comprovado pelas medidas de DRX, na qual o parâmetro de rede obtido para da T_{C1} foi maior do que a do T_{C2} , que foi maior do que da T_{C3} (vide Tabela 4). Logo, maior espaço interatômico poderia levar a maior mobilidade dos elementos e, com isso, fenômenos de deterioração do MMC poderiam ser facilitados, como por exemplo o H, ou o consumo de La ou Fe pela reação com O dos fluidos. De toda forma tal percepção de correlação entre T_C e estabilidade foi observada nas diferentes técnicas aqui empregadas.

Por fim, de maneira complementar às análises dos sólidos, caracterizações nos fluidos foram realizadas durante os testes de imersão das partículas, conforme abordado na sequência.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS

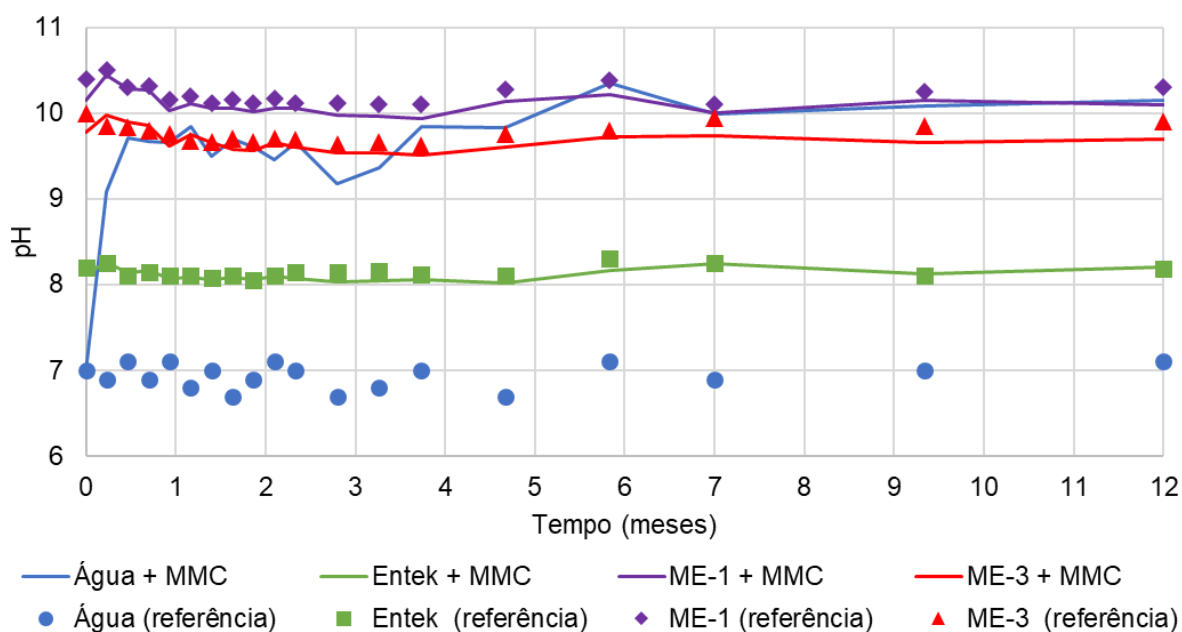
Uma das caracterizações feitas nos fluidos foi a medida de pH ao longo do tempo de envelhecimento. A Figura 66 exibe medidas de pH nos fluidos contendo os MMCs, bem como das misturas sem a imersão dos materiais (tubos de referência).

É possível perceber que há uma grande variação de pH no tubo contendo água deionizada e MMC, o que é indicativo de que reações químicas aconteceram, mudando o grau de concentração das espécies químicas no meio. Nos demais fluidos, não se percebeu uma

tendência como no caso da água, mas sim variações em torno de um mesmo pH. Isto é, as variações observadas nos tubos com material foram muito similares aos tubos apenas com fluidos, podem ser consideradas variações típicas da medida.

Neste ponto é válido salientar que a literatura indica que pHs mais alcalinos (ou seja, maiores que 8) tendem a ser menos agressivos para os MMCs a base de La-Fe-Si (KRAUTZ *et al.*, 2012). Essa tendência se confirmou para os fluidos contendo ME-1 e Entek, sendo essas misturas mais efetivas na proteção dos materiais. Contudo, o meio contendo ME-3 não foi apto na manutenção de diversas propriedades dos MMCs. Todavia, não se percebeu variações de pH nos tubos contendo ME-3, sendo apenas visível variações da coloração do fluido.

Figura 66 – pH dos fluidos ao longo dos envelhecimentos

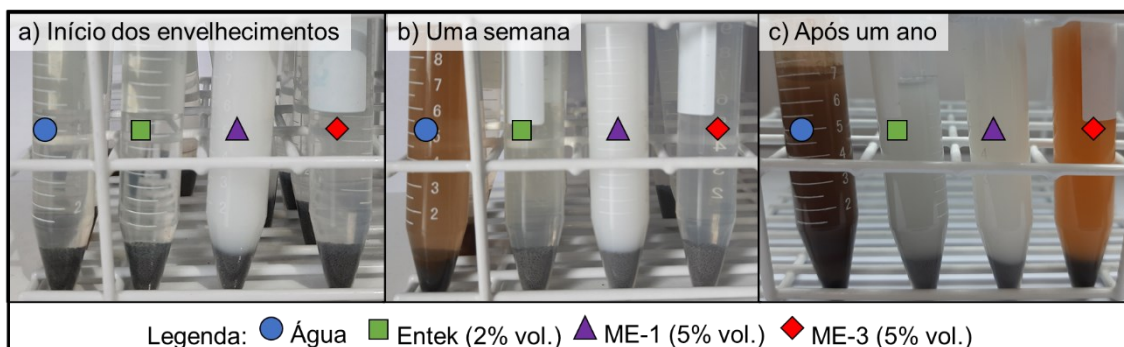


Fonte: autor.

Na Figura 67 são exibidas fotos dos tubos contendo os MMCs no início do envelhecimento, após uma semana, e ao final de um ano. Pode-se perceber a mudança de cor nos tubos contendo água + MMC logo após uma semana, tornando o fluido antes límpido em algo turvo, opaco e com tom marrom. No caso do ME-3, a alteração de cor para um laranja ocorreu pouco antes de se perceber alterações na T_C dos materiais, o que pode significar que a alteração visual do fluido é um indício de deterioração do material pelo fluido. A turbidez (acinzentamento) observada no tubo com a mistura de Entek é devido a um desgaste superficial das partículas magnetocalóricas, visto que era possível observar um pó muito fino cinza no fluido, o qual era atraído ao se aproximar um ímã. Esse comportamento magnético de atração

pelo ímã não era observado nos produtos de corrosão alaranjados/marrons dos tubos que continham água e a mistura de ME-3 (5% vol.).

