

IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**“Estudio del efecto magnetocalórico en microhilos de
aleaciones basadas en Gd a partir de mediciones de
magnetización y calor específico”**

Tesis que presenta

Oreste Rivero Parra

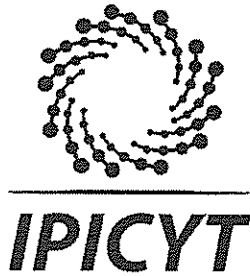
Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

San Luis Potosí, S.L.P., Junio del 2017



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "***Estudio del efecto magnetocalórico en microhilos de aleaciones basadas en Gd a partir de mediciones de magnetización y calor específico***" presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Oreste Rivero Parra** y aprobada el **doce de julio de dos mil diecisiete** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José Luis Sánchez Llamazares
Director de la tesis

Dr. Florentino López Uriás
Miembro del Comité Tutorial

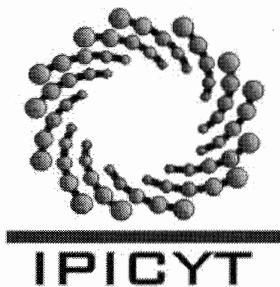
Dr. Horacio Flores Zúñiga
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Bajas Temperaturas de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José Luis Sánchez Llamazares.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (590682) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 025 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 12 días del mes de julio del año 2017, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Florentino López Urías	Presidente	IPICYT
Dr. Emilio Muñoz Sandoval	Secretario	IPICYT
Dr. Horacio Flores Zúñiga	Sinodal	IPICYT
Dr. Sergio Díaz Castañón	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Oreste Rivero Parra

sobre la Tesis intitulada:

Estudio del efecto magnetocalórico en microhilos de aleaciones basadas en Gd a partir de mediciones de magnetización y calor específico

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 16:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 12 días del mes de julio de 2017.


Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatoria

A mis padres, a mi hermano.

Agradecimientos

Al culminar el presente trabajo, le agradezco a todas aquellas personas que de una forma u otra formaron parte de su realización y apoyo.

A mi familia, en especial a mis padres, por cultivar en mí quién soy y obtener de mí lo que he logrado, a mi hermano por ser mi mayor admiración.

A mis tíos y abuela que han dado todo por mí con pasión.

Al Dr. José Luis Sánchez Llamazares por su incalculable conocimiento que me ha legado, a los investigadores del comité tutorial por su entrega educativa y ayuda en la realización de esta tesis. A ellos, el respeto y merecido agradecimiento por todo.

A mis compañeros del grupo del posgrado en nanociencias y materiales del IPICyT, en especial a Valentin, Kevin, Gavi, Mauricio y Fernanda por su amistad. A los trabajadores y estudiantes del IPICyT, con énfasis en Pablo Ibarra y Lino por sus colaboraciones.

A Rafael y su familia por su apoyo, confianza y cariño.

En fin, a todos los que influyeron en mi formación durante estos dos años y con ello lograr una gran meta, obtener el grado de Master en Nanociencias y Materiales tras estos años de sacrificio.

Resumen.

“Estudio del efecto magnetocalórico en microhilos de aleaciones basadas en Gd a partir de mediciones de magnetización y calor específico”

Se estudia el efecto magnetocalórico (*EMC*) en los siguientes microhilos: $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$, $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$, $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$, $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$, $Gd_{65}Ni_{35}$ y $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$. Se reportan las curvas de magnetización $M(T)$, las isothermas de magnetización $M(\mu_0 H)$; las curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)$ para valores de campo magnético de 2 y 5 T y de variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} para campo magnético de 5 T; las curvas de calor específico $c_p(T, \mu_0 H)$ para campos magnéticos estáticos de 0 y 5 T; la comparación de las curvas de entropía magnética $\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)$ según cálculos de c_p y magnetización para campo magnético de 5 T. En las mediciones vía c_p se implementó un método para la preparación de muestras que consistió en prensarlas, lo cual facilitó el trabajo experimental. De las curvas $M(T)$ a bajo campo (10 mT) fueron obtenidos los valores de temperaturas de Curie de 109 K y 98 K para $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ y $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$; 128 K y 156 K para $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ y $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$ y 138 K y 124 K para $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$ y $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a 100 °C, respectivamente. A partir del uso de la relación de Maxwell, para una variación de campo magnético de 2 T (5 T): a) los microhilos $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ [$Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$] muestran un máximo en las curvas de variación de entropía magnética de 4.8 (9.1) [4.8 (9.3)] $Jkg^{-1}K^{-1}$; valores de FWHM de 67 (94) [64 (88)] K y de capacidad de refrigeración de 237 (641) [229 (611)] Jkg^{-1} ; b) los microhilos $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ [$Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$] muestran un máximo de variación de entropía magnética de 2.7 (6.1) [3.0 (6.2)] $Jkg^{-1}K^{-1}$; valores de FWHM de 64 (88) [88 (112)] K y de capacidad de refrigeración de 137 (415) [206 (536)] Jkg^{-1} y c) los microhilos $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$ [$Gd_{65}Ni_{35}$ tratado a 100 °C] muestran un máximo de variación de entropía magnética de 3.1 (6.3) [3.6 (7.2)] $Jkg^{-1}K^{-1}$; valores de FWHM de 88 (112) [76 (92)] K y de capacidad de refrigeración de 203 (536) [199 (503)] Jkg^{-1} , respectivamente. Mediante las mediciones de calor específico: a) los microhilos $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ [$Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$] muestran un máximo en las curvas de variación de temperatura adiabática igual a 4.5 [4] $Jkg^{-1}K^{-1}$ y para $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ [$Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$] de 3.9 [4.3] $Jkg^{-1}K^{-1}$, respectivamente; b) las curvas de variación de entropía magnética obtenidas por este método presentaron una buena coincidencia respecto a las curvas obtenidas por magnetización para un valor de campo magnético de 5 T.

Abstract

“Study of the magnetocaloric effect of Gd- based amorphous microwires by magnetization and heat capacity measurements”

Magnetization measurements are reported for the $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$, $\text{Gd}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$, $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{25}$, $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{30}$, $\text{Gd}_{65}\text{Ni}_{35}$ and $\text{Gd}_{35}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{35}\text{Dy}_{20}$ microwires. The low and high magnetic field magnetization as a temperature $M(T)$ curves (10 mT and 5 T, respectively) were measured from 2 to 300 K, ramping the temperature at 1.0 K/min. From the curves dM/dT vs T the Curie temperatures were obtained. The magnetic entropy change as a function of temperature curves were calculated using the Maxwell relation from a set of isothermal magnetization curves measured from 2 to 261 K each 4 K. For a magnetic field change $\mu_0\Delta H$ of 2 T (5 T), the microwires showing a maximum of the magnetic entropy change $|\Delta S_M^{\max}| = 4.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($9.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) for $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ and $|\Delta S_M^{\max}| = 2.7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($6.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) for $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{25}$. A full width at half maximum of the $\Delta S_M(T, \mu_0\Delta H)$ curves $\delta T_{\text{FWHM}} = 67 \text{ K}$ (94 K) and $\delta T_{\text{FWHM}} = 64 \text{ K}$ (88 K), and a refrigerant capacity (RC-2), $\text{RC-2} = 237 \text{ Jkg}^{-1}$ (641 Jkg^{-1}) and $\text{RC} = 137 \text{ Jkg}^{-1}$ (415 Jkg^{-1}), respectively for $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ and $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{25}$, respectively.

The heat capacity of the $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$, $\text{Gd}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$, $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{25}$ and $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{30}$ microwires in the 2 to 200 K temperature range at three different applied magnetic fields (0, 2 and 5 T) was obtained. At zero magnetic field we observed the sharp maximum for each microwires, the Curie temperature was calculated. The experimental data allow us to obtain the total entropy at 2 and the 5 T applied magnetic fields. From these curves the isothermal entropy change $\Delta S_M(T, \mu_0\Delta H)$ and the adiabatic temperature change ΔT_{ad} were calculated.

Keywords: magnetocaloric effect; magnetic entropy change; refrigerant capacity.

Índice.

	<u>pág.</u>
Introducción	1
Hipótesis y Objetivos.	3
Bibliografía.	5
I. Capítulo I: Efecto magnetocalórico (EMC).	7
1.1. Efecto Magnetocalórico, descripción fenomenológica y magnitudes características.	7
1.2. Influencia de la temperatura y transiciones de fases magnéticas en el EMC.	10
1.3. Termodinámica del EMC.	13
1.4. Determinación de las curvas $\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)$ y ΔT_{ad} a partir de los valores experimentales de magnetización y calor específico.	15
1.5. Determinación de la capacidad de refrigeración.	19
Bibliografía.	20
II. Capítulo II: Técnicas experimentales.	21
2.1. Breve descripción sobre las propiedades magnéticas de los materiales.	21
2.2. Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría vibracional.	23
2.3. Mediciones de capacidad calorífica mediante el método de relajación en la plataforma de medición de propiedades físicas (PPMS) Evercool 1	27
2.4. Método de fabricación empleado para obtener los microhilos estudiados.	31
2.5. Estudios micro-estructurales y propiedades mecánicas de aleaciones en forma de microhilos reportados en la literatura.	34
Bibliografía.	38
III. Capítulo III: Resultados y Discusión.	40

3.1. Curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)$ a partir de mediciones de magnetización para los microhilos de aleaciones base Gd.	40
3.1.1. Microhilos de $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ y $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$.	40
3.1.2. Microhilos de $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ y $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$.	44
3.1.3. Microhilos de $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$ y $Gd_{65}Ni_{35}$ a 100 °C.	47
3.2. Curvas de variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} y variación de entropía magnética $\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)$ a partir de mediciones de calor específico para microhilos de aleaciones base Gd.	52
3.2.1. Microhilos de $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ y $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$.	52
3.2.2. Microhilos de $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ y $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$.	57
Bibliografía.	63
Conclusiones.	64
Recomendaciones.	66

Introducción.

Las necesidades y exigencias de la sociedad moderna dependen fuertemente de una eficiente tecnología de refrigeración [1]. La refrigeración convencional vigente, basada principalmente en la compresión de gases, ha alcanzado un límite de eficiencia energética y utiliza gases peligrosos como clorofluorocarbonos (CFCs) e hidro-clorofluorocarbonos (HCFCs) [2,3]. Por esta razón, hoy en día los científicos e ingenieros realizan innumerables esfuerzos en la investigación de nuevas tecnologías de refrigeración, como la refrigeración termoacústica, refrigeración termoeléctrica, y la refrigeración magnética (RM) [4,5].

La presente investigación se enfoca en el estudio de materiales que pueden ser utilizados en la refrigeración magnética, tecnología emergente que posee el potencial para conseguir una alta eficiencia energética [6-8]. Para el año de 1976, Brown, construyó el primer refrigerador magnético que operó a temperatura ambiente [9-11], lo que conllevó a una avalancha de proyectos y patentes que se registraron a partir del uso de estos refrigeradores [9]. Tiempo más tarde en el 2001 la Corporación Astronáutica de USA, diseñó el primer refrigerador magnético a temperatura ambiente, que utilizó imanes permanentes [12].

Entre los beneficios de utilizar esta nueva y prometedora tecnología sobresalen: no produce deterioro de la capa de ozono, no está vinculada con el efecto invernadero por el uso de materiales magnéticos como medio de refrigeración (al contrario de la liberación de gases en las técnicas hoy día utilizadas de refrigeración), la eficiencia de la refrigeración magnética puede ser un 30-60 % de la del ciclo de Carnot, en comparación con la eficiencia de la refrigeración por compresión de gases que es solo de un 5-10 [4], y al utilizar sustancias sólidas magnéticas como materiales de trabajo en los refrigeradores magnéticos permite que estos puedan ser más compactos y favorecer en aplicaciones de dispositivos con necesidad de tamaños pequeños.

Se han desarrollado para el uso de la refrigeración magnética en aplicaciones a temperatura ambiente materiales refrigerantes con transiciones de 2^{do} orden como gadolinio (Gd) puro [13,14], aleaciones en base a Gd [15] y aleaciones en base a Dy [13]. El Gd es bastante costoso, las aleaciones en base a este material

permiten reducir la cantidad de uso y con ello disminuir el precio de fabricación de muestras para dichas aplicaciones; es el único miembro de la serie de Lantánidos con un momento magnético grande y los materiales amorfos en base a éste, como refrigerantes magnéticos, muestran ventajas sobre materiales cristalinos debido a sus grandes rangos de temperatura de transiciones ferromagnéticas-paramagnéticas (FM-PM), lo cual permite conseguir altos valores de capacidad de refrigeración (RC, por sus siglas en inglés) objetivo esencial a lograr para una eficiente técnica de refrigeración magnética. Además, los materiales amorfos en base a Gd poseen excelentes propiedades debido a su gran rango de desorden estructural, alta resistencia eléctrica, alta resistencia de corrosión, bajas pérdidas por histéresis y sus buenas propiedades mecánicas [16].

En la actualidad, existe un gran interés en materiales fabricados en forma de microhilos para ser utilizados en el desarrollo de la refrigeración magnética [17-19]. Los microhilos tienen una elevada relación superficie/volumen a diferencia de las muestras homólogas en bulto, lo que permite una transferencia de calor más alta entre el refrigerante magnético y el líquido circundante, para un refrigerador magnético [20,21].

Debido a lo anterior, se estudió el efecto magnetocalórico (EMC) de aleaciones basadas en Gd en forma de microhilos que presentan transiciones de fase magnéticas de 2^{do} orden. Los microhilos estudiados son: $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$; $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$; $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$; $Gd_{55}Ni_{15}Co_{35}$; $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a 100 °C y $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$. Cabe señalar, que el manejo experimental de estos microhilos es muy difícil debido a su reducido diámetro lo que dificulta su manipulación al realizar el pesado de las muestras para mediciones de calor específico (c_p) y magnetización, y la imposibilidad de colocarlos paralelos entre sí en la plataforma de medición de c_p . Para resolver tal problema en el caso de las mediciones de calor específico, se implementó un método de medición, que consistió en prensar los microhilos y con ello facilitar el montaje de las muestras en el portamuestra. La descripción de fabricación y caracterización estructural de los microhilos será expuesta en el capítulo 2, sección 2.4.

A pesar de los estudios realizados por investigadores sobre materiales para la refrigeración magnética, actualmente no existen muchos trabajos sobre el EMC para aleaciones en forma de microhilos, producto a la complejidad de caracterizar las muestras y obtener buenos resultados experimentales. Entre los trabajos

realizados se encuentran los estudios en aleaciones de $Gd_{53}Al_{24}Co_{20}Zr_3$ [22], $Gd_{71}Ni_{29}$ [2], $Gd_{55}Ni_{10}Co_{35}$ [2], $Gd_{53}Ni_{24}Co_{20}Dy_3$ [2], $Gd_{(50+5x)}Al_{(30-5x)}Co_{20}$ ($x = 0, 1, 2$) [17], $Gd_{55}Al_{20}Co_{25}$ [13] y $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ [16].

Para la presente tesis se planteó la siguiente *hipótesis*: Los microhilos en base a Gd, $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$; $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$; $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$; $Gd_{55}Ni_{15}Co_{35}$; $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a 100 °C y $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$, presentan notables propiedades magnetocalóricas para el desarrollo de una nueva tecnología de enfriamiento basada en la refrigeración magnética; y como *objetivo general*: Caracterizar el efecto magnetocalórico en microhilos basados en Gd: $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$; $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$; $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$; $Gd_{55}Ni_{15}Co_{35}$; $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a 100 °C y $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$, con los siguientes objetivos específicos:

1)- Obtener a través de las mediciones de magnetización, las curvas de variación de entropía magnética y mediante las mediciones de calor específico, las curvas de variación de temperatura adiabática y variación de entropía magnética, para los microhilos basados en Gd: $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$; $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$; $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$; $Gd_{55}Ni_{15}Co_{35}$; $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a 100 °C y $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$.

2)- Determinar las propiedades magnetocalóricas de los microhilos basados en Gd: $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$; $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$; $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$; $Gd_{55}Ni_{15}Co_{35}$; $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a 100 °C y $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$, a partir de las curvas de variación de entropía magnética y curvas de variación de temperatura adiabática obtenidas desde las mediciones de magnetización y calor específico. Comparar las curvas de variación de entropía magnética obtenidas mediante las técnicas de medición de magnetización y calor específico. Comparar los resultados magnetocalóricos obtenidos de los microhilos base Gd con otros publicados en la literatura.

El manuscrito está estructurado en los siguientes capítulos:

Capítulo I: Caracterización del EMC, se presenta su fenomenología, magnitudes, su termodinámica y las ecuaciones que lo describen matemáticamente.

Capítulo II: Exposición de las técnicas de medición utilizadas, la opción de magnetometría vibracional para realizar las mediciones de magnetización y el método de relajación para obtener las mediciones de calor específico, en una plataforma de la firma Quantum Design (PPMS). Se describe el método de fabricación mediante la técnica de melt-extraction, el análisis estructural,

microestructural y propiedades mecánicas de los microhilos estudiados en base a Gd

Capítulo III: Resultados de las mediciones para los microhilos basados en Gd, las curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura a partir de mediciones de magnetización y las curvas de variación de temperatura adiabática y variación de entropía magnética a partir de las mediciones de calor específico. Además, se comparan las curvas de variación de entropía magnética obtenidas por ambos métodos y se comparan las propiedades magnetocalóricas de los microhilos estudiados en base a Gd con las reportadas en la literatura.

Bibliografía.

- [1] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., *Int. J. Refrig.* 29, 1239-1249 (2006).
- [2] Y. F. Wang, F. X. Qin, Y. H. Wang, R. Das, M. H. Phan, and H. X. Peng, *AIP Advances* 7, 056422 (2017).
- [3] F. X. Qin, N. S. Bingham, H. Wang, H. X. Peng, J. F. Sun, V. Franco, S. C. Yu, H. Srikanth, M. H. Phan, *Acta Mater.* 61, 1284-1293 (2013).
- [4] B. F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Z. Meng, Z. Chen, *Int. J., Refrig.* 26, 622-636 (2003).
- [5] J. R. Gómez, R. F. Garcia, A. Catoira, M. R. Gómez, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 17, 74-82, (2013).
- [6] C. E. Reid, J. A. Barclay, J. L. Hall, S. Sarangi, *J. Alloys Compd.* 207, 366-371 (1994).
- [7] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, A. O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* 68, 1479-1539 (2005).
- [8] E. Bruck, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 R381-R391 (2005).
- [9] A. Kitanovski, P. W. Egolf, *Int. J. Refrig.* 29, 3-21 (2006).
- [10] G. V. Brown, US Patent 4.069.028; (1978).
- [11] G. V. Brown, *J. Appl. Phys.* 47, 3673-3680, (1976).
- [12] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., *J. Magn. Mater.* 200, 44-56, (1999).
- [13] D. Xing, H. Shen, J. Liu, H. Wang, F. Cao, F. Qin, DOI:<http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.325414>.
- [14] N.S. Bingham, H. Wang, F. X. Qin, H. X. Peng, J. F. Sun, V. Franco, *Appl. Phys. Lett.* 101 (10): 102407 (2012).
- [15] L. Lian, X. Hiu and G.L. Chen, *Materials Science and Engineering B.*, 147 (1), 13-18, (2008).

- [16] H. Shen, H. Wang, L. Jinshun, F. Cao, F. Qin, D. Xing, D. Chen, Y. Liu, J. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.* 372, 23-26, (2014).
- [17] H. X. Shen, D. W. Xing, J. L. Sánchez Llamazares, C. F. Sánchez-Valdéz, H. Belliveau, H. Wang, F. X. Qin, Y. F. Liu, J. F. Sun, H. Srikanth and M. H. Phan, *Appl. Phys. Lett.* 108, 092403 (2016).
- [18] M. I. Ilyn, V. Zhukova, J. D. Santos, M. L. Sánchez, V. M. Prida, B. Hernando, V. Larin, J. González, A. M. Tishin and A. Zhukov, *Phys. Status Solidi A* 205, 1378 (2008).
- [19] X. X. Zhang, M. F. Qian, Z. Zhang, L. S. Wei, L. Geng and J. F. Sun, *Appl. Phys. Lett.* 108, 052401 (2016).
- [20] M. D. Kuzmin, *Appl. Phys. Lett.* 90, 251916 (2007).
- [21] D. Vuarnoz and T. Kawanami, *Appl. Therm. Eng.* 37, 388 (2012).
- [22] H. F. Belliveau, Y. Y. Yu, Y. Luo, F. X. Qin, H. Wang, H. X. Shen, J. F. Sun, S. C. Yu, H. Srikanth, M. H. Phan, *J. Alloys Compd.* 692, 658-664 (2017).

Capítulo I

Efecto Magnetocalórico.

1.1 Efecto Magnetocalórico, descripción fenomenológica y magnitudes características.

La refrigeración magnética como nueva tecnología de refrigeración, se basa en el efecto magnetocalórico (EMC), este radica en la emisión o absorción de calor de un material magnético como respuesta a una variación de campo magnético externo [1]. El EMC fue descubierto en níquel (Ni) en el año 1918 por P. Weiss y A. Piccard, quienes establecieron los principios físicos que gobiernan dicho fenómeno [2]. Posteriormente P. Debye en 1926 y W. F. Giauque en 1927 lograron aplicarlo a crear ciclos de refrigeración magnéticos para lograr temperaturas inferiores a la del helio líquido [2]. El interés que ha generado actualmente, ha sido gracias al trabajo sobre materiales con una respuesta magnetocalórica en torno a la temperatura ambiente, desarrollado en 1997 por V. K. Pecharsky y K. A. Gschneidner [3].

El EMC es una propiedad intrínseca de sólidos ferromagnéticos, el cual deriva del acoplamiento de la subred magnética con el campo magnético externo aplicado [4]. Puede ser medido directamente mediante un sensor de temperatura o indirectamente por la medición experimental del calor específico y/o la magnetización. Se puede cuantificar mediante dos variables termodinámicas: la variación de entropía magnética $\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)$ del material en un proceso isotérmico y la variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} del material cuando se aplica una variación de campo magnético.

Las técnicas indirectas de medición del EMC permiten obtener ΔT_{ad} y ΔS_M a partir de la medición experimental del calor específico para campos magnéticos H_i y H_f y calcular ΔS_M mediante las mediciones de isothermas de magnetización [4].

Una de las variables más importantes en la caracterización del EMC es la entropía total S_T (la cual es una medida del desorden en el sistema magneto-termodinámico), que puede ser modificada por la variación del campo magnético, la temperatura u otros parámetros termodinámicos de un sistema de medición tales como la presión y el volumen (P, V). Al aplicar un campo magnético en cierta dirección en un material ferromagnético, se obtiene un ordenamiento de los momentos magnéticos, orientándolos en la misma dirección del campo magnético lo que disminuye la entropía total del sistema. De igual manera, al disminuir la

temperatura del sistema se logra una entropía menor, puesto que la temperatura de los materiales influye en la energía cinética de los electrones y las vibraciones de las moléculas.

