



(11) **MX 2013012258 A**

(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **21/04/2015** (51) Int. Cl: **H01F 1/053** (2006.01)
C22C 1/02 (2006.01)
(22) Fecha de presentación: **21/10/2013**
(21) Número de solicitud: **2013012258** **C22C 19/03** (2006.01)

(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 Jose 2055 SAN LUIS POTOSI
San Luis Potosí 78216 MX**

(54) Título: **ALEACIÓN DE DISPROSIO-NÍQUEL EN FORMA DE CINTA Y MÉTODO DE SÍNTESIS.**

(54) Title: **NICKEL-DYSPROSIUM ALLOY IN A TAPE FORM AND SYNTHESIS METHOD.**

(57) Resumen

La presente invención describe y reclama una nueva aleación del compuesto intermetálico DyNi₂ en forma de cinta. Asimismo, se describe una cinta útil para la refrigeración magnetocalórica a bajas temperaturas formada por el compuesto intermetálico DyNi₂.

(57) Abstract

The present invention describes and claims a new alloy of the intermetallic compound DyNi₂ in a tape form. Likewise, the invention describes a tape useful for the magnetocaloric refrigeration at low temperatures formed by the intermetallic compound DyNi₂.

Aleación de Disproso-Niquel en forma de cinta y método de síntesis.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al área química, específicamente a la generación de materiales avanzados con tierras raras, a saber disprosio Dy, y su uso para la fabricación de aleaciones con propiedades magnetocalóricas mejoradas para su utilización como refrigerante en la tecnología de refrigeración magnética.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El estudio del efecto magnetocalórico (EMC) es un tema de actualidad para el desarrollo de la refrigeración magnética. Esta nueva tecnología de refrigeración tiene grandes ventajas con respecto a la refrigeración convencional que se basa en la compresión-expansión de gases que resultan ser contaminantes del medio ambiente. Además de ser una nueva tecnología de refrigeración que no contamina el medio ambiente es más eficiente desde el punto de vista energético. Para el desarrollo de esta tecnología se están estudiando, y se buscan, materiales con efecto magnetocalórico elevado en diferentes rangos de temperatura: desde temperatura ambiente hasta bajas temperaturas en rangos de hasta menos de 10 K. En particular, el rango de las bajas temperaturas resulta de mucho interés para la licuefacción de gases como el hidrógeno y nitrógeno, con múltiples aplicaciones en diversas ramas de la industria.

En las últimas dos décadas, las propiedades magnetocalóricas (MC) de las fases Laves han sido extensivamente investigadas. Como resultado, algunos compuestos en los sistemas de $R\text{Co}_2$, $RA\text{1}_2$, y $R\text{Ni}_2$ (R=tierra rara) han sido referidos como refrigerantes magnéticos prometedores en el rango de temperaturas de 10-80 K.^{1,2} En particular, las aleaciones $R\text{Ni}_2$ con R= Tb, Dy, o Er, y compuestos relacionados, han sido propuestos como componentes adecuados para diseñar un compuesto magnetocalórico a

baja temperatura con una dependencia de la variación de entropía magnética con la temperatura $\Delta S_M(T)$ relativamente constante o en "forma de mesa" (N. A. de Oliveira and P. J. von Ranke, Phys. Rep. 489, 89 (2010); P. J. von Ranke, Daniel F. Grangeia, A. Caldas, and N. A. de Oliveira, J. Appl. Phys. 93, 4055(2003); L. Li, M. Kadonaga, D. Huo, Z. Qian, and T. Namiki, Appl. Phys. Lett. 101, 122401 (2012)). Dicha forma de mesa de $\Delta S_M(T)$ es un requisito esencial para el ciclo ideal de refrigeración de Ericsson (A.M. Tishin and Y.I. Spichkin, The Magnetocaloric Effect and its Applications (IOP, Bristol,2003)). Además, el desarrollo de materiales compósitos magnetocalóricos con una capacidad de refrigeración mayor (RC), que la que presentan los componentes individuales, es actualmente un tema reciente en el campo de la refrigeración magnética en diferentes rangos de temperatura. (R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K. E. Kipling, and M. A. Willard, Appl. Phys. Lett.98, 102505 (2011); P. Álvarez, J.L. Sánchez Llamazares, P. Gorria, and J.A. Blanco, Appl. Phys. Lett. 99, 232501(2011); V. Franco, J.S. Blazquez, B. Ingale, and A. Conde, Annu. Rev. Mater. Res. 42, 305 (2012)); P. Álvarez, P. Gorria, J. L. Sánchez Llamazares, and J. A. Blanco, J. Alloys Compd. 568, 98(2013)).

Cálculos teóricos de las propiedades magneto calóricas del compuesto $DyNi_2$, fueron basados en un Hamiltoniano que considera la interacción de intercambio en la aproximación de campo molecular y la anisotropía del campo-eléctrico cristalino. Los mismo predijeron una variación máxima de entropía magnética ΔS_M^{peak} de $\sim -5.9 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($-21.1 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) y $\sim -4.0 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($-14.3 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) para variaciones de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 5 T y 2 T, respectivamente. Estos valores fueron cercanos a aquellos encontrados para aleaciones (-5.9 y $-3.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivamente) (P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, Jr, Phys. Rev. B 58, 12110 (1998)). Recientemente, ha sido reportado un modelo teórico que incluye ambos, el campo cristalino y las interacciones de intercambio que considera el efecto de las fluctuaciones magnéticas, el cual es cuantitativamente

satisfactorio para la curva experimental de $\Delta S_M(T)$ de $DyNi_2$. (P. Álvarez, P. Gorria, and J. A. Blanco, Phys. Rev. B 84, 024412 (2011)).

El compuesto intermetálico $DyNi_2$ es una fase de Laves cúbica que cristaliza en una estructura cristalina tipo $MgCu_2$ (C15, grupo espacial Fd-3m). En este compuesto, el magnetismo proviene únicamente de los átomos de Dy que se acoplan ferromagnéticamente y su temperatura de Curie T_C se encuentra a 21.5 K. El eje de fácil magnetización está a lo largo de la dirección [100].

