



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

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Síntesis y caracterización de aleaciones magnetocalóricas Ni-Co-Mn-Ti y de un compuesto basado en los compuestos intermetálicos RFeSi con R= Tb y Dy**

Tesis que presenta  
**Mauricio López Cruz**

Para obtener el grado de  
**Doctor en Nanociencias y Materiales**

Director de la Tesis:  
**Dr. José Luis Sánchez Llamazares**

San Luis Potosí, S.L.P., 27 de marzo de 2025



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis y caracterización de aleaciones magnetocalóricas Ni-Co-Mn-Ti y un compuesto basado en los compuestos intermetálicos RFeSi con R= Tb y Dy**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por Mauricio López cruz y aprobada el **XX de agosto de 2024** 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. David Ríos Jara**

Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**

Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. Jonathan Zamora Mendieta**

Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. José Luis Sánchez Llamazares**

Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. José Luis Sánchez Llamazares**

Director de la tesis



## **Créditos Institucionales**

Todo el trabajo experimental desarrollado para la presente tesis fue hecho en los Laboratorio de la División de Materiales Avanzados (DMA) y el Laboratorio Nacional de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José Luis Sánchez Llamaz0ares.

Para la realización de sus estudios de doctorado el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología, Conahcyt (No. 831827). Además de lo anterior, recibió el apoyo de la agencia SAIA (Slovak Academic Information Agency) y el Dr. Rastislav Varga, para realizar una estancia de investigación de 6 meses en la Universidad Pavol Joseph Safarik en Kosice, Eslovaquia.

La investigación desarrollada para la presente tesis recibió el apoyo financiero del proyecto de Ciencia de Frontera CF-2023-I-2143, otorgado por el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) cuyo responsable Técnico es el Dr. José Luis Sánchez Llamazares.

El autor recibió el apoyo técnico por parte de los técnicos académicos del LINAN; M.C. B.A. Rivera-Escoto, M.C. A.I. Peña Maldonado y Dr. I.G. Becerril Juárez.

Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.



## **Dedicatoria**

Dedico enteramente este trabajo a mi familia, es decir, a mis padres, Virginia Cruz y Máximo López, a mis hermanos, Jorge Daniel López, Noé López, Claudia Virginia López y David López, y por supuesto, a mi pareja, Tania Montserrat Girón, ya que me brindaron su apoyo incondicional y me motivaron a seguir adelante aún cuando el camino se tornó difícil.

Así mismo, hago una dedicatoria especial para mi abuela Joaquina Valerio Ochoa quien ya está descansando en paz, pero que siempre estuvo al lado mío toda mi niñez, quien cuidaba de mí, quien impulsaba a hacer las cosas con amor y que siempre me enseñó a no ser rencoroso. A ti abuela que sólo nos amaste y cuidaste de nosotros, te dedico este trabajo, te quiero y te recordaré para toda mi vida.

## **Agradecimientos**

A mi asesor, el Dr. José Luis Sánchez Llamazares investigador Titular nivel C de la División de Materiales Avanzados (DMA) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. e Investigador Nacional Emérito del SNII, por el gran apoyo brindado durante todo este trabajo de tesis, por el tiempo dedicado, por la paciencia y por todas las enseñanzas que me dejó, no sólo de manera profesional, sino también, personal. Sin duda alguna un gran mentor quien me impulsó y motivo desde un inicio en este camino hacia la investigación.

Agradezco también a mi Comité Tutorial; Dr. Horacio Flores Zúñiga, Dr. David Ríos Jara y Dr. José Luis Sánchez Llamazares por sus consejos y contribuciones durante cada semestre.

A mis amigos y compañeros de laboratorio por esos buenos recuerdos que me llevaré para toda mi vida.

Así mismo, agradezco a los técnicos del LINAN, M. en C. Beatriz A. Rivera Escoto, M. en C. Ana I. Peña Maldonado y al Dr. Ignacio G. Becerril Juárez por su apoyo en la caracterización de las muestras trabajadas en este proyecto.

Mis agradecimientos al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnología (CONAHCYT) por la beca otorgada durante todos mis estudios de posgrado.

Finalmente, agradezco al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica por permitirme formar parte de esta comunidad estudiantil. Así como, al LINAN por permitirme el uso de sus instalaciones.

## CONTENIDO

Portada	i
Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Contenido	vii
Resumen	x
Abstract	xi

INTRODUCCIÓN.....	1
Objetivos.....	4
Objetivo General.....	4
Objetivos específicos:.....	4
Hipótesis.....	4
Referencias bibliográficas.....	6
CAPÍTULO 1. Introducción teórica: caracterización de materiales magnetocalóricos (MC) y transformación martensítica.....	10
1.1 Efecto magnetocalórico. ....	10
1.1.1 Medición del EMC: directa e indirecta .....	14
1.1.2 Capacidad de refrigeración.....	16
1.2 Transformación martensítica. ....	17
1.2 Referencias bibliográficas.....	19
CAPÍTULO 2. Técnicas experimentales. ....	22
2.1 Fabricación de aleaciones en bulto y por solidificación rápida. ....	22

2.2 Consolidación de aleaciones mediante la técnica de sinterización por chispa (Spark Plasma Sintering, SPS). .....	25
2.3 Análisis estructural: difracción de Rayos X. ....	26
2.4 Análisis microestructural: microscopía electrónica de barrido.....	27
2.5 Calorimetría diferencial de barrido. ....	29
2.6 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría vibracional. ....	30
2.7 Referencias bibliográficas. ....	31
CAPÍTULO 3. Transición magneto-estructural y efecto magnetocalórico en aleaciones $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$ obtenidas por enfriamiento ultrarrápido y sinterización por chispa y plasma. ....	33
3.1 Revisión bibliográfica sobre la transformación magnetoestructural y las propiedades estructurales, magnéticas y calóricas de aleaciones $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$ . ....	33
3.1.1 Aleaciones $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Ti_y$ : propiedades calóricas asociadas a la transición.....	34
3.2 Transición magnetoestructural y propiedades magnetocalóricas de cintas recién solidificadas de $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$ . ....	37
3.2.1 Obtención de muestras.....	37
3.2.2 Estudio de la microestructura, estructura cristalina y la transformación magnetoestructural.....	37
3.2.3 Propiedades magnetocalóricas. ....	46
3.3 Efecto de la trituración mecánica en la transición magnetoestructural de cintas de la aleación $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$ . ....	48
3.4 Consolidación por SPS de la aleación $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$ : caracterización estructural, magnética y magnetocalórica. ....	53
3.4.1 Síntesis y caracterización magnetoestructural. ....	53
3.4.2 Caracterización magnetocalórica. ....	58
3.5 Conclusiones del capítulo. ....	61
3.6 Referencias bibliográficas. ....	63
CAPÍTULO 4. Transición magnetoestructural y propiedades magnetocalóricas de cintas de la aleación $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$ dopadas con B. ....	65
4.1 Obtención de muestras.....	65

4.2 Estudio de la transformación magnetoestructural.....	65
4.3 Propiedades magnetocalóricas.....	71
4.4 Conclusiones del capítulo.....	74
4.5 Referencias bibliográficas.....	76
CAPÍTULO 5. Desarrollo de un compuesto magnetocalórico (MC) bifásico basado en los compuestos intermetálicos RFeSi con R= Dy, Tb.....	78
5.1 Revisión bibliográfica sobre las propiedades estructurales, magnéticas y MC de los compuestos intermetálicos RFeSi con R= Dy, Tb.....	78
5.1.1 Estructura cristalina y magnética.....	78
5.1.2 Propiedades magnetocalóricas.....	81
5.2 Factores que determinan la obtención de un compuesto MC bifásico basado en dos materiales ferromagnéticos.....	83
5.3 Cálculo, síntesis por SPS y caracterización magnetoestructural y MC de un compuesto bifásico basado en los compuestos intermetálicos RFeSi con R= Dy, Tb.....	85
5.3.1 Síntesis y caracterización magnetoestructural de las cintas DyFeSi y TbFeSi.....	85
5.3.2 Caracterización magnetocalórica de las cintas DyFeSi y TbFeSi.....	90
5.3.3 Síntesis y caracterización magnetoestructural y magnetocalórica del compuesto (Dy/Tb)FeSi.....	91
5.4 Conclusiones del capítulo.....	96
5.5 Referencias bibliográficas.....	97
CONCLUSIONES GENERALES.....	98
ANEXO 1. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS, PATENTES, TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS CIENTÍFICOS Y RECONOCIMIENTOS.....	99

## Resumen

### Síntesis y caracterización de aleaciones magnetocalóricas Ni-Co-Mn-Ti y un compuesto basado en los compuestos intermetálicos RFeSi con R= Tb y Dy

En este estudio, se investigaron dos sistemas de aleaciones:  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  ( $12 \leq x \leq 15$ ) y RFeSi (R= Tb y Dy). Las mismas se sintetizaron por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio (*melt-spinning*) y fueron posteriormente consolidadas mediante la técnica de sinterización por chispa y plasma (*Spark Plasma Sintering: SPS*). Para ambos sistemas se caracterizaron sus propiedades estructurales, microestructurales y magnetocalóricas.

Para las aleaciones  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  ( $12 \leq x \leq 15$ ), se investigó el efecto del tratamiento térmico, la rapidez de rotación de la rueda de cobre durante la fabricación y de la trituración en la transición magnetoestructural martensítica. Para una variación de campo magnético de 2 T la variación de entropía magnética máxima  $|\Delta S_M|^{\max}$  para la transformación MST-AST (AST-MST) fue de 13.8 (9.5)  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . El consolidado obtenido por SPS, usando como precursor estas cintas, mostró una densidad de  $7.17 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Sin embargo, la transición magnetoestructural aumentó su temperatura en 7 K y la  $|\Delta S_M|^{\max}$  se redujo en alrededor de un 40%.