Figura 67 – Aspecto visual dos fluidos ao longo dos envelhecimentos.



Aspecto a) no início dos envelhecimentos e b) após uma semana c) após um ano. Fonte: autor.

Dessa forma, a percepção de alteração de cores nos da água, e do meio contendo ME-3, representa instabilidade do sistema fluido e MMC. Como também, a preservação desses aspectos no tubo contendo ME-1 significa mais um indício da estabilidade dos MMCs envelhecidos esse fluido.

Uma vez discutidos os resultados expostos nesse documento, pode-se agora sumarizar as discussões nas principais conclusões alcançadas ao longo da referente pesquisa.

6 CONCLUSÕES

A estabilidade de MMCs disponíveis comercialmente a base de $\text{La(Fe,Si,Mn)}_{13}\text{Hz}$ foi estudada ao longo desta pesquisa, através da imersão dos mesmo em diferentes fluidos aquosos que poderiam ser aplicados em sistemas de refrigeração magnética. Para tanto, a adição de um aditivo inibidor de corrosão é fundamental para viabilidade a utilização de fluidos de base aquosa como fluido trocador de calor em protótipos que utilizam esse tipo de MMC, conforme pode ser verificado nas análises realizadas.

Os MMCs envelhecidos em água demonstram grande instabilidade estrutural, térmica e magnética. A percepção conjunta de que todos esses fatores são prejudicados, foi comprovada de forma sistemática via detecção de alterações na morfologia das partículas (formação de produtos avermelhados), variação no percentual de fases e no parâmetro de rede do material (via DRX), bem como variações da T_C e aumento do calor específico (detectado via DSC e medidas magnéticas), diminuição da intensidade EMC (segundo medias magnéticas). Essa compilação, de diferentes resultados para entendimento pleno da deterioração dos MMCs após imersão em água deionizada por longos períodos, é exposta de forma inédita através dessa pesquisa. Tal caracterização também é importante para comprovar eficácia de proteção de aditivos inibidores de corrosão, visto que deste modo têm-se uma referência da grande deterioração causada no MMC pelo contato com a água deionizada sem aditivos.

Além disso, pode-se afirmar que há correlação entre o grau de variação das propriedades aferidas após imersão dos MMCs por um ano em água, com o estado magnético que a fase 1:13 se encontra. Isso pois os MMCs da T_{C1} e T_{C2} tiveram maior grau de variação do EMC, da T_C dos materiais, do C_p , e do percentual da fase magnetocalórica, do que os materiais da T_{C3} . Logo, caso ocorra corrosão dos MMCs a base de $\text{La(Fe,Si,Mn)}_{13}\text{Hz}$, há indícios de que os materiais que serão mais prejudicados são aqueles que estejam acima da T_C da sua fase 1:13, isto é, estejam com a fase 1:13 em seu estado paramagnético.

Outra observação importante é de que a mistura contendo o aditivo ME-3 (5% vol.), não é indicada para ser utilizada em protótipos de refrigeração magnética contendo os MMCs a base de $\text{La(Fe,Si,Mn)}_{13}\text{Hz}$. Apesar de que nas semanas iniciais dos ensaios de imersão observou-se estabilidade dos MMCs em termos de MO e análises térmicas, após períodos maiores de envelhecimento, como 5, 15 e até 25 semanas, os materiais sofreram variações significativas de propriedades importantes para sua aplicação em refrigeração magnética, como sua T_C , e após um ano de envelhecimento foi possível detectar variações do EMC em termos da variação de entropia magnética. Essa percepção, além de descartar essa mistura como um possível fluido

para ser utilizado com estes materiais na refrigeração magnética, também é valiosa para comprovar a importância de testes de longo tempo de envelhecimento. Isso pois, através destes ensaios é possível estimar um tempo de vida do material no meio de sua aplicação.

No que tange a mistura com Entek (2% vol.), fluido muito utilizado em protótipos em desenvolvimento, boa estabilidade dos materiais foi comprovada para todas as T_C 's até cerca de 40 semanas. Após isso, observou-se em alguns materiais em contato com esse fluido, aparições de produtos avermelhados em sua superfície. De acordo com essa pesquisa, a aparição desses produtos é seguida por variações em propriedades termomagnéticas fundamentais para os MMCs. De fato, após um ano de envelhecimento, detectou-se nos materiais da T_{C2} , na qual se observou com maior intensidade a aparição de produtos avermelhados, a diminuição do EMC e a variação da T_C . De forma geral, é possível estimar que mistura com esse aditivo é efetiva na proteção dos MMCs a base de La-Fe-Si por períodos determinadas, por exemplo, até 25 semanas, o que pode ser um cenário de testes em eventuais protótipos. Contudo, segundo os resultados aqui alcançados, tal fluido não oferece estabilidade o suficiente para ser aplicado em aparatos de uso prolongado, caso de um futuro refrigerador magnético que seria disponibilizado comercialmente.

Doravante, ao longo dessa pesquisa buscou-se realizar testes que se aproximassem da aplicação final do material, visto que os MMCs estavam em sua geometria e composição química final para aplicação nos sistemas de refrigeração magnética. Esse testes comprovam que as deteriorações dos materiais não são somente devido a processos hidrogenação líquida, o que era usualmente proposto na literatura. Isso foi comprovado visto que os materiais utilizados já estavam saturados de hidrogênio, e mesmo assim, houve deterioração de propriedades fundamentais dos materiais ao longo dos envelhecimentos. Assim, outros fenômenos ocorrem nos MMCs imersos nos fluidos aquosos, como por exemplo, consumo de elementos químicos para formação de óxidos, pois tal ocorrência alteraria a estequiometria da fase magnetocalórica, podendo levar a desproporção e decomposição dessa fase 1:13 e, assim, variações de propriedades termomagnéticas dos materiais.

Por outro lado, os MMCs imersos na mistura contendo o aditivo ME-1 demonstraram grande estabilidade, mesmo após um ano de imersão. Não se percebeu variações no aspecto óptico, como também não houve alterações na superfície das micropartículas. As propriedades térmicas permaneceram constantes, e o EMC não foi prejudicado por qualquer interação entre fluido e material. Desta forma, tal mistura é a mais indicada para uso em testes de longos períodos em protótipos, como também, dos fluidos aqui testados, é a mais promissora para utilização em refrigeradores magnéticos que podem vir a ser comercializados. Essa conclusão

é importante pois demonstra que é possível promover estabilidade desses materiais através de um processo simples e econômico, como a adição de um inibidor de corrosão em água. Dessa forma, o procedimento vai de encontro com uma das propostas de refrigeração magnética, de se utilizar um fluido a base ecológico com base água.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesse tópico ficam destacados sugestões para pesquisas a serem feitas, com base nos resultados aqui demonstrados.