La entropía total de un sistema magnético a presión constante está compuesta por la entropía magnética S_M producto a la magnetización del material, la entropía de la red S_L causada por las vibraciones de la red cristalina y la entropía electrónica S_E de los electrones libres del material [5-7].

$$S_T = S_M + S_L + S_E$$

Las entropías de la red y electrónica dependen únicamente de la temperatura y son consideradas independientes del campo magnético. Solo la entropía magnética S_M es controlada por el cambio en la intensidad del campo magnético y la temperatura; además, la separación de la entropía total en tres componentes es correcto para algunos materiales tipo tierras-raras como el Gd [8].

En la [fig.1](#), se ilustra la determinación de las variables características del EMC a través de las curvas de entropía total (S_T) a diferentes campos magnéticos. Las curvas $S_T(T, H, P)$ de un sólido ferromagnético se muestran para campos magnéticos inicial ($\mu_0 H_0$) y final ($\mu_0 H_1$) respectivamente, donde T es la temperatura y P es la presión (parámetro que se omite en posteriores ecuaciones, porque la condición isobárica es asumida en las mediciones referentes al EMC); además, $\mu_0 H_0 < \mu_0 H_1$ y a menudo suele tomarse $\mu_0 H_0 = 0$ T. Así, para obtener los valores de variación de entropía magnética desde las curvas de entropía total, se toma la diferencia entre estas curvas a diferentes campos magnéticos a una misma temperatura y para las curvas de variación de temperatura adiabática, se toma la diferencia entre las curvas para diferentes campos magnéticos en un proceso isentrópico ($S = \text{ctte}$).

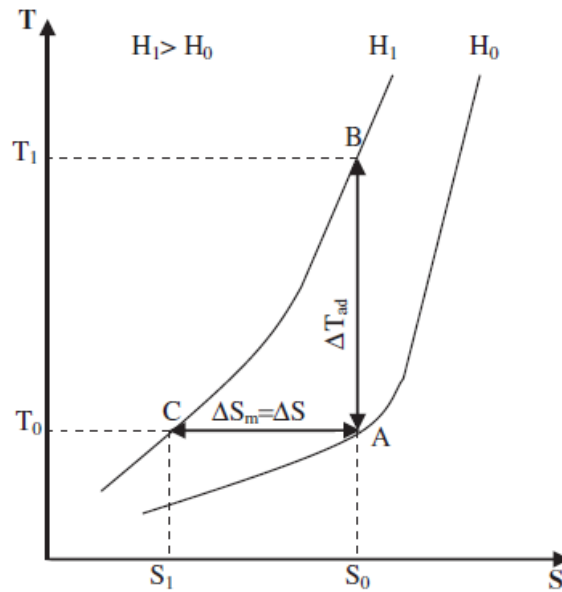


Fig. 1. Dependencia térmica de la entropía total de un material ferromagnético en presencia de campos magnéticos de intensidad H_0 y H_1 . Determinación de la variación de entropía magnética y variación de temperatura adiabática.

También mediante la [fig.1](#), se puede describir el proceso de refrigeración magnética. Primero, al aplicar un campo magnético isotérmicamente sobre un sólido magnético (proceso C-A) se produce una emisión de calor (el cual deberá ser tomado del sistema) debido al alineamiento de los momentos magnéticos con este. Luego al desmagnetizar adiabáticamente (proceso isentrópico A-B) (proceso donde el sólido deberá estar aislado térmicamente) y retirar el campo magnético, existe nuevamente un desorden aleatorio de los momentos magnéticos. De esta manera, se logra la absorción del calor desde el sistema y el sólido es enfriado.

En las [fig.2](#) y [fig.3](#), se representa el efecto sobre los momentos magnéticos de materiales al aplicar un campo magnético para procesos adiabáticos e isotérmicos.

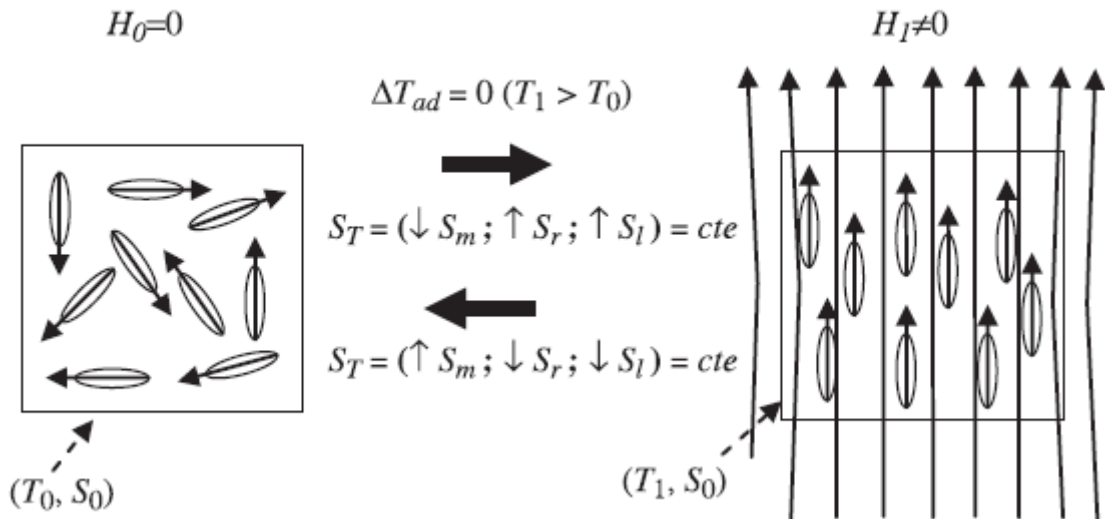


Fig. 2. Diagrama del sistema de momentos magnéticos de un material para un proceso adiabático antes y después de aplicar un campo magnético.

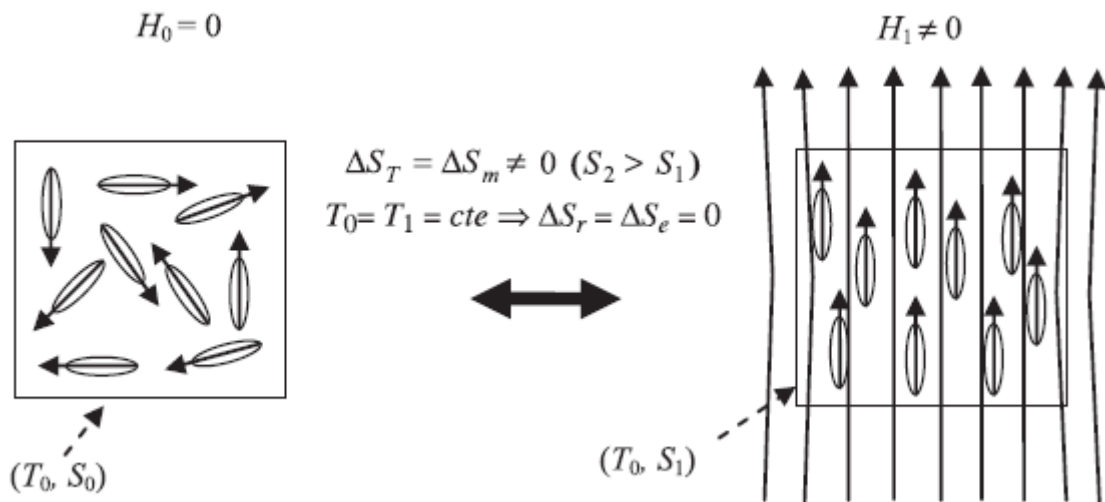


Fig. 3. Diagrama del sistema de momentos magnéticos de un material para un proceso isotérmico antes y después de aplicar un campo magnético.

1.2 Influencia de la temperatura y transiciones de fase magnéticas en el efecto magnetocalórico.

Un cambio en la entropía de materiales magnéticos se puede asociar a transiciones de fase estructurales o magnéticas [9]. En los sólidos las transiciones de fase magnéticas pueden ser de 1^{er} o 2^{do} orden y tienen implicaciones sobre la determinación experimental del EMC. Las transiciones de fase pueden ser

descritas cuantitativamente, generalmente en término del orden de un parámetro, en el caso de las magnéticas cuyo parámetro es la magnetización M [10].

Según la clasificación de Ehrenfest [2], en transiciones de fase de 2^{do} orden, la primera derivada del potencial termodinámico con respecto a la temperatura $\partial\Phi/\partial T$ y las fuerzas generalizadas $\partial\Phi/\partial x_i$ (donde x_i puede ser presión o campo magnético) son continuas, y las derivadas de 2^{do} orden $\partial^2\Phi/\partial T^2$; $\partial^2\Phi/\partial x_i^2$ y $\partial^2\Phi/\partial T\partial x_i$ son discontinuas en el punto de transición. Tal tipo de transición se observa, por ejemplo, en Fe y Gd durante la transición del estado ferromagnético al estado paramagnético (FM-PM) [2]. También existen materiales con transiciones de fase magnéticas de 1^{er} orden, donde las primeras derivadas $\partial\Phi/\partial T$ y $\partial\Phi/\partial x_i$ presentan una discontinuidad y existe un cambio abrupto de magnetización en el punto de transición [11].

En general, los materiales con transiciones de fase magnéticas de 1^{er} orden presentan grandes valores de variación de entropía magnética ΔS_M , un pequeño cambio en la temperatura y pérdidas por histéresis, cuyos dos últimos factores limitan el uso de estos en la refrigeración magnética. Por otra parte, los materiales con transiciones de fase magnéticas de 2^{do} orden tienen una pequeña ΔS_M , pero se extienden en amplios rangos de temperaturas lo cual permite obtener mayores valores de capacidad de refrigeración (RC) [9].

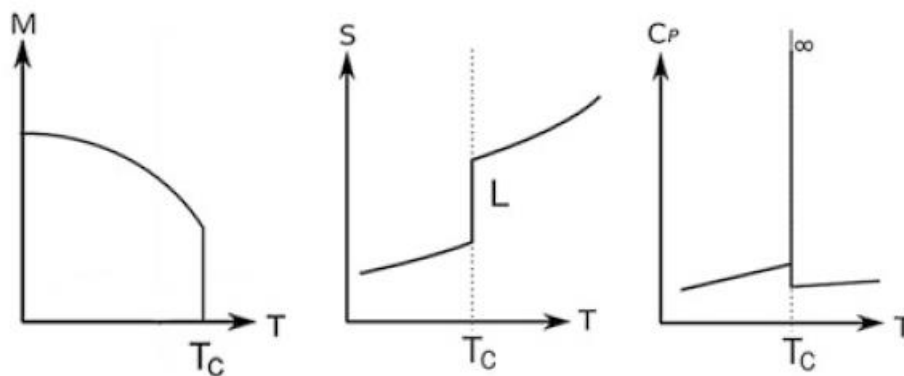


Fig. 4. Dependencia térmica de la magnetización, la entropía total y el calor específico acorde a la transición de fase de 1^{er} orden.

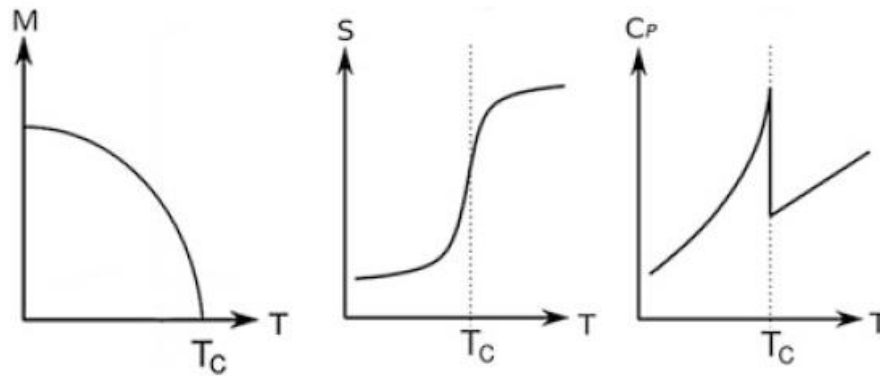


Fig. 5. Dependencia térmica de la magnetización, la entropía total y el calor específico acorde a la transición de fase de 2^{do} orden.

La temperatura (T) afecta las propiedades magnéticas de los materiales [11]. Incrementándola, la magnetización de saturación gradualmente decrece y de repente cae a cero a cierta temperatura, llamada temperatura de Curie (T_C). Por consiguiente, podemos definir T_C como la temperatura inferior, en la cual la magnetización del material en ausencia de un campo magnético externo, es cero (ver fig.4 y fig.5).

Por encima de T_C , la temperatura es suficientemente fuerte para aleatorizar los momentos magnéticos, mientras que por debajo de T_C existe una espontánea magnetización. Así, la magnetización aumenta con la disminución de la temperatura, debido a las menores fluctuaciones térmicas. En la transición de fase de 2^{do} orden FM-PM, el EMC es mayor alrededor de T_C , y ésta puede ser determinada correspondiente al extremo de las curvas de derivada de la magnetización con respecto a la temperatura ($\partial M/\partial T$). También T_C se puede determinar como la temperatura correspondiente al máximo de las curvas de variación de entropía magnética, variación de temperatura adiabática y C_p (para campo magnético 0 T). La fig.6 muestra las dependencias de ΔS_M , ΔT_{ad} y M con respecto a la temperatura. Además, hay que tomar en cuenta que para diferentes materiales T_C varía dependiendo de sus composiciones.

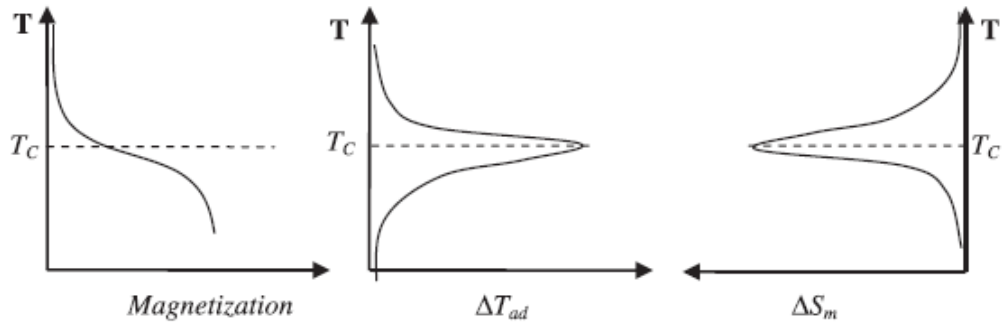


Fig. 6. Dependencia térmica de la magnetización, la variación de entropía magnética y la variación de temperatura adiabática en un material con transición de fase de 2^{do} orden para una particular variación de campo magnético. De las curvas se observa que el EMC es mayor en la región alrededor de la T_c .

1.3 Termodinámica del EMC.

La termodinámica de la refrigeración magnética es introducida por la primera ley de la termodinámica:

$$dU = dQ + dW \quad (1)$$

donde dU es el cambio infinitesimal de la energía interna, dQ es una pequeña cantidad de calor añadida, expulsada desde el sistema considerado o creado por una fuente interna magnética (EMC) y dW es el diferencial de trabajo realizado sobre el sistema o extraído de él.

Como se ha dicho anteriormente, para la refrigeración magnética se presentan las siguientes condiciones:

$$P = \text{ctte} \text{ y } V = \text{ctte}$$

Al tomar en cuenta la 1^{ra} y 2^{da} ley de la termodinámica ($d\vec{S} = \delta Q / T$) y el cambio de energía asociada a la parte magnética como trabajo dW_M , se obtiene:

$$dU = Td\vec{S} - pdV + dW_M \quad (2)$$

Como $dV = 0$, se obtiene:

$$dU = Td\vec{S} + dW_M \quad (3)$$

Para calcular dW_M (representa el trabajo en el material magnético) se utilizan las ecuaciones de Maxwell [12] y a partir de ellas:

$$c(\vec{H} \text{ rot } \vec{E} - \vec{E} \text{ rot } \vec{H}) + \left(\vec{H} \frac{d\vec{B}}{dt} + \vec{E} \frac{d\vec{D}}{dt} \right) + c\vec{E} \cdot \vec{J} = 0 \quad (4)$$

donde los vectores \vec{D} (desplazamiento), \vec{E} (campo eléctrico), \vec{B} (inducción magnética) y \vec{H} (campo magnético), dependen del material en el que estén presentes los campos.

De la ecuación (4) se define:

- i)- El primer paréntesis es la energía por radiación electromagnética.
- ii)- El segundo paréntesis describe el trabajo realizado por unidad de tiempo realizado sobre los momentos magnéticos (ordenamiento) y las partículas cargadas (el cual no se considera en estos estudios).

Entonces se puede escribir la ecuación para la energía específica del sistema magnético como:

$$dw = -\mu_0 \vec{H} d\vec{B} \quad (5)$$

A partir de la relación $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$, y de la ecuación (5):

$$dw = -\mu_0 \vec{H} d\vec{M} - \frac{\mu_0}{2} d(\vec{H}^2) \quad (6)$$

donde, $\mu_0 \vec{H} d\vec{M}$ y $\frac{\mu_0}{2} d(\vec{H}^2)$ describen las energías específicas en el material y en el campo magnético, respectivamente.

Reescribiendo la ecuación (6):

$$dw = -\mu_0 \vec{H} d\vec{M} - \mu_0 d\phi \quad (7)$$

donde $\phi = \frac{1}{2} \vec{H}^2$, de este modo \vec{H} define un campo conservativo con el potencial ϕ .

Para obtener el diferencial de trabajo en un dominio especial Ω :

$$dW = -\mu_0 \int_{\Omega} \vec{H} d\vec{M} dV - \mu_0 d\theta \quad (8)$$

donde $\theta = \int_{\Omega} d\phi dV$

Ahora si \vec{H} es constante:

$$dW = -\mu_0 \vec{H} d\vec{m} - \mu_0 d\theta \quad (9)$$

donde $\vec{m} = \int_V \vec{M} dV$ que es definido como el momento magnético del material. El último término ($\mu_0 d\theta$) a partir de ahora es omitido bajo el argumento que en procesos cíclicos por condición para la refrigeración magnética no se toma en consideración.

Así, la ecuación para el trabajo magnético es:

$$dW_M = -\mu_0 \vec{H} d\vec{M} \quad (10)$$

y la 1^{ra} ley de la termodinámica para procesos reversibles en materiales magnéticos:

$$dU = T d\vec{S} - \mu_0 \vec{H} d\vec{M} \quad (11)$$

Al escribir nuevamente esta ley, pero en vez de magnitudes extensivas, ahora en términos de valores específicos por unidad de masa:

$$du = T d\vec{s} - \mu_0 \vec{H} d\vec{\sigma} \quad (12)$$

donde σ es la magnetización específica (momento magnético por unidad de masa) [11].

1.4 Determinación de las curvas $\Delta S_M (T, \mu_0 \Delta H)$ y ΔT_{ad} a partir de los valores experimentales de magnetización y calor específico.

El cambio de entropía total específica del sistema se puede expresar en términos de \vec{H} y T como:

$$d\vec{s} = \left(\frac{\partial \vec{s}}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial \vec{s}}{\partial \vec{H}}\right)_T d\vec{H} \quad (13)$$

El calor específico c de una sustancia bajo un estado constante o parámetro x es:

$$c_x = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_x \quad (14)$$

Cuando se sustituye la 2^{da} ley de la termodinámica en (14), el calor específico del material para un proceso isobárico a campo magnético constante es:

$$c_{pH} = T \left(\frac{\partial \vec{s}}{\partial T}\right)_H \quad (15)$$

A partir de la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \vec{s}}{\partial \vec{H}}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial \vec{\sigma}}{\partial T}\right)_H \quad (16)$$

la ecuación (13) se transforma como:

$$d\vec{s} = \left(\frac{c_{pH}}{T}\right)dT + \mu_0 \left(\frac{\partial \vec{\sigma}}{\partial T}\right)d\vec{H} \quad (17)$$

Ahora para un cambio reversible de temperatura (ΔT_{ad}) en un proceso adiabático de magnetización, donde $d\vec{s} = 0$:

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{T}{c_{pH}}\right) \left(\frac{\partial \vec{\sigma}}{\partial T}\right)_H d\vec{H} \quad (18)$$

Para el caso cuando el material está sujeto a una variación de campo magnético en un proceso isotérmico ($dT = 0$), el cambio reversible de entropía total es igual al cambio de entropía magnética y en términos de la magnetización específica es determinada según:

$$\Delta \vec{S}_T = \Delta \vec{S}_M = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial \vec{\sigma}}{\partial T}\right)_H d\vec{H} \quad (19)$$

Para poder obtener la variación de entropía magnética como puede observarse en la ecuación (19), es necesario conocer las mediciones de magnetización a diferentes campos magnéticos estáticos, para poder construir la derivada de la magnetización respecto a la temperatura. Pero presentan el

problema de no poder medirse a campo magnético 0 T y la exactitud de las mediciones es baja. Por ello, es preferible obtener las curvas de isothermas de magnetización como función del campo magnético.

En mediciones de calor específico, donde el campo magnético externo aplicado es constante ($d\vec{H} = 0$) y debido a la anchura definida de las curvas de c_p en materiales con transiciones de fases magnéticas no uniformes, a partir de la ecuación (17) es posible calcular la entropía total en función de la temperatura para campos magnéticos estáticos:

$$\vec{S}_T(T, H) = \int_0^{T_1} \frac{c_p(T', H)}{T'} dT' \quad (20)$$

Como se observa el límite inferior de la integración es 0 K, lo cual es imposible medir. Motivo por el cual se adiciona un término constante S_0 en la ecuación (20) y se calcula a partir de cierta temperatura T_0 (temperatura más baja de la medición):

$$\vec{S}_T(T, H) = \int_{T_0}^{T_1} \frac{c_{pH}(T', H)}{T'} dT' + S_0 \quad (21)$$

donde S_0 no es una constante cualquiera, porque la entropía es una magnitud calculable completamente mediante la ecuación $S = k_B \ln(\Omega)$, donde k_B es la constante de Boltzmann y Ω es el número de configuraciones posibles accesibles del sistema [13].

Además se define S_0 como $S \xrightarrow{T \rightarrow 0^+} S_0$, donde $T \rightarrow T_0$ significa una temperatura muy baja y dependiente solo del tipo de núcleos atómicos, pero no de la energía o de los parámetros externos del sistema, $S_0(H_i) = S_0(H_f)$ [14]. Usualmente se omite S_0 en la ecuación (21) estando conscientes que se introduce un error en la determinación de S_T y la correspondiente variación de entropía magnética ΔS_M .