Hasta ahora, el compuesto $DyNi_2$ ha sido preparado empleando técnicas de metalurgia convencional (fusión por arco eléctrico o inducción) seguidas de un tratamiento térmico prolongado (Mayor a una semana) a temperaturas entre 723 y 1073 K. La solidificación rápida empleando la técnica de temple rotatorio o melt-spinning ha sido aplicada con éxito para producir diferentes materiales cristalinos magneto-calóricos, tales como $LaFe_{13-x}Si_x$, $MnCoGe$, $(MnFe)_2(PGe)$, $Gd_5(SiGeSn)_4$, $TbNi_2$, y aleaciones Heusler Ni-Mn-X (X=Sn, In, Ga). En estos casos se pueden obtener cintas monofásicas directamente del fundido, o después de un tratamiento térmico relativamente corto comparado con el que se reporta para aleaciones policristalinas en bulto.

No obstante por lo anterior, las propiedades magnetocalóricas de los compuestos obtenidos en forma de cinta antes mencionados han sido mejoradas con respecto a las aleaciones policristalinas en bulto. Más aún, no se han encontrado reportes ni patentes o solicitudes de patente que indiquen que haya sido posible obtener una aleación del tipo $DyNi_2$ en forma de cinta que presente propiedades magnetocalóricas mejores.

Por lo tanto, la presente invención comprende describir y reclamar un compuesto intermetálico $DyNi_2$ obtenido en forma de cinta empleando la técnica de temple rotatorio o "melt-spinning", que se usa para la elaboración de materiales con propiedades magnetocalóricas mejoradas. Asimismo, se describen las cintas del compuesto binario intermetálico de

DyNi₂, con propiedades magnetocalóricas con casi 50% mayores que las que presentan los compuestos intermetálicos de disprosio-niquel en bulto. Esta última característica hace que las cintas de la invención sean útiles en sistemas de refrigeración magnética a bajas temperaturas.

5

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención describe y reclama primeramente, un compuesto intermetálico binario de disprosio-niquel, caracterizado porque comprende una relación estequiométrica 1:2 y se encuentra en forma de
10 cinta, en donde la proporción promedio de disprosio y niquel es de 33.7% At., y 66.3% At., respectivamente.

Adicionalmente, es una modalidad de la presente invención describir y reclamar una cinta que comprende un compuesto intermetálico de DyNi₂, caracterizada porque está formada por granos con morfología
15 columnar con el eje mayor de las columnas orientado perpendicularmente al plano de las mismas, que muestra una temperatura de Curie T_c de 21.5 K y tiene una magnetización de saturación a 2 K de 157 Am²kg⁻¹. Además, dicha cinta es policristalina, y posee una capacidad de refrigeración de 209 Jkg⁻¹ a 2 T. Además, la cinta puede tener un espesor promedio de 20 μm, mas este
20 aspecto no es limitante al alcance de la invención.

Finalmente, se describe y reclama un proceso para preparar una cinta que comprende un compuesto binario intermetálico de DyNi₂, caracterizado por que comprende los pasos de: (a) fundir una aleación en bulto de DyNi₂ y (b) solidificar dicha aleación fundida por medio de
25 enfriamiento ultrarrápido, en donde el paso de solidificar la aleación fundida se lleva a cabo en un sistema de temple rotatorio o melt-spinning.

Aun cuando se describen diferentes modalidades de la invención, dichas modalidades no deben considerarse como limitantes para el alcance de la misma.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

FIGURA 1. (a) Patrón de difracción de rayos X del DyNi₂ a temperatura ambiente. Figura insertada: microestructura típica de la sección transversal de las cintas de DyNi₂. (b) Curvas M (T) medidas en régimen de enfriamiento a 5mT (—•— símbolos rojos rellenos), y 5 T (...◊... símbolos huecos). Recuadro: curva dM/dT contra T a 5 mT, donde se indica la temperatura de Curie $T_C = 21.5 \pm 1$ K.

FIGURA 2. (a) Dependencia de la variación de entropía magnética con la temperatura ΔS_M (T) para una variación de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 1, 2, 3, 4,$ y 5 T. Figura insertada: $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ en función de $(\mu_0H)^{2/3}$. (b) Comparación de las curvas $|\Delta S_M$ (T)| para las cintas recién solidificadas (aq), las mismas cintas pulverizadas y aleación policristalina en bulto del compuesto intermetálico de DyNi₂. Figura Insertada: Dependencia de la magnetización normalizada con el campo magnético para las cintas aq y cintas pulverizadas.

FIGURA 3. Dependencia de la capacidad de refrigeración con el campo RC-1, RC-2, y RC-3. Figura insertada izquierda: isothermas de magnetización en aumento y decremento de campo hasta $\mu_0\Delta H = 2$ T en un rango de temperatura entre 12.5 y 29 K (es decir, para el semi-ancho δT_{FWHM} de la curva ΔS_M (T)). Figura insertada derecha: región de bajo campo de las curvas medidas a 12.5 K.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

En la presente invención se describe y reclama un compuesto intermetálico DyNi₂ obtenido en forma de cinta empleando la técnica de temple rotatorio o "melt- spinning". Asimismo, las cintas que comprenden el compuesto obtenido poseen propiedades magnetocalóricas mejoradas con respecto al mismo material masivo, tales que, dado el arreglo cristalino de sus granos columnares en una sola orientación, permite obtener un compuesto con propiedades magnetocalóricas muy superiores a las reportadas hasta el

momento para dicho compuesto intermetálico DyNi₂ en bulto (masivo). Dicho compuesto en forma de cinta es útil para la refrigeración magnética a bajas temperaturas. En comparación con otros materiales magnetocalóricos ya reportados con temperaturas de transición magnética cercanas a 21.5 K pero en forma de bulto, el presente material presenta propiedades magnetocalóricas superiores. Es importante destacar que, este material no ha sido obtenido con anterioridad por la técnica de temple rotatorio o "melt-spinning". Como se mostrará más adelante, el efecto magnetocalórico que muestran las cintas es superior que el reportado en la literatura para muestras en bulto.