- Realizar envelhecimentos dos MMC a base de La-Fe-Si em misturas aquosas com menores concentrações do aditivo ME-1, uma vez que este se mostrou eficaz por até um ano na concentração de 5% em volume;
- Avaliar o comportamento de MMCs de La-Fe-Si em contato com outros metais presentes nos protótipos de refrigeração, como em ligas de cobre e alumínio, usualmente utilizados como trocadores de calor, bem como com aços utilizados na carcaça do RMA;
- Investigar envelhecimentos nos MMCs por ciclos de magnetização e desmagnetização, com e sem a presença de fluidos;
- Promover fluxo de fluidos pelos MMCs, visando comparar envelhecimentos estáticos e dinâmicos;
- Realizar medidas eletroquímicas do material em meio aos fluidos analisados, de forma a comparar curvas obtidas com tempos de estabilidade alcançados;
- Caracterizar composição química dos fluidos, buscando compreender grupos funcionais mais efetivos na preservação dos compostos magnetocalóricos;
- Pesquisar novas alternativas de aditivos que promovam estabilidade dos MMCs;
- Verificar variações de composição química nos materiais, via análises de espectrometria de difração de raios x, antes e após envelhecimentos;

8 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico são destacadas as produções bibliográficas alcançadas ao longo do período do mestrado, discriminando trabalhos em congressos e artigos completos publicados ou em submissão.

8.1 PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

- DÖRING, A.M.; ROSA, M.A.; HEMKEMAIER, M.C.; WENDHAUSEN, P.A.P.; LOZANO, J.A., BARBOSA Jr., J.R.; TEIXEIRA, C.S; The diffusion process of La, Fe and Si through the La(Fe,Si)₁₃ phase – A Fick’s 1st law based approach. **Journal Of Alloys And Compounds**, vol 905, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163688>.
- ROSA, M.A.; BOECK P.; DÖRING, A.M.; VIEIRA, B. P.; SCHAFFER, D.; CID C. C P.; LOZANO, J.A., BARBOSA Jr., J.R WENDHAUSEN, P.A.P.; TEIXEIRA, C.S; Magnetocaloric La(Fe,Mn,Si)₁₃H_z particles and their chemical stability in heat transfer fluids employed in magnetic refrigeration, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol 563, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169875>.

8.2 PUBLICAÇÕES EM SUBMISSÃO

- ROSA, M.A.; SCHAFFER, D.; DÖRING, A.M.; CID, C. C. P; LOZANO, J.A., BARBOSA Jr., J.R.; TEIXEIRA, C.S, WENDHAUSEN, P.A.P.; Novel Strategies to Obtain and Characterize LaFe_{13-x}Si_xH_z Magnetocaloric Composites, **Journal of Rare Earths**.
- PEIXER, G. F; SILVA, M. C. R.; LORENZONI, A.; HOFFMANN, G.; SANTOS, D. D. ; ROSÁRIO, G. M. D.; PAGNAN, E.; TEZA, H. F. ; SILVA, P. M. ; DUTRA, S. L.; RIBEIR, M. C. ; ROSA, M. A. ; DÖRING, A.M. ; VIEIRA, B. P. ; NAKASHIMA, A. T. D. ; WENDHAUSEN, P. A. P. ; TEIXEIRA, C. S.; LOZANO, J. A. ; BARBOSA JR, J. R.; A Magnetocaloric Air-Conditioning System Prototype, **International Journal of Refrigeration**.

8.3 PREMIAÇÃO EM CONGRESSO INTERNACIONAL

- Bernhard Gross Award – Melhor apresentação oral no simpósio de materiais magnéticos e supercondutores, XX B-MRS Meeting, com o trabalho: The diffusion process of La, Fe and Si through the La(Fe,Si)₁₃ phase – A Fick’s 1st law based approach; DÖRING,

A.M.; ROSA, M.A.; HEMKEMAIER, M.C.; WENDHAUSEN, P.A.P.; LOZANO, J.A., BARBOSA Jr., J.R.; TEIXEIRA, C.S;

8.4 PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

8.4.1 Apresentação Oral

- DÖRING, A.M.; ROSA, M.A.; HEMKEMAIER, M.C.; WENDHAUSEN, P.A.P.; LOZANO, J.A., BARBOSA Jr., J.R.; TEIXEIRA, C.S; The diffusion process of La, Fe and Si through the La(Fe,Si)_{13} phase – A Fick's 1st law based approach.

8.4.2 Coautoria em poster

- Exploring Additive Manufacturing to Develop La(Fe,Si)_{13} -based Active Magnetic Regenerators. 2022, Poster, XX B-MRS Meeting,
- Exploring Magnetometry as a Method to Quantify the Fraction of Ferromagnetic Phases. 2022, Poster, XX B-MRS Meeting,
- Stability of $\text{La(Fe,Mn,Si)}_{13}\text{H}_z$ Particles in Aqueous Media with and without Corrosion Inhibitors. 2022, Poster, XX B-MRS Meeting,
- Driving the Future of Refrigeration with Magnetocaloric Materials. 2022, Poster, XX B-MRS Meeting,

8.4.3 Participação como ouvinte

- THERMAG IX 2021: *9th IIR International Conference on Caloric Cooling and Applications of Caloric Materials*¹⁶.

8.5 TRABALHOS EM PROGRESSO PARA PUBLICAÇÃO

- DÖRING, A.M.; ROSA, M.A.; REIF, D. D. A. C.; PEIXER, G. F.; MACCARI, F.; WENDHAUSEN, P.A.P.; LOZANO, J.A., BARBOSA Jr., J.R.; GUTFLEISCH, O.; TEIXEIRA, C.S., Long time aging of La-Fe-Mn-Si-H particles using different corrosion inhibitor.

16 Mais informações em: <https://ceee.umd.edu/events/thermag-ix>

- REIF, D. D. A. C., MARTINA, F. A., DÖRING, A.M., LOZANO, J.A., BARBOSA Jr., POFFO, C. M., TEIXEIRA, C.S Novel study of the thermal diffusivity property of $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_z$ compounds

8.6 PARTICIPAÇÃO COMO MEMBRO DE BANCA

- LONDERO, A. A., Efeito do tratamento térmico na aplicação de aços elétricos totalmente processados e semiprocessados em compressores herméticos. UFSC, 2022. ROCHA, M. R., SILVA, A. S., DÖRING, A. M. Membro titular.
- TECH, M. E. M., Estudo do tratamento térmico pós-sinterização em Ímã de Nd-Fe-B: Efeito na microestrutura e coercividade. UFSC, 2022. LOPES, L. U., TEIXEIRA, C. S., ROCHA, M. R., DÖRING, A. M., Membro titular.
- ANDRÉ, F. M. Síntese e Caracterização da Liga de Alta Entropia CrMnFeCoNi Obtida Através de Moagem Mecânica de Alta Energia. UFSC, 2022; POFFO, C. M., TEIXEIRA, C. S., MARTINS, J. N., DÖRING, A. M. Membro suplente.