A partir de cintas de los compuestos ferromagnéticos TbFeSi y DyFeSi se calculó el compuesto bifásico que muestra la mejor curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta. Sin embargo, con el procesamiento por SPS la  $T_C$  de los compuestos DyFeSi y TbFeSi se redujo en 23 K (desde 98 K a 75 K) y 5K (de 112 K a 107 K), respectivamente, modificando la curva  $\Delta S_M(T)$  del compuesto obtenido con respecto a lo calculado. Sin embargo, un ajuste adecuado de los parámetros de sinterización debería permitir la obtención de la curva originalmente calculada.

**Palabras clave:** Aleaciones Ni-Co-Mn-Ti; cintas obtenidas por solidificación rápida; transición magnetoestructural; sinterización por chispa y plasma; compuesto bifásico basado en los compuestos RFeSi (R= Tb, Dy) obtenido por sinterización por chispa y plasma; efecto magnetocalórico.

## Abstract

### Synthesis and characterization of magnetocaloric Ni-Co-Mn-Ti alloys and a composite based on the intermetallic compounds RFeSi, R= Tb y Dy

In this study, two alloy systems were investigated:  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  ( $12 \leq x \leq 15$ ) and RFeSi (R = Tb and Dy). These were synthesized by rapid solidification using the melt-spinning technique and subsequently consolidated using Spark Plasma Sintering (SPS) technique. The structural, microstructural, and magnetocaloric properties of both systems were characterized. For the  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  alloys ( $12 \leq x \leq 15$ ) we investigated the effect of thermal treatment, rotating speed of the copper wheel during fabrication, and manual grinding on the martensitic magnetostructural transition. For a magnetic field variation of 2 T, the maximum magnetic entropy change  $|\Delta S_M|^{\max}$  for the MST-AST (AST-MST) transition was 13.8 (9.5)  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . The consolidated SPS samples fabricated from as-solidified melt-spun ribbons as a precursor, showed a density of  $7.17 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . However, the magnetostructural transition temperature increased by 7 K, and  $|\Delta S_M|^{\max}$  decreased by approximately 40%.

From ribbons of the ferromagnetic compounds TbFeSi and DyFeSi, a two-phase composite with the best possible table-like  $\Delta S_M(T)$  curve was calculated. However, with SPS processing, the Curie temperature ( $T_C$ ) of the DyFeSi and TbFeSi compounds was reduced by 23 K (from 98 K to 75 K) and 5 K (from 112 K to 107 K), respectively, modifying the  $\Delta S_M(T)$  curve of the obtained composite compared to the calculated one. Nevertheless, an appropriate modification of the sintering parameters should allow to achieve the originally calculated table-like  $\Delta S_M(T)$  curve.

**Keywords:** Ni-Co-Mn-Ti alloys; rapidly solidified melt-spun ribbons; magnetostructural transition; Spark Plasma Sintering; two-phase magnetocaloric composite based on RFeSi alloys (R= Tb, Dy) compounds prepared by spark Plasma sintering; magnetocaloric effect.

## INTRODUCCIÓN.

La sociedad contemporánea no puede concebirse sin los sistemas de enfriamiento, ya sea para la refrigeración de uso doméstico e industrial que para sistemas de climatización para locales y medios de transporte (aires acondicionados). Los sistemas de enfriamiento que se emplean en la actualidad se llevan a cabo mediante la compresión/expansión de gases. Esta tecnología presenta la desventaja de que, cuando el contenedor se agrieta por desgaste (lo que eventualmente conduce a su ruptura) o cuando culmina su vida útil, el gas escapa a la atmósfera, contaminando el medio ambiente. Los gases hidroclorofluorocarbonos (HCFC) utilizados dañan la capa de ozono e incrementan el efecto invernadero [1].

Además, la refrigeración convencional ha llegado al límite de su eficiencia energética y, debido al uso excesivo en la sociedad, se utiliza una porción energética significativa en los países. Por ejemplo, en países primermundistas, la energía utilizada para sistemas de enfriamiento oscila alrededor del 30% de toda la energía eléctrica producida [2]. A su vez, las previsiones muestran que, debido al calentamiento global, el desarrollo económico y el aumento de la población mundial, este consumo se incrementará de manera significativa en el futuro cercano [3].

Teniendo en cuenta lo anterior, se vienen investigando actualmente los efectos calóricos en sólidos con el objetivo de desarrollar sistemas de enfriamiento que no contaminen de manera directa el medio ambiente y que sean más eficientes energéticamente para sustituir a los sistemas de refrigeración convencionales [4]. Las investigaciones en tal sentido se iniciaron desde hace unos 27 años con el descubrimiento del efecto magnetocalórico (EMC) gigante cerca de la temperatura ambiente en el compuesto  $Gd_5Si_2Ge_2$  [5]; el mismo fue seguido de una intensa carrera en la evaluación de las propiedades magnetocalóricas (MC) de un sinnúmero de materiales y la búsqueda de nuevos materiales magnetocalóricos.

El Efecto Magnetocalórico (EMC) se define como la variación de temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ) de un material ferromagnético cuando se somete a una variación de campo magnético externo ( $\mu_0 \Delta H$ ) en condiciones adiabáticas. Este efecto lo observó por primera vez Weiss y Piccard en el siglo 20 (1917) utilizando Níquel [6]. Después, en 1927, Giaque y Debye realizaron experimentos para llegar a temperaturas ultra bajas mediante la desmagnetización adiabática de una sal paramagnética [7], [8], luego en el año 1933, Giaque y MacDougall lograron alcanzar una temperatura de 25 mK utilizando  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  como sustancia refrigerante [9].



Los materiales MC no solo iniciaron la investigación de materiales para la refrigeración en estado sólido, sino que también representan una opción relevante en este campo, ya que han impulsado el desarrollo de una nueva tecnología de refrigeración que podría sustituir a los refrigerantes convencionales que usan gases. Los sistemas magnetocalóricos pueden llegar a tener eficiencias energéticas de hasta un 60% (de ciclos de Carnot), a diferencia del 40% que se obtiene con los sistemas actualmente en uso [10], [11].

Dado que la refrigeración basada en materiales magnetocalóricos, esto es, aquellos que presentan un elevado EMC, son una buena alternativa, hoy día se investiga intensamente en la búsqueda de nuevos materiales magnetocalóricos. La refrigeración magnética (RM) ofrece ventajas significativas en comparación con la refrigeración convencional, ya que no utiliza un gas para llevar a cabo su proceso de enfriamiento, sino un material sólido, lo que reduce la contaminación directa del medio ambiente. Además, su mecanismo es menos ruidoso y con coste menor de reparación ya que no usa gases de alta presión [6].

Adicionalmente, los materiales de RM son más eficientes desde el punto de vista energético, con eficiencias que oscilan entre un 20% y un 30% superiores a las de los sistemas convencionales [12].

El estudio de materiales magnetocalóricos se ha direccionado a dos áreas: los que trabajan a temperatura ambiente [13], [14], [15] y a temperaturas criogénicas [16], [17].

En cuanto a los materiales que pueden trabajar a temperatura ambiente, en los últimos años se ha puesto un gran interés en la síntesis y estudio de aleaciones cuaternarias Ni-Co-Mn-Ti ya que presentan elevado EMC a bajo campo ( $\leq 2$  T) [18], [19] y excelentes propiedades mecánicas [20]. Wei y colaboradores fueron los primeros en reportar este efecto en aleaciones NiCoMnTi en 2015 [21]. Luego, en el trabajo de Nevez Bez (2019) se propuso que la aleación  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  exhibe un valor de cambio de entropía magnética máxima ( $|\Delta S_M|^{\text{max}} = 27 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) a una temperatura de 294 K. Este valor ha sido uno de los más altos reportados para una variación de campo magnético de 2 T [18]. Además, estas aleaciones poseen otras propiedades de interés práctico, tales como elevada magnetostricción [21], [22], magnetorresistencia [21], [22], efecto elastocalórico [21], [22] y efecto barocalórico [21], [22]. El estudio de los efectos calóricos este tipo de aleaciones puede ser de gran impacto para su posible aplicación como sustancias de trabajo en la refrigeración de estado sólido a temperatura ambiente.

Por su parte, para propósitos de refrigeración en el intervalo de temperaturas criogénicas, las aleaciones basadas en tierras raras presentan propiedades magnetocalóricas muy buenas de cara al EMC, es decir, valores altos de  $|\Delta S_M|^{\max}$  y  $|\Delta T_{ad}|^{\max}$  [23], [24]. En particular, las aleaciones MC DyFeSi y TbFeSi presentan elevados valores de ambas magnitudes para variaciones de campo magnético  $\leq 2$  T [25], y han sido referidas como buenos refrigerantes para la licuefacción de gases, tales como; gas natural (111 K) y nitrógeno (77 K). Sin embargo, los estudios realizados sobre estos sistemas son muy limitados [26], [27] y corresponden a aleaciones en masivas sintetizadas por fusión en un horno de arco eléctrico y un tratamiento térmico de homogeneización de 35 días a 1373 K. Su síntesis en forma de cinta, aspecto que previamente se ha abordado en nuestro grupo de investigación [28], y posteriormente, obtener un compuesto con una curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta (con una región relativamente constante) podría ser aspectos de interés práctico. Esto último, se aborda en la presente tesis.

