



(11) **MX 2015000726 A**

(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **16/09/2015** (51) Int. Cl: **H01F 1/053** (2006.01)
C22C 28/00 (2006.01)
(22) Fecha de presentación: **07/01/2015**
(21) Número de solicitud: **2015000726** **H01F 1/01** (2006.01)

(30) Prioridad(es): **06/01/2014 US 61/923,962**

(71) Solicitante:
**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.
Camino a la Presa San Jose No. 2055 78216 SAN LUIS
POTOSI San Luis Potosí MX**

(72) Inventor(es):
**JOSE LUIS SANCHEZ LLAMAZARES
Monte Bonete 159 SAN LUIS POTOSI San Luis Potosí
78216 MX
CESAR FIDEL SANCHEZ VALDES
PABLO JESUS IBARRA GAYTAN**

(74) Representante:
**NORMA ISABEL GARCIA CALDERON
Camino a la Presa San José No. 2055 San Luis
Potosí San Luis Potosí 78216 MX**

(54) Título: **MATERIAL MAGNETOCALORICO BASADO EN NDPRFE17 CON PROPIEDADES MEJORADAS.**

(54) Title: **MAGNETOCALORIC MATERIAL BASED ON NDPRFE17 WITH IMPROVED PROPERTIES.**

(57) Resumen

La presente invención está relacionada con un material magnetocalórico basado en cintas recién solidificadas de NdPrFe17 obtenidas por temple rotatorio. Este material tiene propiedades mejoradas en comparación con otros materiales magnetocalóricos (MC) similares, ya que posee una capacidad de refrigeración mejorada en el rango de la temperatura ambiente debido al ensanchamiento en la curva de variación de entropía magnética en función de la temperatura. Este material es útil como refrigerante magnético como parte de refrigeradores magnetocalóricos.

(57) Abstract

The instant invention relates to a magnetocaloric material based on NdPrFe17 melt-spun ribbons. This material has improved properties when compared with other similar magnetocaloric (MC) materials since it has an enhanced refrigeration capacity in the room temperature range due to its broader magnetic entropy change as function of the temperature curve. This material is useful as magnetic refrigerant as a part of magnetocaloric refrigerators.



MATERIAL MAGNETOCALORICO BASADO EN NdPrFe₁₇ CON PROPIEDADES MEJORADAS

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al área de materiales avanzados,
5 específicamente a compuestos magnetocalóricos.

La presente invención está relacionada con un material magnetocalórico en base a cintas de NdPrFe₁₇ obtenidas por temple rotatorio. Este material posee propiedades mejoradas en comparación con otros materiales magnetocalóricos (MC) similares, debido a que
10 posee una capacidad de refrigeración mejorada en el rango de temperatura ambiente dado al ensanchamiento en su curva de variación de entropía magnética en función de la temperatura. Este material es útil como refrigerante magnético formando parte de refrigeradores magnetocalóricos.

15 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

La refrigeración magnética es una tecnología de enfriamiento basada en el efecto magnetocalórico.

La capacidad de refrigeración (CR) es una figura de mérito esencial en la caracterización de la respuesta magnetocalórica de cualquier
20 refrigerante magnético ya que mide la cantidad de calor que puede

ser transferido del foco frío al foco caliente durante un ciclo ideal de refrigeración. En la práctica, una alta capacidad de refrigeración depende de tener una curva ancha de variación de entropía magnética en función de la temperatura, $[\Delta S_M(T)]$. Por lo tanto, cualquier incremento en la temperatura que define el semiancho a media altura de la curva $\Delta S_M(T)$ resulta en una mejora de la capacidad de refrigeración.

La refrigeración magnética es de interés actual ya que es más eficiente desde el punto de vista energético (hasta un 30 %) y es amigable con el ambiente si se compara con la refrigeración convencional basada en la compresión/expansión de un gas; por lo tanto, es más conveniente desde el punto de vista económico y ambiental.

Algunos de los materiales magnetocalóricos reportados tales como MnAs y MnFeP_{0.45}As_{0.55} con un efecto magnetocalórico favorable en un rango de temperatura entre 250 y 320 K (US 7069729B2), contiene elementos tóxicos, tales como el Arsénico, lo cual puede ser peligroso para su uso doméstico. K.A. Gschneider Jr. et al. (J. Appl. Physics, Vol. 85, No. 8 pp. 5365-5368), describen materiales con un elevado efecto magnetocalórico en base a Gd y sus aleaciones, tales como los que pertenecen al sistema ternario Gd-Si-Ge (US 6589366B1, o US 5743095).

El Pr y el Nd son elementos conocidos por su uso comercial en aleaciones para imanes permanentes basadas en los compuestos ternarios tetragonales basados en Fe de tipo 2:14:1 (como son el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) (US2012282130A1). Sin embargo, estos no han sido
5 utilizados en una aleación de tipo 2:17 tal como NdPrFe_{17} , como en la presente invención, ni se han divulgado o medido sus propiedades magnetocalóricas.

Los compuestos intermetálicos binarios R_2Fe_{17} , donde R = Nd o Pr, son ferromagnéticos colineares con una alta magnetización de saturación
10 (185 y 192 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ a 5 K, respectivamente), y una temperatura de Curie T_C en torno a la temperatura ambiente (285 ± 5 y 335 ± 5 K, respectivamente). El interés para considerarlos como candidatos potenciales para refrigeración magnética a temperatura ambiente reside en su bajo contenido de tierras raras (en comparación con otras
15 aleaciones MC que contienen tierras raras). Hasta ahora, la evaluación de sus propiedades magnetocalóricas ha estado enfocada tanto a aleaciones masivas, o en bulto, producidas por fusión mediante arco eléctrico, seguido de un tratamiento térmico prolongado a alta temperatura (durante varios días en el rango de temperatura de 1273 –
20 1373 K), como a polvos nanocristalinos de aleaciones obtenidos mediante un molino de bolas (Pedro Gorria, José L. Sánchez

Llamazares, Pablo Álvarez, María José Pérez, Jorge Sánchez Marcos, Jesús A. Blanco, "Relative cooling power enhancement in magnetocaloric nanostructured $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ", J. Phys D: Appl. Phys., Vol.41 (2008) 192003; Pedro Gorria, Pablo Álvarez, Jorge Sánchez Marcos, José L. Sánchez Llamazares, María J. Pérez, Jesús A. Blanco, "Crystal structure, magnetocaloric effect and magnetovolume anomalies in nanostructured $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ", Acta Materialia, Vol. 57 (2009) 1724-1733; Pablo Álvarez, Pedro Gorria, Victorino Franco, Jorge Sánchez Marcos, María José Pérez, José L. Sánchez Llamazares, Inés Puentes Orench, Jesús A. Blanco, "Nanocrystalline $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ synthesized by high-energy ball milling: crystal structure, microstructure and magnetic properties", J. Phys.: Condens. Matter Vol. 22 (2010) 216005.). En polvos nanoestructurados de R_2Fe_{17} ($\text{R} = \text{Nd}$ o Pr) producidos por molienda mecánica severa a partir de aleaciones monofásicas en forma de bulto, se ha observado un decremento moderado en $|\Delta S_M^{\text{pico}}|$ junto con un aumento tanto en δT_{FWHM} como en CR (ver las tres referencias anteriores).