9 REFERÊNCIAS

- BAHL, C. R.H.; NAVICKAITÉ, K.; BEZ, H. N.; LEI, T.; ENGELBRECHT, K.; BJØRK, R.; LI, K.; LI, Z.; SHEN, J.; DAI, W. Operational test of bonded magnetocaloric plates. **International Journal Of Refrigeration**, v. 76, p. 245-251, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jrefrig.2017.02.016>.
- BARCLAY, J. A. Theory of an active magnetic regenerative refrigerator. Los Alamos National Lab., NM (USA), 1982.
- BARCZA, A.; KATTER, M.; ZELLMANN, V.; RUSSEK, S.; JACOBS, S.; ZIMM, C.. Stability and Magnetocaloric Properties of Sintered La(Fe,Mn,Si)₁₃H_z Alloys. **IEEE Transactions On Magnetics**, 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>.
- BEZ, H. N.; EGGERT, B.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 La(Fe,Si)₁₃H_y magnetic refrigerants obtained by HDSH, **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 386, p. 125-128, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.068>.
- BROWN, G. V.. Magnetic heat pumping near room temperature. **Journal Of Applied Physics**, v. 47, n. 8, p. 3673-3680, ago. 1976. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.323176>.
- BRUCK, E. **Magnetocaloric refrigeration at ambient temperature**. In: BUSCHOW, K. H. J. Handbook of Magnetic Materials. North-Holland: [s.n.], 2007. p. 235–291.
- BRÜCK, Ekkes. **Developments in magnetocaloric refrigeration**. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, [S.L.], v. 38, n. 23, p. 381-391, 17 nov. 2005. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/38/23/r01>.
- COEY, J. M. D., 2010 **Magnetism and Magnetic Materials**. Cambridge university press.
- DANG, D. H.; THOMPSON, K. A.; MA, Lan; NGUYEN, H. Q.; LUU, S. T.; DUONG, Minh T. N.; KERNAGHAN, A. Toward the Circular Economy of Rare Earth Elements: a review of abundance, extraction, applications, and environmental impacts. **Archives Of Environmental Contamination And Toxicology**, v. 81, n. 4, p. 521-530, 25 jun. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00244-021-00867-7>.
- DAN'KOV, S. Yu.; 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>.
- DÖRING, A. M.; **Estudo do Processo de Difusão do Lantânio, Ferro e Silício, em meio a Fase La(Fe,Si)₁₃**. 2020. 107 f. TCC (Graduação) – Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2020.

DÖRING, A. M.; ROSA, M. A.; HEMKEMAIER, M. C.; WENDHAUSEN, P. A. P.; LOZANO, J. A.; BARBOSA JR, J. R.; TEIXEIRA, C. S.. The diffusion process of La, Fe and Si through the $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ phase – A Fick's 1st law based approach. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 902, p. 163688, maio 2022. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2022>.

FUJITA, A.; FUKAMICHI, K., Control of large magnetocaloric effects in metamagnetic compounds by hydrogenation. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 404-406, p. 554-558, dez. 2005. Elsevier BV <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.106>

FORCHELET, J.; ZAMNI, L.; ALAMI, S. E. M; HU, J.; BALLI, M.; SARI, O., Corrosion behavior of gadolinium and La–Fe–Co–Si compounds in various heat conducting fluids. **International Journal Of Refrigeration**, v. 37, p. 307-313, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.09.021>.

FU, S; LONG, Y.; HU, J.; SUN, Y., Influence of the oxidation on microstructure and magnetocaloric effect of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ compounds. **Materials Letters**, v. 112, p. 149-152, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.045>.

FUJIEDA, S.; FUKAMICHI, K.; SUZUKI, S., Suppression of aqueous corrosion of $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ by reducing dissolved oxygen concentration for high-performance magnetic refrigeration. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 600, p. 67-70, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.229>.

FUJITA, A.; AKAMATSU, Y.; FUKAMICHI, K.. Itinerant electron metamagnetic transition in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds. **Journal Of Applied Physics**, v. 85, n. 8, p. 4756-4758, 15 abr. 1999. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.370471>.

FUJIEDA, S.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K.; HIRANO, N.; NAGAYA, S.. Large magnetocaloric effects enhanced by partial substitution of Ce for La in $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ compound. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 408-412, p. 1165-1168, fev. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.112>.

FUJIEDA, Shun; KAWAMOTO, Naoyuki; FUJITA, Asaya; FUKAMICHI, Kazuaki. Control of Working Temperature of Large Isothermal Magnetic Entropy Change in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{TM}_y\text{Si}_{1-x-y})_{13}$ (TM=Cr, Mn, Ni) and $\text{La}_{1-z}\text{Ce}_z(\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Si}_{1-x-y})_{13}$. **Materials Transactions**, v. 47, n. 3, p. 482-485, 2006. Japan Institute of Metals. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.47.482>.

FUKAMICHI, K.; SELLMYER, D. J.; SHINDO, D.; FUKAMICHI, K.; Itinerant-Electron Metamagnetism. In: LIU, Yi; SELLMYER, David J.; SHINDO, Daisuke (ed.). **Handbook of Advanced Magnetic Materials**: volume i: advanced magnetic materials: nanostructural effects. Tsinghua: Springer, 2006. p. 331.

FUNK, A.; FREUDENBERGER, J.; WASKE, A.; KRAUTZ, M.. Getting magnetocaloric materials into good shape: cold-working of $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})_{13}$ 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>.

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, v. 93, p. 112-232, abr. 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005>.

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

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. Grupo Gen-LTC, 2000;

GUO, J.; LI, J.; YE, R.; WEI, C.; LONG, Y.; Researches on corrosion behavior and magnetocaloric effect of the $\text{LaFe}_{11.7-x}\text{Co}_x\text{Al}_{1.3}$ alloys. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 846, p. 15628, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156298>.

HU, J.; DONG, Z.; SHEN, Y.; FU, B.; ZHANG, B.; Effect of excess lanthanum on corrosion and magnetocaloric property of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ compounds. **Journal Of Rare Earths**, v. 37, n. 10, p. 1116-1120, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jre.2019.01.007>.