Si bien, tanto los sistemas que operan a temperatura ambiente como los que trabajan a temperaturas criogénicas (mencionados anteriormente) han mostrado tener un elevado EMC, es importante mencionar que aún no pueden ser empleados como materiales de trabajo en la refrigeración de estado sólido debido a dos factores. Primero, las aleaciones en bulto requieren ser conformadas en las geometrías que se requieren en un dispositivo de refrigeración [29] y demandan tratamientos térmicos a altas temperaturas ( $\geq 1173$  K) y tiempos prolongados, que van desde varios días hasta semanas, para el caso de las aleaciones RFeSi (R = Tb y Dy) [25], [30]; por su parte, las aleaciones Ni-Co-Mn-Ti deben ser tratadas a 1373 K 96 h o más. Segundo, a pesar de que las aleaciones Ni-Co-Mn-Ti en forma de cinta exhiben buenas propiedades, no pueden ser usadas directamente como materiales de trabajo ya que la tecnología exige que sean muestras masivas. Debido a esto último, en el presente trabajo se aborda: (a) la posible consolidación de la aleación Ni-Co-Mn-Ti usando como precursor cintas con una única fase es factible, ya que de esta manera se mitiga el problema de los tratamientos térmicos a elevadas temperaturas y a tiempos prolongados, y; (b) si es posible obtener un compuesto formado por dos fases para obtener una curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta utilizando aleaciones TbFeSi y DyFeSi, que posea una densidad  $\rho$  cercana a las de las aleaciones en bulto ( $\rho \geq 95\%$ ) [31].

Es decir, dado el potencial que tienen las aleaciones Ni-Co-Mn-Ti y RFeSi con R= Tb y Dy para la refrigeración a temperatura ambiente y a temperaturas criogénicas, respectivamente, en el presente trabajo se utiliza la sinterización por chispa y plasma para obtener consolidados

de ambos sistemas, así como caracterizar sus propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas. De esta manera, los objetivos de este trabajo de tesis se enuncian de la siguiente manera:

## **Objetivos**

### **Objetivo General**

Sintetizar por solidificación rápida y SPS cintas y consolidados de aleaciones cuaternarias  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  y un compósito bifásico basado en los compuestos  $\text{RFeSi}$  con  $\text{R} = \text{Tb}$  y  $\text{Dy}$  con elevada densidad y una curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta (para el compósito).

### **Objetivos específicos:**

- Sintetizar aleaciones cuaternarias  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  ( $x = 12.0, 12.5, 13.0$  y  $13.5$ ) y de tierras raras  $\text{TbFeSi}$  y  $\text{DyFeSi}$  por temple rotatorio que presenten transformación magnetoestructural y magnética.
- Evaluar propiedades microestructurales, estructurales y magneto-térmicas de las cintas obtenidas.
- Consolidar las cintas  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  ( $x = 12.0, 12.5, 13.0$  y  $13.5$ ) por la técnica SPS con las propiedades de las muestras precursoras.
- Caracterizar las propiedades microestructurales, estructurales y magneto-térmicas del consolidado  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ .
- Medir el efecto magnetocalórico (EMC) de manera indirecta mediante el uso de la relación de Maxwell al consolidado  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ .
- Obtener un compósito bifásico derivado de las cintas  $\text{DyFeSi}$  y  $\text{TbFeSi}$  con una curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta.
- Caracterizar las propiedades microestructurales, estructurales y magnéticas del compósito  $(\text{Dy/Tb})\text{FeSi}$ .
- Medir el efecto magnetocalórico (EMC) de manera indirecta mediante el uso de la relación de Maxwell al compósito  $(\text{Dy/Tb})\text{FeSi}$ .

### **Hipótesis**

La solidificación rápida a partir de la técnica de temple rotatorio permite la obtención de muestras monofásicas en forma de cinta en estado recién solidificado, eliminando la necesidad de tratamientos térmicos prolongados de homogeneización a altas temperaturas y logrando

una buena homogeneidad química a nivel microscópico. Además, la sinterización de estas cintas permitirá obtener aleaciones consolidadas que conserven las propiedades de las cintas precursoras, lo cual es beneficioso desde una perspectiva tecnológica.

La tesis está estructurada en cuatro capítulos o secciones, cuyo contenido es el siguiente:

**Capítulo 1:** Se presenta una descripción fenomenológica del EMC, incluyendo las magnitudes que definen las propiedades MC de un material y los métodos utilizados para medir estas propiedades tanto de manera directa como indirecta.

**Capítulo 2:** En esta sección se ofrece un resumen de: a) Las técnicas y condiciones experimentales empleadas para la síntesis de las aleaciones de estudio, utilizando técnicas como el horno de arco eléctrico, enfriamiento ultrarrápido y SPS. b) Las técnicas aplicadas para la caracterización estructural, microestructural, térmica, magnética y magnetocalórica, tales como la difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y magnetometría de muestra vibrante (VSM).

**Capítulo 3.** Este capítulo inicia con una revisión sobre los resultados más notables reportados sobre las propiedades estructurales, magnéticas y calóricas de aleaciones Ni-Co-Mn-Ti con transformación magnetoestructural. La misma comprende las características estructurales y magnéticas de las fases martensita (AFM) y austenita (FM), el intervalo de composición en el cual ocurre la transformación magnetoestructural y los factores que la afectan, así como las propiedades calóricas inducidas por el campo magnético, la presión isostática y el esfuerzo mecánico uniaxial (esto es, las magnetocalóricas, barocalóricas y elastocalóricas). A continuación se presentan los resultados sobre: (a) cómo afecta la sustitución parcial de Ni por Co a la temperatura y características de la transición magnetoestructural en aleaciones  $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$  ( $12 \leq x \leq 13.5$ ); (b) para una composición seleccionada, en concreto  $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$ , cómo se modifica la transición magnetoestructural con la velocidad tangencial de la rueda de cobre durante la fabricación, el tratamiento térmico, y la trituration mecánica; (c) la consolidación, mediante la sinterización SPS de cintas.

**Capítulo 4.** En este capítulo se reportan los resultados a partir de la síntesis por SPS de un compuesto bifásico basado en los compuestos ternarios TbFeSi y DyFeSi calculado para que muestre una curva de entropía magnética en forma de meseta para una variación de campo

magnético de 2 T. Se presenta su caracterización estructural, microestructural, termomagnética y magnetocalórica.

**Conclusiones.** Finalmente, se exponen las conclusiones derivadas del trabajo de tesis.

Al término de los capítulos, se presentan las referencias bibliográficas usadas. El sistema de unidades que se empleó fue el Sistema Internacional de Unidades (SI). En el Anexo 1 se enumeran las publicaciones científicas y los trabajos presentados en congresos científicos en los que se presentan resultados de la tesis.

### Referencias bibliográficas

- [1] S. Sonwani and P. Saxena, *Greenhouse Gases: Sources, Sinks and Mitigation*. Springer Nature, 2022. doi: 10.1007/978-981-16-4482-5.
- [2] B. Dean, J. Dulac, T. Morgan, and U. Remme, “The future of cooling: opportunities for energy-efficient air conditioning,” IEA, Paris, pp. 11–13, 2018, doi: 10.1787/9789264301993-en.
- [3] S. Khalid, S. Azad, A. Naz, Z. Rahman, and A. Iqbal, “Climate Change: A Review of the Current Trends and Major Environmental Effects,” *Science Technology and Development*, vol. 36, no. December, pp. 160–176, 2017, doi: 10.3923/std.2017.160.176.
- [4] B. O. Bolaji and Z. Huan, “Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerant - A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 18, pp. 49–54, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.10.008.
- [5] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, “Giant Magnetocaloric Effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ ,” *Phys Rev Lett*, vol. 78, pp. 3–6, 1997.
- [6] P. Weiss and A. Piccard, “Le phénomène magnétocalorique,” *Journal of Physics (Paris)*, vol. 7, no. 1, pp. 103–109, 1917.
- [7] P. Debye, “Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur,” *Ann Phys*, vol. 386, no. 25, pp. 1154–1160, 1926, doi: 10.1002/andp.19263862517.

- [8] W. F. Giauque, "Thermodynamic Treatment of Certain Magnetic Effects. A Proposed Method of Producing Temperatures Considerably Below 1° Absolute," *Journal of American Chemical Society*, vol. 49, pp. 1864–1870, 1927.
- [9] A. Smith, "Who discovered the magnetocaloric effect? Warburg, Weiss, and the connection between magnetism and heat," *European Physical Journal H*, vol. 38, no. 4, pp. 507–517, 2013, doi: 10.1140/epjh/e2013-40001-9.
- [10] V. Franco, J. S. Blázquez, B. Ingale, and A. Conde, "The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: Materials and models," *Annu Rev Mater Res*, vol. 42, pp. 305–342, 2012, doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100356.
- [11] E. Brück, O. Tegus, D. T. C. Thanh, and K. H. J. Buschow, "Magnetocaloric refrigeration near room temperature," *J Magn Magn Mater*, vol. 310, pp. 2793–2799, 2007, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.10.1146.
- [12] K. G. Sandeman, "Magnetocaloric materials: The search for new systems," *Scr Mater*, vol. 67, no. 6, pp. 566–571, 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.02.045.
- [13] C. F. Sánchez-Valdés, R. R. Gimaev, M. López-Cruz, J. L. Sánchez Llamazares, V. I. Zverev, A. M. Tishin, A. M. G. Carvalho, D. J. M. Aguiar, Y. Mudryk, V. K. Pecharsky, "The effect of cooling rate on magnetothermal properties of Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub>," *J Magn Magn Mater*, vol. 498, no. October 2019, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.166130.
- [14] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, and F. R. De Boer, "Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications," *Nature*, vol. 415, no. 6868, pp. 150–152, 2002, doi: 10.1038/415150a.
- [15] L. Huang, D. Y. Cong, H. L. Suo, and Y. D. Wang, "Giant magnetic refrigeration capacity near room temperature in Ni<sub>40</sub>Co<sub>10</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub> multifunctional alloy," *Appl Phys Lett*, vol. 104, no. 13, 2014, doi: 10.1063/1.4870771.
- [16] Q. Luo, D. Q. Zhao, M. X. Pan, and W. H. Wang, "Magnetocaloric effect in Gd-based bulk metallic glasses," vol. 89, pp. 081914, 2006, doi: 10.1063/1.2338770.