Proceso de preparación de cintas por solidificación rápida.

Las cintas policristalinas del compuesto intermetálico DyNi₂ fueron producidas a partir de una aleación en bulto previamente fabricada por fusión mediante arco eléctrico en atmósfera controlada. Para obtener la aleación en bulto se utilizó Dy de pureza 99.9% y Ni de pureza 99.99% en el porcentaje en peso de acuerdo a la relación estequiométrica 1:2 (no fue necesario adicionar exceso alguno de estos dos elementos para conseguir dicha relación, ya que su presión de vapor es muy baja). Estos elementos se fundieron en atmósfera controlada de Argón de alta pureza (99.999 %) dando lugar a una perla de DyNi₂. Para mejorar la homogeneidad, la perla se fundió tres veces. Una vez concluido este proceso se determinó por pesada simple que no hubo pérdida de masa.

En la cámara de temple rotatorio en que se obtuvieron las cintas se dispone de un sistema de alto vacío y de suministro de gas inerte (argón o helio) de muy alta pureza (99.999 %) para purgar y limpiar la misma, una conexión eléctrica para alimentar la bobina de inducción, una fuente de radiofrecuencia de elevada potencia (10 kW), que se usa para fundir la aleación mediante corrientes inducidas en el material, y una conexión de gas inerte de presión regulable (conectada al crisol de cuarzo), que permite

aplicar la sobrepresión necesaria para expulsar la aleación fundida sobre el disco de cobre en rotación.

- Antes de efectuar la fusión de la aleación por radiofrecuencia, la cámara se purga repetidas veces mediante varios ciclos de vacío-gas inerte, con el objeto de evacuar el oxígeno.

La solidificación por enfriamiento ultrarrápido inicia cuando el chorro de metal contacta la rueda del templador rotatorio y finaliza cuando éste sale despedido tangencialmente de la superficie de la rueda. La aleación solidificada tiene forma de cinta, con un grosor que puede típicamente variar entre 5 y 60 μm dependiendo de la velocidad tangencial de la rueda v .

- En esta técnica de enfriamiento ultrarrápido se producen, o bien cintas metálicas largas y continuas como, por ejemplo, en el caso de las aleaciones amorfas o bien trozos cortos y quebradizos cuando el material cristaliza, que es el caso de los compuestos intermetálicos basados en elementos de las tierras raras y metales de transición. Cuando el material cristaliza, la microestructura de las cintas, o trozos de cinta, depende fuertemente de la velocidad tangencial de giro de la rueda, v , ya que este parámetro determina la rapidez de extracción de calor según la dirección perpendicular al disco (y al plano de las cintas). En la mayoría de estos equipos v suele variar entre 5 y 60 ms^{-1} . A manera de ejemplo, sin menoscabo para limitar el alcance de la presente invención, se puede utilizar una cámara de "melt-spinner" para producir las cintas de la presente solicitud, en donde la rueda sobre la que se inyecta el metal fundido para dar lugar a la formación de cintas es de 19 cm de diámetro. La velocidad de rotación del disco de cobre fue de 25 ms^{-1} y el proceso se efectuó en atmósfera controlada de Ar de alta pureza (99.999 %).

Caracterización del compuesto intermetálico DyNi₂ en forma de cintas.

La aleación binaria del compuesto intermetálico DyNi₂ en forma de cinta obtenida por el método de solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio descrito anteriormente posee una proporción estequiométrica de 1:2,

En cuanto a las cintas obtenidas por el método de temple rotatorio, el patrón de difracción de rayos X (XRD) de la muestra finamente pulverizadas se hizo en un difractómetro de rayos x de polvos Bruker AXS modelo D8 Advance empleando radiación Cu-K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). El escaneo se hizo en un intervalo de $25^\circ \leq 2\Theta \leq 95^\circ$ con incrementos de 0.02° a una tasa de conteo de 10 s por punto. La microestructura y composición elemental fueron determinadas con un microscopio electrónico de barrido FEI/Philips XL30 FEG ESEM equipado con un sistema de espectroscopía dispersiva (EDS). La caracterización magnética de las cintas se hizo mediante un magnetómetro vibracional en una plataforma Quantum Design PPMS® Evercool®-9T. El campo magnético $\mu_0 H$ se aplicó a lo largo del eje de la cinta (esto es, la dirección de enrollamiento) para minimizar el efecto del campo desmagnetizante. La curva de magnetización a bajo campo (5 mT) en función de la temperatura $M(T)$ fue medida entre 2 y 40 K con la finalidad de estimar el valor de la temperatura de Curie T_c . Un set de curvas de magnetización, $M(\mu_0 H)$, fue medido cada 1.5 K desde 6.5 K hasta 54 K hasta un valor máximo campo magnético de 5 T. A partir de las mismas se obtuvo la variación de entropía magnética, $\Delta S_M(T)$. El valor de ΔS_M a cada temperatura T , debido a un cambio del campo magnético aplicado desde $\mu_0 H = 0$ hasta $\mu_0 H_{max}$, fue calculado empleando la relación de Maxwell:

$$\Delta S_M(T, \mu_0 H) = \mu_0 \int_0^{\mu_0 H_{max}} \left(\frac{\partial M(\mu_0 H, T)}{\partial T} \right)_{H'} dH'$$

Para estimar los valores de capacidad de refrigeración de las cintas RC a partir de las curvas $\Delta S_M(T)$, se emplearon los 3 métodos siguientes:

(a) encontrando el producto $|\Delta S_M^{\text{peak}}| \times \delta T_{\text{FWHM}}$ (posteriormente referenciada como RC-1), donde $\delta T_{\text{FWHM}} = (T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}})$ es el rango de temperatura que corresponde al ancho a media altura de la curva $\Delta S_M(T)$ (además, δT_{FWHM} coincide con el rango de temperatura del ciclo termodinámico de refrigeración); (b) calculando el área bajo la curva $\Delta S_M(T)$ entre T_{hot} y T_{cold} (posteriormente referenciada como RC-2); y (c) maximizando el producto $\Delta S_M \times \delta T$ por debajo de la curva $\Delta S_M(T)$ (referenciada como RC-3).