HU, J.; FU, S.; HUO, Y.; LONG, Y.; XUE, J.; Effect of impurity phase on corrosion resistance and magnetic entropy change for $\text{LaFe}_{11.3}\text{Co}_{0.4}\text{Si}_{1.3}\text{C}_{0.15}$ magnetocaloric compound. **Journal Of Rare Earths**, v. 34, n. 3, p. 283-287, mar. 2016. Elsevier BV.
[http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0721\(16\)60026-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0721(16)60026-1).

HU, J.; GUAN, L.; FU, S.; SUN, Y.; LONG, Y.; Corrosion and latent heat in thermal cycles for $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}$ magnetocaloric compounds. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 354, p. 336-339, mar. 2014. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.025>.

JIA, L.; LIU, G. J.; SUN, J. R.; ZHANG, H. W.; HU, F. X.; DONG, C.; RAO, G. H.; SHEN, B. G.. Entropy changes associated with the first-order magnetic transition in $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. **Journal Of Applied Physics**, v. 100, n. 12, p. 123904, 15 dez. 2006. AIP Publishing.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2404468>.

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**, 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>.

KARLSRUHE, F. ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). ICDS, 2021. Disponível em: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de>. Acesso em: 12 ago. 2021.

KAMRAN, M. J.; AHMAD, H. O.; WANG, H. S.; Review on the developments of active magnetic regenerator refrigerators–Evaluated by performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 133, p. 110247, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110247>.

KITANOVSKI, A. *et al.* **Magnetocaloric energy conversion**. Springer International Pu, 2016.

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

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

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 La(Fe,Si)₁₃Hy. **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>.

LIANG, J.; MASCHE, M.; ENGELBRECHT, K.; NIELSEN, K. K.; VIEYRA, H. A.; BARCZA, A.; BAHL, C. R.H.; Experimental study of non-bonded packed bed active magnetic regenerators with stabilized La(Fe,Mn,Si)₁₃Hy particles. **Applied Thermal Engineering**, v. 197, p. 117383, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117383>.

LIONTE, S.; BARCZA, A.; RISSER, M.; MULLER, C.; KATTER, M.; LaFeSi-based magnetocaloric material analysis: cyclic endurance and thermal performance results. **International Journal Of Refrigeration**, v. 124, p. 43-51, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2020.12.004>.

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

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**, v. 59, n. 9, p. 3602-3611, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.02.033>.

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

MASCHE, M.; LIANG, J.; DALL'OLIO, S.; ENGELBRECHT, K.; BAHL, C.R.H.. Performance analysis of a high-efficiency multi-bed active magnetic regenerator device. **Applied Thermal Engineering**, v. 199, p. 117569, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117569>.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise Térmica de materiais*. São Paulo: Artliber, 2009, 324 p.

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)₁₃Hy active magnetic regenerators. **International Journal Of Refrigeration**, 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, v. 20, n. 1, p. 160-169, jan. 2012. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2011.06.005>.

PATEL, P.; GUTFLEISCH, O. Advanced magnetic materials could drive next-generation energy technologies. **Mrs Bulletin**, v. 43, n. 12, p. 918-919, dez. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1557/mrs.2018.300>.

PATHAK, A. K.; BASNYAT, P.; DUBENKO, I.; STADLER, S.; ALI, N.; Magnetic, magnetocaloric, and magnetoelastic properties of $\text{LaFe}_{11.57}\text{Si}_{1.43}\text{B}_x$ compounds. **Journal Of Applied Physics**, v. 106, n. 6, p. 063917, 15 set. 2009. AIP Publishing.

<http://dx.doi.org/10.1063/1.3225995>.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A.; Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. **Physical Review Letters**, v. 23, n. 78, p. 4494-4497, jun. 1997. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.78.4494>

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**, v. 375, p. 65-73, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.074>.

PAUL-BONCOUR, V.; BESSAIS, L.; Tuning the Magnetocaloric Properties of the $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ Compounds by Chemical Substitution and Light Element Insertion.

Magnetochemistry, v. 7, n. 1, p. 13, 14 jan. 2021. MDPI AG.

<http://dx.doi.org/10.3390/magnetochemistry7010013>.

PECHARSKY, Vitalij K.; ZAVALIJ, Peter Y.. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. 2. ed. Lexington: Springer, 2009. 741 p.

POLO; **Condicionador de ar operado por um sistema de refrigeração magnética desenvolvido no POLO/UFSC**. Realização de Polo. Florianópolis, 2022. (4 min.), son., color. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=UGmcowen-mA>. Acesso em: 10 out. 2022.

ROSA, M. A.; **Fabricação de Compósitos Magnetocalóricos à base de $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$** . 2020. 145 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

SANDEMAN, K. G.; Magnetocaloric materials: the search for new systems. **Scripta Materialia**, v. 67, n. 6, p. 566-571, set. 2012. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.02.045>.

SMITH, A.; BAHL, C. R. H.; BJØRK, R.; ENGELBRECHT, K.; NIELSEN, K. K.; PRYDS, Nini.; Materials Challenges for High Performance Magnetocaloric Refrigeration Devices.

Advanced Energy Materials, v. 2, n. 11, p. 1288-1318, 11 set. 2012. Wiley.

<http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201200167>.

TAKAHASHI, Yoshio. Latent heat measurement by DSC with sapphire as standard material. **Thermochimica Acta**, v. 88, n. 1, p. 199-204, jun. 1985. Elsevier BV.

[http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85429-0](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(85)85429-0).

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 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds, **Journal of Alloys and Compounds** 541, 84-87 (2012). <https://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, O.; Effect of carbon on magnetocaloric effect of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ compounds and on the thermal stability of its hydrides. **Journal Of Applied Physics**, v. 111, n. 7, p. 07-27, abr. 2012. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3675985>.

TEZA, H. F; VIEIRA, B. P.; SÁ, N. M.; NAKASHIMA, A. T. D.; PEIXER, G. F.; HOFFMANN, G.; LOZANO, J. A.; BARBOSA JUNIOR, J. R.. Characterization Of The Thermo-Hydraulic Performance Of A $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{HY}$ Regenerator. **Cobem: Internation Congress of Mechanical Engineering**. Virtual Conference, p. 1-10. nov. 2021.

THÜMMLER, Fritz; OBERACKER, Rainer. **Introduction to powder metallurgy. Londres: The Institute Of Materials**, 1993. 374 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**, 2013, 46(2), 544-549. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889813003531>.

TREVIZOLI, P.V.; BARBOSA, J.R.; OLIVEIRA, P.A.; PRATA, A.T.; FERREIRA, R.T.S.; **Direct measurements of the magnetocaloric effect of gadolinium samples at near room temperature**. In Proceedings of COBEM 2009. Gramado, RS, Brazil.