- [17] L. Li, K. Nishimura, H. Yamane, L. Li, K. Nishimura, and H. Yamane, "Giant reversible magnetocaloric effect in antiferromagnetic GdCo<sub>2</sub>B<sub>2</sub> compound," vol. 102509, pp. 16–19, 2009, doi: 10.1063/1.3095660.
- [18] H. Neves Bez, A. K. Pathak, A. Biswas, n. Zarkevich, V. Balema, Y. Mudryk, D. D. Johnson, V. K. Pecharsky, "Giant enhancement of the magnetocaloric response in Ni–Co–Mn–Ti by rapid solidification," *Acta Mater*, vol. 173, pp. 225–230, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.actamat.2019.05.004.
- [19] A. Taubel, B. Beckmann, L. Pfeuffer, N. Fortunato, F. Scheibel, S. Ener, T. Gottschall, K. P. Skokov, H. Zhang, O. Gutfleisch, "Tailoring magnetocaloric effect in all-d-metal Ni-Co-Mn-Ti Heusler alloys: a combined experimental and theoretical study," *Acta Mater*, vol. 201, pp. 425–434, 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2020.10.013.
- [20] S. Sun, J. Bai, J. Gu, K. Guo, N. Morley, Q. Gao, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo, "Extraordinary mechanical properties and room-temperature magnetocaloric effects in spark plasma sintered all-d-metal Ni-Co-Mn-Ti alloy," *J Alloys Compd*, vol. 976, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.173406.
- [21] Z. Y. Wei, E. K. Liu, J. H. Chen, Y. Li, G. D. Liu, H. Z. Luo, X. K. Xi, H. W. Zhang, W. H. Wang, and, G. H. Wu, "Realization of multifunctional shape-memory ferromagnets in all-d-metal Heusler phases," *Appl Phys Lett*, vol. 107, no. 2, 2015, doi: 10.1063/1.4927058.
- [22] K. Yu, K Liu, S. Ma, X. Han, Z. Zhang, Y. Song, Y. Zhang, C. Chen, X. Luo, Z. Zhong, "Dependence of microstructure and magnetism on deposition temperature in Ni-Co-Mn-Ti all-d Heusler alloy thin films," *J Magn Magn Mater*, vol. 484, pp. 31–36, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.03.119.
- [23] L. Li, "Review of magnetic properties and magnetocaloric effect in the intermetallic compounds of rare earth with low boiling point metals," *Chinese Physical Society*, vol. 25, p. 037502, 2016, doi: 10.1088/1674-1056/25/3/037502.
- [24] R. Academy, V. Street, and T. Mce, "Magnetocaloric effect Part 2: magnetocaloric effect in heavy rare earth metals and their alloys and application to magnetic refrigeration," *Cryogenitcs*, vol. 33, no. 9, pp. 868–882, 1993.

- [25] H. Zhang, Y. J. Sun, E. Niu, L. H. Yang, J. Shen, F. X. Hu, J. R. Sun and B. G. Shen, "Large magnetocaloric effects of RFeSi (R= Tb and Dy) compounds for magnetic refrigeration in nitrogen and natural gas liquefaction," *Appl Phys Lett*, vol. 103, p. 202412, 2013, doi: 10.1063/1.4832218.
- [26] R. Welter, G. Venturini, and B. Malaman, "Magnetic properties of RFeSi (R= La-Sm, Gd-Dy) from susceptibility measurements and neutron diffraction studies," *J Alloys Compd*, vol. 189, pp. 49–58, 1992.
- [27] H. Zhang, Y. J. Sun, E. Niu, L. H. Yang, J. Shen, F. X. Hu, J. R. Sun and B. G. Shen, "Large magnetocaloric effects of RFeSi (R = Tb and Dy) compounds for magnetic refrigeration in nitrogen and natural gas liquefaction," *Appl Phys Lett*, vol. 103, no. 20, Nov. 2013, doi: 10.1063/1.4832218/130240.
- [28] M. Guel-Rodríguez, J. Zamora, C. F. Sánchez-Valdés, J. L. S. Llamazares, and P. Álvarez-Alonso, "Assessing rapid solidification processing to produce magnetocaloric RFeSi alloys (R= Tb, Dy) for natural gas liquefaction," *J Alloys Compd.*, vol. 978, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.173452.
- [29] A. Waske, M. E. Gruner, T. Gottschall, and O. Gutfleisch, "Magnetocaloric materials for refrigeration near room temperature," Apr. 01, 2018, *Cambridge University Press*. doi: 10.1557/mrs.2018.69.
- [30] R. Welter, G. Venturini, and B. Malaman, "Magnetic properties of RFeSi (R= La-Sm, Gd-Dy) from susceptibility measurements and neutron diffraction studies," *J Alloys Compd*, vol. 189, pp. 49–58, 1992.
- [31] J. L. Sánchez Llamazares, J. Zamora, C. F. Sánchez Valdés, and P. Álvarez-Alonso, "Design and fabrication of a cryogenic magnetocaloric composite by spark plasma sintering based on the RAl<sub>2</sub> Laves phases (R= Ho, Er)," *J Alloys Compd*, vol. 831, p. 154779, 2020.



## **CAPÍTULO 1. Introducción teórica: caracterización de materiales magnetocalóricos (MC) y transformación martensítica.**

En este capítulo se definen y describen las propiedades magnetocalóricas características de un material ferromagnético, con transición magnética es de segundo orden y se enfatiza en la diferencia con respecto a los materiales que presentan efecto magnetocalórico (EMC) con transición de primer orden. Se define también la capacidad de refrigeración ( $RC$ , por sus siglas en inglés; *refrigeration capacity*). Finalmente se da una breve explicación de la transformación martensítica.

### **1.1 Efecto magnetocalórico.**

El fenómeno en el cual un material ferromagnético cambia su temperatura en condiciones adiabáticas ( $\Delta T_{ad}$ ) al aplicarse una variación de campo magnético externo ( $\mu_0 \Delta H$ ) en la región de temperatura donde ocurre su transición del estado ferromagnético al paramagnético, se conoce como efecto magnetocalórico [1]. Este fenómeno se descubrió en 1917 por Weiss y Piccard [2], [3]. El mismo consiste en lo siguiente: supongamos que se tiene un material ferromagnético (FM), cuya magnetización es cero, si se magnetiza el material en condiciones adiabáticas (sin intercambio de calor), se produce una variación de la entropía debida a su estado magnético, lo que se conoce como cambio de entropía magnética ( $\Delta S_M$ ).

En otros términos, si se aplica un campo magnético a un material FM, bajo condiciones adiabáticas y a una temperatura específica, induce una orientación de los momentos magnéticos de los átomos en la dirección del campo magnético externo aplicado, lo que conlleva a un incremento en la temperatura del material. En este proceso, la orientación de los momentos magnéticos provoca una disminución de la entropía magnética ( $S_M$ ) del sistema. Para mantener constante la entropía total ( $S_T$ ) del sistema, la entropía de la red cristalina ( $S_L$ ) debe aumentar en la misma cuantía, dado que la variación de la entropía total en condiciones adiabáticas es cero,  $S_T(\mu_0 H, T) = 0$ . Así, al retirar el campo magnético externo, la temperatura del material disminuye. Según Tishin y colaboradores [4], la entropía total se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta S_T(T, \mu_0 H) = \Delta S_M(T, \mu_0 H) + \Delta S_L(T) + \Delta S_e(T) = 0 \quad \text{ec. 1.1}$$

donde:

$\Delta S_T(T, \mu_0 H)$  – variación de entropía total.

$\Delta S_M(T, \mu_0 H)$  – variación de entropía magnética.

$\Delta S_L(T)$  – variación de entropía cristalina.

$\Delta S_e(T)$  – variación de entropía electrónica

Observando la ecuación 1.1, se sabe que  $S_M$  está en función de la temperatura ( $T$ ) y del campo magnético ( $\mu_0 H$ ), por su parte  $S_L$  y  $S_e$  sólo están en función  $T$ . Así, la  $S_M$  podría cambiar cuando se sobrepone una diferencia de  $\mu_0 H$  al material. Puesto que la entropía electrónica ( $S_e$ ) es insignificante en comparación con  $S_L$  y  $S_M$ , es posible prescindir de ella. En consecuencia, la formula anteriormente mencionada se reformula de la siguiente manera:

$$\Delta S_T(T, \mu_0 H) = \Delta S_M(T, \mu_0 H) + \Delta S_L(T) \quad \text{ec. 1.2}$$

Con base en lo expuesto previamente, cuando se lleva a cabo la magnetización del material bajo un estado adiabático ( $\Delta S_T = 0$ ), el material experimenta un aumento de temperatura debido a que  $\Delta S_L$  tiene que incrementar cuando  $\Delta S_M$  decrece. Una vez que se retira el campo magnético, el material se enfría ( $\Delta S_M$  incrementa y  $\Delta S_L$  debe reducir proporcionalmente). Esta situación se presenta en la [Figura 1.1](#). En consecuencia, el efecto magnetocalórico se puede cuantificar mediante:  $\Delta S_M$  en condiciones isotérmicas y, bajo régimen adiabático;  $\Delta T_{ad}$  [5], [6], [7]. La [Figura 1.2](#) presenta la gráfica  $S_T(T)$  sin campo y con un campo de 5 T para un material ferromagnético, calculadas haciendo uso del calor específico ( $C_p$ ) en función de  $T$ . En esta figura, se indica cómo se determina  $\Delta S_M$  y  $\Delta T_{ad}$  a la temperatura  $T_1$ . La  $\Delta S_M(T)$  en el intervalo en que ocurre la transición magnética, es otra una forma de medir el EMC de un material.