El efecto magnetocalórico para la muestra policristalina de DyNi₂ en bulto con la cual se comparan las propiedades de las cintas ha sido calculado a partir de mediciones de capacidad calorífica medida en función de la temperatura aplicando campos magnéticos desde 0, 2, y 5 T (con este fin se empleó un calorímetro de campos pulsados semi-adiabático). La muestra para estas mediciones se obtuvo mediante fusión por arco eléctrico. Los elementos empleados fueron Dy (con una pureza mejor que 99.8 % respecto a todos los elementos de la tabla periódica (Centro de Preparación de Materiales del Laboratorio de Ames,) y Ni (99.99 % de pureza).

El patrón de difracción de rayos x de las cintas a temperatura ambiente se muestra en la Figura 1A. Todos los picos de difracción observados son satisfactoriamente indexados como reflexiones de Bragg correspondientes a una estructura cristalina del tipo MgCu₂ propia de las fases de Laves (C15, grupo espacial Fd-3m), con un parámetro de celda $a=7.162 \text{ \AA} \pm 0.001 \text{ \AA}$, el cual es similar a aquellos reportados para aleaciones policristalinas en bulto. El recuadro de la Figura 1A muestra una micrografía SEM típica de la microestructura fraccionada de la cinta. La imagen revela que las mismas están formadas por granos columnares del orden de una micra, con el eje mayor perpendicular al plano de la cinta. Análisis EDS llevados a cabo en la sección transversal en ambas superficies de las cintas para diferentes muestras indican que la composición química es consistente (con un error de $\sim 0.1 \%$ en peso) con la aleación de partida ($\approx 1:2$, Dy: Ni).

La figura 1B muestra como depende la magnetización con la temperatura medida para valores de campo magnético de 5 mT (círculos rojos cerrados) y 5 T (círculos negros abiertos). La temperatura de Curie $T_c = 21.5 \pm 1$ K fue estimada a partir de la curva $M(T)$ a bajo campo localizando el mínimo de la curva dM/dT en función de la temperatura (ver figura insertada), y la magnetización de saturación, $M_s = 157 \pm 2$ A m²kg⁻¹ a $T = 2$ K, se estimó a partir de la ley de aproximación-a-saturación. Ambos T_c y M_s están de acuerdo con los valores reportados para aleaciones policristalinas en bulto.

La Figura 2A muestra la dependencia de las curvas de variación magnética $\Delta S_M(T)$ con la temperatura para las cintas de DyNi₂ para una variación de campo magnético entre 1 y 5 T, mientras la dependencia del valor máximo de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ en función del campo magnético $(\mu_0 H)^{2/3}$ está representada en la figura insertada. Ésta última es consistente con la descripción establecida para materiales magnetocalóricos con transiciones magnéticas de fase de segundo orden. Adicionalmente, comparamos las curvas $\Delta S_M(T)$ ($\mu_0 \Delta H = 2$ and 5 T) para cintas recién fundidas (aq) y pulverizadas con la correspondiente a aleaciones policristalinas en bulto (ver Tabla 1 para un resumen de las propiedades magnetocalóricas MC). Para $\mu_0 \Delta H = 2$ T las cintas aq exhibieron un valor alto de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}| = 13.5$ J kg⁻¹ K⁻¹ a 21.5 K, así como un ancho a altura media de la curva $|\Delta S_M(T)|$ de $\delta T_{\text{FMHW}} = 16$ K (entre 13 y 29 K). Es importante notar que $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ es 25% mayor que el valor obtenido para la muestra policristalina en bulto, para la cual $|\Delta S_M^{\text{peak}}| = 10.7$ J kg⁻¹ K⁻¹ ($\mu_0 \Delta H = 2$ T).

TABLA 1 Valor máximo de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$, y valores de la capacidad de refrigeración RC-1, RC-2, RC-3, para una variación de campo magnético de 2 T y 5 T para las cintas semi-templadas, y aleaciones en bulto del compuesto intermetálico DyNi₂.

	Cinta aq		Aleación policristalina en bulto	
	$\mu_0\Delta H (T)$		$\mu_0\Delta H (T)$	
	2 T	5 T	2 T	5 T
$ \Delta S_M^{\text{peak}} $ ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	13.5	23.5	10.7	21.1
RC-1	209	519	140	443
RC-2	160	390	102	332
$\delta T_{\text{FWHM}} (\text{K})$	16	23	13	20
$T_{\text{hot}} (\text{K})$	29	36	28	35
$T_{\text{cold}} (\text{K})$	13	13	15	14
RC-3	105	260	-	-
$\delta T^{\text{RC-3}} (\text{K})$	17	23	-	-
$T_{\text{hot}}^{\text{RC-3}} (\text{K})^*$	30	36	-	-
$T_{\text{cold}}^{\text{RC-3}} (\text{K})^*$	13	13	-	-

**relacionada con RC-3*

Las propiedades mejoradas que presentan las cintas de la presente invención con respecto a aleaciones en bulto son apreciables. Esto se explica por la microestructura columnar que presentan las cintas de DyNi₂ y la respuesta anisotrópica de su magnetización. Se sabe que para el DyNi₂ la dirección [100] es la dirección de fácil magnetización (presentando 9 μ_B bajo 40 kOe), mientras la dirección [111] es la dirección de difícil magnetización (5 μ_B bajo 40 kOe). Esto origina a que este material tenga una respuesta magnetocalórica anisotrópica, donde la diferencia en la variación de entropía magnética isotérmica entre las direcciones [100] y [111] alcanza valores de 4 J/kg K para $\mu_0\Delta H = 2$ T. Por otro lado, la comparación de los

patrones de difracción de rayos X para las cintas aq y las mismas cintas pulverizadas [ver Figura 1A] pone en evidencia de que las cintas presenta textura cristalográfica, por tanto las propiedades magnetocalóricas especiales que muestran las cintas de DyNi₂ se explican por la combinación del efecto de la textura (característica extrínseca) y la respuesta magnetocalórica anisotrópica del DyNi₂ (característica intrínseca).