En la [fig.7](#), se observa el efecto de seleccionar T_0 lo más baja posible mediante las curvas de ΔS_M calculadas desde la ecuación (21) para la aleación $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_{1.6}$ [1]. Se muestran las curvas ΔS_M para $T_0 = 2$ K (la más baja posible

en la medición) y $T_0 = 20$ K, donde existe una diferencia del 1% entre los máximos de estas. Para $T_0 = 200$ K (temperatura muy por debajo de T_c para dicha aleación) se observa una diferencia del 10 % con respecto a la curva ΔS_M para la temperatura $T_0 = 2$ K. Evidenciándose que el error aumenta significativamente cuando T_0 se aleja de $T \rightarrow T_0$. La exactitud de los cálculos del EMC mediante este método es crucialmente dependiente de la certeza de las mediciones experimentales del calor específico y el procesamiento de datos. La adquisición del grado de exactitud de la determinación del EMC se ha analizado por Pecharsky y Gschneidner [4,15].

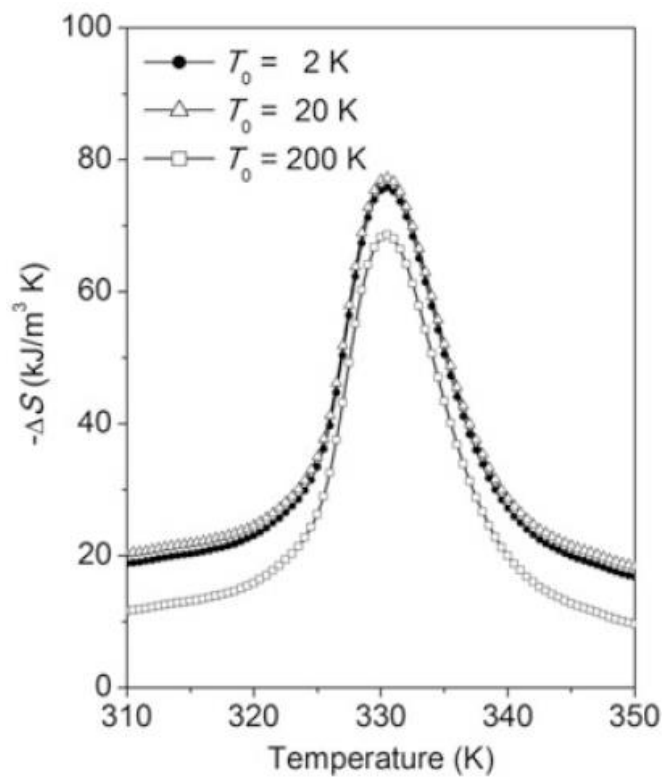


Fig. 7. Efecto de determinar T_0 lo más baja posible. Curvas de ΔS_M de la aleación $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_{1.6}$ para $T_0 = 2, 20$ y 200 K, respectivamente.

Para caracterizar el EMC como se ha dicho anteriormente, es necesario conocer las curvas de variación de entropía magnética para un proceso isotérmico y de variación de temperatura adiabática para un proceso adiabático, variables que pueden obtenerse desde el análisis de la [fig.1](#).

Así desde el análisis de estas ecuaciones, se concluye que para un EMC grande debe cumplirse:

- Existir una variación de campo magnético grande.
- $|\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_H|$ tiene que ser grande (esto es, cambiar la magnetización rápidamente con la temperatura).
- El material debe tener un calor específico bajo.

1.5 Determinación de la capacidad de refrigeración.

Los materiales magnetocalóricos deben presentar una alta eficiencia de enfriamiento para las aplicaciones prácticas, así el EMC adecuado para un material debe tener un valor alto del pico de entropía magnética $-\Delta S_M^{\max}$, combinado con un relativo poder de enfriamiento (RCP) definido como la cantidad de calor que se transfiere del foco caliente al foco frío por un material magnético si se considera un ciclo de refrigeración ideal. Los valores altos de RCP (expuestos en los resultados como RC-1) son atribuidos a mejores materiales magnetocalóricos y calculados por el producto del máximo de las curvas de $-\Delta S_M^{\max}$ o ΔT_{ad}^{\max} con el valor del ancho medio de la curva (δT_{FWHM}) [9]:

$$RCP = -\Delta S_M^{\max} \times \delta T_{FWHM} = -\Delta S_M^{\max}(T_{caliente} - T_{frío}) \quad (22)$$

donde $T_{caliente}$ y $T_{frío}$, son las temperaturas del intervalo del δT_{FWHM} . Se puede obtener un valor relativamente alto de RCP en una zona de transición de fase magnética en la cual resulte un largo valor de δT_{FWHM} .

La capacidad de refrigeración (RC) (valores de capacidad de refrigeración son expuestos en los resultados como RC-2) en comparación con el RCP es más empleado para la estimación de la eficiencia de enfriamiento de los materiales magnéticos.

Para muestras de aleaciones amorfas, la RC es típicamente $\frac{3}{4}$ de los valores de RCP debido al amplio pico triangular de $-\Delta S_M$ [16]. La capacidad de refrigeración es obtenida por la integral del área bajo la curva $-\Delta S_M(T)$ desde las temperaturas $T_{frío}$ hasta $T_{caliente}$ del δT_{FWHM} de la curva de entropía magnética:

$$RC = \int_{T_{frío}}^{T_{caliente}} -\Delta S_M(T) dT \quad (23)$$

Bibliografía.

- [1] J. Lyubina, “Magnetocaloric Materials”, en Arkady Zhukov (ed.), Novel Functional Magnetic Materials, Espana, Springer, 2016, 115-186.
- [2] P. Weiss, A. Piccard, J. Phys. (Paris) 7, 103 (1917). 5th Ser
- [3] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. Lett. 78, 4494 (1997).
- [4] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., J. Appl. Phys. 86 (1), 565-575 (1999).
- [5] AM. Tishin, YI. Spichkin, The magnetocaloric effect and its applications, series in condensed matter physics, Institute of Physics, Publishing Ltd.; 2003.
- [6] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., A. Tishin, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) 2001; 64(14):144406/1–13.
- [7] B. F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Z. Meng, Z. Chen, Int. J., Refrig. 26, 622-636 (2003).
- [8] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, The magnetocaloric effect and its applications, Series in condensed matter physics, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2003.
- [9] H. F. Belliveau, Y. Y. Yu, Y. Luo, F. X. Qin, H. Wang, H. X. Shen, J. F. Sun, S. C. Yu, H. Srikanth, M. H. Phan, J. Alloys Compd. 692, 658-664 (2017).
- [10] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Statistical Physics, 3rd edn. Elsevier, Oxford (1980).
- [11] J. R. Gómez, R. F. Garcia, A. Catoira, M. R. Gómez, Renew. Sust. Energ. Rev. 17, 74-82, (2013).
- [12] A. Kitanovski, P. W. Egolf, Int. J. Refrig. 29, 3-21 (2006).
- [13] F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. McGraw-Hill International Editions, Singapore, (1985).
- [14] T. Fliessbach, Statistische Physik, 2nd edn. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, (1995).
- [15] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., J. Appl. Phys. 86, 6315 (1999).
- [16] F. X. Qin, N. S. Bingham, H. Wang, H. X. Peng, J. F. Sun, V. Franco, S. C. Yu, H. Srikanth, M. H. Phan, Acta Mater. 61, 1284-1293 (20

Capítulo II

Técnicas experimentales.

2.1 Breve descripción sobre las propiedades magnéticas de los materiales.

La intensidad del campo magnético es denotada por \vec{H} (dado en Am^{-1}), y da lugar a un campo de inducción magnético dado por \vec{B} (con unidades de Tesla, T) relacionados mediante la siguiente ecuación:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (1)$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío.

La cantidad elemental en magnetismo es el dipolo magnético, el cual es definido como 2 polos magnéticos de polaridades opuestas, separados a cierta distancia. Si un dipolo tiene polos magnéticos de intensidad p , separados a una distancia l , entonces el dipolo presenta un momento magnético dado por:

$$\vec{m} = \vec{p} \cdot l \quad (2)$$

según la clasificación de Sommerfeld sus unidades se expresan en Am^2 y es una magnitud vectorial.

Cuando se introduce un dipolo magnético de momento \vec{m} en un campo \vec{B} , éste campo de inducción magnética intenta alinear el dipolo de modo que el momento \vec{m} esté paralelo a la dirección de las líneas de \vec{B} . Así, el torque que experimenta el dipolo es:

$$\vec{\tau} = \vec{m} \times \vec{B} \quad (3)$$

Y la energía asociada con el momento dipolar \vec{m} en presencia de un campo magnético \vec{B} es:

$$E = -\vec{m} \cdot \vec{B} \quad (4)$$

En una muestra, de la contribución de cada uno de los " \vec{m}_i " respecto a cada dipolo presente resulta un momento magnético neto. Al tomar este momento magnético neto por unidad de volumen, se adquiere la magnetización del material denotado por \vec{M} cuyas unidades son A/m :

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{m}_i}{V} \quad (5)$$

Cuando se aplica un campo magnético externo a un material, los dipolos presentes dentro del material tienden a alinearse con este, lo cual conlleva a una

importante propiedad de los materiales llamada susceptibilidad magnética del material, denotada por:

$$X = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (6)$$

Al incrementar la intensidad del campo magnético se logra un cambio en la magnetización de la muestra. Sin embargo, luego de cierto valor de campo magnético aplicado, la magnetización inducida en el material resulta ser constante, llamado a ese valor: magnetización de saturación (M_s).

Los materiales, dependiendo del orden de magnitud de la susceptibilidad pueden ser clasificados en [30]:

➤ **Ferromagnéticos.** Materiales que muestran una susceptibilidad grande y positiva ($10 < X < 10^6$). Una vez inducida cierta magnetización en ellos por la acción de un campo magnético externo aplicado que logre la M_s del material, al retirarlo queda cierta magnetización remanente M_R .

➤ **Ferrimagnéticos.** Estos materiales son similares a los ferromagnéticos, poseen una susceptibilidad grande y positiva ($10 < X < 10^6$). Presentan al menos dos subredes en las cuales los momentos se magnetizan en direcciones opuestas, pero una de ellas tiene una magnetización superior a la otra.

➤ **Antiferromagnéticos.** Poseen una susceptibilidad pequeña y positiva ($10^{-3} < X < 10^{-6}$). Al igual que los ferrimagnéticos, estos poseen al menos dos subredes opuestas, pero de igual magnitud de magnetización que como resultado es nula en el material.

➤ **Paramagnéticos.** Poseen átomos con momento magnético propio, debido a que los momentos de spin y los momentos angulares orbitales de los electrones presentan una débil interacción. En ausencia de un campo magnético externo los momentos magnéticos están orientados aleatoriamente y al aplicar cierto valor tienden a alinearse con la dirección del campo externo. Sin embargo, debido a la energía térmica la orientación es débil. Por ello, presentan susceptibilidades positivas pequeñas ($10^{-3} < X < 10^{-6}$).

➤ **Diamagnéticos.** Poseen susceptibilidades pequeñas y negativas, ($10^{-6} < X < 10^{-5}$). Su magnetización se opone al campo magnético externo aplicado.

2.2 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría vibracional.

Los métodos usuales de medición del momento magnético de un material, pueden ser divididos en tres clases: mediciones de la fuerza sobre un material que provoca un campo magnético no uniforme, mediciones de inducción magnética, y mediciones indirectas de cierto fenómeno el cual involucra las propiedades magnéticas del material [1].

El método de medición de una fuerza sobre el material es una técnica sensible que ha sido empleada durante muchos años en laboratorios. Pero entre las desventajas de utilizarlo está la dificultad de observar la magnetización de la muestra en un campo verdaderamente uniforme, debido a que el gradiente de campo es primordial para la producción de la fuerza a medir. Además, no es un método fácil de adaptar a mediciones rutinarias de magnetización con respecto al campo magnético aplicado u orientación cristalográfica.

Existen numerosas técnicas indirectas para la medición de los momentos magnéticos, entre éstas se pueden incluir: las mediciones por efecto Faraday, análisis de efectos galvanométricos y mediciones de resonancia ferromagnética en microondas. El problema general de estas técnicas indirectas radica que son limitadas a fenómenos particulares observables en un cierto tipo de materiales sobre los cuales se requieren conocimientos previos [2,3].

En todas las mediciones inductivas se requiere medir el voltaje inducido en una(s) bobina(s) de detección por el cambio de flujo magnético asociado a la muestra al aplicar un campo magnético externo. Conocido el momento magnético de cierto material y dividirlo entre la masa o el volumen se puede determinar la magnetización de una muestra. Además, todas estas técnicas tienen empleado un arreglo en el cual las bobinas de detección, están simétricamente distribuidas cerca de la muestra, con el eje de detección paralelo a las líneas del campo magnético externo aplicado.

Como técnica más efectiva y sensible para la medición de la magnetización (determinación del momento magnético), la magnetometría vibracional (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) es utilizada hoy día en la mayor parte de los laboratorios del mundo. En un magnetómetro vibracional se hace vibrar una muestra debido a un transductor mecánico, en un campo magnético externo aplicado. El campo magnético oscilante producto de la oscilación de la muestra,

induce un voltaje en las bobinas de detección. Con la medición de este voltaje se puede obtener el momento magnético de la muestra una vez determinado el voltaje inducido por una muestra de referencia (este voltaje puede medirse y guardarse en la base de datos del VSM, y así prescindir de tal muestra de referencia en cada medición). Entonces, conocido el momento magnético de la muestra de referencia, con el voltaje inducido V_R en las bobinas de referencia y también el V_S tomadas de las mediciones de la muestra, ambas señales son recogidas en un voltímetro. Mediante un amplificador lock-in que rechaza todas las señales con frecuencias diferentes a la de vibración de la muestra, se determina el momento magnético de la muestra en estudio.

Según el procedimiento descrito anteriormente, las mediciones pueden hacerse sensibles a cambios de vibraciones de amplitud, vibraciones de frecuencias y pequeñas inestabilidades de campo magnético. Además, sensibles a la posición exacta de la muestra, con respecto a las bobinas de detección. Para ello el VSM realiza un procedimiento que viene ya implementado automáticamente en su base de datos y consiste en determinar el punto de silla (“saddle point”), aquella posición donde la señal de salida de voltaje de la medición es independiente a pequeños desplazamientos de la muestra en cualquier dirección.

Según el principio básico de operación de la opción VSM de un PPMS (Physical Property of Measurement System) la dependencia temporal del voltaje inducido es dada por:

$$V_{\text{coil}} = \frac{d\phi}{dt} = \left(\frac{d\phi}{dz}\right) \left(\frac{dz}{dt}\right) \quad (7)$$

donde ϕ es el flujo magnético que pasa por las bobinas de detección; “z” es la posición vertical de la muestra con respecto a las bobinas y t es el tiempo.

La vibración de la muestra es sinusoidal, y el voltaje puede obtenerse según:

$$V_{\text{coil}} = 2 \pi f C m A \sin (2 \pi f t) \quad (8)$$

donde C es una constante de acoplamiento, m es el momento magnético de la muestra, A es la amplitud de oscilación y f es la frecuencia de oscilación.

El VSM elimina o minimiza mucho las fuentes de error que afectan las mediciones al utilizar otros métodos [1]. La opción de VSM de un PPMS es simple, barata y versátil, permite realizar mediciones precisas del momento magnético y la magnetización en función de la temperatura, mediciones de campo magnético u orientaciones cristalográficas. Su sensibilidad es bastante alta, así cambios de

aproximadamente $5 \cdot 10^{-5}$ a $5 \cdot 10^{-6}$ emu pueden ser detectados en un rango de datos de 1 Hz. Además, presenta una amplitud de oscilación elevada (1- 3 mm) y una frecuencia de oscilación de hasta 10 Hz. Debido a esta combinación de alta sensibilidad y alta estabilidad es posible realizar mediciones en materiales que poseen pequeña magnetización, y mediciones diferenciales de cambios pequeños de momento magnético.

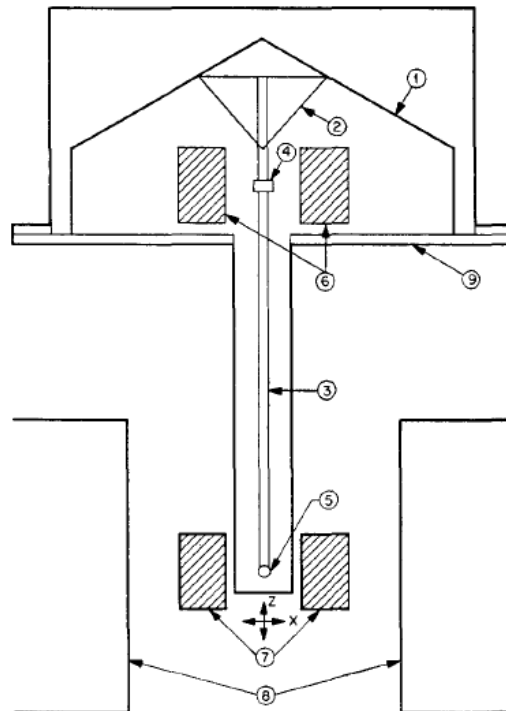


Fig. 1. Esquema de descripción de un magnetómetro vibracional. (1) transductor mecánico, (2) soporte cónico, (3) varilla de portamuestra, (4) muestra de referencia, (5) muestra, (6) bobinas de referencia, (7) bobinas de detección, (8) polos magnéticos y (9) contenedor metálico.

En la [fig. 1](#), se ilustra una descripción sencilla del magnetómetro vibracional. La muestra (5) vibra perpendicular al campo magnético aplicado debido a que está fija a una varilla con el transductor mecánico (1). El voltaje producto al campo magnético oscilante de la muestra es inducido en las bobinas de detección (7). Las bobinas de referencia y la muestra de referencia se representan por (6) y (4) respectivamente.

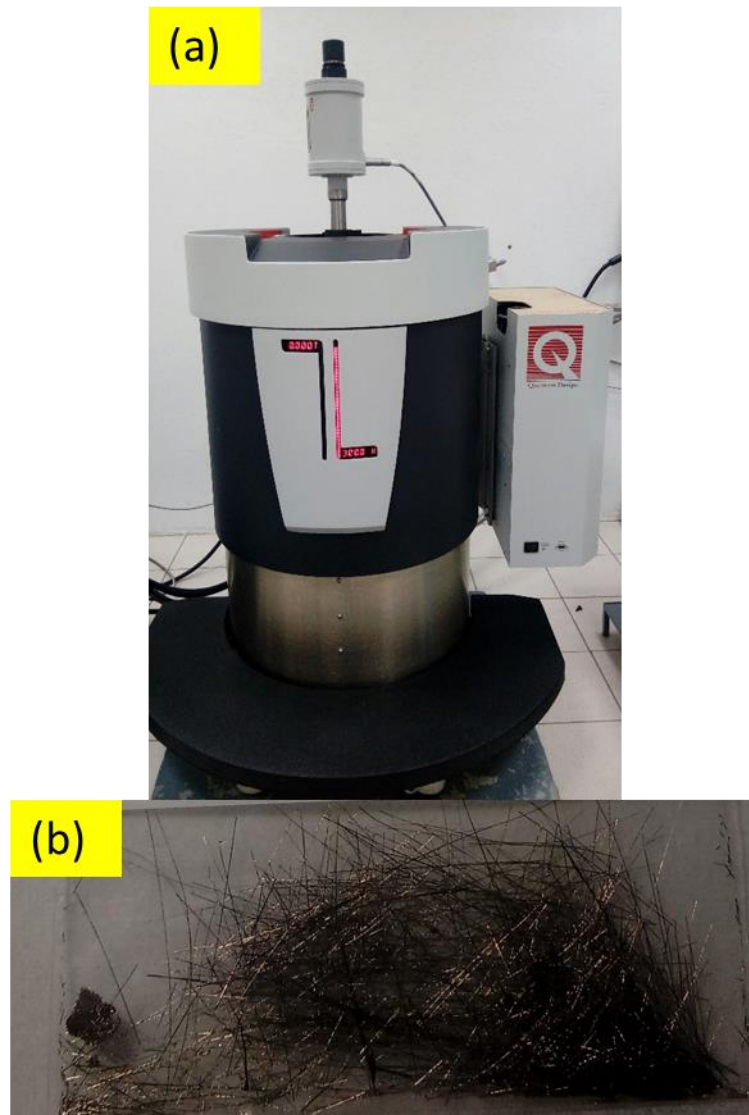


Fig.2. (a) Equipo de medición de magnetización mediante la opción de magnetometría vibracional de una plataforma de medición de campo magnético y temperatura (PPMS) de la firma Quantum Design, modelo Dynacool. (b) Imagen de las aleaciones base Gd estudiadas en forma de microhilos.

Para conseguir las mediciones de magnetización de los microhilos estudiados en el presente trabajo, se utilizó la opción de magnetometría vibracional descrita anteriormente, de una plataforma de medición de campo magnético y temperatura (PPMS) de la firma Quantum Design, modelo Dynacool (fig. 2). La cual consta de una bobina superconductora que produce un campo magnético máximo de hasta 9 T y permite variar la temperatura en un rango entre 1.9 y 400 K. Para las mediciones de los microhilos éstos fueron cortados, agrupados y pegados directamente al portamuestras del VSM usando un varnish GE- 7031. Se midió la masa de cada conjunto de microhilos para cada aleación y la longitud a la que

fueron cortados fue alrededor de 3 mm. El campo magnético externo $\mu_0 H$, fue aplicado a lo largo del eje mayor cilíndrico de los microhilos para garantizar un despreciable campo desmagnetizante debido al alto valor de la relación longitud/diámetro de éstos. Las curvas de magnetización como función de la temperatura $M(T)$ medidas a bajo (10 mT o 5 mT) y alto (5 T) campos magnéticos estáticos, respectivamente, fueron medidas de 5 a 300 K con una rapidez de calentamiento/enfriamiento de 1.0 K/min.

2.3 Mediciones de calor específico mediante el método de relajación en la plataforma de medición de propiedades físicas (PPMS) Evercool-1.

El calor específico (c_p) es una propiedad fundamental de los materiales y una herramienta necesaria en las disciplinas de la física, química, ciencias de los materiales, geología y la termodinámica de sistemas. Las mediciones de este pueden ser un medio muy poderoso para la investigación y comprensión de fenómenos como las vibraciones de las redes en los metales, estudios de superconductividad, magnetismo electrónico y nuclear, y transiciones estructurales de materiales [4]. Su medición mediante calorimetría adiabática o semi-adiabática ha logrado resultados más confiables y precisos [5-7].

Existen pocos laboratorios en el mundo que cuentan con la técnica necesaria para las mediciones de c_p debido a la complejidad experimental y los tiempos prolongados de procedimientos de las mediciones.