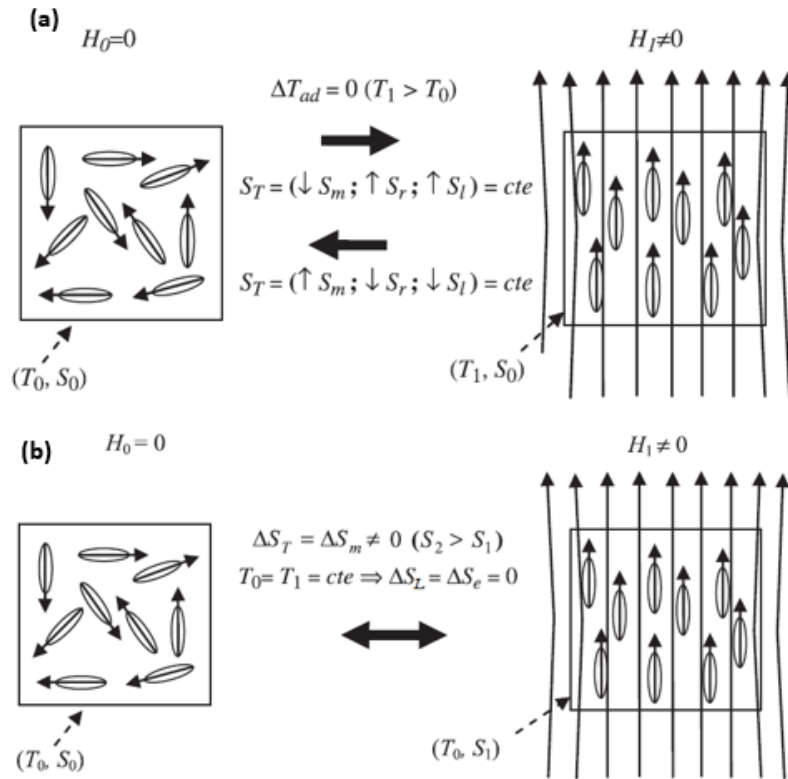


Figura 1.1. Representación del momento magnético al aplicar (a) o retirar (b) un campo magnético en régimen adiabático. Tomado de [5].

Mediante la curva  $\Delta S_M(T)$  para un valor particular de  $\mu_0 \Delta H$  se puede identificar una magnitud relevante de los refrigerantes magnéticos: su capacidad de refrigeración [7], la cual se explica más adelante. La Figura 1.3 presenta las curvas  $\Delta S_M(T)$  y  $\Delta T_{ad}(T)$  para el gadolinio en un intervalo de campo magnético de  $2 \text{ T} \leq \mu_0 \Delta H \leq 10 \text{ T}$  [8]. Aquí se puede ver que el valor máximo se obtiene en la temperatura de transición del estado FM al estado paramagnético (PM). Para materiales FM que tienen una transformación de segundo orden, esta es la temperatura de Curie ( $T_C$ ). La curva  $\Delta S_M(T)$  de un material FM luce como una campana (en inglés, frecuentemente llamada “carrot-like” o forma de zanahoria), ver Figura 1.3.

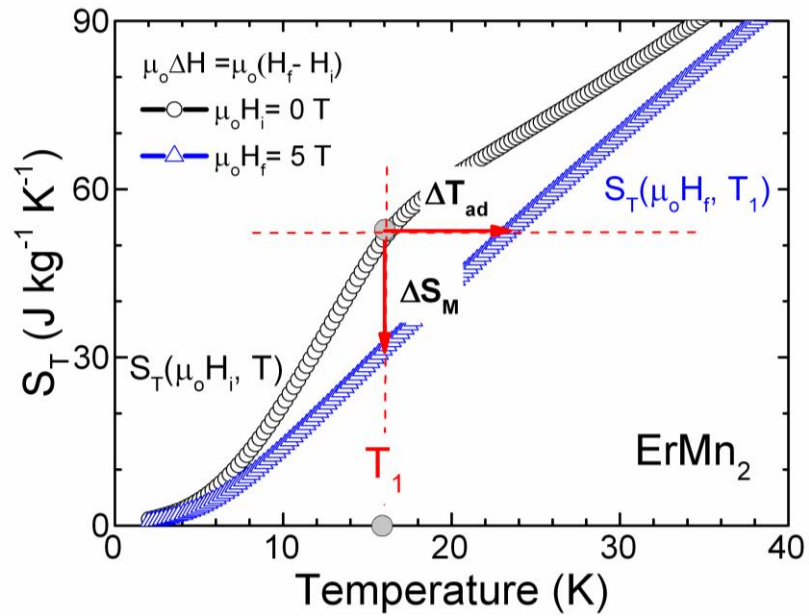


Figura 1.2. Curvas de  $S_T$  con respecto a la temperatura a un campo magnético de  $\mu_0 H_f=0$  y  $\mu_0 H_f=5$  T para un material FM alrededor su temperatura de la  $T_C$  [9]. La gráfica muestra cómo se determina  $\Delta S_M$  y  $\Delta T_{ad}$  a una temperatura  $T_1$  específica.

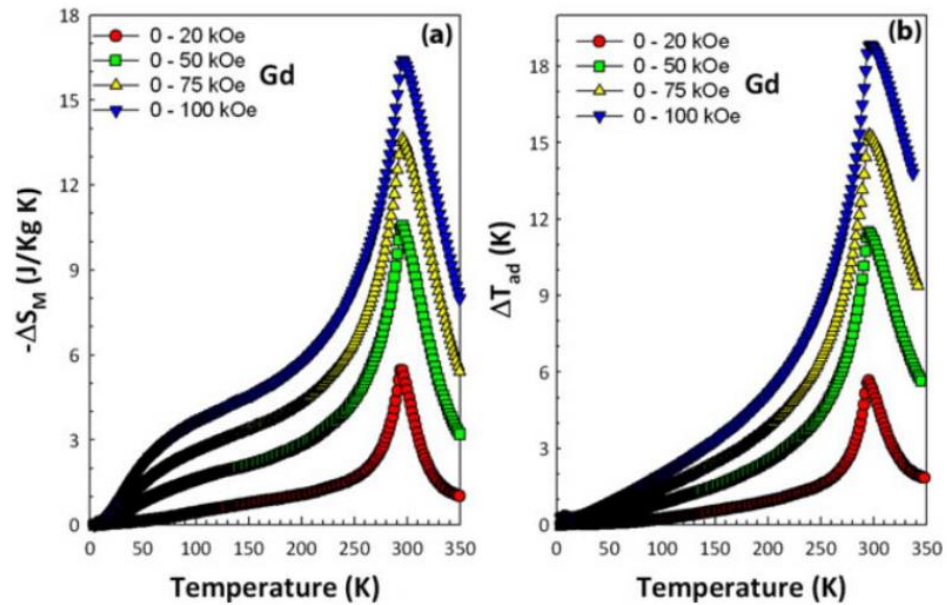


Figura 1.3. Curvas  $\Delta S_M(T)$  (a) y  $\Delta T_{ad}(T)$  (b) para el Gadolinio obtenidas para variaciones de campo de 20 kOe, 50 kOe y 100 kOe [8]. El valor máximo de las curvas se presenta a la  $T_C$ .

### 1.1.1 Medición del EMC: directa e indirecta

Tal como se mencionó antes, si se calculan las curvas  $S_T(\mu_0 H_i, T)$  y  $S_T(\mu_0 H_f, T)$  mediante mediciones de  $C_p$  en función de la temperatura  $C_p(T)$  para un  $\mu_0 H_i$  y un  $\mu_0 H_f$ , como se ilustra en la [Figura 1.2](#) las dos fórmulas que permiten cuantificar de manera **indirecta** las magnitudes del efecto magnetocalórico de un material son:

$$\Delta S_M(T)_{\mu_0 \Delta H} = \left[ S(T)_{\mu_0 H_f} - S(T)_{\mu_0 H_i} \right]_T \quad \text{ec. 1.3}$$

y:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0 \Delta H} = \left[ T(S)_{\mu_0 H_f} - T(S)_{\mu_0 H_i} \right]_S \quad \text{ec. 1.4}$$

No obstante, la dependencia de  $\Delta T_{ad}(T)$  también puede obtenerse **directamente** colocando un medidor de temperatura a la muestra, como un termopar u otro dispositivo que calcule la temperatura. Sin embargo, en la práctica, es complicado lograr una buena transferencia térmica entre el sensor y el espécimen, por lo que es difícil conseguir mediciones precisas.