A fin de obtener una verificación cualitativa de tal afirmación, Se pulverizaron cintas aq para medir su respuesta magnetocalórica así como para obtener el patrón de difracción de rayos x del polvo. Se puede observar en la Fig. 1A que la intensidad relativa de algunas reflexiones cambia de una manera muy marcada entre las cintas aq y las mismas cintas pulverizadas. Además, si observamos la figura 2B, se percibe claramente que el valor de $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ de la muestra pulverizada se redujo con respecto a la de las cintas aq, siendo un 10% mayor que la obtenida aleaciones policristalinas en bulto. Estos resultados hallazgos indican que la textura que se crea mediante el proceso de fabricación empleando la técnica de melt-spinning se elimina cuando las cintas se pulverizan. Como hemos demostrado, el proceso de melt-spinning favorece el crecimiento de cristales columnares con planos (100) alineados preferentemente a la dirección de formación de la cinta. La figura insertada de la Fig. 2B muestra las isothermas de magnetización exhiben una aproximación más rápida a la saturación para las cintas aq, lo que lleva al aumento de la variación de entropía magnética en un 25% con respecto a la aleación policristalina en bulto, donde los cristales suelen crecer con sus ejes cristalinos orientados aleatoriamente en todas direcciones del espacio.

La figura 3 muestra la dependencia de la capacidad de refrigeración RC-1, RC-2, y RC-3 con del campo magnético para las cintas aq para una variación máxima de campo magnético de $\mu_0\Delta H_{\text{max}} = 5$ T. Es importante notar que RC-2 para $\mu_0\Delta H = 2$ T incrementa un 60% con respecto a la muestra policristalina en bulto (ver tabla 1), este aumento viene dado por una combinación del aumento de $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ y el ensanchamiento de la curva $|\Delta S_M(T)|$. Los valores para la capacidad refrigerante de las cintas de

DyNi₂ son comparables o incluso mayores a aquellas que ya han sido reportadas para diferentes materiales, con transiciones de fase magnética de primer y segundo orden, que han sido referidos como refrigerantes magnéticos promisorios en el mismo rango de temperatura. Para efectos de comparación, los valores de temperatura de transición T_{trans} , $|\Delta S_M^{peak}|$, RC-1, y δT_{FWHM} para una variación de campo magnético de 2 T y 5 T son comparados con los de las cintas de DyNi₂ en la Tabla 2.

Tabla 2. Temperatura de transición (T_{trans}), valor máximo de la variación entropía de magnética $|\Delta S_M^{peak}|$ (valor absoluto), capacidad de refrigeración RC-1, y δT_{FWHM} , para variaciones de campo magnético de 2 T y 5 T para cintas, muestra policristalina en bulto de DyNi₂ y materiales con temperatura de transición magnética similar.

Material	T_{trans} (K)	$ \Delta S_M^{peak} $ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)		RC-1 (J kg ⁻¹)		δT_{FWHM} (K)		Tipo de transición
		2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T	
DyNi ₂ cintas	21.5	13.5	23.5	209	519	15.5	22.1	FM-PM
DyNi ₂ – bulto	21	10.7 ^a	21.2 ^a	140 ^a	434 ^a	13	20	FM-PM
TbCoC ₂	28	7.8 ^a	15.3 ^a	109 ^a	367 ^a	14	24	FM-PM
GdCo ₂ B ₂	25	9.3 ^a	17.1 ^a	83.7 ^a	478 ^a	9	28	AFM-FM
Er ₃ Ni ₂	16	10.8 ^a	19.5 ^a	173 ^a	487 ^a	16	25	FM-PM
Er ₃ Co	15	9 ^a	17.1 ^a	135 ^a	442 ^a	15	26	FM-PM
HoNi ₂	13	24 ^a	33 ^a	216 ^a	528 ^a	9	16	FM-PM
DySb	11	...	15.6 ^a	...	140 ^a	...	9	AFM-FM
HoCuSi	9	17 ^a	33 ^a	136 ^a	495 ^a	8	15	AFM-FM
ErNi ₂	7	11.2 ^a	20.3 ^a	100 ^a	324 ^a	9	16	-----
Ho ₃ Ni ₂	33	9.7 ^a	21.7 ^a	165 ^a	477 ^a	17	22	FM-PM

NdMn ₂ Ge _{0.4} Si _{1.6}	36	12.3 ^a	18 ^a	111 ^a	270 ^a	9	15	AFM-FM
---	----	-------------------	-----------------	------------------	------------------	---	----	--------

Abreviaciones: FM=ferromagnético; PM=paramagnético; AFM: antiferromagnético.
^aValores estimados de la curva ΔS_M (T) reportada.

Con respecto a la RC para un material específico, una
 5 consideración importante es la existencia de pérdidas por histéresis debidas a
 un comportamiento irreversible de la magnetización en función del campo
 dentro de un rango de temperaturas de operación δT_{FWHM} (en particular, en la
 región ferromagnética), lo que da lugar a la disminución de la capacidad de
 refrigeración del material (para una cierta temperatura la perdida por
 10 histéresis está dada por el área acotada entre la curva de magnetización
 medida en aumento y decremento de campo magnético).