Desde un punto de vista práctico, los materiales usados en la construcción de dispositivos térmicos, tales como refrigeradores y criostatos, deben ser caracterizados térmicamente. Así el conocimiento del calor específico de los materiales es importante para cualquier diseño térmico.

Actualmente, se utiliza la opción c_p de un PPMS desarrollada por la firma Quantum Design [8]. Mediante este equipo podemos realizar mediciones basados en la técnica de relajación, con pequeñas cantidades de muestras (masas de 1 a 200 mg) y sobre un rango de temperatura de 2 a 400 K.

La capacidad calorífica (C) (que dividida entre la masa de la muestra nos da el calor específico del material) a presión constante es determinada según:

$$C = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \quad (9)$$

Mediante la opción de c_p del PPMS, se controla el calor añadido y retirado de una muestra mientras se controla el cambio en la temperatura. Durante una medición se aplica una cantidad conocida de calor de potencia constante en un cierto tiempo, y a continuación, éste período de calentamiento es seguido por un período de enfriamiento de la misma duración.

La [fig. 3](#), representa un breve esquema del instrumento de medición de c_p de un PPMS. Una muestra (1 a 200 mg) es situada en la plataforma de medición ($3 \times 3 \text{ mm}^2$) que está unida, a un calorímetro en el “puck” (portamuestra). Un calentador para llegar a la temperatura deseada y un termómetro para controlar la temperatura que adquiere la muestra, son unidos al lado inferior de la plataforma de medición. Mediante ocho alambres de Au-Pb, se proporcionan la conexión eléctrica del calentador y el termómetro, la conexión térmica y el soporte estructural de la plataforma con el “puck”. Otro termómetro es colocado sobre el “puck”, para medir su temperatura, el cual se ubica en la cámara de la muestra sometida a alto vacío donde la temperatura se controla por criogénicos y está conectado eléctricamente al PPMS que realiza automáticamente todas las mediciones [\[4\]](#).

La muestra es situada sobre la plataforma de medición por medio de una capa fina de grasa de alto vacío denominada adenda (del tipo Apiezon N) que proporciona el contacto térmico. El sistema de vacío integrado al criostato produce un vacío suficiente para que la conductancia térmica entre la plataforma de la muestra y el “puck” sea dominada totalmente por los cables de conexión. Así se logra un enlace de calor al “puck”, en un correspondiente tiempo lo suficientemente largo para permitir que la plataforma y la muestra alcancen un equilibrio térmico durante la medición. Así, la técnica de relajación consiste en que la plataforma de medición tiene un enlace térmico débil a través de los ocho alambres finos a un disipador de calor de temperatura constante T_0 y la plataforma (con o sin muestra) se calienta a la temperatura $T = T_0 + dT$ que posteriormente se dejará relajar térmicamente hasta obtener de nuevo el valor T_0 (donde la relación dT/T_0 puede ser seleccionada y controlada).

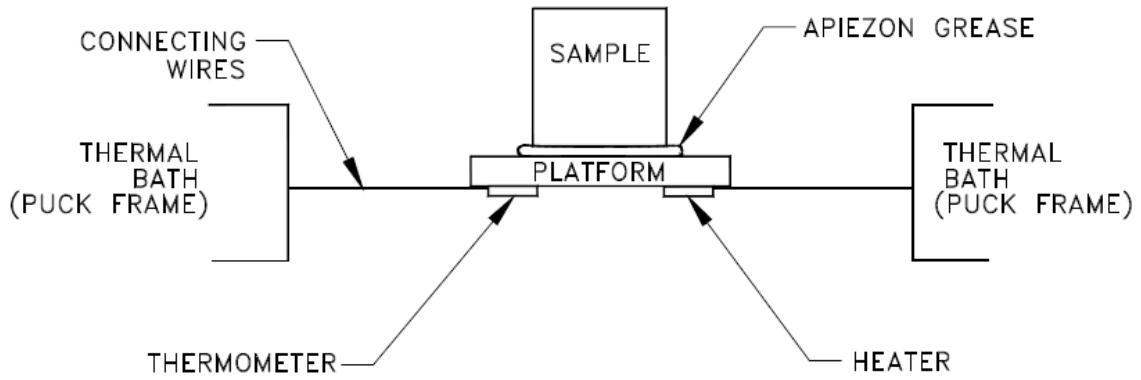


Fig. 3. Esquema del instrumento de medición de c_p en un PPMS.

Para determinar la capacidad calorífica de la muestra, usando un calorímetro de relajación, se debe conocer esta para la plataforma con la adenda, pero sin muestra C_{pl} . Cuando la entrada de alimentación de pulso de calor a la plataforma de medición es interrumpida, la temperatura decae $T_{pl}(t)$ y es determinada por:

$$T_{pl}(t) = T_0 + dTe^{-t/\tau_1} \quad (10)$$

donde $\tau_1 = C_{pl}/K_1$, es la constante de tiempo y K_1 es la conductancia térmica entre el disipador de calor y la plataforma. La ecuación (10), es la solución de la ecuación diferencial del balance de calor. Si el aumento de la temperatura se mantiene pequeño, C_{pl} y K_1 pueden ser considerados independientes de la temperatura sobre el rango de T_0 a $T_0 + dT$.

Ahora si existe un buen contacto térmico entre la muestra con la plataforma y el disipador de calor ($K_2 \gg K_1$ donde K_2 es la conductancia térmica de la superficie muestra-plataforma), se puede utilizar la ecuación (10), pero con una constante de tiempo:

$$\tau_1 = (C_{pl} + C_m)/K_1 \quad (11)$$

donde C_m es la capacidad calorífica de la muestra.

Para el caso donde no existe un suficiente contacto térmico entre la muestra y la plataforma que asegure que $K_2 \gg K_1$, el decaimiento de la temperatura puede ser descrito mediante dos términos exponenciales:

$$T_{pl}(t) = T_0 + Ae^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2} \quad (12)$$

donde las constantes de tiempo están dadas por $\tau_1 = C_{pl}/K_1$ y $\tau_2 = C_m/K_2$.

El PPMS guarda los datos de decadencia de temperatura usualmente para dos constantes de tiempo y utiliza un procedimiento según Hwang et al. [9] para ajustar las curvas de relajación. Generalmente se realizan tres mediciones iguales para cada temperatura de medición.

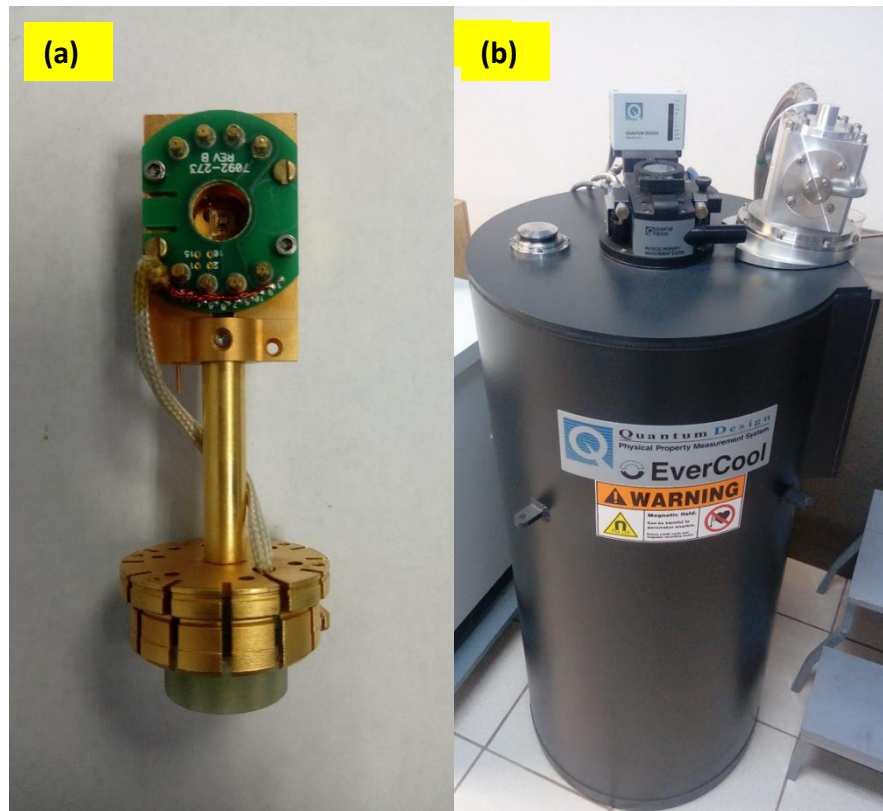


Fig.4. (a) Sistema del portamuestra “puck vertical” donde se colocan las muestras en forma de microhilos prensados suspendidas por los alambres finos. (b) Equipo de medición a través de la opción c_p de una plataforma de medición de la firma Quantum Design, (PPMS) modelo Evercool.

En el presente estudio, para las mediciones de calor específico (derivado de las mediciones de capacidad calorífica $c_p = \lim_{dT \rightarrow 0} Q / mdT = 1/m \times dQ/dT$), fue utilizado el método de relajación usando la opción c_p de una plataforma de la Quantum Design, PPMS Evercool (fig.4). Para ello se cortaron pequeños trozos de microhilos para cada aleación en estudio y fueron prensados para formar pequeñas láminas, con fin de poder maniobrar más fácil el montaje de las muestras en la plataforma de medición. Luego se cortaron seleccionando las zonas que favorecieran un mayor contacto térmico con la adenda, se determinó la masa y el peso molecular para cada una, además el campo magnético externo estático $\mu_0 H$ fue aplicado en dirección perpendicular a la superficie de menor área transversal de

la lámina rectangular de los microhilos prensados con el objetivo de disminuir el efecto del campo desmagnetizante. La dependencia del calor específico con la temperatura, se midió a un paso de 1 K desde 2 hasta 200 K aproximadamente y a campos magnéticos estáticos de 0 y 5 T.

2.4 Método de fabricación empleado para obtener los microhilos estudiados.

Los microhilos amorfos como nueva categoría de materiales avanzados han obtenido una considerable atención en la comunidad de la industria y la investigación, debido a que poseen excelentes propiedades mecánicas y magnéticas [10]. Actualmente pueden ser obtenidos mediante varios métodos, tales como: “glass coating” (Técnica de microhilos - Taylor) [11,12], “in-water quenching” [13] y “melt extraction” (extracción de fusión, MET) [14].

La técnica de melt-extraction, introducida en 1974 por Maringer al producir microhilos metálicos [15], ha demostrado ser eficaz en la fabricación de compuestos amorfos en grandes cantidades. Es una técnica flexible, con bajos costos de producción, rápida velocidad de solidificación y de composiciones controlables [16].

Las muestras en forma de microhilos en base a Gd estudiadas en la presente tesis, fueron recibidas desde un laboratorio no perteneciente al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICyT), donde se fabricaron a gran escala mediante la técnica de melt-extraction. A continuación, se describe a partir de lo reportado en la literatura el método empleado para la obtención de estos microhilos.

El mecanismo de extracción se explica según los siguientes pasos: primero, una barra para cada aleación (con los elementos necesarios para cada muestra en estudio, y de altas purzas), con cierto diámetro (alrededor de 10 mm [17]) fue preparada mediante la técnica de arc-melting (fusión de arco) a alto vacío y bajo atmósfera de argón (Ar) puro; segundo, cada barra de las aleaciones (con una longitud aproximada de 4.0 mm) fueron situadas dentro de una bobina de inducción y calentadas hasta lograrse la fusión en el fondo del crisol de cerámica; y tercero, una rueda afilada de cobre con un diámetro de 320 mm o 160 mm, con filo de cuchilla a 60° y rapidez de rotación de la rueda de 1700 r/min [17] es acercada a la

parte fundida de las aleaciones y extrae los microhilos formados por solidificación rápida al dejar la rueda y volar dentro de la cámara de alto vacío de Ar.

La técnica de melt-extraction, ha sido dividida en dos instrumentos de fabricación de microhilos: extracción de masa desde una gota colgante (pedant drop melt extraction, PDME) [18] y extracción de masa desde un crisol (crucible melt extraction, CME) [19], acorde a la fuente de alimentación de los materiales fundidos (fig. 5). Mediante PDME la fuente de alimentación es una pequeña gota formada de la aleación original, donde la rueda afilada extrae una porción del metal líquido, solidificándose en forma de microhilo al dejar el contacto con esta. Sin embargo, la aleación se funde a través de una llama de óxido de acetileno, que conlleva a la oxidación de los microhilos solidificados. Además, la gota formada está presente en el aire y es sensible a condiciones del medio ambiente tales como la llama de óxido de acetileno y la rotación de la rueda que produce inestabilidad del líquido. Para la otra configuración CME a diferencia del PDME, la aleación original es colocada en un crisol debajo de la rueda afilada y se va refundiendo mediante calor por inducción.

El control del diámetro de los microhilos fabricados, se realiza con el ajuste de la velocidad de extracción de la rueda afilada y la profundidad a la que es insertada en el material fundido. En las últimas décadas, microhilos y otros tipos de materiales han podido ser obtenidos en las universidades Tohoku et al. [20] y McGill et al. [21].

La técnica de melt-extraction requiere que el material fundido entre en contacto con el borde en forma de V de la rueda giratoria, así el material se solidifica en este borde, se adhiere y luego es liberado en forma de polvo sólido, alambres o microhilos, en dependencia de los parámetros del proceso como la viscosidad del material fundido y la humectabilidad entre este y la rueda giratoria.

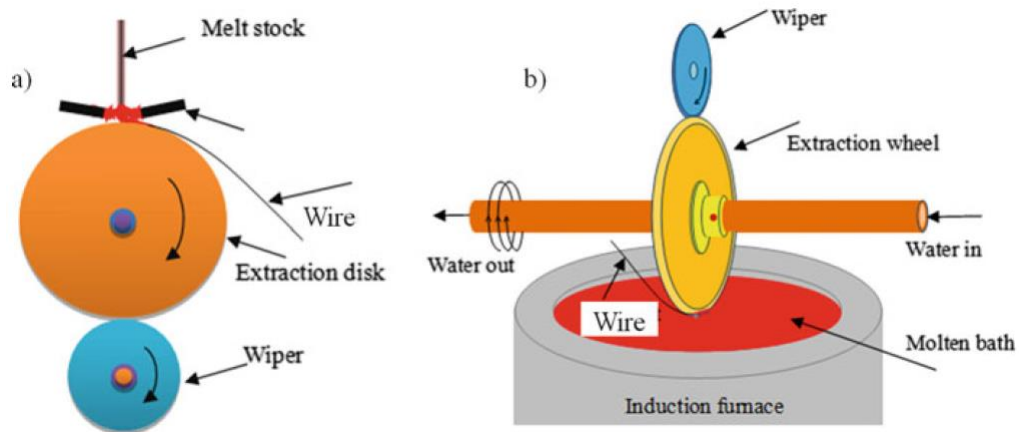


Fig.5. Representación esquemática de la técnica de melt-extraction: a) Configuración PDME; b) Configuración CME.

Según los parámetros del proceso para la técnica melt-extraction, se han obtenido microhilos con diferentes morfologías geométricas. Tres grupos luego de ser fabricados pueden ser definidos: un primer grupo de microhilos uniformes, pero con un borde cóncavo; un segundo grupo que presentan ondas de Rayleigh y un tercer grupo de microhilos finos y uniformes. En la [fig.6](#), se muestran imágenes de microhilos obtenidas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) que presentan estas formas.

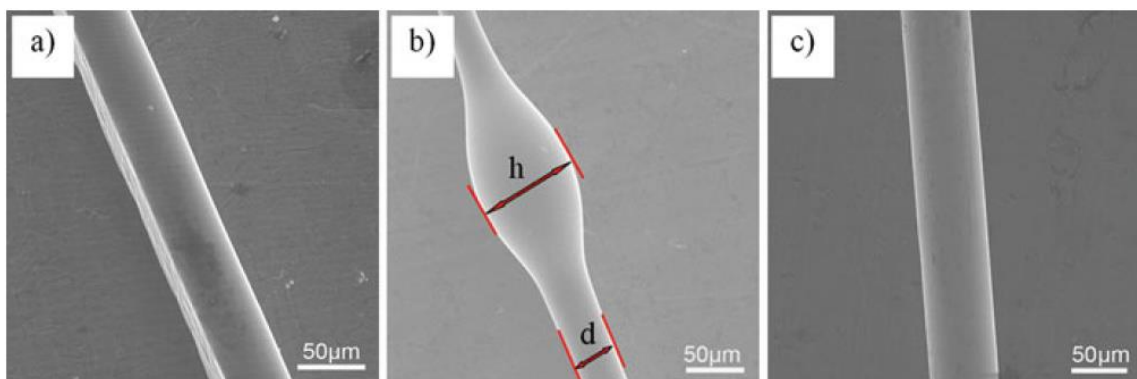


Fig. 6. Imágenes de microhilos obtenidas mediante la técnica SEM mostrando: (a) microhilos con diámetro uniforme y borde cóncavo, (b) microhilos con presencia de ondas de Rayleigh; (c) microhilos finos con diámetro uniforme.

Para poder obtener microhilos con diámetro uniforme (esto es, que el diámetro sea constante) se deben tomar en cuenta los parámetros que permiten optimizar el proceso de extracción mediante esta técnica, a saber:

- Velocidad tangencial de la rueda, seleccionar el rango donde no ocurran las deformaciones que se ilustran en la [fig.2\(a\)](#) y (b).
- El rango de velocidad de alimentación de la aleación en estado líquido.
- La temperatura a la que se encuentra el material fundido.
- La rueda debe ser de cobre y precalentada a 100° C.
- El proceso debe operarse en atmosfera controlada de Ar.

2.5 Estudios microestructurales y propiedades mecánicas de aleaciones en forma de microhilos reportados en la literatura.

Para describir las propiedades microestructurales y mecánicas de microhilos magnetocalóricos que sean sintetizado hasta ahora, a continuación, nos referimos a los resultados expuestos en los trabajos publicados por H. X. Shen et al. [\[22\]](#) y F. X. Qin et al. [\[23\]](#).

En la [fig.7\(a\)](#) se muestra una imagen obtenida por la técnica SEM de microhilos $Gd_{(50 + 5x)}Al_{(30 - 5x)}Co_{20}$ ($x = 0, 1, 2$) fabricados y estudiados por H. X. Shen et al. [\[22\]](#), los cuales muestran superficies lisas con un diámetro promedio de 30 μm . Por su parte, en la [fig.7\(b\)](#) se presentan los patrones de difracción de rayos X para los microhilos de $Gd_{(50 + 5x)}Al_{(30 - 5x)}Co_{20}$ ($x = 0, 1, 2$) que muestran un solo pico difuso localizado en un ángulo de aproximadamente 33°. Nótese, que no se aprecian picos cristalinos, lo que demuestra la característica amorfa de los mismos. Sin embargo, en la [fig.8\(a\)](#) se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM) y de área seleccionada de difracción electrónica (Selected-Area Electron Diffraction, SAED) para los microhilos $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$, las cuales muestran evidencia de la presencia de una fracción de volumen (20 %) de cristalización de tamaño aproximado de 10 nm incorporada en una matriz amorfa como resultado de las pequeñas variaciones de composición y procedimientos de preparación de muestras. El área cristalina (cuadro azul) y la matriz amorfa (cuadro rojo) fueron analizadas mediante el método de Transformada de Fourier y Transformada Inversa de Fourier mostradas en (b) y (c).

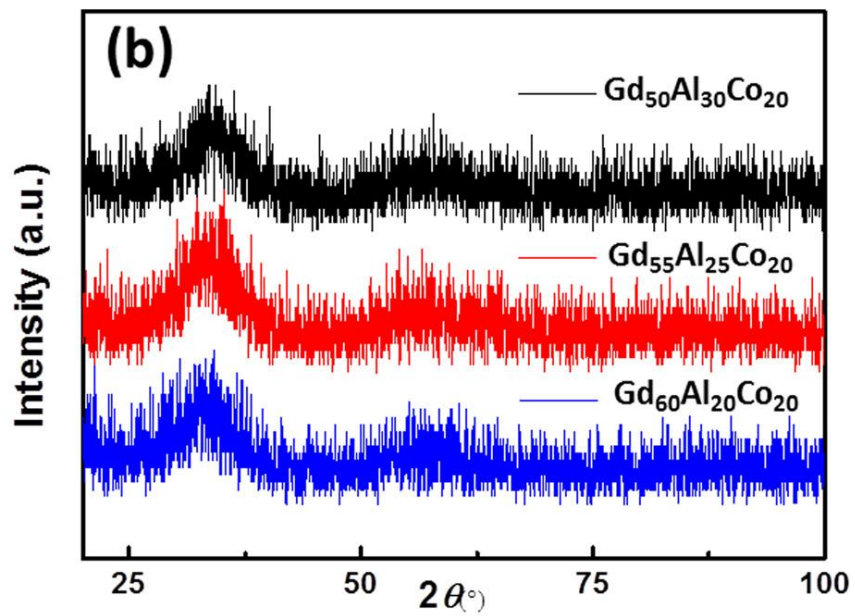
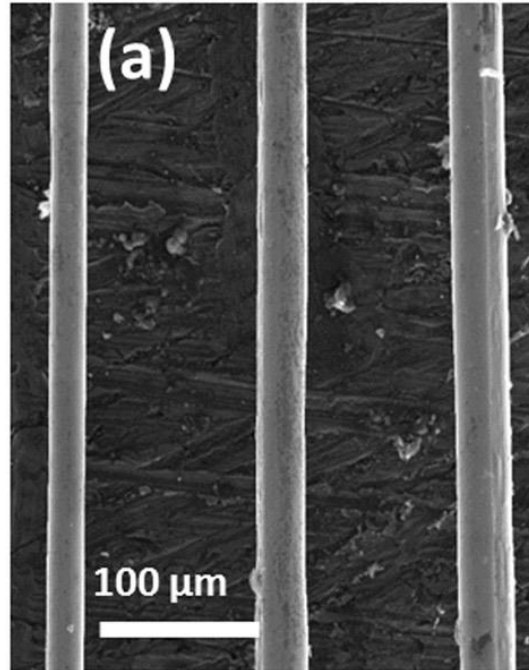


Fig.7. Micrografía SEM (a) y patrones de difracción de rayos X (b) para microhilos $\text{Gd}_{(50+5x)}\text{Al}_{(30-5x)}\text{Co}_{20}$ ($x = 0, 1, 2$) [22].