TREVIZOLI, Paulo V.; NAKASHIMA, Alan T.; PEIXER, Guilherme F.; BARBOSA, Jader R.. Performance assessment of different porous matrix geometries for active magnetic regenerators. **Applied Energy**, [S.L.], v. 187, p. 847-861, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.031>.

VIEIRA, B. P.; BEZ, H. N.; KUEPFERLING, M.; ROSA, M. A.; SCHAFER, D.; CID, C. C. P.; VIEYRA, H. A.; BASSO, V.; LOZANO, J. A.; BARBOSA JUNIOR, J. R.; Magnetocaloric properties of spheroidal $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ granules and their performance in epoxy-bonded active magnetic regenerators. **Applied Thermal Engineering**, v. 183, p. 116185, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.116185>.

WANG, W.; HUANG, R.; LI, W.; TAN, J.; ZHAO, Y.; LI, S.; HUANG, C.; LI, L.. Zero thermal expansion in NaZn_{13} -type $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ compounds. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 4, p. 2352-2356, 2015. <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp04672b>.

WEISS, P; PICCARD, A.; Le phénomène magnétocalorique. **Journal of Physics**, 1917, v7.

YANG, L.; LI, J.; ZHOU, Z.; ZHANG, R.; TU, D.; HU, Q.; DONG, H.; LI, J.. Direct formation of $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ phase with enhanced mechanical property of off-stoichiometric $\text{La}_{1.7}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ alloys by directional solidification. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 817, p. 152694, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152694>.

ZHANG, P.; LIU, J.; SHAO, Y.; YAN, A.; Direct formation of NaZn_{13} -structure $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ phase by directional solidification. **Materials Letters**, v. 193, p. 34-37, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.084>.

ZHANG, M.; LONG, Y.; YE, R.; CHANG, Y.; Corrosion behavior of magnetic refrigeration material La–Fe–Co–Si in distilled water. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 509, n. 8, p. 3627-3631, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.122>.

ZHAO, X.; FANG, P.; TANG, Y.; CHEN, Y.; ZHOU, L.; GUO, H.; Corrosion behavior and magnetocaloric effect of FeNi (1J85) coated LaFe_{11.6}Si_{1.4}/Sn composites. **Journal Of Rare Earths**, v. 37, n. 6, p. 633-637, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jre.2018.09.011>.

APÊNDICE A - Script para cálculo de $-\Delta s_m$

Nesse apêndice encontram-se os *scripts* em Phyton utilizados para calcular a variação de entropia magnética. Esses programas foram desenvolvidos anteriormente pelo membro do grupo de pesquisa Henrique Neves Bez. Inicialmente, utiliza-se um *script* para separar os arquivos .TXT que eram exportados do MPMS em arquivos individuais de acordo com cada campo magnético, de forma a criar novos arquivos apenas com os dados de temperatura e campo aplicado, para facilitar processamento de dados.

SCRIPT 1:

```

“import pandas
data = pandas.read_csv('FILE_NAME',skiprows=45,delimiter=",")

#campo col 3
#temperatura col 2
# m (emu) col 4
#temp status col 49
#print(data.iloc[:,3])
campos = [1000,2500,5000,7500,10000,12500,15000,17500,20000,22500,25000]
for i in campos:
    print(data[round(data.iloc[:,3]).isin([i]).iloc[:,[2,3,4]]) #aqui salva apenas as colunas 3, 4
e 5 (e não todas)
    csv1 = data[round(data.iloc[:,3]).isin([i]).iloc[:,[2,3,4]] #aqui salva apenas as colunas 3,
4 e 5 (e não todas)
    name = 'mxT_'+str(i)+'.dat'
    csv1.to_csv(name, index=False)
#print(data[round(data.iloc[:,3]).isin([i])

# just make sure to remove the quotation if the numbers are not string
#csv2 = data[data['item_number'].isin(['5678','6789'])]
#csv1 = data[data['item_number'].isin(['1234','2345'])]

#csv1.to_csv('csv1.csv', index=False)
#csv2.to_csv('csv2.csv', index=False)”

```

Após isso, utilizou-se outro *script* para compilar os dados dos arquivos, fazer integrações das derivadas das curvas de $M \times T$, e construir gráfico com gradientes e cor de $-\Delta s_m$.

SCRIPT 2 :

“#Calculating dS from isofield measurements of magnetization, where each isofield curve comes from a different data file

The output are:

– H (internal magnetic field, i.e. corrected for demagnetization, in Tesla)

– M (magnetization in [A/m])

– ΔS (magnetic entropy change in, J/kgK)

– T (temperature in K)

The derivative is approximated by a central difference.

The different isofield measurements data files have to be in a single folder. Any row that does not consist only of numbers, must be commented with a "#" or deleted.

#importing necessary packages

import numpy as np

import matplotlib as mpl

import matplotlib.pyplot as plt

from matplotlib import cm

from scipy import interpolate

import os

plt.close("all")

Beginning of inputs
#####

path='HERE YOUR PATH ';

savename = 'teste'

Tini=250#initial temperature

Tend=355 #final temperature wanted

Tstep=0.589 #temperature step

mass=16.862 # in miligrams

rho=7000;# density in kg/m3

Ndemag=0.2#Demagnetizing factor

Hstep=0.05 #step in field that you want to be interpolated

end of inputs
#####

Begin0: Preprocessing

#####

T=np.arange(Tini,Tend+Tstep,Tstep)

```

files = [x for x in os.listdir(path) if x.endswith(".DAT") | x.endswith(".dat")]
nT=len(T)
nF=len(files)
M=np.zeros((nT,nF+1))
H=np.zeros((1,nF+1))
mu0 = 4*np.pi*1e-7;

#                                                                                      end0
#####
#####

# Begin1: Getting the isofield data from the files in path and interpolating in T #####
for j in range(1,nF+1):
    data= np.genfromtxt(path + '/' + files[j-1], delimiter=',')
#,skip_header=150,skip_footer=1
    print('test',files[j-1])
    nRows=int(len(data[:,0])/2)
    print(nRows)
    T1=np.zeros(nRows)
    m=np.zeros(nRows)
    T1=data[nRows:,0]
    m=data[nRows:,2] / (mass*1e-3) * rho
    H[0,j]=np.mean(data[nRows:,1])/1e4
    f= interpolate.interp1d(T1,m,kind='nearest',fill_value='extrapolate')
    M[:,j]=f(T)
#                                                                                      end1
#####
#####

# Begin2: sorting the applied magnetic field H and Magnetization M
#####
Hsort=np.argsort(H)
H2=np.zeros(H.shape)
H2[0,:]=H[0,Hsort]

M2=np.zeros(M.shape)
for i in range(0,nT):
    M2[i,:]=M[i,Hsort]

#                                                                                      end2
#####
#####

#                                                                                      Demagnetization          effect
#####