Las curvas M ($\mu_0 H$) medidas para las cintas de DyNi₂ desde 12.5
 hasta 29 K se muestran en la figura superior izquierda de la figura 3. Como se
 puede observar, las mismas son casi reversibles. En la figura superior derecha
 15 de la figura 3, se grafica la región de bajo campo de la curva M ($\mu_0 H$) en
 aumento y decremento de campo magnético a $T=12.5$ K (es decir, a $T_{frío}$).
 Sólo se observó cierta irreversibilidad a campos magnéticos muy bajos (para
 $\mu_0 \Delta H < 0.15$ T), por lo tanto, las pérdidas por histéresis son realmente
 despreciables (pues son inferiores a ~ 1 J kg⁻¹).

20 Aplicación industrial de las cintas de aleación

Por su elevada capacidad de refrigeración, este material puede
 ser utilizado como sustancia de trabajo, o refrigerante magnético, en la
 tecnología de refrigeración magnética en el rango de bajas temperaturas;
 en particular entre 30 K y 15 K. El uso de las cintas magnéticas de la presente
 25 invención, permite disponer de un material especialmente diseñado para
 licuefacción de gases tales como hidrógeno, es decir, que presenta una
 temperatura de licuefacción entre 15 K y 20 K.

En resumen, las cintas obtenidas por medio de la técnica de
 30 melt-spinning de la fase de Laves DyNi₂ presentan una estructura cristalina del

tipo MgCu_2 . Las mismas exhiben un efecto magneto-calórico elevado y prácticamente reversible, así como una capacidad de refrigeración muy por encima de la encontrada en aleaciones policristalinas en bulto. Esto último se debe a la textura inducida en la cinta mediante el proceso de fabricación empleado. Además de lo anterior, el valor pico de la variación de entropía magnética y la capacidad de refrigeración de las cintas de DyNi_2 producidas está entre los valores más altos reportados para refrigerantes magnéticos con transiciones magnéticas de primer y segundo orden en el rango de las bajas temperaturas. Estos hallazgos hacen de las cintas recién solidificadas de DyNi_2 materiales sean útiles para la refrigeración magnética a baja temperatura.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1 Preparación de cintas DyNi_2

Se fabricó una aleación binaria del compuesto intermetálico DyNi_2 en forma de cinta por solidificación rápida. Con este fin se empleó la técnica de temple rotatorio (o 'melt spinning') La proporción promedio de Dy y Ni es 33.7% At., y 66.3% At., respectivamente.

Las cintas se obtuvieron a partir de una aleación en bulto previamente preparada mediante la técnica de fusión por arco eléctrico en atmósfera controlada de argón; como materias primas se utilizó Dy de pureza 99.99% y Ni de pureza 99.99%. Las cintas obtenidas por temple rotatorio fueron producidas con una velocidad de giro de la rueda de cobre de 25 ms^{-1} en atmósfera controlada de argón (de pureza 99.998 %).

Las cintas: (a) presentan una composición química muy cercana a la nominal; (b) cristalizaron en una estructura cúbica de tipo MgCu_2 (C15); (c) muestran una temperatura de Curie T_c de 21.5 K y una magnetización de saturación a 2 K de $157 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, y; (d) son policristalinas y están formadas por granos con morfología columnar cuyo eje mayor está orientado perpendicularmente al plano de la cinta.

Para una variación de campo magnético de 2 T las cintas de DyNi₂ fabricadas poseen una capacidad de refrigeración de 209 Jkg⁻¹ según la dirección de formación de las mismas. Esto es: (a) un 49 % más alto que lo que se reporta para aleaciones policristalinas DyNi₂ en bulto según se muestra en la Tabla 1 (donde aparece la descripción detallada de las propiedades) y;

5 (b) es comparable, o mayor, que lo reportada para varios materiales considerados como promisorios para la refrigeración magnética a muy bajas temperaturas según se muestra en la Tabla 2 (ver descripción detallada).

10 EJEMPLO 2. Capacidad refrigerante de las cintas de DyNi₂

La variación de entropía magnética máxima de las cintas fabricadas $|\Delta S_M^{peak}|$ para una variación de campo magnético de 2 T fue de 13.5 Jkg⁻¹K⁻¹. Este valor es un 25 % mayor que lo reportado para aleaciones policristalinas en bulto (ver tabla 1, descripción detallada). Este aumento

15 resulta de la combinación del carácter fuertemente anisotrópico de la magnetización en este material y de cierta orientación preferencial del eje de fácil magnetización de los cristales (o dirección [100]) según la dirección de formación de la cinta. Así, la capacidad de refrigeración obtenida para las cintas fabricadas para una variación de campo magnético de 2 Tesla es

20 mayor en un 49 % con respecto a lo obtenido para las aleaciones en bulto. Por otro lado, las cintas fabricadas no presentan pérdidas significativas por histéresis en el rango de temperatura entre 30 K y 15 K que lleven a una disminución de su capacidad de refrigeración. Es decir, el efecto magnetocalórico en el mismo es reversible.

25 La tabla 3 contiene los valores pico de variación de entropía magnética ($|\Delta S_M^{peak}|$), de capacidad de refrigeración (RC-1, RC-2, y RC-3), el semi-ancho de la curva $\Delta S_M(T)$ (δT_{FWHM}), y el intervalo de operación en temperatura δT^{RC-3} relacionado RC-3 (definido como $\delta T^{RC-3} = T_{hot}^{RC-3} - T_{cold}^{RC-3}$) para las cintas de la presente invención del compuesto intermetálico DyNi₂.

30 Todos ellos aparecen reportados para variaciones de campo magnético entre 1 T y 5 T.

Tabla 3 Valor pico de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$, de la capacidad de refrigeración $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$, el semi-ancho de la curva δT_{FWHM} , y valores del intervalo de operación en temperatura δT^{RC-3} , T_{hot}^{RC-3} y T_{cold}^{RC-3} determinados para $RC-3$, para las cintas del compuesto intermetálico DyNi₂.