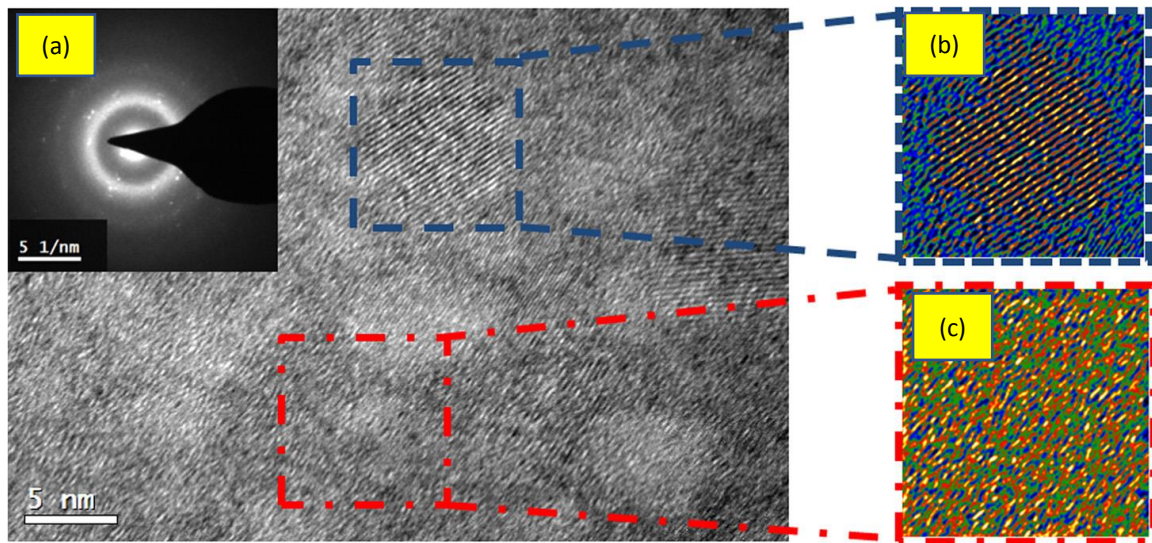


Fig.8. Imágenes TEM y SAED insertada en (a) para los microhilos $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$. En (b) y (c) se muestran las transformaciones de Fourier correspondientes a la región nanocristalina y la matriz amorfa.

Aleaciones	Forma	Tensión (MPa)	Módulo de Young (GPz)	Tensión de Fractura (%)	Ref.
base- Gd	m	1622.74 ± 216.57	82.85 ± 15.42	2.01 ± 0.39	23
base- Zr	m	1765	93.88	1.88	24
base- Pd	m	1580	69.60	2.27	25
base- Ni	m	2300	100.00	2.3	26
base- Fe	m	3800	165.22	2.3	27
base- Co	m	3300	150.00	2.2	28
base- La	b	835.82	42.25	1.98	29
base- Mg	b	1149.25	60.92	1.89	29
base- Zr	b	1731.34	86.46	2.00	29
base- Pd	b	1656.72	86.46	1.92	29

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los microhilos $Gd_{53}Al_{24}Co_{20}Zr_3$ comparadas con lo reportado para microhilos (m) y aleaciones en bulto (b).

A partir del estudio realizado por F. X. Qin et al. [23] sobre las propiedades mecánicas de los microhilos base Gd ($Gd_{53}Al_{24}Co_{20}Zr_3$) expuestas en la tabla 1, se puede concluir que presentan razonables propiedades mecánicas: valores de

tensión y módulos de Young comparados aproximadamente a los obtenidos para aleaciones base zirconio (Zr) y plomo (Pb) en formas de microhilos o bulto, mayores que aquellas aleaciones base lantano (La) y magnesio (Mg) en forma de bulto, pero mucho menores que los microhilos base hierro (Fe) y cobalto (Co). Los microhilos $Gd_{53}Al_{24}Co_{20}Zr_3$ presentan una tensión de fractura en el nivel promedio de todos los materiales comparados, razón por la cual los microhilos pueden ser adaptados geoméricamente a una diversidad de sistemas de refrigeración.

Bibliografía.

- [1] S. Foner, Rev. Sci. Instrum., 30 (7), 548 (1959).
- [2] L. F. Bates, *Modern Magnetism*, “A comprehensive review of a number of techniques for measuring magnetization”, New York, Cambridge University Press, 1951).
- [3] S. Foner, Phys. Rev. **101**, 1648 (1956).
- [4] Q. Shi, C. L. Snow, L. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, J. Chem. Thermodyn., 42, 1107-1115 (2010).
- [5] J. S. Hwang, K. J. Lin, C. Tien, Rev Sci Instrum, 68 (1), 94-101 (1997).
- [6] A. Eucken, Z. Phys. 10, 586 (1909).
- [7] W. Nernst, Sitzb. Kgl. Preuss. Akad. Wiss. 12, 261 (910).
- [8] Q. Shi, C. L. Snow, L. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, J. Chem. Thermodyn., 42, 1263-1269 (2011).
- [9] Quantum Design, 11578 Sorrento Valley Road, San Diego, CA 92121.
- [10] H. Wang, F. X. Qin, H. X. Peng y J. F. Sun, “Melt Extracted Microwires”, en A. Zhukov (ed.), High Performance Soft Materials, China, Springer, 2017, pp. 53-89.
- [11] I.W. Donald, B.L. Metcalfe, J. Mater. Sci. 31, 1139–1149 (1996).
- [12] A. Zhukov, V. Zhukova, J.M. Blanco, J. Gonzalez, 294, 182–192 (2005)
- [13] M. Hagiwara, A. Inoue, T. Masumoto, Metall. Mater. Trans. A 13, 373–382 (1982).
- [14] H. Wang, D. Xing, X. Wang, J. Sun, Metall. Mater. Trans. A 42A, 1103–1108 (2010).
- [15] R.E. Maringer, C.E. Mobley, J. Vac. Sci. Technol. 11, 1067 (1974).
- [16] B.A. Saasen, P.A. Tyvand, J. Appl. Math. 41, 284–293 (1990).
- [17] H. Zhang, M. Qian, X. Zhang, S. Jiang, L. Wei, D. Xing, J. Sun y L. Geng, Mater. Design, 114, 1-9 (2017).
- [18] N.I. Baik, Y. Choi, K.Y. Kim, J. Mater. Process. Technol. 168, 62–67 (2005)
- [19] R.E. Maringer, C.E. Mobley, Advances in melt extraction. Rapid Quenched Metals III. 446, 49–56 (1978)
- [20] T. Zhang, A. Inoue, Mater. Trans. JIM 41, 1463–1466 (2000)
- [21] J. Strom-Olsen, Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop.Microstruct. Process. A178, 239–243 (1994).

- [22] H. X. Shen, D. W. Xing, J. L. Sánchez Llamazares, C. F. Sánchez-Valdéz, H. Belliveau, H. Wang, F. X. Qin, Y. F. Liu, J. F. Sun, H. Srikanth and M. H. Phan, *Appl. Phys. Lett.* 108, 092403 (2016).
- [23] F. X. Qin, N. S. Bingham, H. Wang, H. X. Peng, J. F. Sun, V. Franco, S. C. Yu, H. Srikanth, M. H. Phan, *Acta Mater.* 61, 1284-1293 (2013).
- [24] J. Yi, X. Xia, D. Q. Zhao, M. X. Pan, H. Y. Bai, W. H. Wang, Z. P. Lu, *Scr Mater*, 12, 1117 (2010).
- [25] A. Inouse, Y. Masumoto, N. Yano, A. Kawashima, KTM. Hashimoto, *J Mater Sci*, 20, 97 (1985).
- [26] T. Nagase, M. Ueda, Y. Umakoshi, *L Alloy Compd*, 485, 304 (2009).
- [27] Y. Waseda, S. Ueno, M. Hagiwara, K. Aust, *Prog Mater Sci*, 34, 149 (1990).
- [28] Y. Wu, H. X. Li, G. L. Chen, X. D. Hui, B. Y. Wang, Z. P. Lu, *Scr Mater*, 61, 564 (2009).
- [29] D. Chen, A. Takeuchi, A. Inoue, *Mater Sci Eng A*, 457 (2007).
- [30] B. D. Cullity, C. D. Graham, "Introduction to Magnetic Materials", Canada, IEEE Press, 2.^a ed., 2009, pp 87-195.

Capítulo III

Resultados y Discusión.

3.1 Curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)$ a partir de mediciones de magnetización para los microhilos de aleaciones basadas en Gd.

Los resultados experimentales obtenidos para los microhilos estudiados con el objetivo de caracterizar el efecto magnetocalórico, se exponen en tres subgrupos: primero, para las aleaciones Gd-Al-Co, segundo, las aleaciones Gd-Ni-Co y tercero, las aleaciones Gd-Ni-Co-Dy y Gd-Ni.

3.1.1 Microhilos de $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ y $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$.

En la [fig.1](#)(a) y (b) se presentan las curvas $M(T)$ para los microhilos $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ y $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$, tanto a bajo (10 mT) como a alto (5 T) campo magnético estático. De las curvas $M(T)$ a bajo campo medidas de 5 a 300 K, fueron obtenidos los valores de temperatura de Curie (T_C) de 109 K y 98 K para $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ y $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$ respectivamente, a partir del punto de inflexión calculado por las curvas $dM/dT(T)$. De estas curvas también se observa la transición ferro-paramagnética (FM-PM) alrededor de la temperatura de Curie asociada a cada microhilos. La temperatura de Curie para el Gd (cristalino) es de 294 K, la cual es mucho mayor que las obtenidas en los microhilos estudiados, así, los contenidos de aluminio (Al) y cobalto (Co) tienen un significativo efecto (asociado a la distancia interatómica Gd-Gd [1] y el carácter amorfo de los microhilos) sobre las T_C debido a que la estructura y composición de los microhilos en base a Gd juegan un papel importante en el comportamiento magnético de estos.

Al adicionar Gd en las aleaciones en forma de microhilos, la temperatura T_C aumenta respectivamente, como se puede observar en los valores reportados para los microhilos $Gd_{50}Al_{30}Co_{20}$, $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$ y $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ estudiados por H. X. Shen et al. [2].

En la [fig.2](#) se exponen las curvas de isoterma de magnetización medidas cada 4 K desde 2 a 262 K para $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ (a) y de 2 a 200 K para $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$ (b), en un rango de variación de campo magnético de 0 a 5 T. A partir de estas, los

Arrot Plots (no expuestos) indican que todos los microhilos amorfos en base a Gd estudiados en el presente trabajo poseen la típica característica de materiales con transiciones de fase magnéticas de segundo orden, cualidad deseable para la refrigeración magnética sobre un largo intervalo de temperatura.

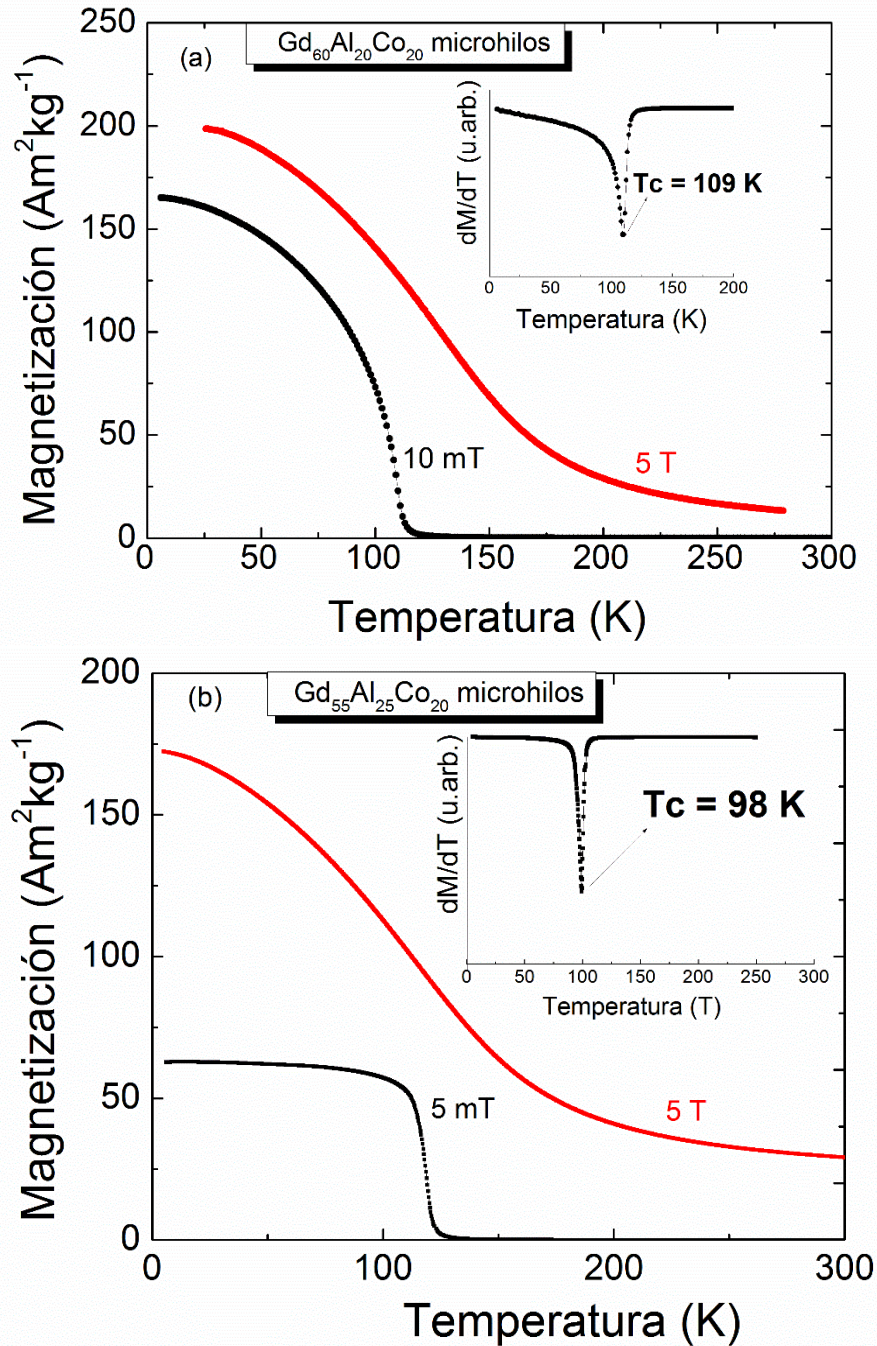


Fig.1. Curvas de magnetización para los microhilos $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ presentando una temperatura de Curie de 109 K (a) y $\text{Gd}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ presentando una temperatura T_c de 98 K (b).

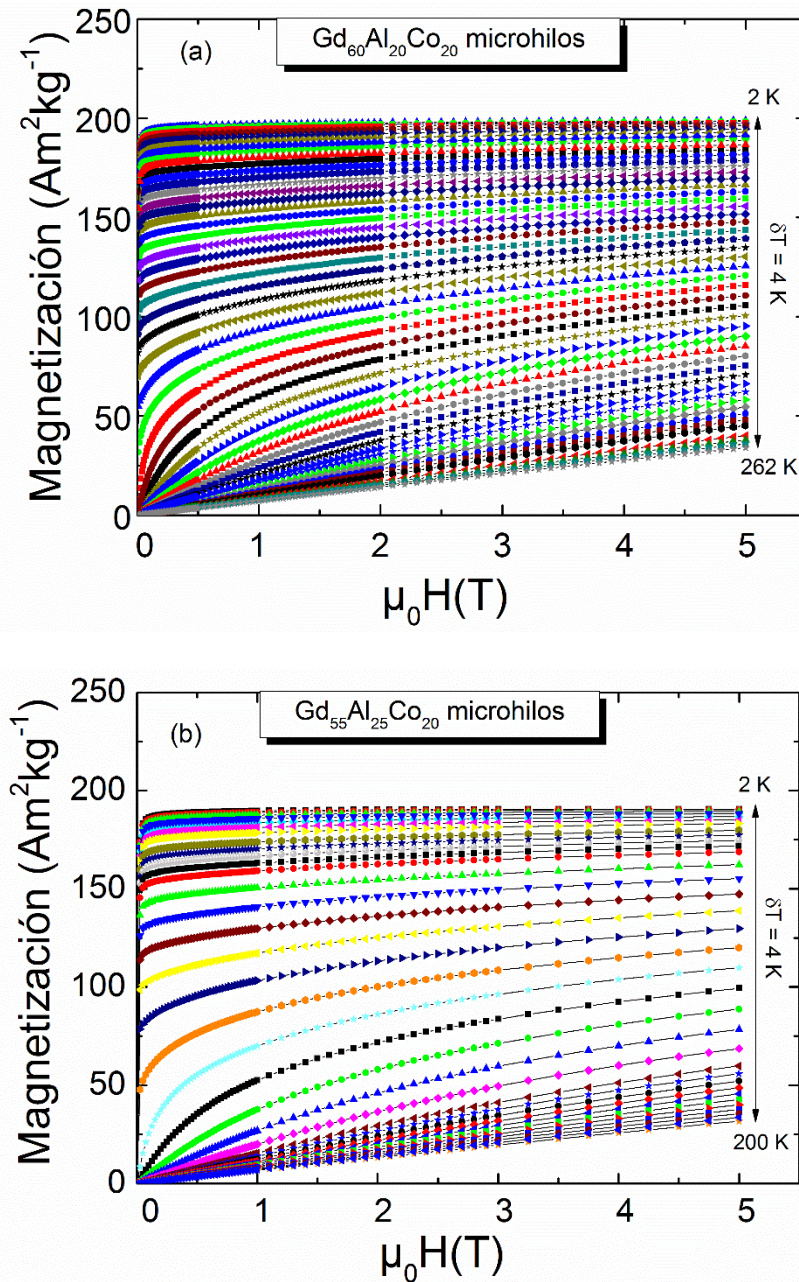


Fig.2. Isothermas de magnetización medidas cada 4 K desde 2 a 262 K para $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ (a) y de 2 a 200 K para $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$ (b), en un rango de variación de campo magnético de 0 a 5 T.

Las curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)$ para un proceso isotérmico como función de la temperatura fueron calculadas a partir de las isothermas de magnetización (fig.2) utilizando la relación de Maxwell (ecuación 16, capítulo I) y se presentan en la fig.3 para los microhilos $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ (a) y $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$ (b). A partir de estas para una variación de campo magnético de 2 (5)

T: (a) los microhilos $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ muestran un máximo en las curvas de variación de entropía magnética (ΔS_M^{max}) de 4.8 (9.1) $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y una anchura a media altura que presenta el pico (FWHM) de 67 (94) K; (b) los microhilos $\text{Gd}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ exponen un máximo en las curvas de variación de entropía magnética (ΔS_M^{max}) de 4.8 (9.3) $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y valores de FWHM de 64 (88) K.

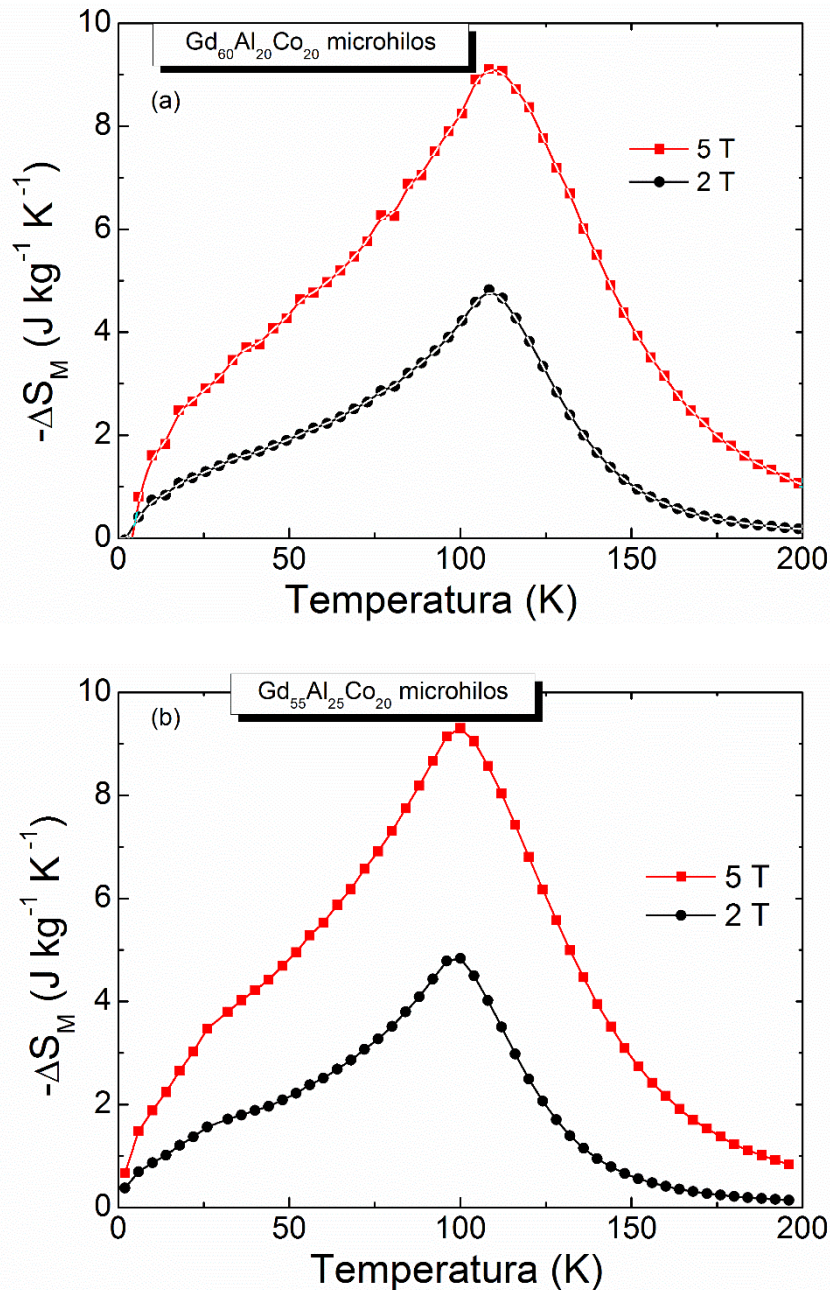


Fig.3. Curvas de variación de entropía magnética para campos magnéticos de 2 (5) T de los microhilos $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ con un ΔS_M^{max} de 4.8 (9.1) $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (a) y $\text{Gd}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ con ΔS_M^{max} de 4.8 (9.3) $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (b).

3.1.2 Microhilos de $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ y $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$.

En la [fig.4](#) se presentan las curvas $M(T)$ para los microhilos $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ (a) y $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$ (b) medidas tanto a bajo (10 mT) como a alto (5 T) campo magnético estático. De las curvas $M(T)$ a bajo campo desde 2 a 300 K ($Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$) y de 25 a 300 K ($Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$), fueron obtenidos los valores de temperatura de Curie (T_C) de 128 K para $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ (con otras fases de transición menores a 141 y 152 K) y 156 K para $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$ (con otras fases a 175 y 185 K). Se observa al igual que en las aleaciones anteriores tipo Gd-Al-Co que las T_C obtenidas para estos microhilos son inferiores a 294 K (T_C del Gd) lo cual significa que los contenidos de Ni y Co tienen también un notable efecto sobre las propiedades magnéticas de estos materiales. La presencia de otras fases puede traer importantes resultados magnetocalóricos debido al ensanchamiento de las curvas de variación de entropía magnética, lo que se desea para obtener un mayor valor de capacidad de refrigeración siempre y cuando el valor de ΔS_M^{\max} sea alto.