En la presente invención, se describe un material magnetocalórico que consiste en cintas recién solidificadas de NdPrFe_{17} . Sus propiedades magnetocalóricas se comparan con las reportadas para el compuesto de referencia $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ en forma de bulto con el objetivo de resaltar que

las cintas poseen tanto una capacidad de refrigeración como un rango de temperatura de trabajo mejorados.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- 5 La invención describe y reclama un material magnetocalórico, útil para la refrigeración magnética a temperatura ambiente, caracterizado porque consiste en cintas recién solidificadas de NdPrFe_{17} obtenidas por temple rotatorio. En dicho material, cada elemento está en proporciones estequiométricas y este es producido en forma de cinta.
- 10 Además, este material está compuesto por nanocristales rodeados por una fase amorfa intergranular, y muestra dos transiciones de fase ferromagnéticas de segundo orden sucesivas a 303 y 332 K; estas transiciones provienen de los nanocristales con estructura romboédrica del tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ y de la fase amorfa intergranular minoritaria. Así mismo,
- 15 dicho material posee una curva de variación de entropía magnética con un rango de temperatura de trabajo δT_{FWHM} de 84 K a una $\mu_0\Delta H = 2$ T.

- La invención comprende también un método para la manufactura de dicho material magnetocalórico, que comprende la etapa de formar
- 20 la aleación en forma de cinta mediante temple rotatorio con una

microestructura compuesta por dos fases, una fase nanocristalina y otra fase amorfa; la técnica de temple rotatorio es utilizada para la etapa de solidificación rápida en la cual las cintas se forman al arrojar la aleación metálica fundida sobre una rueda de cobre en rotación en una atmósfera de Ar.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. (a) Patrón de difracción de Rayos X de polvos medido experimentalmente (círculos rojos) y calculado (línea negra) para cintas pulverizadas recién solidificadas de la aleación NdPrFe₁₇ (radiación Cu-K_{α1}). La diferencia entre ambos patrones aparece representada en la parte inferior del gráfico. La segunda serie de barras verticales de abajo hacia arriba corresponden a las líneas de la estructura cristalina del α-Fe (que aparece como fase de impureza y posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo). Esta última fase se encuentra en un ~4 % en peso; la flecha vertical indica su reflexión de Bragg más intensa. (b) Curvas de magnetización en función de la temperatura para valores de campo magnético de 5 mT (curva inferior) y 5 T (curva superior). Las líneas verticales indican la transición ferromagnéticas de la fase romboédrica 2:17 y una segunda fase amorfa. (c) Curva dM/dT vs. T a 5 mT, que muestra las temperaturas de

Curie de las dos fases magnéticas. (d) Ampliación de la curva $M(T)$ a 5 mT entre 320 y 400 K.

Figura 2. (a) Micrografía típica de microscopía electrónica de barrido (MEB) para sección transversal de las cintas recién solidificadas de la aleación NdPrFe_{17} . Las micrografías de la (b) a la (d) fueron obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET) a diferentes aumentos y muestran el carácter nanoestructurado de las cintas. La imagen (c), que fue tomada en alta resolución, muestra los planos reticulares de un nanograno de la fase 2:17; la transformada de Fourier del área indicada en el recuadro se muestra en el gráfico insertado. Los spot de difracción han sido correctamente indexados sobre la base de esta estructura y concuerda con el refinamiento de Rietveld de la Figura 1 (a). La imagen (d), también de alta resolución, muestra que las nanopartículas de la fase 2:17 están rodeadas por una fase intergranular desordenada (amorfa); la transformada de Fourier de la zona marcada por el recuadro aparece en el gráfico insertado.

Figura 3. (a) Curva de variación de la entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T)$ para variaciones de campo magnético de 1.5 y 2.0 T para cintas recién solidificadas de la aleación de NdPrFe_{17} (círculos). Para establecer una comparación, las curvas se comparan

con las que presenta la aleación de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ en bulto (cuadros). (b) Variación de la entropía magnética normalizada a su valor máximo o pico, $\Delta S_M/\Delta S_M^{\text{pico}}$, en función de la temperatura reducida, T/T_C , para cintas recién solidificadas de NdPrFe_{17} (círculos) comparadas con las curvas para la aleación en bulto de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ (cuadros). Las flechas horizontales indican la anchura a media altura de las curvas. El ensanchamiento de la curva observado para las cintas fabricadas se debe a la presencia de la fase secundaria intergranular amorfa.

10 **Figura 4.** (a) Dependencia con la variación del campo magnético de las capacidades de refrigeración CR-1 (cuadros), CR-2 (círculos), y CR-3 (triángulos) para cintas recién solidificadas de la aleación de NdPrFe_{17} . (b) Dependencia con el campo magnético de las temperaturas T_{caliente} (círculos) y $T_{\text{frío}}$ (cuadros) que definen el semi-ancho de la curva $\Delta S_M(T)$
15 (referido como δT_{FWHM}).

Figura 5. (a) Curvas inicial de magnetización y de desmagnetización en el primer cuadrante medida a 278 K hasta un campo magnético $\mu_0 H = 2$ T. (b) Región a bajo campo magnético de éstas curvas para mostrar
20 que las pérdidas por histéresis son despreciables.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El material magnetocalórico de la invención es hecho a partir de cintas de una aleación de composición nominal NdPrFe₁₇ en proporciones estequiométricas producida por solidificación rápida utilizando la técnica de temple rotatorio. Las muestras fueron producidas bajo una atmósfera de Ar de alta pureza a partir de elementos metálicos puros ($\geq 99.9\%$).