	DyNi₂ (cintas)				
	$\mu_0\Delta H$ (T)				
	1 T	2 T	3 T	4 T	5 T
ΔS_M^{peak} (Jkg⁻¹K⁻¹)	8.5	13.5	17.5	20.6	23.4
$RC-1$ (Jkg⁻¹)	100	209	315	417	519
$RC-2$ (Jkg⁻¹)	77	160	239	316	390
δT_{FWHM} (K)	12	16	18	21	23
T_{hot} (K)	26	29	31	34	36
T_{cold} (K)	14	13	13	13	13
$RC-3$ (Jkg⁻¹)	51	105	158	210	260
δT^{RC-3} (K)	13	17	19	22	23
T_{hot}^{RC-3} (K)	27	30	32	35	36
T_{cold}^{RC-3} (K)	14	13	13	13	13

Las cintas de la presente invención mostraron valores de $RC-1$ para $\mu_0\Delta H= 2$ T y 5 T de 209 y 519 Jkg⁻¹, respectivamente, lo que resulta superior en un 49 y 19 % con respecto a lo que se obtiene para la aleación en bulto DyNi₂ (140 y 434 Jkg⁻¹, respectivamente).

El alto valor en capacidad de refrigeración que muestran las cintas del compuesto intermetálico DyNi₂ comparado con otros materiales que presentan una temperatura de transición magnética cercana, permite

decir que es un material con buenas características para su utilización en la tecnología de refrigeración magnética en el rango de las bajas temperaturas.

5 Puesto que se pueden hacer varios cambios a los métodos anteriormente mencionados y a las composiciones sin apartarse del alcance de la invención, se pretende que todos los asuntos contenidos en la descripción anteriormente dada y mostrada en los dibujos acompañantes deben interpretarse como ilustrativos y no en un sentido limitante.

NOVEDAD DE LA INVENCION

REIVINDICACIONES

1.- Un compuesto intermetálico binario de disprosio-níquel, caracterizado porque comprende una relación estequiométrica 1:2 y se encuentra en forma de cinta.

2.- El compuesto de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque la cantidad en % atómico de disprosio es de 33.7% At.

3.- El compuesto de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado además porque la cantidad en % atómico níquel es de 66.3% At.

4.- Una cinta que comprende un compuesto intermetálico como el que se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque está formada por granos con morfología columnar con el eje mayor de las columnas orientado perpendicularmente al plano de las mismas.

5.- La cinta de conformidad con la reivindicación 4, caracterizada además porque muestra una temperatura de Curie T_c de 21.5 K.

6.- La cinta de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizada además porque tiene una magnetización de saturación a 2 K de $157 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$.

7.- La cinta de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizada además porque es policristalina.

8.- La cinta de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizada además porque posee una capacidad de refrigeración de 209 Jkg^{-1} para una variación de campo magnético de 2 Tesla.

9.- La cinta de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizada además porque tiene un espesor promedio de 20 μm

5 10.- Un proceso para preparar una cinta que comprende un compuesto intermetálico binario DyNi_2 , caracterizado porque comprende los pasos de: (a) fundir una aleación en bulto de DyNi_2 , y; (b) solidificar dicha aleación fundida por medio de enfriamiento ultrarrápido.

10 11.- El proceso de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado además porque el paso de solidificar la aleación fundida se lleva a cabo en un templador rotatorio.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La presente invención describe y reclama una nueva aleación del compuesto intermetálico DyNi₂ en forma de cinta. Asimismo, se describe una cinta útil para la refrigeración magnetocalórica a bajas temperaturas

5 formada por el compuesto intermetálico DyNi₂.