En la [fig.5](#) son mostradas las isotermas de magnetización medidas cada 4 K desde 10 a 274 K para $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ (a) y de 30 a 302 K para $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$ (b), en un rango de variación de campo magnético de 0 a 5 T. Las curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)$ para estos microhilos se presentan en la [fig.6](#). A partir de estas, para una variación de campo magnético de 2 (5) T: (a) los microhilos $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ muestran un máximo en las curvas de variación de entropía magnética (ΔS_M^{\max}) de 2.7 (6.1) $Jkg^{-1}K^{-1}$ y valores de FWHM de 64 (88) K; (b) los microhilos $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$ revelan un máximo en las curvas de variación de entropía magnética (ΔS_M^{\max}) de 3.0 (6.2) $Jkg^{-1}K^{-1}$ y valores de FWHM de 88 (112) K.

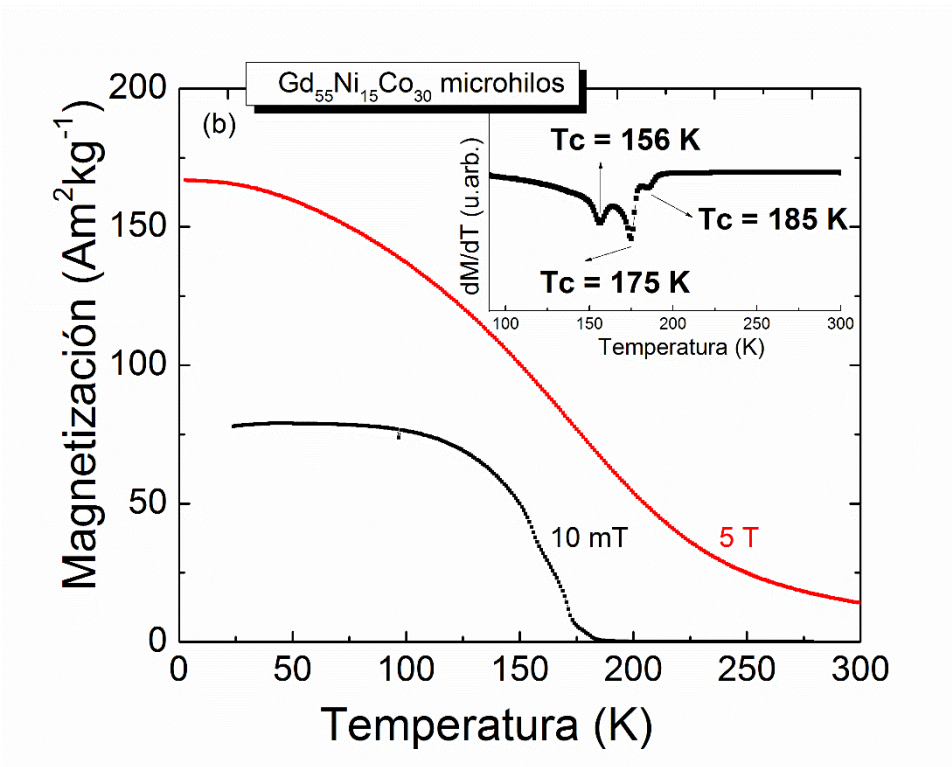
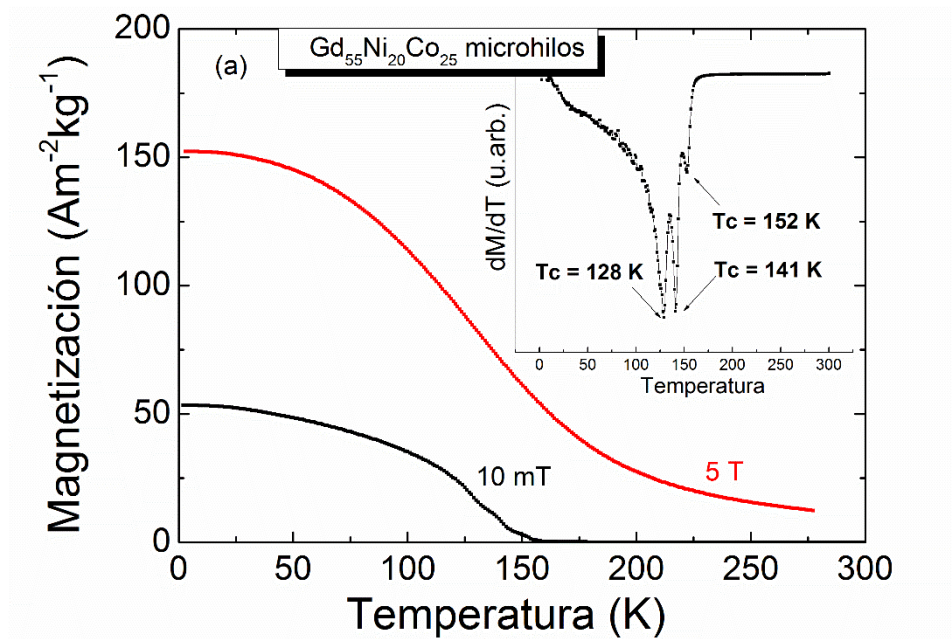


Fig.4. Curvas de magnetización para los microhilos $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ presentando una temperatura de Curie de 128 K (otras fases a 141 y 152 K) (a) y $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$ presentando una temperatura T_c de 156 K (otras fases a 175 y 185 K) (b).

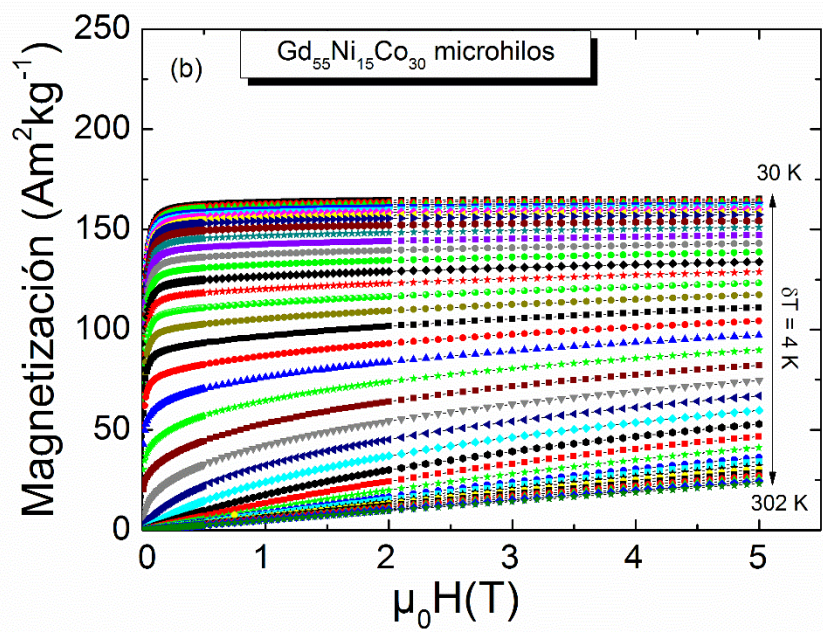
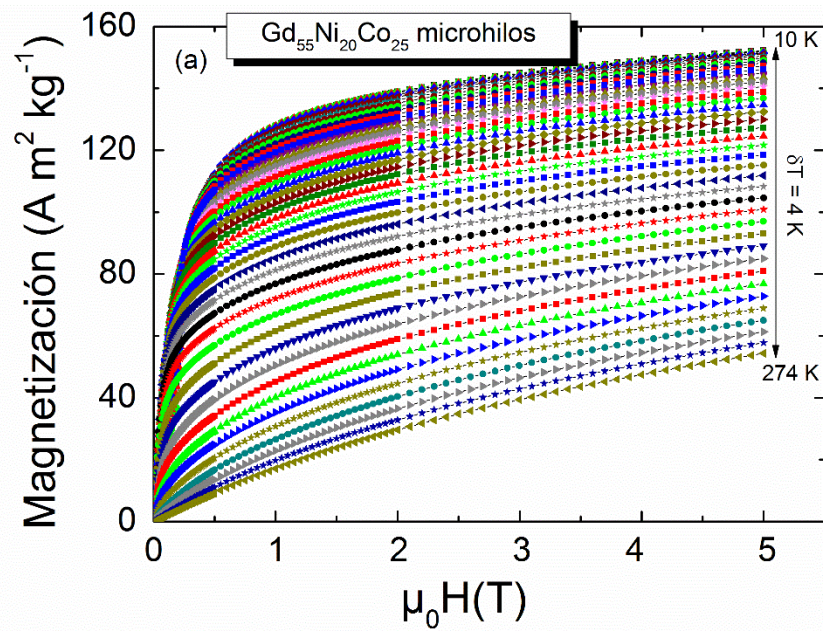


Fig.5. Isotermas de magnetización medidas cada 4 K para $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{25}$ desde 10 a 274 K (a) y $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{30}$ de 30 a 302 K (b), en un rango de variación de campo magnético de 0 a 5 T.

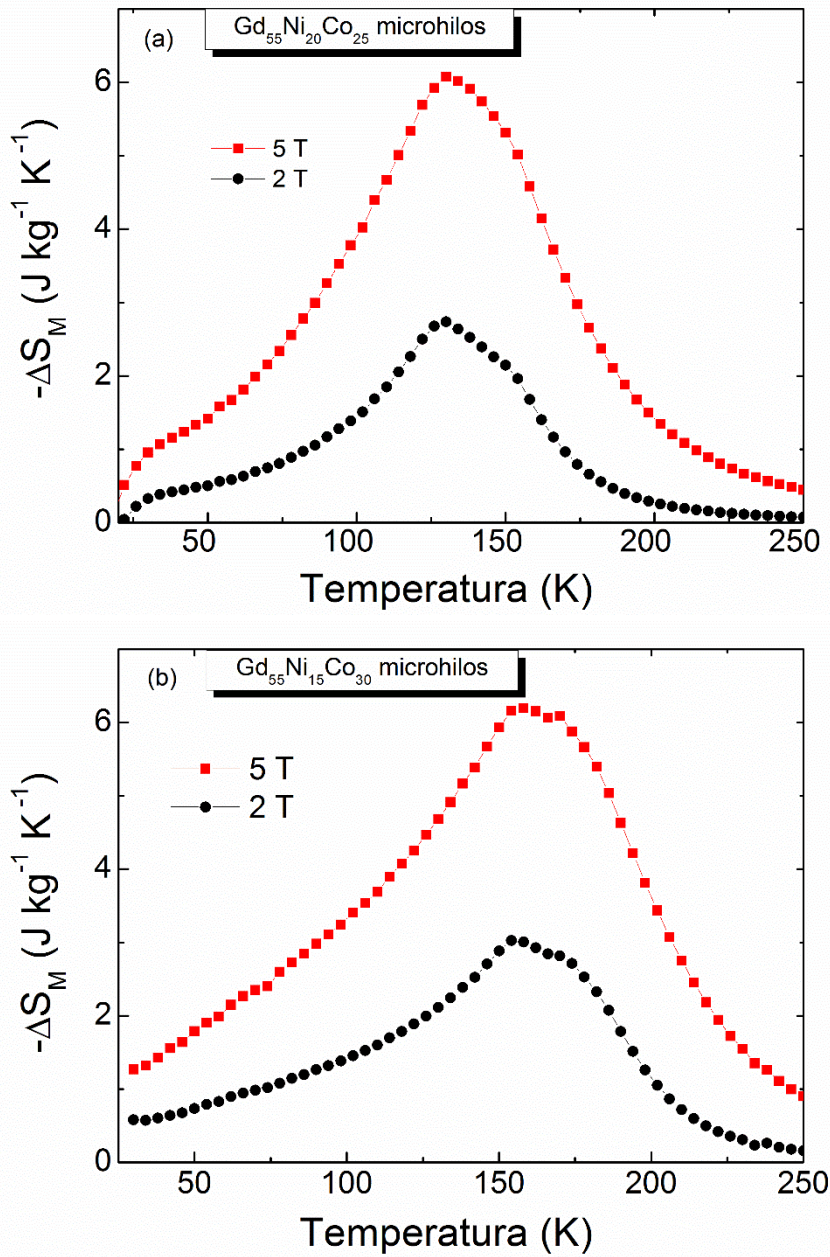


Fig.6. Curvas de variación de entropía magnética para campos magnéticos de 2 (5) T para los microhilos $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{25}$ con un ΔS_M^{max} de 2.7 (6.1) $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ (a) y $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{30}$ que muestran un ΔS_M^{max} de 3.0 (6.2) $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ (b).

3.1.3 Microhilos de $\text{Gd}_{35}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{35}\text{Dy}_{20}$ y $\text{Gd}_{65}\text{Ni}_{35}$ tratados a 100 °C.

En la [fig.7](#) se ilustran las curvas $M(T)$ para los microhilos $\text{Gd}_{35}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{35}\text{Dy}_{20}$ (a) y $\text{Gd}_{65}\text{Ni}_{35}$ tratados a 100 °C (b), medidas a bajo y alto campo magnético estático. De las curvas $M(T)$ a bajo campo medidas de 2 a 300 K para $\text{Gd}_{35}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{35}\text{Dy}_{20}$ y

de 25 a 300 K para $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a 100 °C los valores de temperatura de Curie (T_c) fueron de 138 K para $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$ (con otras fases de transición menores a 151 y 179 K) y 124 K para $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a 100 °C (otras fases menores a 126 y 151 K).

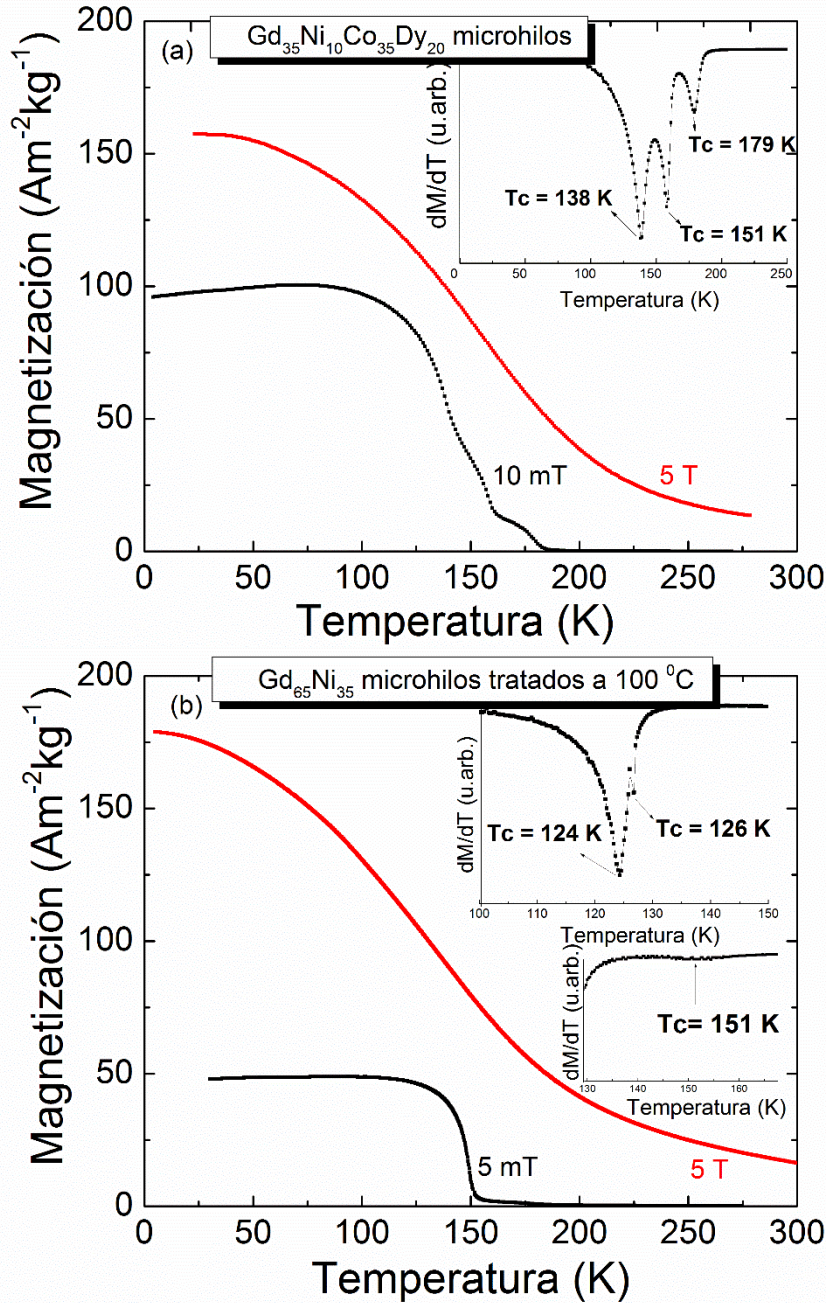


Fig.7. Curvas de magnetización para los microhilos $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$ presentando una temperatura de Curie de 138 K (otras fases a 151 y 179 K) (a) y $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a 100 °C presentando una temperatura T_c de 124 K (otras fases a 126 y 151 K) (b).

Las curvas de isothermas de magnetización medidas cada 4 K se muestran en la [fig.8](#) para $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$ desde 30 a 302 K (a) y $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a 100 °C desde 30 a 230 K (b), en un rango de variación de campo magnético de 0 a 5 T. Las curvas de variación de entropía magnética calculadas a partir de las curvas de isothermas de magnetización mediante la relación de Maxwell son expuestas en la [fig.9](#).

De las curvas $\Delta S_M(T, \mu_0\Delta H)$ para una variación de campo magnético de 2 (5) T: (a) los microhilos $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$ enseñan un máximo en las curvas de variación de entropía magnética (ΔS_M^{\max}) de 3.1 (6.3) $Jkg^{-1}K^{-1}$ y valores de FWHM de 88 (112) K; (b) los microhilos $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a 100 °C muestran un máximo en las curvas de variación de entropía magnética (ΔS_M^{\max}) de 3.6 (7.2) $Jkg^{-1}K^{-1}$ y valores de FWHM de 76 (92) K.

En la [tabla 1](#), se exponen las propiedades magnetocalóricas RC- 1, RC- 2, $|\Delta S_M^{\max}|$ y δT_{FWHM} para las aleaciones en forma de microhilos $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$ y $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a 100 °C. Para campo magnético de 2 T, los valores obtenidos de ΔS_M^{\max} y RC-2 para los microhilos $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a 100 °C muestran mejores propiedades magnetocalóricas que las obtenidas por Wang et al. [3] en microhilos de $Gd_{71}Ni_{29}$ con una diferencia de capacidad de refrigeración (RC-2) alrededor de 56 Jkg^{-1} . Sin embargo, para los microhilos $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$ se obtuvieron valores inferiores de capacidad de refrigeración con una diferencia alrededor de 42 Jkg^{-1} en comparación con los reportados en $Gd_{53}Ni_{24}Co_{20}Dy_3$ [3].

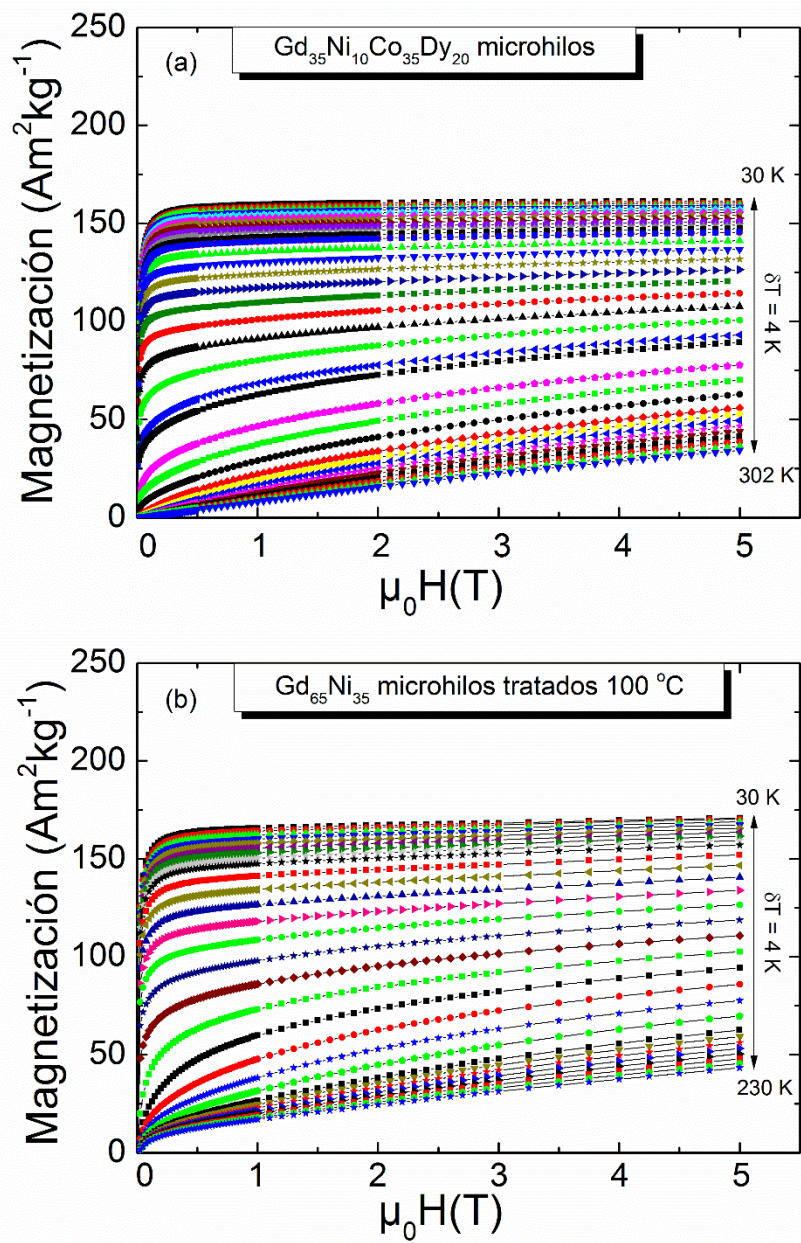


Fig.8. Curvas de isotermas de magnetización medidas cada 4 K para $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$ desde 30 a 302 K (a) y $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a 100 °C de 30 a 230 K (b), en un rango de variación de campo magnético de 0 a 5 T.