Constitución de la aleación. Los análisis de espectroscopía de dispersión de rayos X revelan que la composición química inicial, a saber NdPrFe₁₇, se reprodujo en las cintas recién solidificadas. Los análisis de difracción de rayos X (DRX), ver la Figura 1 (a), muestran que la fase mayoritaria formada en las cintas recién solidificadas tiene una estructura cristalina romboédrica del tipo Th₂Zn₁₇ [grupo espacial R-3m] y su celda unidad posee parámetros $a = 8.553(3) \text{ \AA}$ y $c = 12.543(1) \text{ \AA}$, y un volumen de $V = 794.7(1) \text{ \AA}^3$. Cabe hacer mención que las líneas en el patrón de DRX muestran una baja intensidad y son anchas, lo que sugiere que el tamaño de las cristalitas en las mismas es pequeño. En comparación con (Pedro Gorria, et al., J. Phys D: Appl. Phys., Vol.41 (2008) 192003; Pedro Gorria, et al., Acta Materialia, Vol. 57 (2009) 1724-1733; Pablo Álvarez, et al., J. Phys.: Condens. Matter Vol. 22 (2010) 216005.), en cuyos trabajos a fase 2:17 está formada en aleaciones

R_2Fe_{17} en bulto, con $R = Nd$ o Pr , obtenidas después de un tratamiento térmico prolongado de recocido largo (de varios días a una temperatura superior a 1273 K), debe decirse que en las cintas recién solidificadas que han sido fabricadas, la fase 2:17 se forma
5 directamente, es decir, en una sola etapa, sin que se requiera de un tratamiento térmico. Esta diferencia es relevante para los propósitos de la presente invención, dado que un proceso en un solo paso es una ventaja competitiva en términos de costos de fabricación y ahorro de energía.

10 La curva $M(T)$ medida a bajo campo, que se muestra en la Figura 1 (b), revela que la fase 2:17 de la presente invención muestra una temperatura de Curie de 303 K; adicionalmente, esta fase coexiste con una fase magnética secundaria que tiene una transición magnética ancha localizada a 332 K [véase la Figura 1 (c), la cual muestra la
15 curva dM/dT vs. temperatura]. Por lo tanto, en las cintas de la aleación obtenida coexisten dos fases magnéticas.

La Figura 2 (a) muestra micrografías MEB típicas tomadas a bajo aumento de la sección transversal de las cintas. A partir de estas imágenes, se puede estimar que el grosor de las cintas es de alrededor
20 de 20 μm y que su morfología a esta escala consiste de entidades, o gránulos, con diferentes formas y un tamaño promedio de decenas de

nanómetros. Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión (MET) [Figuras 2 (b) hasta la 2 (d)] muestran que las cintas de aleación de NdPrFe₁₇ están nanoestructuradas. Como se observa en dichas Figuras 2 (b) y 2 (c), las cintas están compuestas de nanogranos
5 cuyos tamaños varían entre 7 y 15 nm. Nótese también que los nanogranos están rodeados de una fase intergranular. Los patrones de transformada rápida de Fourier (FFT, fast Fourier transform) de los recuadros seleccionados, un nanograno individual 2:17 y la fase intergranular circundante, se presentan en los gráficos insertados de las
10 Figuras 2(c) y 2(d), respectivamente. Por lo tanto, en las cintas fabricadas de NdPrFe₁₇ se forma un nanocompósito magnético formado por dos fases (nanopartículas 2:17 rodeadas por una fase intergranular amorfa). Las imágenes de MET de alta resolución dadas en las Figuras 2(c) y 2(d) muestran una vista más detallada de la
15 morfología de las cintas a escala nanométrica. Como se muestra en la Figura 2 (c), las regiones granulares oscuras de la Figura 2(b) son granos individuales de tamaño nanocristalino para los que se observan con muy buena definición los planos reticulares. Los patrones de la transformada rápida de Fourier para las áreas seleccionadas en ambas
20 regiones (mostradas en los recuadros de ambas figuras) confirman tanto la naturaleza amorfa de la región intergranular como la cristalinidad de los nanogranos. La transformada rápida de Fourier

mostrada en el recuadro de la Figura 2(c) muestra un cristal de NdPrFe₁₇ con una orientación [010]. En contraste, la Figura 2(d) pone en evidencia el desorden atómico de la fase intergranular. Por lo tanto, el nanocompuesto formado por dos fases magnéticas que se ha formado en las cintas debido a su fabricación por solidificación rápida consiste de nanocristales de NdPrFe₁₇ rodeados por una delgada fase intergranular amorfa (tal y como se pudo inferir tanto a partir de los patrones DRX como de las curvas M(T) medidas a bajo campo magnético.

10 **Propiedades Magnetocalóricas.** Las propiedades magnetocalóricas de las cintas producidas en la presente invención fueron evaluadas a partir de las curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura, $\Delta S_M(T)$. Estas se obtuvieron a partir de la integración numérica de la relación de Maxwell

15
$$\Delta S_M(T, \mu_0 H) = \mu_0 \int_0^{\mu_0 H_{\text{máx}}} \left[\frac{\partial M(T, \mu_0 H')}{\partial T} \right]_{\mu_0 H'} dH'$$
 mediante un conjunto de

magnetización $M(\mu_0 H)$ medidas en régimen isotérmico hasta un campo magnético máximo aplicado $\mu_0 H_{\text{máx}}$ de 2 T. El campo magnético fue aplicado a lo largo de la longitud mayor de las cintas para minimizar el efecto del campo desmagnetizante. La capacidad de refrigeración CR, la cual mide la eficiencia térmica de un material magnetocalórico en relación a la transferencia de energía desde el foco frío al caliente

20

en un ciclo termodinámico ideal, fue estimada utilizando los tres métodos siguientes: CR-1 = $|\Delta S_M^{\text{pico}}| \times \delta T_{\text{FWHM}}$,

CR-2 = $\int_{T_{\text{frío}}}^{T_{\text{caliente}}} [\Delta S_M(T)]_{\mu_0 \Delta H} dT$, y CR-3 maximizando el producto

$|\Delta S_M| \times \Delta T$ bajo la curva $\Delta S_M(T)$ (usualmente referido como el método

5 Wood y Potter) [M. E. Wood and W. H. Potter, *Cryogenics*, Vol. 25 (1985)

667-683]. En el caso de CR-1 y CR-2, T_{caliente} y $T_{\text{frío}}$ son las temperaturas

que definen el intervalo de temperatura δT_{FWHM} que se corresponde

con el semiancho a media altura de la curva $\Delta S_M(T)$ (es decir, $\delta T_{\text{FWHM}} =$

$T_{\text{caliente}} - T_{\text{frío}}$). Esto último define el intervalo de temperatura de trabajo

10 del material magnético como refrigerante magnetocalórico.