Así mismo, la curva  $\Delta S_M(T)$  se puede calcular (de forma indirecta) midiendo un determinado número de isothermas de magnetización alrededor de la  $T_C$  y a partir de la relación de Maxwell integrar dichas isothermas desde un  $\mu_0 H_i$  a un  $\mu_0 H_f$  [10], [11], [12]:

$$\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_H dH \quad \text{ec. 1.5}$$

Esta integral se puede reducirse a la siguiente sumatoria:

$$\Delta S_M(T, \mu_0 H) = \mu_0 \sum_i \left[ \frac{(M_{m+1} - M_m) \mu_0 H_i}{T_{m+1} - T_m} \right] \quad \text{ec. 1.6}$$

La  $\Delta S_M$  está directamente vinculada a la derivada de la magnetización como función de la temperatura  $\partial M / \partial T$  (ver ecuación 1.5), es decir, es proporcionalmente directa a  $\partial M / \partial T$ . Como resultado, para obtener un valor  $|\Delta S_M|^{\max}$  considerable, es deseable tener una magnetización significativa y una variación de magnetización ( $\Delta M$ ) grande (es decir, un aumento o decremento de magnetización en un intervalo pequeño de temperatura). En otras palabras, esto implica que para obtener un elevado EMC se requiere un pico estrecho de la curva  $\partial M / \partial T$  vs  $T$ .

Así mismo,  $|\Delta S_M|^{\max}$  y  $\Delta T_{ad}^{\max}$  también incrementan con  $(\mu_0 \Delta H)^{2/3}$ . A pesar de ello, en la práctica, para realizar sistemas de enfriamiento magnético, es conveniente tener un

alto valor de efecto magnetocalórico para un  $\mu_0\Delta H$  igual o menor que 2 T, ya que no es posible generar un valor de campo magnético superior a 2 T con configuraciones de Halbach. En realidad, el componente más costoso de un sistema de enfriamiento magnético es el dispositivo de generación de campo magnético [13]. Utilizar otros sistemas para generar campos magnéticos superiores 2 T es muy caro [14], [14], [15].  $\Delta M$  con respecto a la temperatura y la obtención de un EMC gigante a una  $\mu_0\Delta H$  menor a 2 T, no son características de materiales FM, cuya transición de FM – paramagnético es de segundo orden, sino de materiales con transición de primer orden (transición magneto-estructural) [16], [17], [18], [19].

La Figura 1.4 presenta las curvas termomagnéticas [ $M(T)$ ] para un material: (a) transición de primer orden, y; (b) transición de segundo orden. Corresponden, a las muestras Ni-Co-Mn-Ti y DyFeSi, respectivamente. Como se puede ver, hay una clara diferencia entre ambas curvas. Las curvas para el material con transición de primer orden tienen histéresis térmica, esto se puede apreciar porque la curva no sigue el mismo camino en calentamiento que en enfriamiento, mientras que la curva con transición de segundo orden se superpone en calentamiento y en enfriamiento en la región de la transición. Otra característica importante para notar es el intervalo de temperatura en que las transiciones ocurren, es decir, una es estrecha y la otra ancha, característica que se transferirá a las curvas  $\Delta S_M(T)$  y  $\Delta T_{ad}(T)$ .

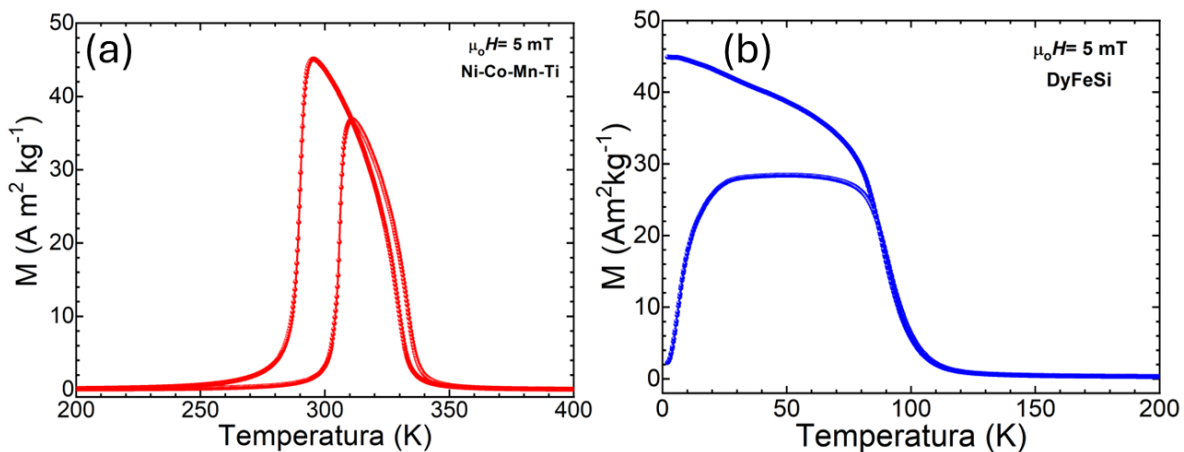


Figura 1.4. Curvas de magnetización en función de la temperatura a un campo magnético aplicado de 5 mT para: (a) material con transición de primer orden (Ni-Co-Mn-Ti), y; (b) material con transición de segundo orden (DyFeSi).

### 1.1.2 Capacidad de refrigeración.

Un parámetro crucial para determinar la eficiencia refrigerativa que tiene un material refrigerante, es la llamada capacidad de refrigeración (RC) [20]. Dicha magnitud se puede describir como la posibilidad para transferir calor hacia o desde su entorno en un ciclo de refrigeración ideal; es decir, la cantidad de calor que se transfiera del foco caliente al foco frío (semiancho a media altura  $\delta T_{FWHM}$ ) [21]. En este intervalo se definen dos temperaturas: la del foco frío  $T_{cold}$  y la del foco caliente  $T_{hot}$ ; es decir,  $\delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$ . Existen tres métodos para calcular la capacidad de refrigeración, como se ilustra en la [Figura 1.5](#)):

(a) la RC-1, se obtiene a partir del producto de  $|\Delta S_M|^{max}$  y el  $\delta T_{FWHM}$  de la curva  $\Delta S_M(T)$ :

$$RC - 1 = |\Delta S_M^{max}| * \delta T_{FWHM} \quad \text{ec. 1.7}$$

Esta cantidad es correspondiente al rectángulo con línea punteada azul de la [Figura 1.5](#);

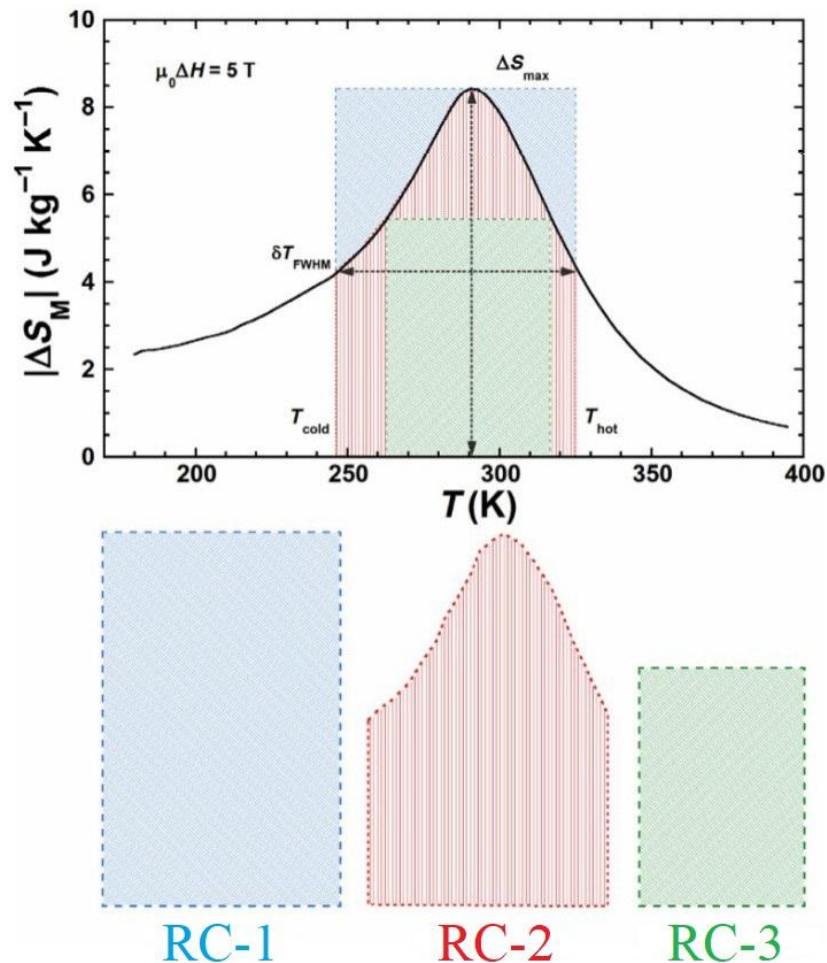




Figura 1.5. Curva  $\Delta S_M(T)$  para un material FM (tomado de [22]). En la parte inferior se muestran los tres métodos para obtener la RC. Las magnitudes  $|\Delta S_M|^{\max}$ ,  $\delta T_{FWHM}$  y las temperaturas  $T_{\text{cold}}$  y  $T_{\text{hot}}$  también se indican.

(b) la RC-2 se determina usando una integral definida, en este caso cuantificando el área bajo la curva  $\Delta S_M(T)$  desde el foco frío hasta al foco caliente.

$$RC - 2 = \int_{T_{\text{cold}}}^{T_{\text{hot}}} [\Delta S_M(T)]_{\mu_0 H} dT \quad \text{ec. 1.8}$$

El resultado de RC-2 se aproxima al valor real. No obstante, este valor no toma en cuenta la irreversibilidad que presentan los ciclos termodinámicos de refrigeración [23];

(c) La RC-3 se calcula obteniendo el área del rectángulo de mayor superficie que se pueda obtener por debajo de la curva de  $\Delta S_M(T)$  [20], [21].

## 1.2 Transformación martensítica.

La transformación martensítica fue descubierta por el metalurgista alemán Adolf Martens y acuñó dicho nombre en su honor debido a los extensos estudios que realizó sobre la microestructura de los aceros al someterlos a un tratamiento térmico llamado temple [22], [23]. Martens, con ayuda del microscopio, observó que cuando enfriaba los aceros de manera brusca se formaba una estructura particular, la cual, con el tiempo se denominó martensita [22], [23].