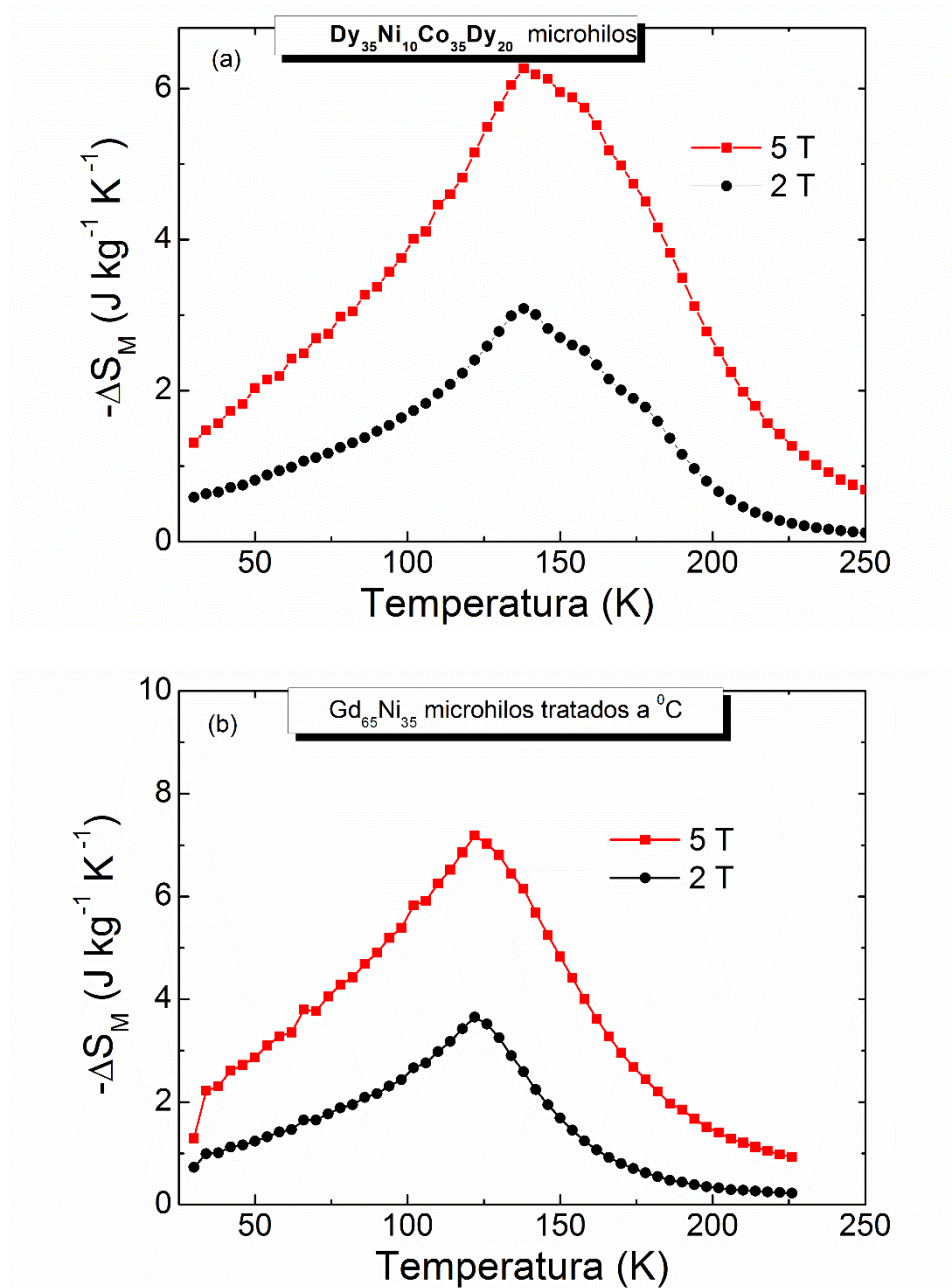


Fig.9. Curvas de variación de entropía magnética para campos magnéticos de 2 (5) T para los microhilos $\text{Gd}_{35}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{35}\text{Dy}_{20}$ con un ΔS_M^{max} de 3.1 (6.3) $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ (a) y $\text{Gd}_{65}\text{Ni}_{35}$ tratados a 100°C mostrando un ΔS_M^{max} de 3.6 (7.2) $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ (b).

(a) microhilos Gd₃₅Ni₁₀Co₃₅Dy₂₀		
$\mu_0\Delta H$ (T)	2	5
Método	M (μ_0H)	
$ \Delta S_M^{\max} $ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	3.1	6.3
RC- 1 (Jkg ⁻¹)	273	707
RC- 2 (Jkg ⁻¹)	203	536
δT_{FWHM} (K)	88	112
T _{caliente} (K)	182	194
T _{frío} (K)	94	82
(b) Gd₆₅Ni₃₅ microhilos tratados a 100 °C		
$\mu_0\Delta H$ (T)	2	5
Método	M (μ_0H)	
$ \Delta S_M^{\max} $ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	3.6	7.2
RC- 1 (Jkg ⁻¹)	274	662
RC- 2 (Jkg ⁻¹)	199	503
δT_{FWHM} (K)	76	92
T _{caliente} (K)	150	162
T _{frío} (K)	74	70

Tabla1. Propiedades magnetocalóricas de los microhilos Gd₃₅Ni₁₀Co₃₅Dy₂₀ (a) y Gd₆₅Ni₃₅ tratados a 100 °C (b).

3.2 Curvas de variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} y variación de entropía magnética $\Delta S_M(T, \mu_0\Delta H)$ a partir de mediciones de calor específico para microhilos de aleaciones basadas en Gd.

3.2.1 Microhilos de Gd₆₀Al₂₀Co₂₀ y Gd₅₅Al₂₅Co₂₀.

Las curvas de calor específico $c_p(T, \mu_0H)$ se presentan en la [fig.10](#) para los microhilos Gd₆₀Al₂₀Co₂₀ (a) y Gd₅₅Al₂₅Co₂₀ (b), medidas en un rango de temperaturas desde 2 hasta 200 K y valores de campo magnético estáticos de 0 y 5 T. Para cada curva a campo magnético 0 T se identificó el máximo y se obtuvo el valor de la correspondiente temperatura de transición (T_C) con valores de 106 y 97 K para Gd₆₀Al₂₀Co₂₀ y Gd₅₅Al₂₅Co₂₀, respectivamente.

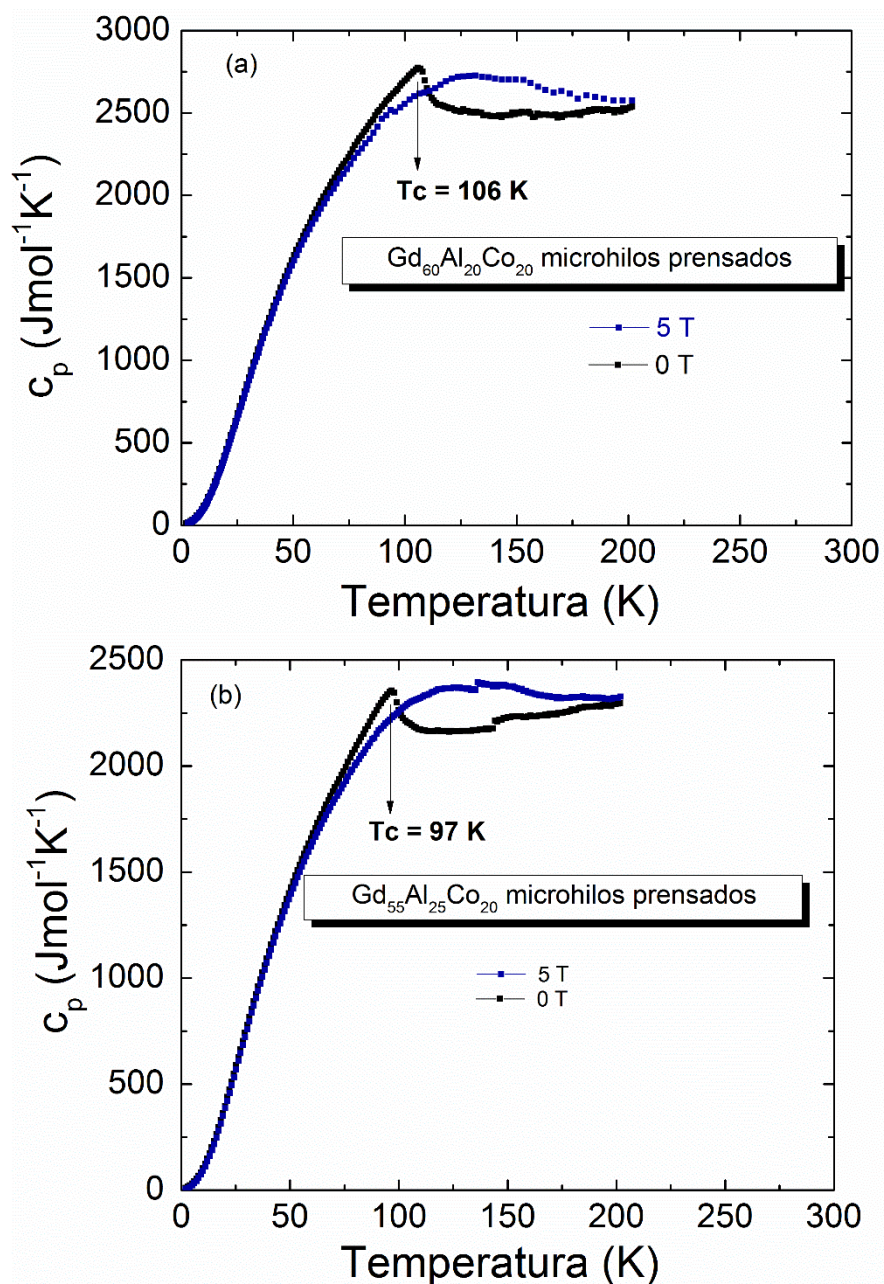


Fig.10. Curvas de calor específico para los microhilos $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ con $T_c = 106$ K (a) y $\text{Gd}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ con valor de $T_c = 97$ K (b).

En la [fig.11](#), se muestran las curvas de variación de temperatura adiabática (a) y variación de entropía magnética (b), obtenidas mediante las mediciones de calor específico para campo magnético estático de 5 T. Los microhilos $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ y $\text{Gd}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ muestran un máximo en las curvas de variación de temperatura

adiabática (ΔT_{ad}^{max}) de 4.5 y 4 K, y un máximo en las curvas de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{max}|$ de 9.3 y 8.5 $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente.

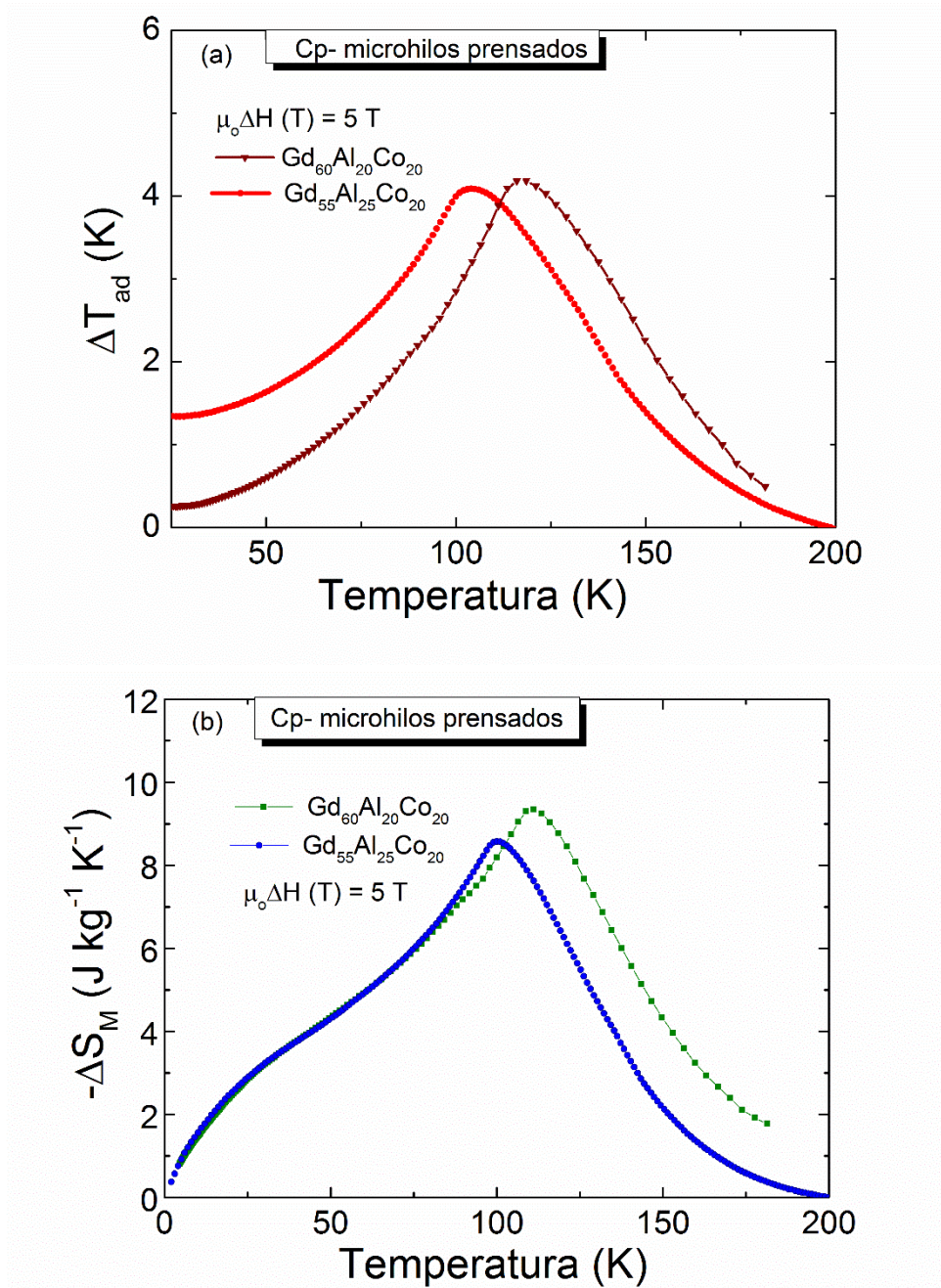


Fig.11. Curvas de variación de temperatura adiabática con valores máximos de 4.5 y 4 K para los microhilos $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ y $\text{Gd}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ (a) y variación de entropía magnética con valor de $|\Delta S_M^{max}|$ de 9.3 y 8.5 $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ y $\text{Gd}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$, respectivamente (b), para campo magnético estático de 5 T.

En la [fig.12](#), se expone la comparación de las curvas de entropía magnética obtenidas por magnetización y calor específico para los microhilos $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ que muestran una buena coincidencia (a) y $\text{Gd}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ los cuales presentan una pequeña diferencia en el ensanchamiento entre las curvas, pero con el valor $|\Delta S_M^{\text{max}}|$ a la misma temperatura de transición a $T_C = 98 \text{ K}$ (b).

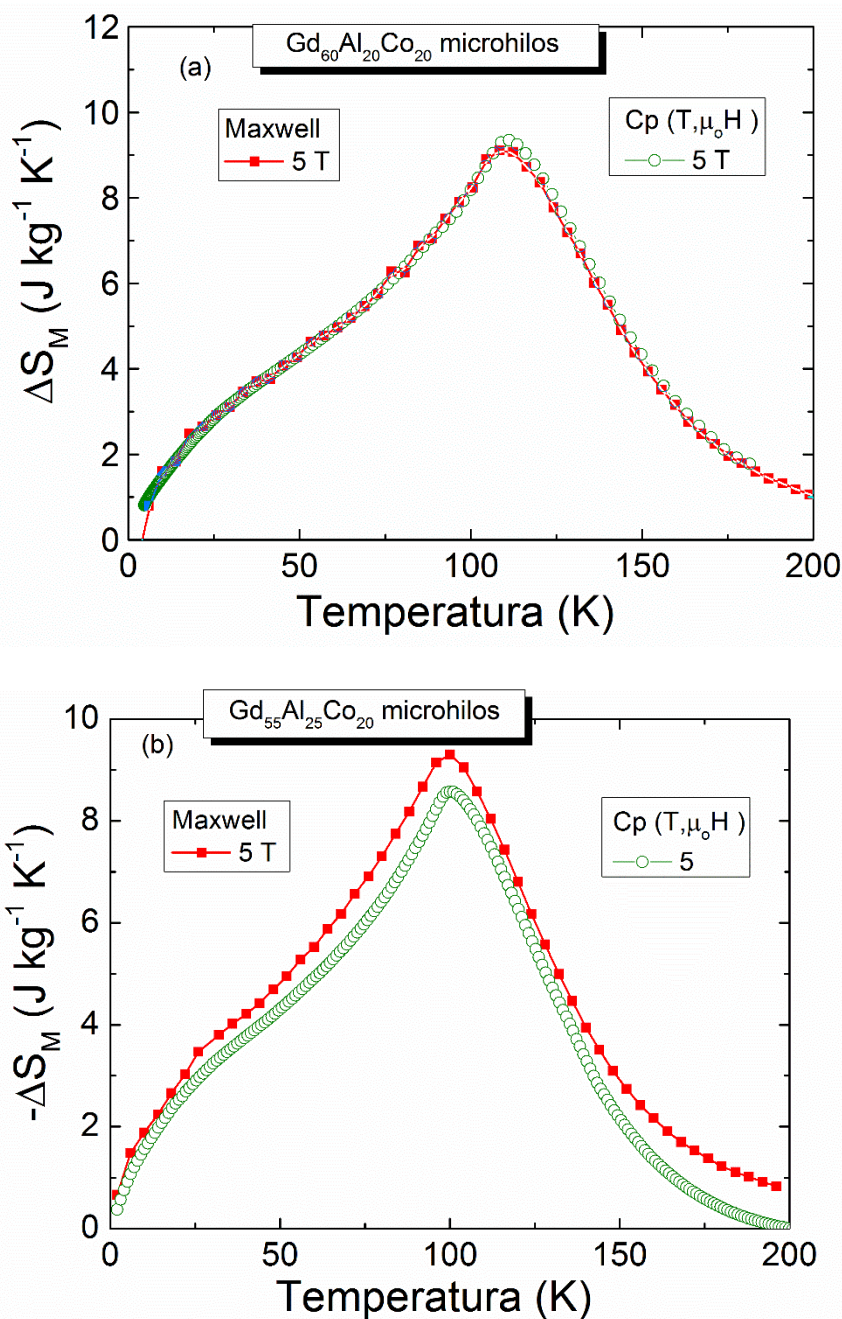


Fig.12. Comparación de las curvas de variación de entropía magnética para los microhilos $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}$ (a) y $\text{Gd}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ (b), medidas por magnetización y calor específico a campo magnético estático de 5 T.

En la [tabla 2](#), se presentan los valores de las propiedades magnetocalóricas $|\Delta S_M^{\max}|$, ΔT_{ad}^{\max} , RC-1 y RC-2 para los microhilos $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ (a) y $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$ (b), a partir de las mediciones de magnetización y calor específico.

(a) microhilos $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$			
$\mu_0\Delta H$ (T)	5	2	5
Método	$C_p(T, \mu_0H)$	$M(\mu_0H)$	
$ \Delta S_M^{\max} $ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	9.3	4.8	9.1
ΔT_{ad}^{\max} (K)	4.5	-	-
RC-1 (Jkg ⁻¹)	856	322	855
RC-2 (Jkg ⁻¹)	638	237	641
δT_{FWHM} (K)	92	67	94
T_{caliente} (K)	147	132	147
T_{frío} (K)	55	65	53
(b) microhilos $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$			
$\mu_0\Delta H$ (T)	5	2	5
Método	$C_p(T, \mu_0H)$	$M(\mu_0H)$	
$ \Delta S_M^{\max} $ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	8.5	4.8	9.3
ΔT_{ad}^{\max} (K)	4	-	-
RC-1 (Jkg ⁻¹)	731	307	818
RC-2 (Jkg ⁻¹)	544	229	611
δT_{FWHM} (K)	86	64	88
T_{caliente} (K)	134	120	136
T_{frío} (K)	48	56	48

Tabla 2. Propiedades magnetocalóricas $|\Delta S_M^{\max}|$, ΔT_{ad}^{\max} , RC-1 y RC-2 para los microhilos $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ (a) y $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$ (b).

En la [tabla 3](#), se comparan los resultados obtenidos para los microhilos $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ y $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$ con otros publicados en la literatura. Se percibe que los microhilos $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ presentan buenos valores de capacidad de refrigeración (641 Jkg⁻¹) comparados con los microhilos estudiados por H. Shen et al. [4], con una pequeña variación que puede estar asociado a la pequeña diferencia existente entre los valores de ΔS_M^{\max} . Por otra parte, los microhilos $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$ exhiben mayor valor de capacidad de refrigeración (611 Jkg⁻¹) en comparación con los microhilos $Gd_{55}Al_{20}Co_{25}$ obtenidos por D. Xing et al. [6]. Además, con respecto a las muestras en bulto los microhilos demuestran

excelentes propiedades magnetocalóricas que contemplan un potencial más elevado para una mayor eficiencia energética en la refrigeración magnética.

Microhilos	T _C (K)	μ ₀ ΔH (T)	ΔS _M ^{max} (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	RC- 1 (Jkg ⁻¹)	RC- 2 (Jkg ⁻¹)	Ref.
Gd ₆₀ Al ₂₀ Co ₂₀	109	5	9.1	855	641	P.T.
Gd ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀	98	5	9.3	818	611	P.T.
Gd ₆₀ Al ₂₀ Co ₂₀	109	5	10.1	915	681	[4]
Gd ₅₃ Al ₂₄ Co ₂₀ Zr ₃	94	5	8.8	774	600	[5]
Gd ₅₅ Al ₂₀ Co ₂₅	110	5	9.7	804	580	[6]
Gd ₅₅ Co ₂₀ Al ₂₅ (bulto)	103	5	8.8	-	541	[7]
Gd (bulto)	294	5	10.2	-	410	[8]

P. T.: Presente trabajo

Tabla 3. Propiedades magnetocalóricas de los microhilos Gd₆₀Al₂₀Co₂₀ y Gd₅₅Al₂₅Co₂₀. Comparación con otros microhilos y aleaciones en bulto reportados en la literatura.