La Figura 3(a) muestra las curvas $\Delta S_M(T)$ para una variación de campo magnético de 1.5 y 2.0 T para las cintas de aleación fabricada; con el

objetivo de hacer una comparación se agregaron las curvas

reportadas en la referencia 2 para aleaciones policristalinas en bulto

15 de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Nótese que las cintas recién solidificadas de NdPrFe_{17} de la

presente invención exhiben un valor pico más bajo de variación de

entropía magnética ΔS_M^{pico} , sin embargo, las cintas presentan una

curva $\Delta S_M(T)$ más ancha [las curvas normalizadas $\Delta S_M(T)/\Delta S_M^{\text{pico}}$ versus

T/T_c se muestran en la Figura 3(b), El ensanchamiento de la curva de

20 variación de entropía magnética para el nanocompuesto que se forma

de cinta de la presente invención es un 78 % mayor que el obtenido en

las aleaciones de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ en forma de bulto para un avaraiión de campo de $\mu_0\Delta H = 2 \text{ T}$. La capacidad de refrigeración medida por los tres métodos se muestra en la Figura 4(a). La dependencia de T_{caliente} y $T_{\text{frío}}$ con la variación de campo magnético aparece en la Figura 4(b);

5 nótese que δT_{FWHM} abarca el intervalo de temperatura ambiente. A pesar las muestras en forma de cinta de la presente invención, poseen una $|\Delta S_{\text{M}^{\text{pico}}}|$ más baja, su capacidad de refrigeración y rango de temperatura de trabajo es mayor en comparación con las aleaciones $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ en forma de bulto (debido a lo cual el aumento en CR-1 y CR-2

10 es de aproximadamente un 17 y 12 % para $\mu_0\Delta H = 2 \text{ T}$, respectivamente). El carácter reversible del efecto magnetocalórico fue confirmado mediante la medición del primer cuadrante del lazo de histéresis en las muestras en forma de cinta a $T_{\text{frío}}$ (esto es, a 278 K); los resultados se muestran en las Figuras 5(a) y 5(b). Las cintas muestran

15 una coercitividad intrínseca $\mu_0 H_c$ de 3 mT, un coeficiente de magnetización remanente con respecto a saturación de 0.2 y una pérdida por histéresis despreciable a ésta temperatura (0.007 J kg^{-1} ; dado por el área encerrada entre la curva virgen y de desmagnetización en el primer cuadrante). Por lo tanto, dentro del

20 rango de temperatura de trabajo, u operación, δT_{FWHM} , no se midieron pérdidas por histéresis significativas lo que concuerda conque las transiciones de fase son de segundo orden. Como resultado, podemos

decir que las cintas recién solidificadas nanoestructuradas/amorfas de NdPrFe₁₇ obtenidas por temple rotatorio de la presente invención, presentan un incremento en la capacidad de refrigeración debido a la cercanía de las temperaturas de Curie de ambas fases.

- 5 Las propiedades magnetocalóricas de ambos materiales, las cintas de NdPrFe₁₇ obtenidas por temple rotatorio de la presente invención, y las aleaciones de Pr₂Fe₁₇ en bulto, aparecen comparadas en la Tabla 1 para una variación de campo magnético de 1.5 y 2.0 T. En la Tabla 2 aparece un resumen de las propiedades magnetocalóricas del
- 10 nanocompósito con dos fases la aleación NdPrFe₁₇ en forma de cinta obtenidas por temple rotatorio de la presente invención.

Tabla 1. Variación de entropía magnética máxima $|\Delta S_{M^{pico}}|$, rango de

15 temperatura de trabajo ($\delta T_{FWHM} = T_{caliente} - T_{frío}$), y capacidades de refrigeración CR-1 y CR-2, para una variación de campo magnético de 1.5 y 2.0 T para cintas recién solidificadas de la aleación de NdPrFe₁₇ de la presente invención, comparados con los valores reportados para la aleación Pr₂Fe₁₇ en forma de bulto [Pedro Gorria, et al., Acta

20 Materialia, Vol. 57 (2009) 1724-1733].

Muestra	T_C (K)	$\mu_0\Delta H$ (T)	$ \Delta S_M^{\text{pico}} $ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	$T_{\text{frío}}$ (K)	T_{caliente} (K)	δT_{FWHM} (K)	CR-1 (J kg ⁻¹)	CR-2 (J kg ⁻¹)
NdPrFe ₁₇ (cinta)	303	1.5	1.6	280	357	77	126	97
		2.0	2.1	278	362	84	175	135
Pr ₂ Fe ₁₇ (bulto)	285	1.5	2.6	265	305	40	105	80
		2.0	3.2	263	310	47	150	110

Tabla 2. Variación de entropía magnética pico $|\Delta S_M^{\text{pico}}|$, CR-1, CR-2, δT_{FWHM} , T_{caliente} , $T_{\text{frío}}$, CR-3, $\Delta T^{\text{CR-3}}$, y T_{caliente} y $T_{\text{frío}}$ relativo a CR-3 de las cintas de NdPrFe₁₇ obtenidas por temple rotatorio de la presente invención.

Cintas recién solidificadas de NdPrFe₁₇ obtenidas por temple rotatorio				
$\mu_0\Delta H$ (T)	0.5	1.0	1.5	2.0
$ \Delta S_M^{\text{pico}} $ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	0.6	1.1	1.6	2.1
CR-1 (J kg⁻¹)	36	79	126	175
CR-2 (J kg⁻¹)	26	60	97	135
δT_{FWHM} (K)	57	69	77	84
T_{caliente} (K)	344	352	357	362
$T_{\text{frío}}$ (K)	287	283	280	278
CR-3 (J kg⁻¹)	18	41	67	95

ΔT_{CR-3} (K)	63	129	132	134
$T_{caliente}$ (K)*	347	372	376	379
$T_{frío}$ (K)*	284	243	244	245

* relativo a CR-3.

El nanocompósito magnetocalórico fabricado en forma de cintas (recién solidificadas) de NdPrFe₁₇ obtenidas por temple rotatorio de la presente invención exhibe dos transiciones de fase ferromagnéticas sucesivas de segundo orden que provienen de nanocristales con estructura cristalina romboédrica del tipo Th₂Zn₁₇ y una fase intergranular minoritaria amorfa, respectivamente. La existencia de dos fases magnéticas en este sistema da lugar a una curva ancha de variación de entropía magnética con un rango de temperatura de trabajo de 84 K y una capacidad de refrigeración alrededor de temperatura ambiente mucho mayor en comparación con la que exhibe su contraparte cristalina en forma de bulto.

Cabe haacer mención que δT_{FWHM} a $\mu_0\Delta H = 2$ T es superior a otros refrigerantes magnéticos en el rango de temperatura ambiente incluyendo el material magnetocalórico que comúnmente se toma como referencia, el Gadolinio (Gd) (δT_{FWHM} para el Gd es de aproximadamente 40 – 45 K).

El uso de la técnica de temple rotatorio evita el uso de un tratamiento térmico de recocido prolongado a altas temperaturas para formar la fase 2:17 como fase mayoritaria.

EJEMPLOS

5 Método para preparar el material magnetocalórico.

El material magnetocalórico de la invención (cintas), con una composición nominal de NdPrFe₁₇, fue producida por solidificación rápida utilizando un sistema de temple rotatorio a una velocidad lineal de la rueda de cobre de 20 ms⁻¹ a partir de trozos masivos o en bullo
10 previamente producidas por fusión en horno de arco eléctrico. Como materiales de partida, se utilizaron elementos metálicos puros (≥ 99.9 %). Tanto las aleaciones fundidas por horno de arco eléctrico como las cintas recién solidificadas fabricadas por temple rotatorio, fueron obtenidas bajo una atmósfera de Ar de alta pureza.