```



```

Hup=np.zeros(M2.shape)
for i in range(0,nT):
    Hup[i,:]= H2 - Ndemag * M2[i,:] *mu0
    maxHup_ind = np.argmax(Hup[0,:])
    H=np.arange(0,Hup[0,maxHup_ind],Hstep)
    nH=len(H)
    M=np.zeros((nT,nH))

    for i in range(0,nT):
        fm= interpolate.interp1d(Hup[i:],M2[i,:])#M2[i,:] #####aqui esta o problema
#####interpolate.InterpolatedUnivariateSpline(Hup[i:],M2[i,:])
        M[i,:]=fm(H)

#####
#####

# Begin3: Calculating the numerical approximation of the derivative and integrating
#####
dMdTh=np.zeros((nT,nH))
for i in range(0,nH):
    for j in range(0,nT-2):
        dMdTh[j+1,i] = ( M[j+2,i] - M[j,i] ) / ( T[j+2] - T[j] );

deltaS=np.zeros((nT,nH))
for i in range(0,nT):
    for j in range(1,nH):
        intInterval=np.arange(0,j+1) # gera o intervalo de integracao
        deltaS[i,j] = np.trapz(dMdTh[i,intInterval]/rho,H[intInterval]);

#####
#####

#Now the plots
c_m = cm.coolwarm
sm = plt.cm.ScalarMappable(cmap=c_m, norm=plt.Normalize(vmin=0, vmax=nH))
sm.set_array([])

i1T = np.where(H == 1)
i2T = np.where(H == 2)
data_deltaS_1T = np.column_stack((T,-deltaS[:,i1T[0]]))
np.savetxt("data_deltaS_1T.txt", data_deltaS_1T)
data_deltaS_2T = np.column_stack((T,-deltaS[:,i2T[0]]))
np.savetxt("data_deltaS_2T.txt", data_deltaS_2T)

```

```

fig1=plt.figure()
plt.title('Checking the effect of demagnetization')
plt.plot(Hup[0:],M2[0:]/1000)
plt.scatter(Hup[0:],M2[0:]/1000)
plt.xlabel('Internal magnetic field [T]')
plt.ylabel('Magnetization [kA/m]')
plt.grid('on')
plt.savefig(savename+'_demagnetizing_field.png',format='png',bbox_inches='tight')
plt.close(1)

#####
fig2=plt.figure(2)
#plt.title('Checking T vs. M')
for k in range(0,nH):
    plt.plot(T,M[:,k]/1000,color=sm.to_rgba(k))
plt.plot(T,M[:,i2T[0]]/1000,'k-',linewidth=2,label='2T')
plt.plot(T,M[:,i1T[0]]/1000,'k--',linewidth=2,label='1T')
plt.legend(loc='best')

plt.xlabel('Temperature [K]')
plt.ylabel('Magnetization [kA/m]')

cbar_ax = fig2.add_axes([0.7, 0.5, 0.1, 0.25]) #[left, bottom, width, height]
cbar_ax.axis('off')
cbar = plt.colorbar(sm,ticks=[0, nH],ax=cbar_ax) # orientation='horizontal'
cbar.ax.set_yticklabels(['$0$', '$2.5 T$']) # horizontal colorbar

#cbar.set_label('Field (T)', rotation=270,fontsize=20)

plt.savefig(savename+'_MxT.png',format='png',bbox_inches='tight')
plt.close(2)
#####
fig3=plt.figure(3)
#plt.title('Checking T vs. dS')
for k in range(0,nH):
    plt.plot(T,-deltaS[:,k],color=sm.to_rgba(k))
plt.plot(T,-deltaS[:,i2T[0]],'k-',linewidth=2,label='2T')
plt.plot(T,-deltaS[:,i1T[0]],'k--',linewidth=2,label='1T')
plt.legend(loc='best')
#plt.ylim(0,16)
#plt.xlim(170,235)
plt.xlabel('Temperature [K]')
plt.ylabel('-\DeltaSS$ _m$ [J/(kgK)]')

```

```

cbar_ax = fig3.add_axes([0.7, 0.35, 0.1, 0.35]) #[left, bottom, width, height]
cbar_ax.axis('off')
cbar = plt.colorbar(sm,ticks=[0, nH],ax=cbar_ax) # orientation='horizontal'
cbar.ax.set_yticklabels(['$0$', '$2.5 T$']) # horizontal colorbar

plt.grid('on')
plt.savefig(savename+'_dSxT.png',format='png',bbox_inches='tight')
plt.close(3)
plt.show()

#                                                                                               end3
#####
#####
#####
fig4=plt.figure(4)
#plt.title('Checking T vs. dS')
plt.plot(T,-deltaS[:,i2T[0]],'k-',linewidth=2,label='2T')
plt.plot(T,-deltaS[:,i1T[0]],'b-',linewidth=2,label='1T')
plt.legend(loc='best')

#plt.ylim(0,16)

plt.xlabel('Temperature [K]')
plt.ylabel('-\DeltaSS$ _m$ [J/(kgK)]')

plt.grid('on')
plt.savefig(savename+'_dSxT_2.png',format='png',bbox_inches='tight')
plt.close(4)
plt.show()

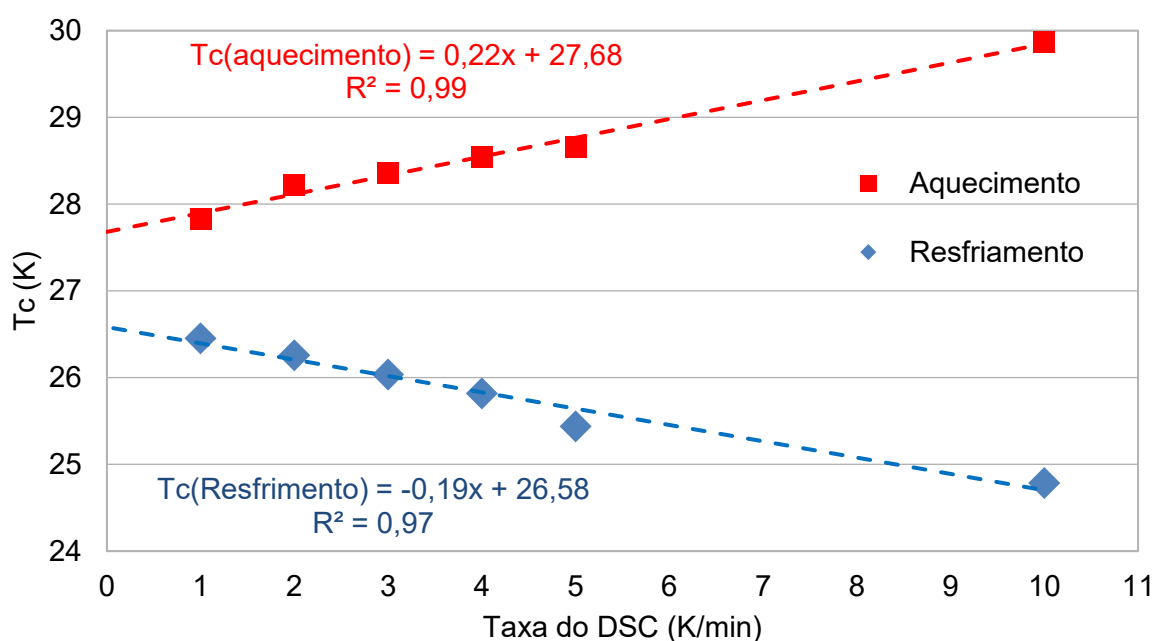
# end4 #
-----