3.2.2 Microhilos de Gd₅₅Ni₂₀Co₂₅ y Gd₅₅Ni₁₅Co₃₀.

Las curvas de calor específico $c_p(T, \mu_0 H)$ se exponen en la [fig.13](#) para los microhilos Gd₅₅Ni₂₀Co₂₅ (a) y Gd₅₅Ni₁₅Co₃₀ (b), medidas desde 2 hasta 200 K a valores de campo magnético estáticos de 0 y 5 T. Para cada curva a campo magnético 0 T se identificó el máximo y se obtuvo el valor de la correspondiente temperatura de transición (T_C): 128 K para los microhilos Gd₅₅Ni₂₀Co₂₅ (con otras fases a 140 y 149 K) y 153 K para los microhilos Gd₅₅Ni₁₅Co₃₀ (con otras fases a 170 y 179 K). Las cuales están en el mismo rango que las obtenidas a través de mediciones por magnetización.

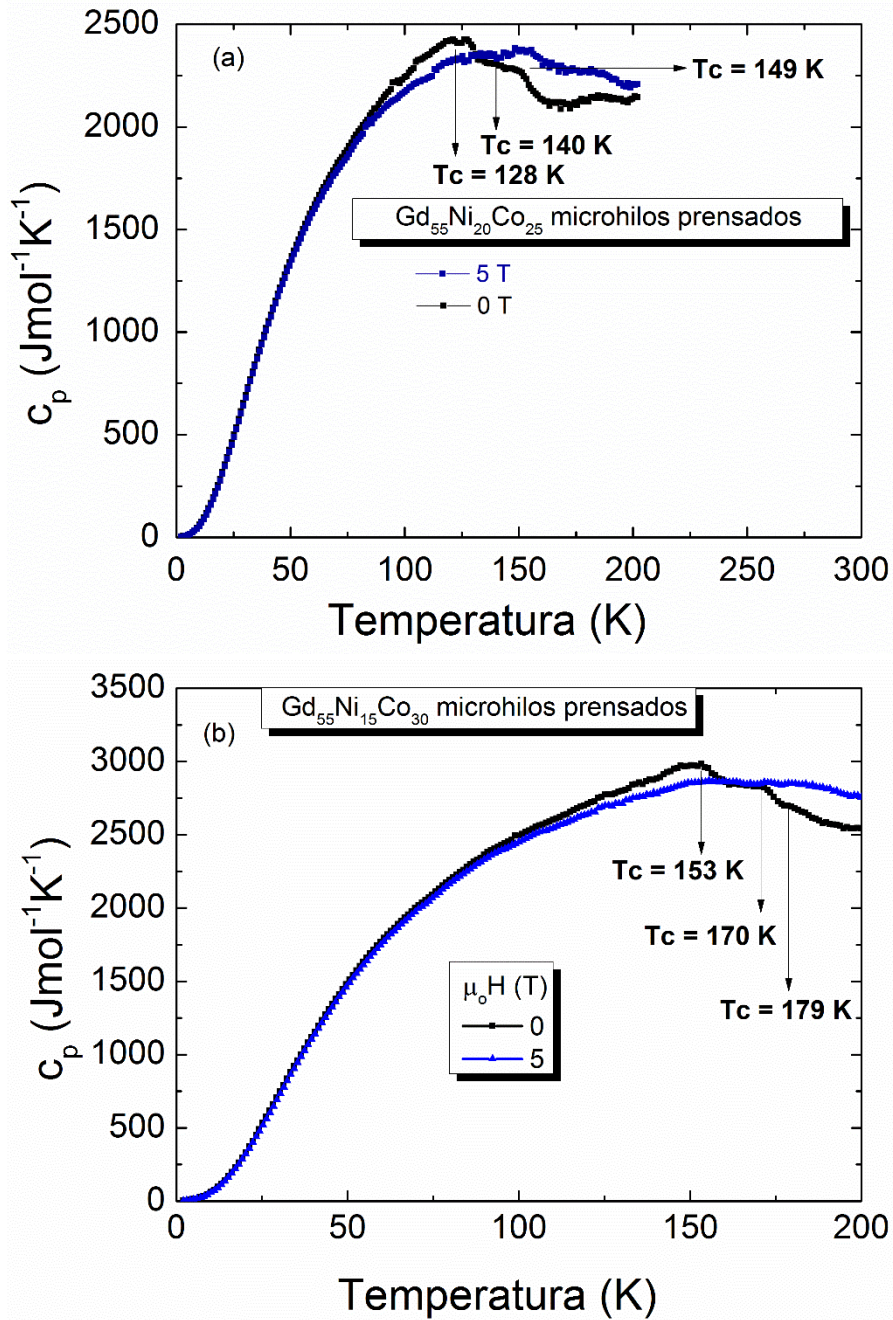


Fig.13. Curvas de calor específico para los microhilos $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{25}$ con $T_c = 128$ K (otras fases a 140 y 149 K) (a) y $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{30}$ con valor de $T_c = 153$ K (otras fases a 170 y 179 K) (b).

En la [fig.14](#) se muestran las curvas de variación de temperatura adiabática (a) y variación de entropía magnética (b), adquiridas a partir de las mediciones de calor específico para campo magnético estático de 5 T. Los microhilos $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{25}$ y $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{30}$ exhiben un máximo en las curvas de variación de temperatura

adiabática (ΔT_{ad}^{max}) de 3.9 y 4.3 K, y un máximo en las curvas de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{max}|$ de 5.9 y 6.4 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente.

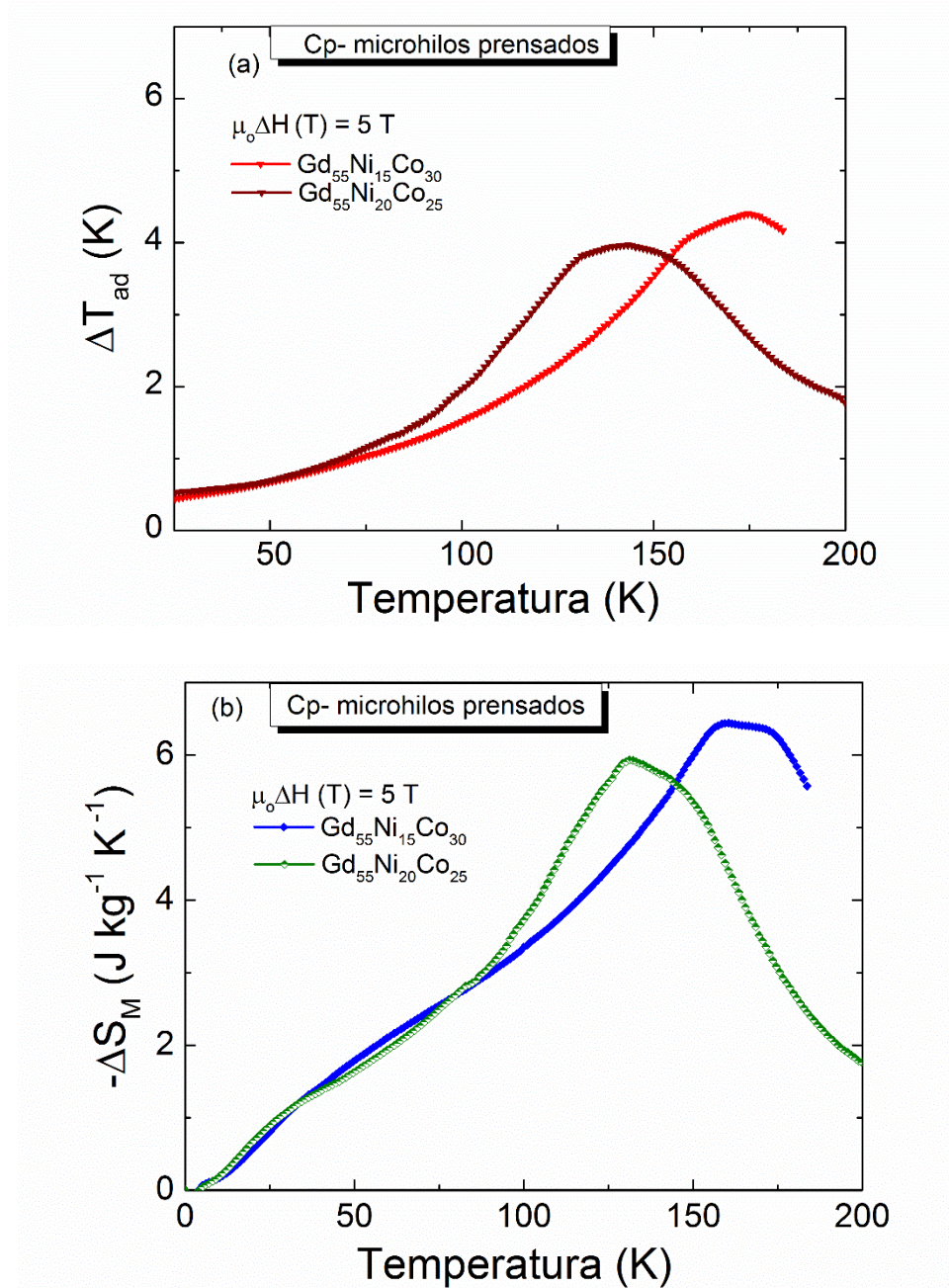


Fig.14. Curvas de variación de temperatura adiabática con valores máximos de 3.9 y 4.3 K para los microhilos $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ y $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$, respectivamente (a). Curvas de variación de entropía magnética con valores de $|\Delta S_M^{max}|$ de 5.9 y 6.4 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ y $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$ respectivamente (b), para campo magnético estático de 5 T.

En la [fig.15](#), se expone la comparación de las curvas de entropía magnética medidas por magnetización y calor específico, donde se observa una buena coincidencia entre las curvas para los microhilos $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{25}$ (a) y $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{30}$ (b) y se manifiesta que a pesar de haber obtenido las curvas por diferentes métodos (magnetización y calor específico) los resultados son congruentes entre sí.

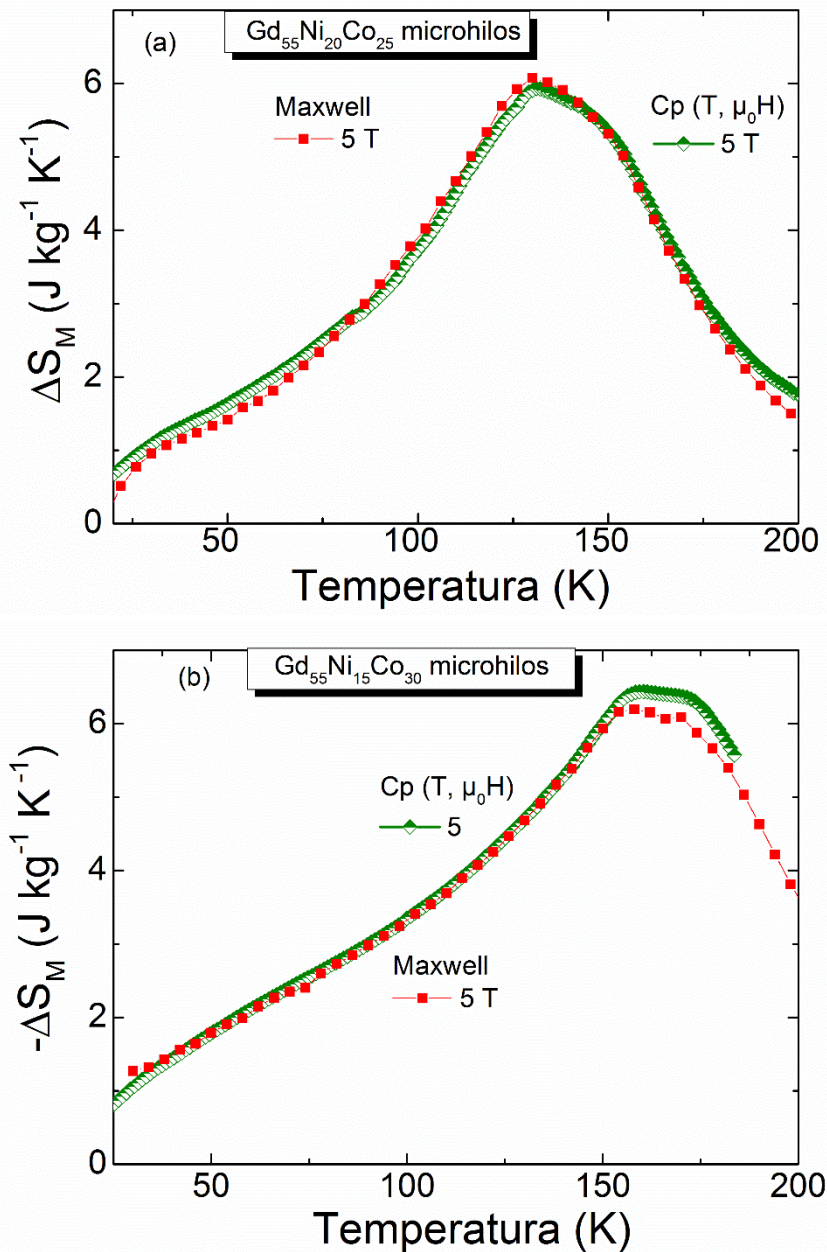


Fig.15. Comparación de las curvas de variación de entropía magnética para los microhilos $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{25}$ (a) y $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{30}$ (b), medidas por magnetización y calor específico a campo magnético estático de 5 T.

En la [tabla 4](#), se exponen los valores de las propiedades magnetocalóricas $|\Delta S_M^{\max}|$, $\Delta T_{\text{ad}}^{\max}$, RC-1 y RC-2 para $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{25}$ (a) y $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{30}$ (b) a partir de las mediciones de magnetización y calor específico.

(a) microhilos $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{25}$			
$\mu_0\Delta H$ (T)	5	2	5
Método	$C_p(T, \mu_0H)$	$M(\mu_0H)$	
$ \Delta S_M^{\max} $ ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	5.9	2.7	6.1
$\Delta T_{\text{ad}}^{\max}$ (K)	3.9	-	-
RC-1 (Jkg^{-1})	531	173	537
RC-2 (Jkg^{-1})	415	137	415
δT_{FWHM} (K)	90	64	88
T_{caliente} (K)	175	162	174
$T_{\text{frío}}$ (K)	85	98	86
(b) microhilos $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{30}$			
$\mu_0\Delta H$ (T)	5	2	5
Método	$C_p(T, \mu_0H)$	$M(\mu_0H)$	
$ \Delta S_M^{\max} $ ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	6.4	3.0	6.2
$\Delta T_{\text{ad}}^{\max}$ (K)	4.3	-	-
RC-1 (Jkg^{-1})	-	266	694
RC-2 (Jkg^{-1})	-	206	536
δT_{FWHM} (K)	-	88	112
T_{caliente} (K)	-	194	206
$T_{\text{frío}}$ (K)	-	106	94

Tabla 4. Propiedades magnetocalóricas $|\Delta S_M^{\max}|$, $\Delta T_{\text{ad}}^{\max}$, RC-1 y RC-2 para los microhilos $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{25}$ (a) y $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{30}$ (b).

En la [tabla 5](#), los resultados magnetoclóricos obtenidos para los microhilos $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{25}$ y $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{30}$ se comparan con otros publicados en la literatura. Para campo magnético de 2 T los microhilos estudiados presentan capacidades de refrigeración menores a las reportadas por Y. F. Wang et al. [3], lo cual puede estar asociado a como se realizó el trabajo experimental de medición de las muestras. No obstante, las curvas de variación de entropía magnética calculadas para los microhilos estudiados a partir de las mediciones de magnetización tuvieron muy buena concordancia con las obtenidas por mediciones de calor específico para campo magnético 5 T (ver [Fig.15](#)) y esto permite validar que nuestras mediciones

presentan muy buena exactitud. Aunque se necesita realizar la comparación de las curvas para campo magnético de 2 T mediante ambos métodos de medición. De los valores reportados en la [tabla 6](#), se observa que los valores de T_C aumentan al existir más cantidad de Co y menos de Ni, fenómeno consistente con los trabajos de Y. F. Wang et al. [3] y Y. Mudryk et al. [9]. Los valores de $|\Delta S_M^{\max}|$ corresponden al mismo rango reportado para los microhilos $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ ($2.7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$), pero el mayor valor los muestran los microhilos $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$ y evidencia que mediante una optimización de los componentes y proporciones de las aleaciones, un mayor efecto magnetocalórico puede alcanzarse en microhilos amorfos en base a Gd.

Microhilos	T_C (K)	$\mu_0\Delta H$ (T)	$ \Delta S_M^{\max} $ ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	RC- 1 (Jkg^{-1})	RC- 2 (Jkg^{-1})	Ref.
$Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$	143	2(5)	2.7 (6.1)	173 (537)	137 (415)	P.T.
$Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$	156	2(5)	3.0 (6.2)	266 (694)	206 (536)	P.T.
$Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$	129	2	2.8	-	205	[3]
$Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$	157	2	3.5	-	323	[3]
$Gd_{55}Ni_{10}Co_{35}$	189	2	2.5	-	230	[3]
$Gd_{55}Co_{25}Ni_{20}$ (bulto)	78	5	8.0	-	640	[10]
Gd (bulto)	294	5	10.2	-	410	[8]

P. T.: Presente trabajo

Tabla 5. Propiedades magnetocalóricas de los microhilos $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$ y $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$. Comparación con otros microhilos y muestras en bulto reportados en la literatura.

Bibliografía

- [1] F. X. Qin, N. S. Bingham, H. Wang, H. X. Peng, J. F. Sun, V. Franco, S. C. Yu, H. Srikanth, M. H. Phan, *Acta Mater.* 61, 1284-1293 (2013).
- [2] H. X. Shen, D. W. Xing, J. L. Sánchez Llamazares, C. F. Sánchez-Valdéz, H. Belliveau, H. Wang, F. X. Qin, Y. F. Liu, J. F. Sun, H. Srikanth and M. H. Phan, *Appl. Phys. Lett.* 108, 092403 (2016).
- [3] Y. F. Wang, F. X. Qin, Y. H. Wang, R. Das, M. H. Phan, and H. X. Peng, *AIP Advances* 7, 056422 (2017).
- [4] H. Shen, H. Wang, L. Jinshun, F. Cao, F. Qin, D. Xing, D. Chen, Y. Liu, J. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.* 372, 23-26, (2014).
- [5] H. F. Belliveau, Y. Y. Yu, Y. Luo, F. X. Qin, H. Wang, H. X. Shen, J. F. Sun, S. C. Yu, H. Srikanth, M. H. Phan, *J. Alloys Compd.* 692, 658-664 (2017).
- [6] D. Xing, H. Shen, J. Liu, H. Wang, F. Cao, F. Qin, DOI:<http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.325414>.
- [7] J. Du, Q. Zheng, Y. B. Li, Q. Zhang, D. Li, Z.D. Zhang, *J. Appl. Phys.* 103, 023918 (2008).
- [8] M. H. Phan, S.C. Yu, *J. Mag. Mater.* 308 – 325, (2007).
- [9] Y. Mudryk, D. Paudyal, T. Prost, L. S. Chumbley, V. K. Pecharsky y K. A. Gschneidner Jr., *Acta Mater.* 92, 18 (2015).
- [10] J. Du, Q. Zheng, Y. B. Li, Q. Zhang, D. Li, Z. D. Zhang, *J. Appl. Phys.* 103, 023918 (2008).
- [11] M. Hagiwara, A. Inoue, T. Masumoto, *Metall. Mater. Trans. A* 13, 373–382 (1982).
- [12] E. Bruck, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 R381-R391 (2005).
- [13] A. Kitanovski, P. W. Egolf, *Int. J. Refrig.* 29, 3-21 (2006).
- [14] G. V. Brown, US Patent 4.069.028; (1978).

Conclusiones.

En el presente trabajo se abordó la caracterización de las propiedades magnetocalóricas de 6 aleaciones amorfas base Gd en forma de microhilos a partir de mediciones de magnetización (empleando la relación de Maxwell), y de calor específico. Sus principales conclusiones son las siguientes:

1. La caracterización magnética y magneto-térmica de los microhilos amorfos estudiados es de considerable complejidad experimental ya que tanto para las mediciones de magnetización como de calor específico es necesario disponer de un conjunto de microhilos de masa conocida en una configuración que minimice el campo desmagnetizante interno. Las mediciones de magnetización se hicieron sobre un conjunto o “mazo” de microhilos orientados paralelamente entre sí, mientras que para las mediciones de calor específico estos se prensaron y se cortó una pequeña barra alargada.

2. El método desarrollado para la determinación de las curvas de calor específico, que consistió en prensar los microhilos y cortar una muestra en forma de barra alargada, arrojó buenos resultados lo que quedó reflejado en la buena concordancia de las curvas de variación de entropía magnética medidas por ambos métodos: magnetización y calor específico. En este último caso, se comprobó que los microhilos no se modifican estructuralmente con el proceso de prensado.

3. A partir de las curvas termomagnéticas y de calor específico se determinó que los microhilos de $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ y $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$ son magnéticamente monofásicos, mientras que los microhilos de $Gd_{55}Ni_{20}Co_{25}$, $Gd_{55}Ni_{15}Co_{30}$, $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a $100\text{ }^{\circ}C$ y $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$ la fase magnética principal coexiste con fases magnéticas minoritarias; es de resaltar la buena concordancia en la determinación de las transiciones magnéticas entre ambas técnicas. La aparición de más de una fase magnética lleva al anchamiento de la curva de entropía, con el consecuente aumento en el rango de temperatura de trabajo y la capacidad de refrigeración.

4. Si bien todos los microhilos estudiados poseen elevados valores de entropía magnética máxima, los que presenta mejores propiedades en tal sentido son los siguientes: $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$, $Gd_{55}Al_{25}Co_{20}$ y $Gd_{65}Ni_{35}$ tratados a $100\text{ }^{\circ}C$. El elevado valor de $|\Delta S_M^{max}|$ resulta de la elevada magnetización de saturación que presentan estas aleaciones. Por su parte, el carácter amorfo de los microhilos estudiados lleva a que estos una transición del estado ferromagnético al

paramagnético ancha lo que se refleja en su amplio rango de temperatura de trabajo y elevada capacidad de refrigeración.

5. Las buenas propiedades MC de los microhilos estudiados, junto con su elevada relación superficie/volumen, hace que estos sean materiales promisorios para su utilización en sistemas de refrigeración magnética de reducidas dimensiones en el rango de temperaturas intermedias y bajas.

Recomendaciones.

1. Realizar mediciones de $c_p(T, \mu_0 H)$ para los microhilos $Gd_{65}Ni_{35}$ (100 °C) y $Gd_{35}Ni_{10}Co_{35}Dy_{20}$ para determinar las curvas de $\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)$ y ΔT_{ad} .
2. Desarrollar un protocolo que permita evaluar la calidad de las mediciones de $c_p(T, \mu_0 H)$.
3. Caracterizar las propiedades estructurales y microestructurales de los microhilos base Gd estudiados en la presente tesis.
4. Estudiar el efecto de tratamientos térmicos a temperaturas moderadas en las propiedades MC de estos materiales.