La transformación martensítica es una transición de fase en sólidos que consiste en la reorganización de la red cristalina, cuyos átomos constituyentes no intercambian posiciones, sino que sólo se desplazan [24], [25]. En el caso de los aceros, la transformación ocurre debido a una disminución o aumento de la base o altura de la estructura cristalina de la fase cúbica, conllevando a una transformación de fase martensítica desde una estructura cristalina cúbica (fase austenita de alta temperatura) a una estructura cristalina tetragonal (fase martensita de baja temperatura) [26]. Dichas estructuras se muestran en la Figura 1.6. Sin embargo, este aspecto no es lo único que caracteriza a una transformación martensítica.



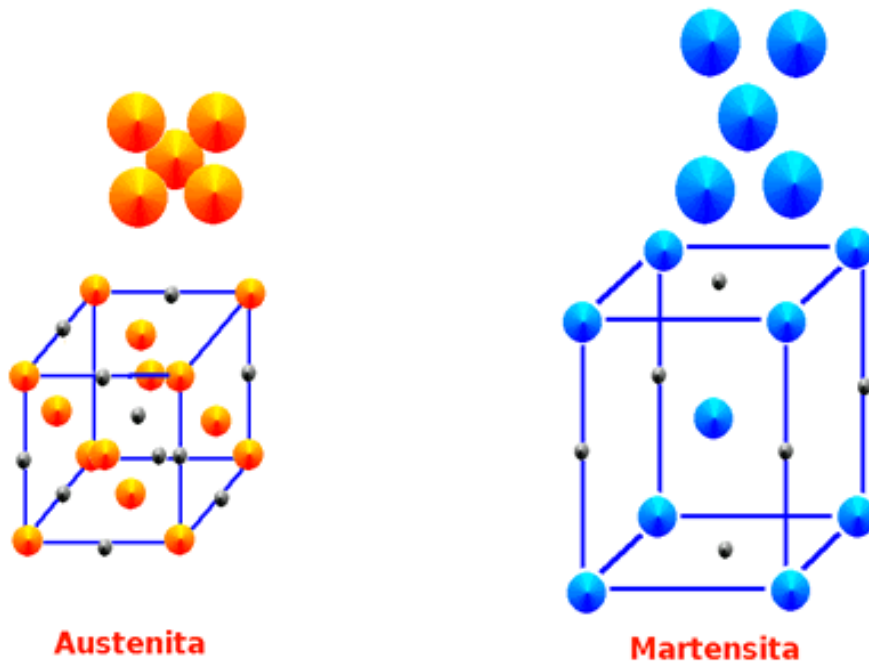


Figura 1.6. Representación esquemática de las estructuras cristalinas cúbica (austenita) y tetragonal (martensita).

Una transformación martensítica se caracteriza por los siguientes aspectos [23]:

- La transformación no es difusiva, por lo que no hay cambios en la composición de la muestra.
- A temperatura constante, la transformación ocurre de manera muy rápida.
- La transformación es reversible. En este sentido, la configuración atómica inicial puede obtenerse de nuevo.
- La transformación inicia a una temperatura específica llamada inicio de la martensita ( $M_s$ ) y culmina a una temperatura llamada finalización de la martensita ( $M_f$ ).

## 1.2 Referencias bibliográficas.

- [1] V. K. Pecharsky, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, K. A. Gschneidner, A. O. Pecharsky, and A. M. Tishin, "Thermodynamics of the magnetocaloric effect," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 64, no. 14, pp. 1444061–14440613, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.144406.
- [2] B. F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Z. Meng, and Z. Chen, "Review on research of room temperature magnetic refrigeration," *International Journal of Refrigeration*, vol. 26, no. 6, pp. 622–636, 2003, doi: 10.1016/S0140-7007(03)00048-3.
- [3] N. A. de Oliveira and P. J. von Ranke, "Theoretical aspects of the magnetocaloric effect," *Phys Rep*, vol. 489, no. 4–5, pp. 89–159, 2010, doi: 10.1016/j.physrep.2009.12.006.
- [4] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, "The Magnetocaloric Effect and Its Applications - Series in Condensed Matter Physics," pp. 1–475, 2003.
- [5] J. Romero Gómez, R. Ferreira Garcia, A. De Miguel Catoira, and M. Romero Gómez, "Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 17, pp. 74–82, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.09.027.
- [6] F. R. Buschow, K. H. J.; De Boer, *Physics of magnetism and magnetic materials*. 2004.
- [7] V. K. Pecharsky, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, K. A. Gschneidner, A. O. Pecharsky, and A. M. Tishin, "Thermodynamics of the magnetocaloric effect," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 64, no. 14, pp. 1444061–14440613, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.144406.
- [8] K. A. Gschneidner, Y. Mudryk, and V. K. Pecharsky, "On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition," *Scr Mater*, vol. 67, no. 6, pp. 572–577, 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.12.042.
- [9] J. L. Sánchez Llamazares, P. Ibarra-Gaytán, C. F. Sánchez-Valdés, P. Álvarez-Alonso, and A. D. Martínez-Iñiesta, "Synthesis and magnetocaloric characterization of rapidly solidified ErMn<sub>2</sub> melt-spun ribbons," *Intermetallics (Barking)*, vol. 88, no. January, pp. 41–45, 2017, doi: 10.1016/j.intermet.2017.05.001.

- [10] R. Mondal, R. Nirmla, J. A. Chelvane, and S. K. Malik, "Large magnetic entropy change and relative cooling power in the rare earth intermetallic HoCo<sub>0.25</sub>Ni<sub>1.75</sub> compound," *J Magn Magn Mater*, vol. 393, pp. 0–376, 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.05.089.
- [11] A. M. Gomes, I. S. Oliveira, A. P. Guimaraes, A. L. Lima, and P. J. von Ranke, "Low temperature magnetocaloric properties of HoNi<sub>2</sub>," *J Appl Phys*, vol. 93, no. May 2003, p. 6939, 2003, doi: 10.1063/1.1558251.
- [12] R. Caballero Flores, "Efecto magnetocalórico en materiales con transiciones de fase de segundo orden: Optimización de la capacidad de refrigeración," 2011.
- [13] K. Klinar, U. Tomc, B. Jelenc, S. Nosan, and A. Kitanovski, "New frontiers in magnetic refrigeration with high oscillation energy- efficient electromagnets," *Appl Energy*, vol. 236, no. August 2018, pp. 1062–1077, 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.12.055.
- [14] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, and J. P. Liu, "Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 7, pp. 821–842, 2011, doi: 10.1002/adma.201002180.
- [15] G. D. Pérez, "Transformación magneto-estructural y efecto magnetocalórico en aleaciones Mn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>CoGe (x = 0.04, 0.11) y MnNiGe<sub>1.05</sub> obtenidas por solidificación rápida," 2015.
- [16] S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi, "Large magnetocaloric effect in La(FexSi<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> itinerant-electron metamagnetic compounds," *Appl Phys Lett*, vol. 81, no. 7, pp. 1276–1278, 2002, doi: 10.1063/1.1498148.
- [17] C. F. Sánchez-Valdés *et al.*, "The effect of cooling rate on magnetothermal properties of Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub>," *J Magn Magn Mater*, vol. 498, no. October 2019, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.166130.
- [18] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, and O. Gutfleisch, "Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions," *Nat Mater*, vol. 11, no. 7, pp. 620–626, 2012, doi: 10.1038/nmat3334.

- [19] L. Huang, D. Y. Cong, H. L. Suo, and Y. D. Wang, "Giant magnetic refrigeration capacity near room temperature in Ni<sub>40</sub>Co<sub>10</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub> multifunctional alloy," *Appl Phys Lett*, vol. 104, no. 13, 2014, doi: 10.1063/1.4870771.
- [20] A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, "Magnetic phase transitions and magnetothermal properties of gadolinium," *Phys Rev B*, vol. 57, no. 6, pp. 3478–3490, 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.3478.
- [21] P. Gorria, J. L. Sánchez Llamazares, P. Álvarez, M. J. Pérez, J. Sánchez Marcos, and J. A. Blanco, "Relative cooling power enhancement in magneto-caloric nanostructured Pr<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>," *J Phys D Appl Phys*, vol. 41, no. 19, pp. 0–5, 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/19/192003.
- [22] P.D. Portella, R. Helmerich, "Adolf Martens and his contribution to materials engineering," *Engineering Failure Analysis*, vol. 43, no. 2-1, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2014.03.001>.
- [23] J. Christian, "The Theory of Transformations in Metals and Alloys," Pergamon Press, 2002.
- [24] R. Abbaschian, L. Abbaschian, R. E. Reed-Hill, "Physical Metallurgy Principles," Cengage Learning, 4th ed. 2009.
- [25] A. L. Roitburd, "Martensitic Transformation as a Typical Phase Transformation in Solids," *Solid State Physics*, vol. 33, 317–390, 1978. doi:10.1016/s0081-1947(08)60471-3.
- [26] L. K. Mireles Núñez, "Síntesis y Caracterización estructural y magnética de aleaciones y cintas de Ni-Ga-Fe," Tesis IPICyT: 2012.

## CAPÍTULO 2. Técnicas experimentales.

En este capítulo se describen las técnicas utilizadas para la síntesis de las aleaciones estudiadas  $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$  ( $12 \leq x \leq 15$ ) y DyFeSi y TbFeSi, tanto en forma de cinta, como su posterior consolidación de las cintas para ambas aleaciones. Así mismo, se explica cómo se caracterizaron las propiedades estructurales, microestructurales, magnéticas y magnetocalóricas de las aleaciones estudiadas.