```

APÊNDICE B – Testes de hidrogenação, e de diferentes taxas de aquecimento no DSC, de MMCs do mesmo fabricante.

Uma amostragem de micropartículas de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})_{13}\text{H}_2$ obtidas da mesma fabricante dos demais MMC deste trabalho, com aproximadamente 15 mg, e com T_C de 301,6 K (segundo fabricante), foi submetida a diferentes taxas de aquecimento e resfriamento. Pode-se identificar uma função linear da T_C aferida, tanto no resfriamento quanto no aquecimento; contudo, mesmo extrapolando para um limite em que a taxa de aquecimento/resfriamento tende a 0, ainda há uma diferença entre T_C que seria aferida no aquecimento e no resfriamento de aproximadamente 0,9 K, vide coeficiente linear das funções da Figura 68.

Figura 68 – Relação da T_C aferida no DSC com a taxa de aquecimento/resfriamento aplicada.



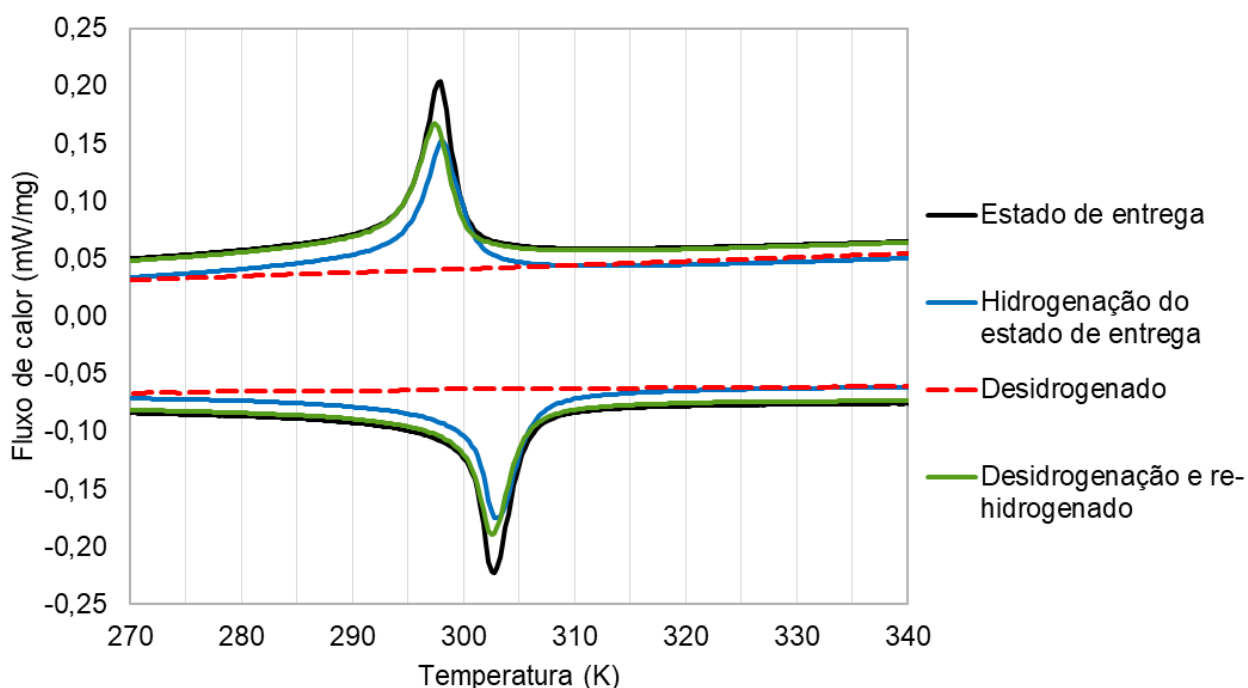
Fonte: autor.

Outro teste importante realizado nessas mesmas partículas da mesma fabricante, foi referente a saturação de hidrogênio dessas amostras. Essa verificação foi realizada para confirmar que não existiria a possibilidade de haver hidrogenação das partículas imersas nos fluidos. Isto é, alterações observadas na T_C não são advindas de fenômenos de hidrogenação, o que em alguns estudos era usado pra justificar tais alterações de materiais que não eram previamente saturados de hidrogênio.

Para tanto, realizou-se primeiramente uma tentativa de hidrogenar ainda mais os MMCs no seu estado de entrega, de forma a submeter as amostras em um forno com pressão de 1,3

atm. de H_2 , a 573 K por 3 horas. Esse processo de hidrogenação foi utilizado conforme descrito por ROSA, 2020. Além disso, outra amostragem desses MMCs foi submetida a um processo de extração de hidrogênio (ou desidrogenação), na qual os materiais são expostos ao forno a 573 K em vácuo ativo por 3 horas, de forma a retirar todo H intersticial das partículas. Parte dessa amostragem que foi desidrogenada foi então hidrogenada novamente (rehidrogenada), utilizando novamente os mesmos parâmetros descritos para hidrogenar partículas. As curvas de DSC dessas análises são exibidas na Figura 69, na qual encontra-se a curva do estado de entrega em preto, a tentativa de hidrogenação a partir do estado de entrega em azul, o ensaio após desidrogenação em vermelho, e pôr fim a hidrogenação total após desidrogenação em verde. Nota-se que as curvas preta, azul e verde, referentes a estados de saturação de hidrogênio, se encontram com picos no mesmo ponto, o que indicam que os materiais estavam totalmente hidrogenados no seu estado de entrega. Caso fosse ao contrário, a curva azul e verde estaria com T_C deslocada para a direita. Além disso, é possível perceber a desidrogenação foi realizada corretamente, uma vez que não se observa mais o pico da transição magnética na curva em vermelho.

Figura 69 – Teste de saturação de hidrogênio.



Fonte: autor.