15 Métodos de caracterización

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras obtenidas a partir de cintas pulverizadas finamente fueron obtenidos con un difractómetro de polvos Bruker AXS modelo D8 Advance X-ray utilizando la radiación Cu-K_{alpha} ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$; $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$; con un
20 paso de 0.01°). El análisis de Rietveld de los datos de difracción fue

realizado empleando el paquete de software Fullprof Suite. La microestructura y composición química elemental fueron investigadas empleando un microscopio electrónico de barrido (MEB) Helios FEI Dual beam Helios Nanolab FIB equipado con un sistema de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X. Las imágenes de MEB fueron
5 tomadas en la sección transversal de las muestras en forma de cinta quebradas; se analizó la estructura granular de varias cintas. Las imágenes que muestran la nanoestructura de las cintas fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión (MET) de alta
10 resolución Tecnai™. Para el estudio de MET de alta resolución, una pequeña cantidad de cintas fueron finamente pulverizadas y depositadas en un vial con etanol. El vial con el polvo fue agitado en un baño ultrasónico por 10 minutos hasta formar una suspensión. Una gota de la parte superior de la suspensión fue tomada, depositada en
15 una rejilla de cobre con una malla de carbón amorfo y secada al aire.

Las mediciones magnéticas fueron realizadas por magnetometría vibracional en una plataforma de 9 T tipo PPMS® EverCool®-I de la firma Quantum Design Inc.. El campo magnético $\mu_0 H$ fue aplicado a lo largo de la dimensión mayor de la cinta (esto es, según la dirección de
20 rotación de la rueda de cobre) para minimizar el efecto del campo desmagnetizante. Las curvas de magnetización en función de la

temperatura $M(T)$ a bajo (5 mT) y alto campo magnético (5 T) fueron medidas entre 100 y 400 K. Las temperaturas de transición magnética fueron determinadas a partir del mínimo de la curva de $dM/dT(T)$ medida a $\mu_0H = 5$ mT. Para determinar las curvas $\Delta S_M(T)$ a partir de la

5 integración numérica de la relación de Maxwell (esto es, $\Delta S_M(T, \mu_0H) = \mu_0 \int_0^{\mu_0H_{\text{máx}}} \left[\frac{\partial M(T, \mu_0H')}{\partial T} \right]_{\mu_0H'} dH'$), se midió un conjunto de isotermas de magnetización $M(\mu_0H)$, en un rango de temperatura de 200 – 400 K con un paso ΔT de 5 K hasta un campo magnético aplicado máximo de 2 T.

Con el propósito de minimizar el error en el cálculo de ΔS_M , la

10 magnetización fue medida para un gran número de valores de μ_0H a cada temperatura. Los valores de CR-1, CR-2 y CR-3 fueron obtenidos a partir de los criterios mencionados anteriormente (en la sección de propiedades magnetocalóricas).

NOVEDAD DE LA INVENCION

REIVINDICACIONES

1.- Un material magnetocalórico, útil para la refrigeración magnética a temperatura ambiente, caracterizado porque comprende cintas recién solidificadas de NdPrFe_{17} obtenidas por temple rotatorio.

2.- El material de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque cada elemento está en proporciones estequiométricas.

3.- El material de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque es producido en forma de cinta.

4.- El material de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque dicho material está compuesto de nanocristales rodeados por una fase intergranular amorfa.

5.- El material de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado además porque presenta dos transiciones ferromagnéticas de fase de segundo orden sucesivas.

6.- El material de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado además porque dichas transiciones son a 303 y 332 K.

7.- El material de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado además porque dichas transiciones provienen de nanocristales con estructura romboédrica de tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ y una fase intergranular minoritaria amorfa.

5 8.- El material de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque dicho material tiene una curva de variación de entropía magnética con un rango de temperatura de trabajo δT_{FWHM} de 84 K a $\mu_0\Delta H = 2$ T.

9.- Un método para preparar una aleación magnetocalórica NdPrFe_{17} ,
10 como la que se reclama en las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque comprende una etapa de temple rotatorio para formar la aleación en forma de cinta con una microestructura que consiste en dos fases, una fase cristalina de dimensiones nanométricas y una fase intergranular amorfa.

15 10.- El método de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado además porque la técnica de templado rotatorio es utilizado para la etapa de solidificación rápida en la cual se forman las cintas al arrojar la aleación metálica fundida (en estado líquido) sobre una rueda de cobre en rotación en atmósfera de Ar.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención está relacionada con un material magnetocalórico basado en cintas recién solidificadas de NdPrFe_{17} obtenidas por temple rotatorio. Este material tiene propiedades mejoradas en comparación con otros materiales magnetocalóricos (MC) similares, ya que posee una capacidad de refrigeración mejorada en el rango de la temperatura ambiente debido al ensanchamiento en la curva de variación de entropía magnética en función de la temperatura. Este material es útil como refrigerante magnético como parte de refrigeradores magnetocalóricos.