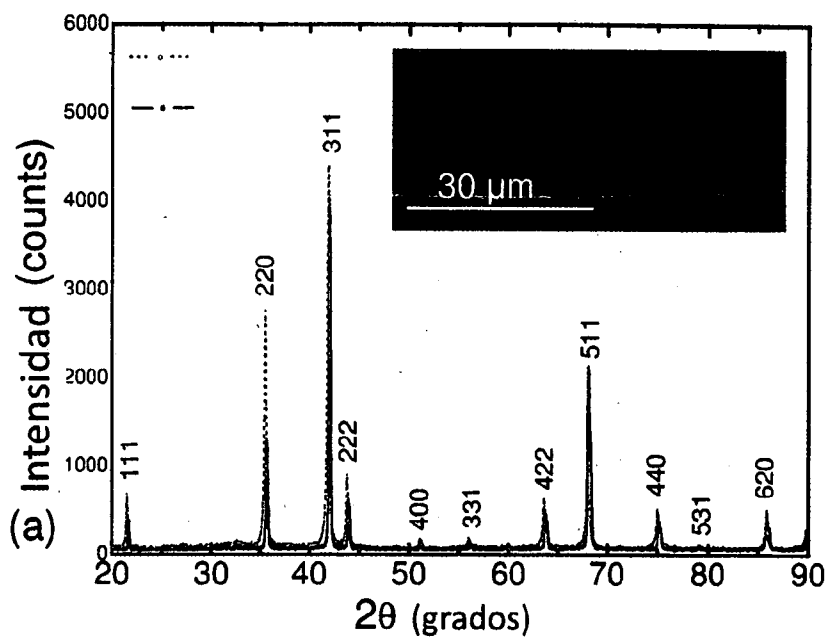


FIGURA 1A

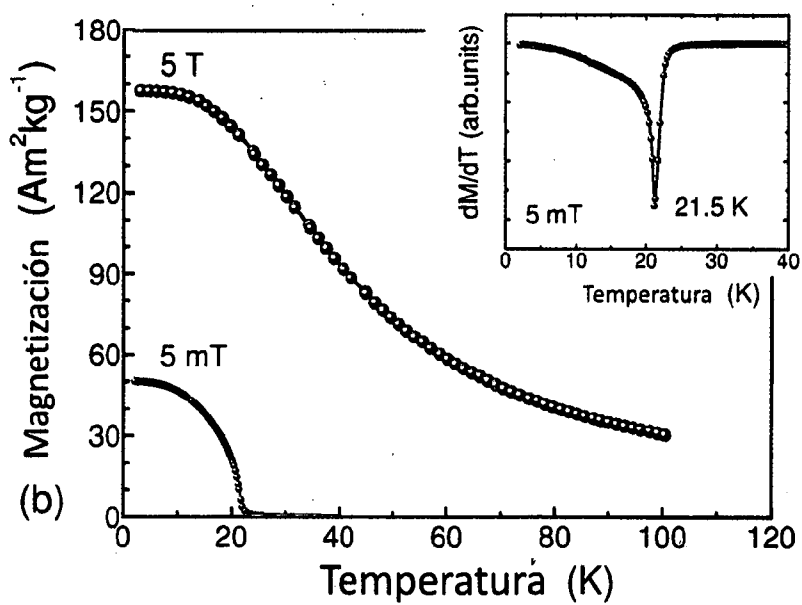


FIGURA 1B

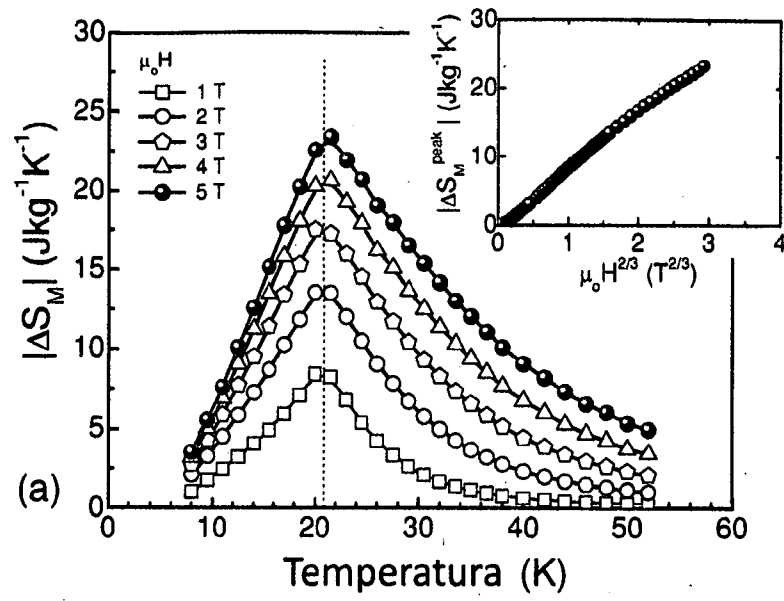


FIGURA 2A

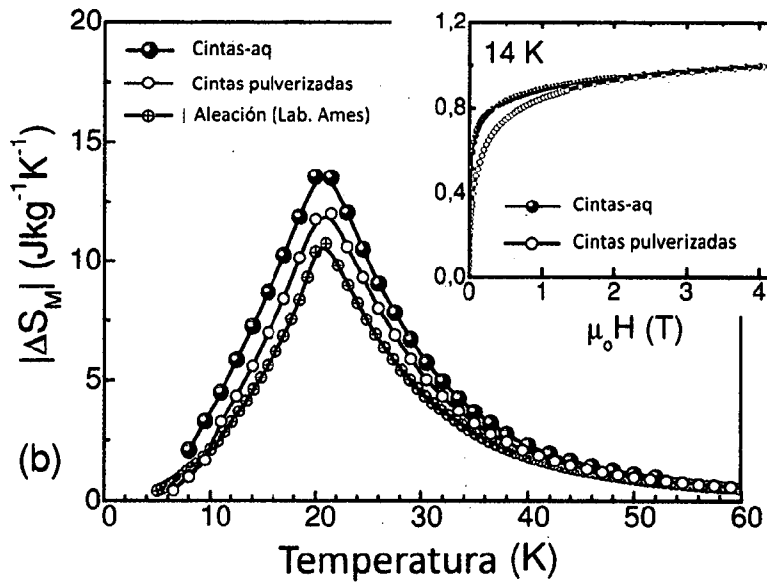


FIGURA 2B

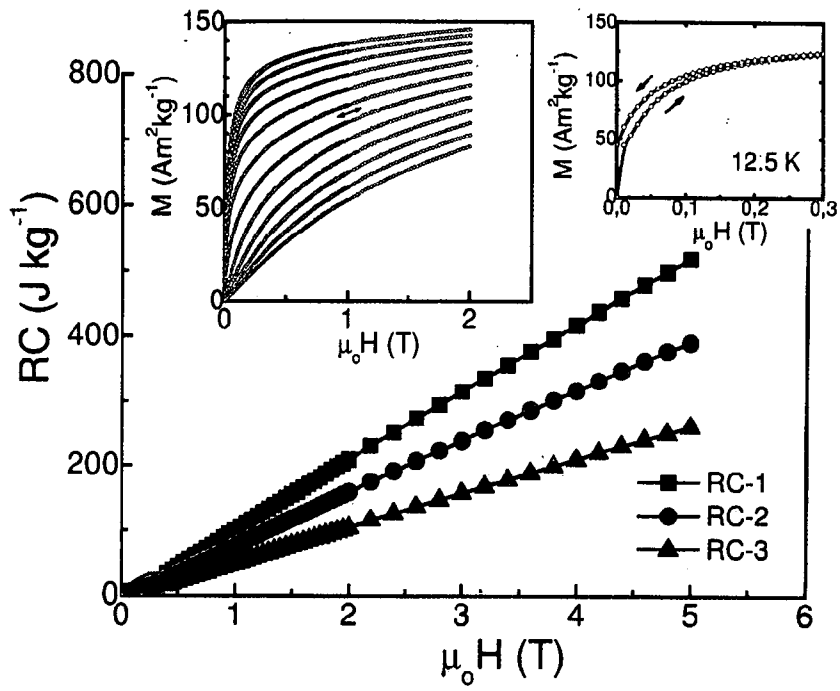


FIGURA 3