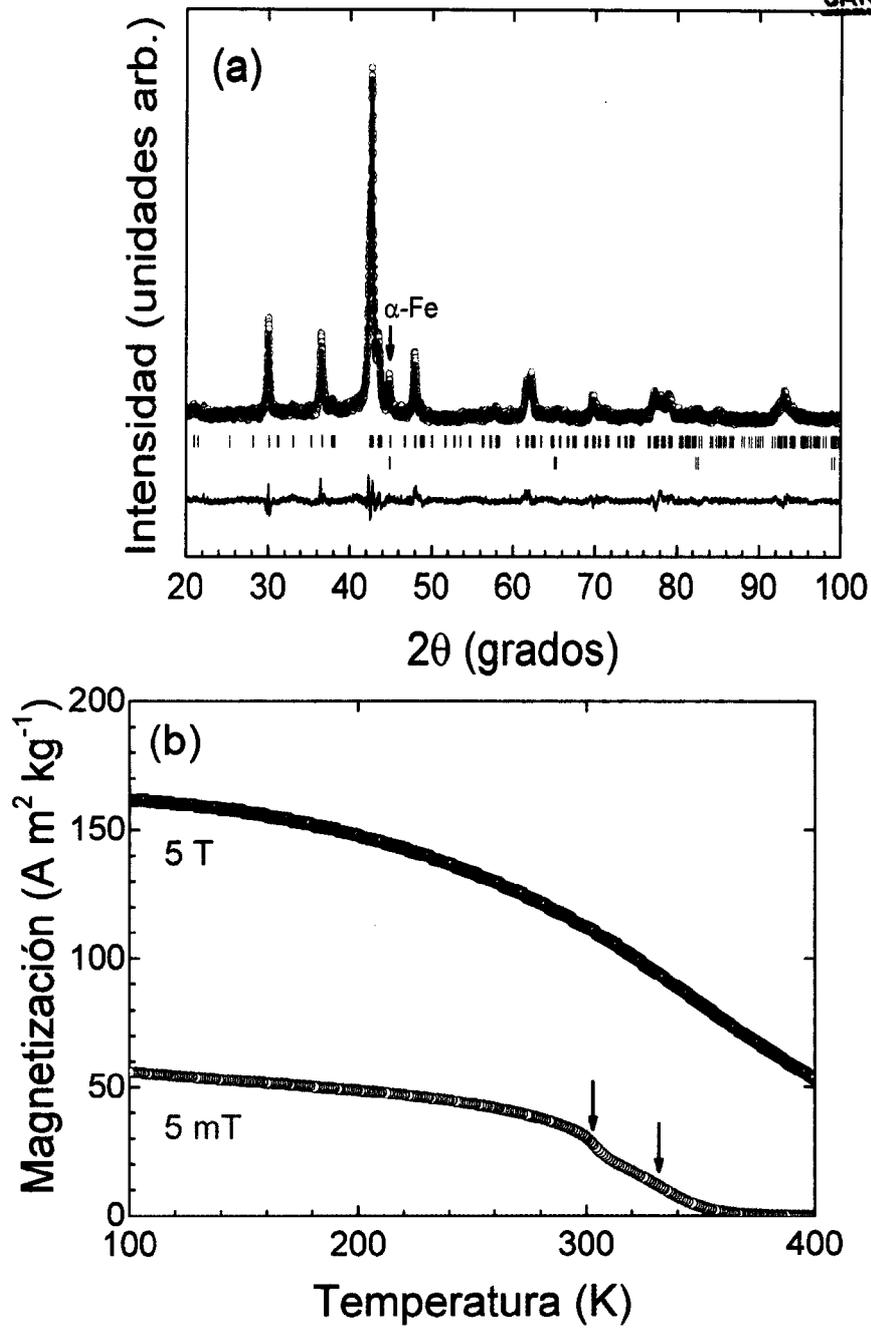


Figura 1

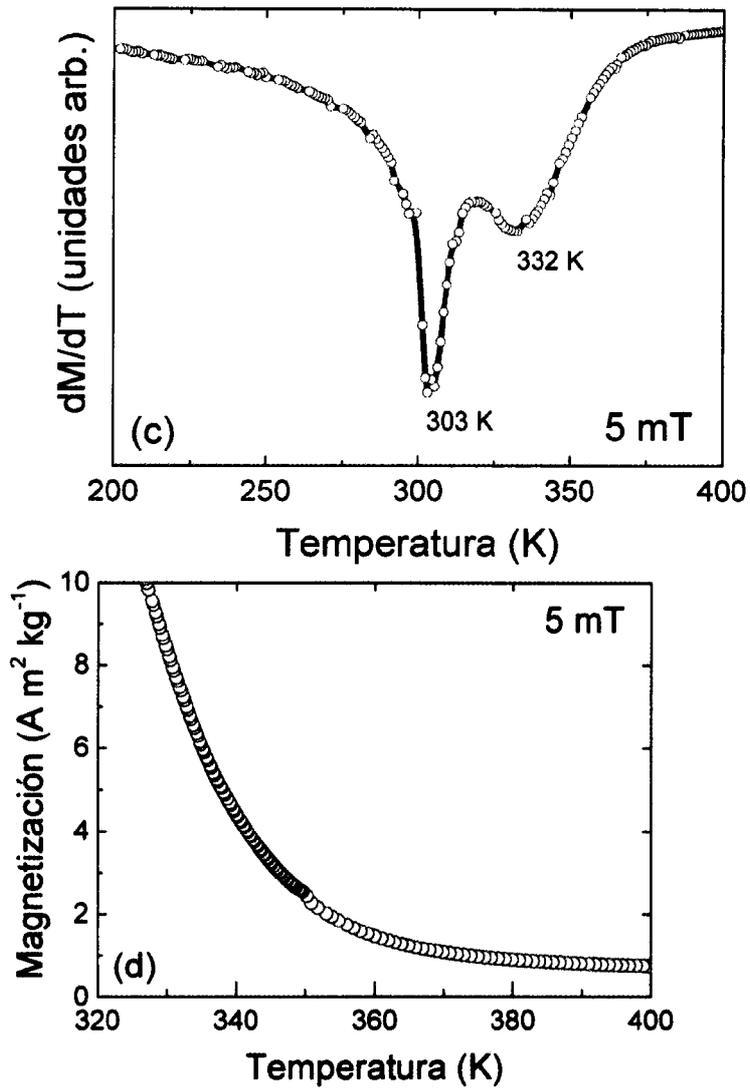


Figura. 1 (continuación).

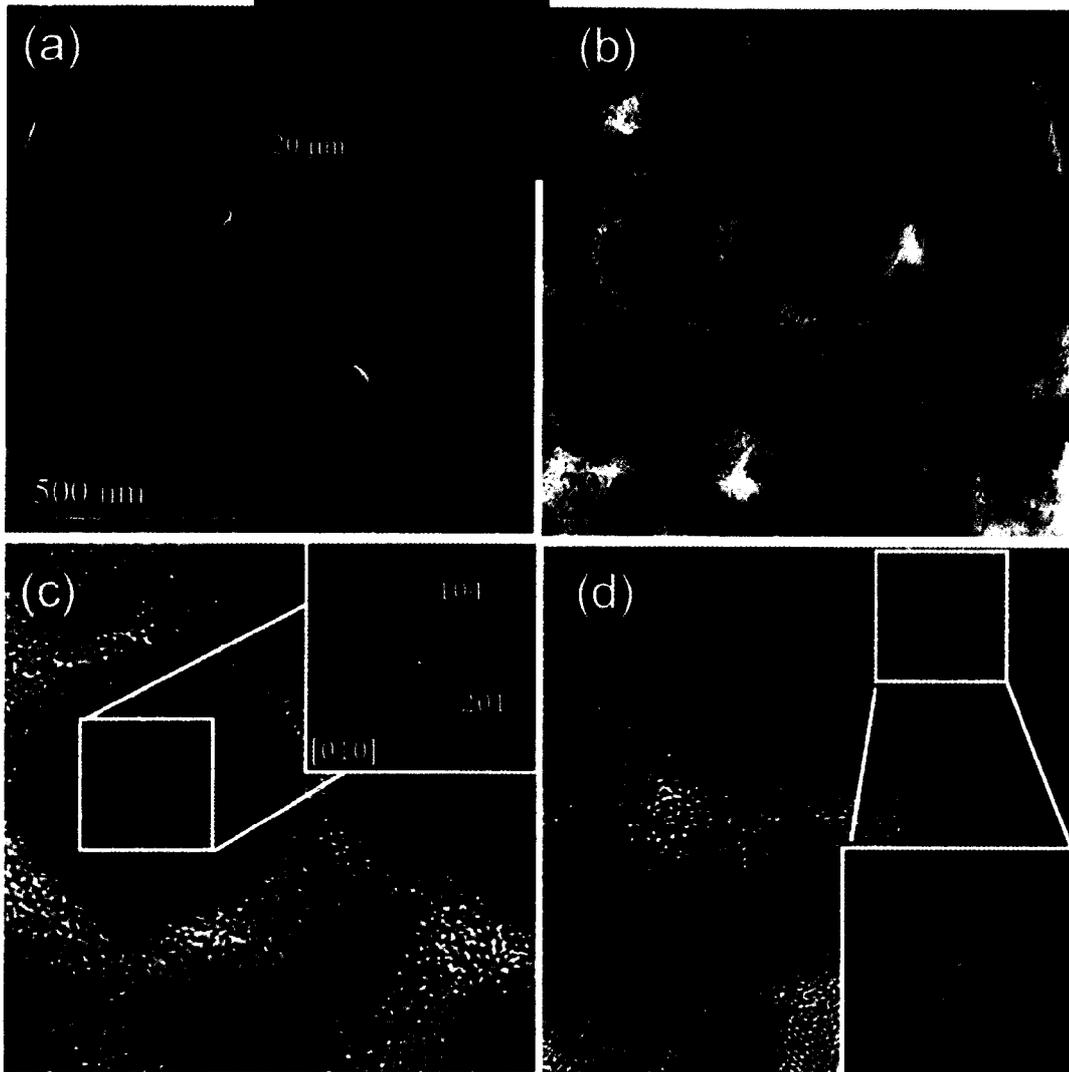


Figura. 2.

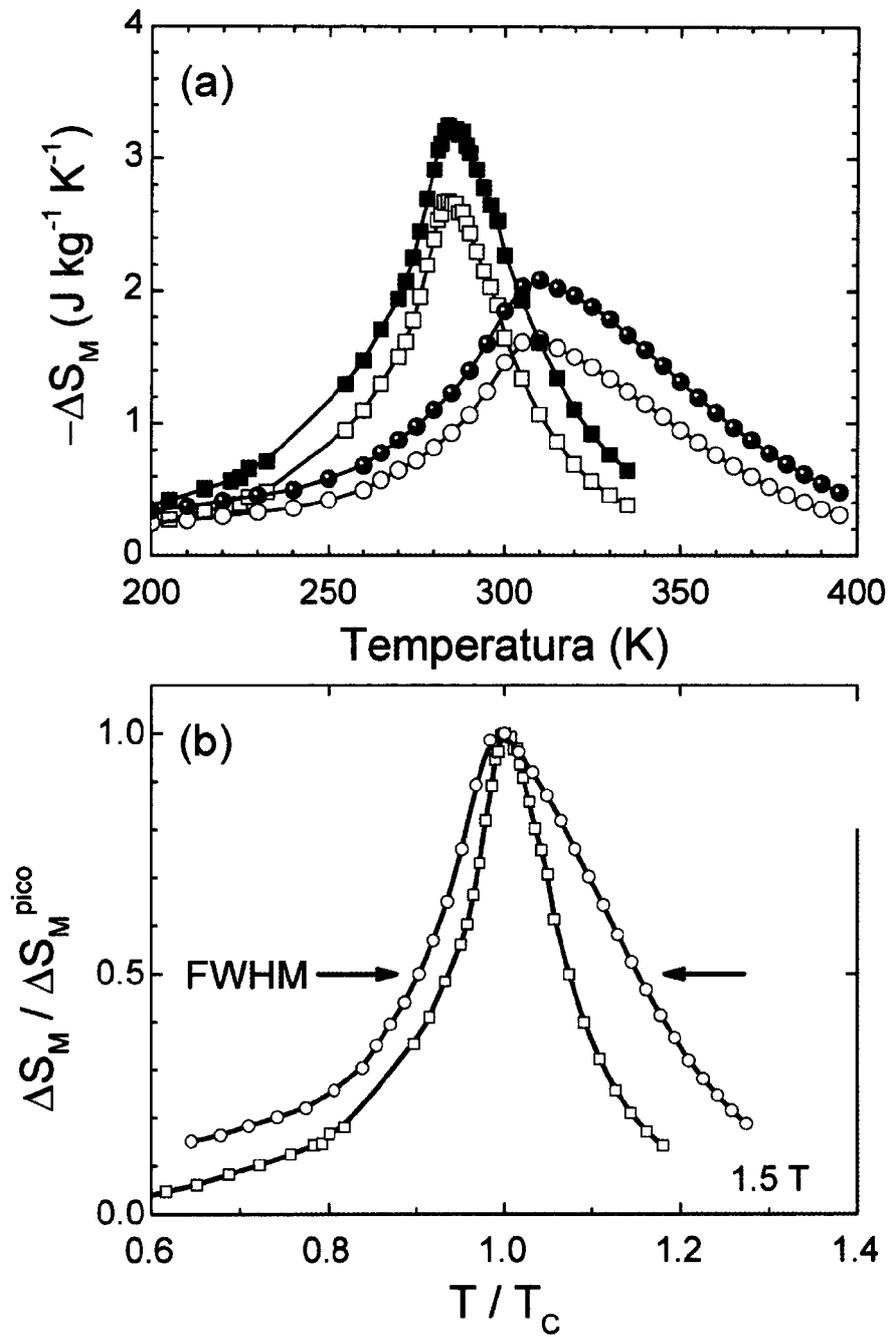


Figura. 3.

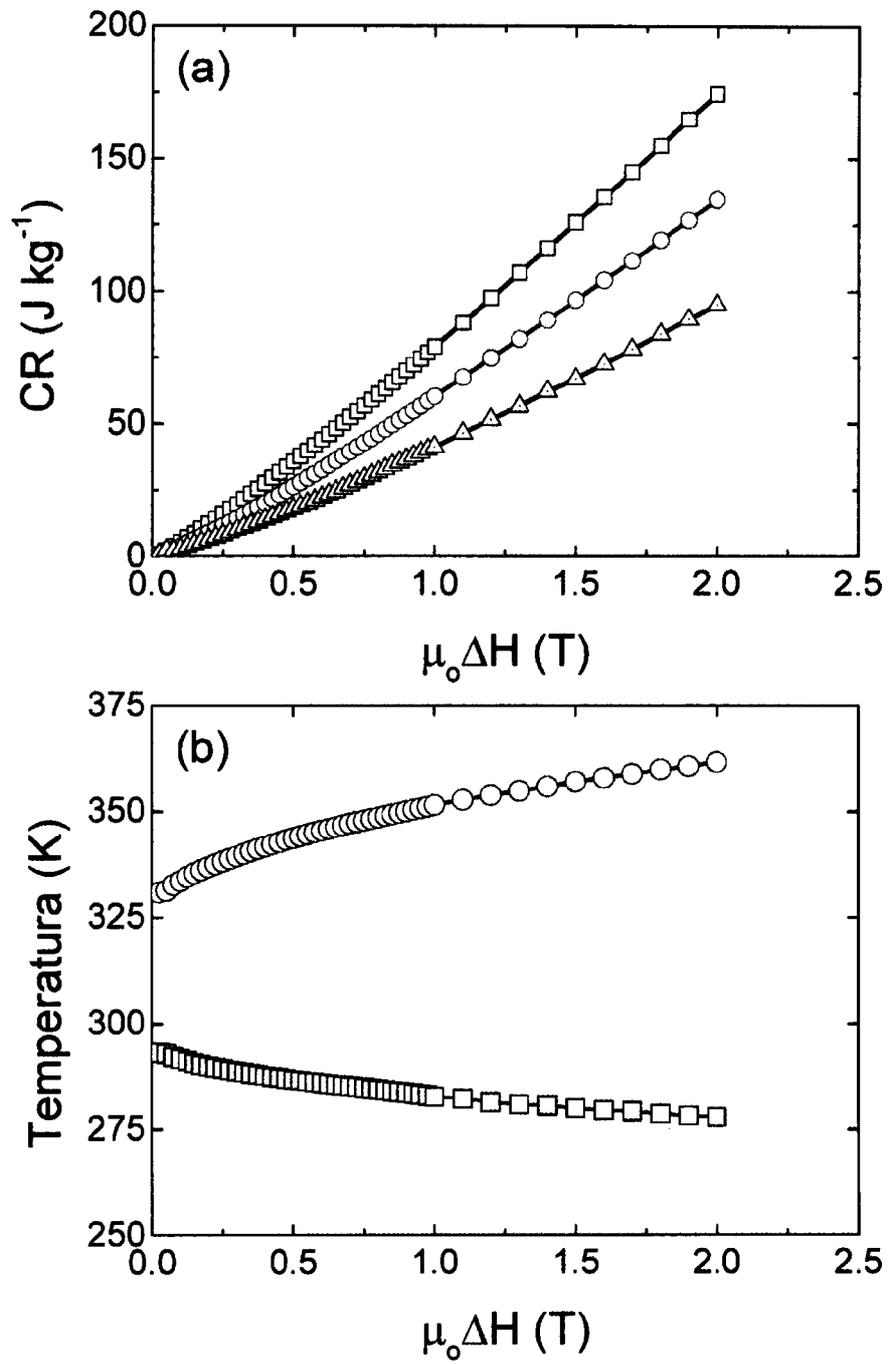


Figura. 4.

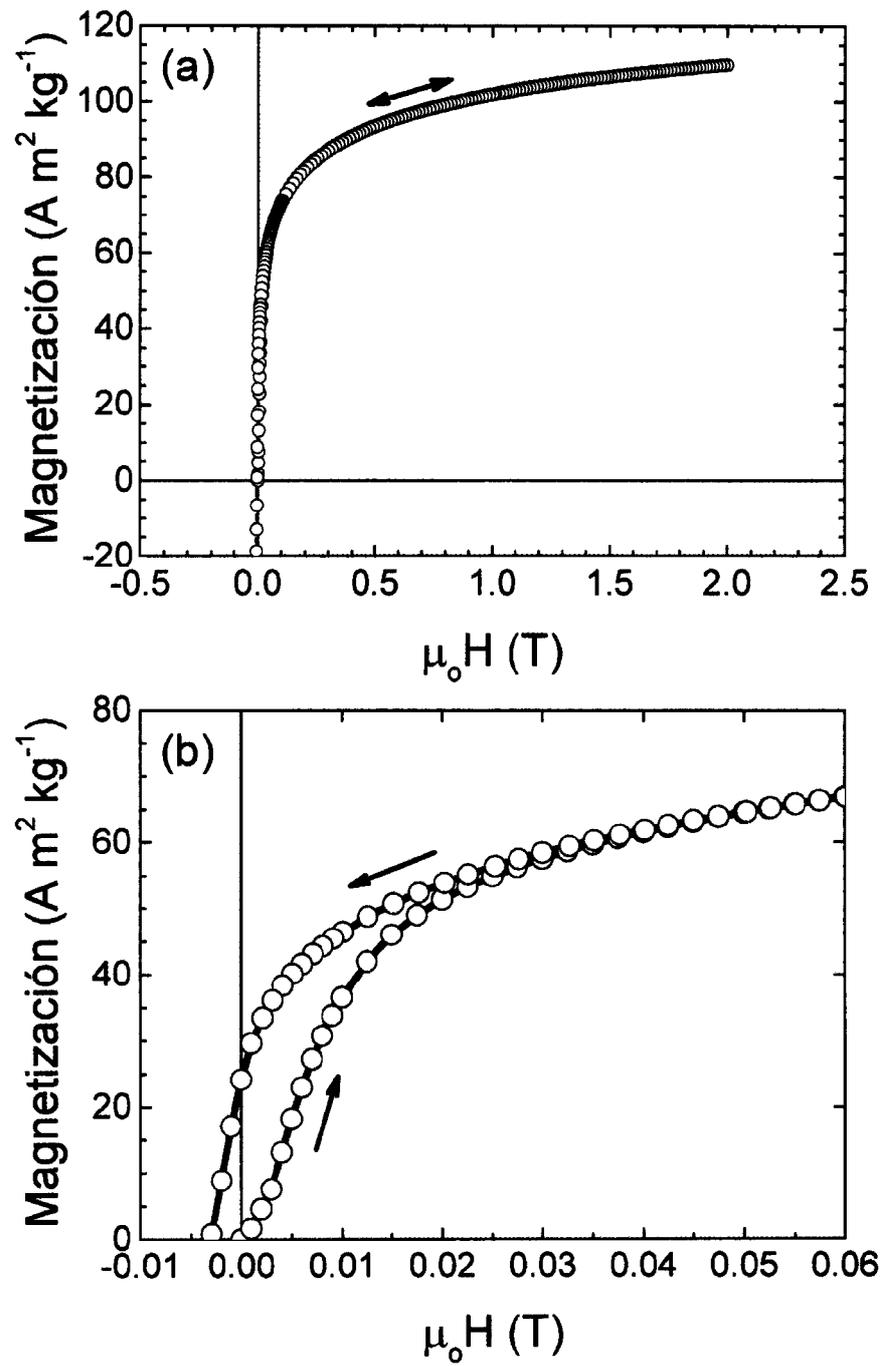


Figura. 5.