### 2.1 Fabricación de aleaciones en bulto y por solidificación rápida.

A continuación, se describe la técnica de horno de arco eléctrico con la cual se obtuvieron las aleaciones en bulto.

La fundición por arco eléctrico se basa en la fusión de elementos químicos utilizando un arco eléctrico generado por un electrodo de wolframio-torio en atmósfera inerte (atmósfera de Ar). Este proceso permite obtener una aleación masiva de composición específica, generalmente en formas esféricas irregulares. Para ello, se calcula el peso porcentual de cada uno de los elementos con la fórmula de porcentaje en peso (%P; consultar ecuaciones 2.1 y 2.2), tomando en cuenta los pesos atómicos.<sup>1</sup> La pureza y procedencia de los elementos de partida se muestran en la [Tabla 2.1](#).

[Tabla 2.1](#). Pureza y procedencia de los elementos utilizados en la fabricación de las aleaciones.

Elemento	Procedencia	Pureza (%)
Ni	Alfa Aesar	99.995
Co	Alfa Aesar	99.95
Mn	Alfa Aesar	99.9998
Ti	Aldrich	99.7
Tb	Alfa Aesar	99.9
Dy	Feng (donación)	99.9
Fe	Sigma Aldrich	99.98
Si	Alfa Aesar	99.9999

<sup>1</sup> Por ejemplo, para obtener una aleación  $A_nB_m$  donde A y B, son los elementos constituyentes de la misma y,  $n$  y  $m$ , el número de átomos presentes en la aleación ( $n + m = 100$  % at.). Como en la presente de tesis se obtuvieron aleaciones cuaternarias (Ni-Co-Mn-Ti) y ternarias (TbFeSi y DyFeSi), se procede a añadir los constituyentes faltantes en las ecuaciones antes mencionadas y así, obtener el por ciento en peso (%P) de cada elemento.

$$\%P_A = \frac{A_n}{A_nB_m} \times 100\% \quad \text{ec. 2.1}$$

$$\%P_B = \frac{B_m}{A_nB_m} \times 100\% \quad \text{ec. 2.2}$$

Una vez obtenido el %P de cada elemento se calcularon las masas para aleaciones de 3 g.

Con el objetivo de obtener aleaciones sin contaminantes, los elementos de partida se decaparon mecánicamente para eliminar posibles óxidos existentes. En la [Figura 2.1\(a\)](#) se muestra un esquema de las partes principales de la cámara del horno de arco eléctrico con su respectivo nombre, y en la [Figura 2.1\(b\)](#) se presenta el horno de arco eléctrico utilizado, de la firma Edmund Bühler modelo MAM-1. El procedimiento seguido fue el siguiente: (a) Se hicieron múltiples ciclos de purgas (es decir, se hizo vacío en la cámara y, luego se introdujo gas Argón con una pureza de UHP. Estas purgas se repitieron en más de cinco ocasiones para asegurar que la fundición se llevara a cabo en una atmósfera sin O<sub>2</sub>. (b) Se generó el arco eléctrico cerrando el circuito y ionizando gas Ar. (c) Antes de fundir los elementos a alear, se utilizó Ti como material de sacrificio dada su capacidad de absorber el O<sub>2</sub>. (d) Se fundieron los elementos de partida, este proceso toma algunos segundos y no se debe exceder el tiempo del proceso por dos razones; la primera es que debido a que se manejan temperaturas relativamente elevadas (> 2000°C) aun cuando la base de Cu de la cámara es permanentemente refrigerada por agua puede dañarse, y segunda; si se excede el tiempo de exposición de los elementos a alear al plasma estos pueden evaporarse modificándose así la composición química de la muestra.

Se realizaron varias fundiciones volteando la aleación con el fin de mejorar su homogeneidad. Una vez obtenidas se calculó la masa de las aleaciones en una balanza analítica, de la marca "Ohaus" (Discovery), para saber la cantidad de masa perdida durante el proceso.

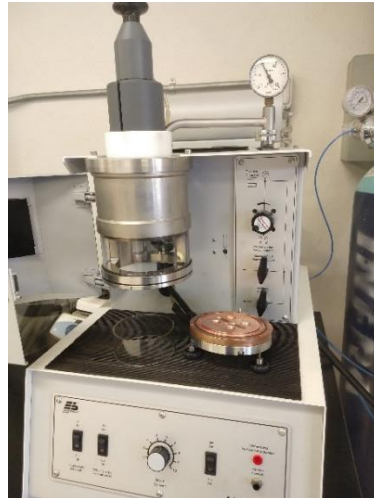
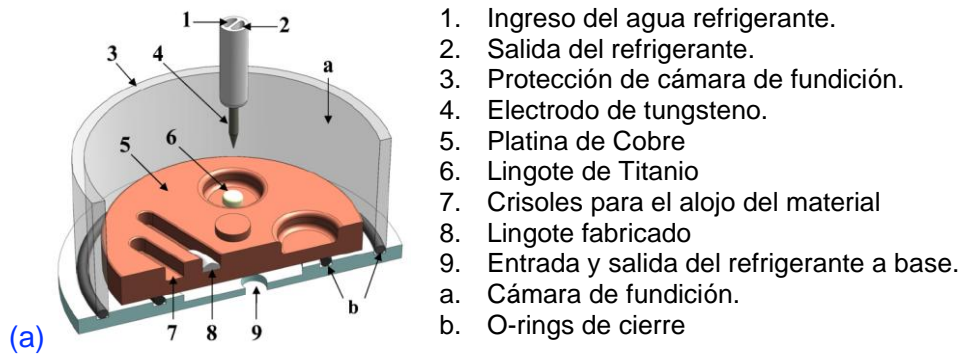


Figura 2.1. Representación esquemática del interior de la cámara del horno de arco eléctrico (a), obtenido de [1] y; horno de arco eléctrico utilizado en este trabajo de tesis (b).

Las aleaciones fabricadas sirvieron como material de partida para obtener cintas a partir de la técnica de *melt-spinning*, este proceso se explica a continuación. Esta técnica es utilizada para obtener cintas cristalinas, nanocristalinas y amorfas, cuya tasa de enfriamiento puede llegar a ser del orden de  $10^6$  K/s [2].

La Figura 2.2(a) presenta el sistema “*melt spinner*”, marca Edmund Bühler, modelo SC que se usó para la producción de las cintas. A su vez, la Figura 2.2(b) exhibe, a partir de un esquema, la configuración de sus partes principales.

El proceso de obtención de las cintas se muestra a continuación, según muestra la Figura 2.2(b): (a) La aleación se funde por inducción electromagnética a partir de una fuente de radiofrecuencia (RF); (b) se inyecta una sobrepresión de gas Argón (letra P) sobre la aleación ya líquida (letra A) en el crisol de cuarzo (letra K) para expulsarla en forma de chorro (letra C) para que solidifique al contacto con la rueda de Cu (letra B). (c) Dado que la rueda de Cu está fría, la aleación se solidifica al instante, formándose cintas

policristalinas o amorfas [1]. La formación de una cinta larga o fragmentada y su grosor depende de las características de los sistemas a trabajar y de los parámetros que se utilicen.

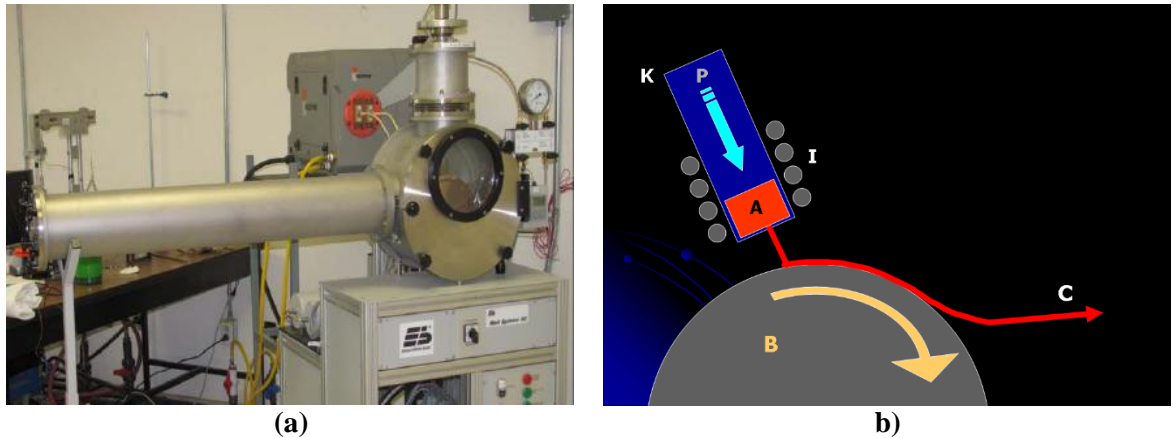


Figura 2.2. (a) Sistema de melt-spinner Edmund Bülher para obtener cintas metálicas y; (b) representación esquemática de las partes principales al interior de la cámara; K (vial de cuarzo), I (bobinas inductoras), A (muestra líquida), B (rueda cobre) y, C (cinta obtenida).

Las cintas se utilizaron como material de partida para obtener sinterizados usando la técnica SPS. Las características se detallan más adelante (epígrafe 2.3).

## 2.2 Consolidación de aleaciones mediante la técnica de sinterización por chispa (Spark Plasma Sintering, SPS).

La sinterización por chispa y plasma (del inglés SPS; *Spark Plasma Sintering*) es una técnica pulvimetalúrgica que usa una corriente eléctrica y presión uniaxial aplicada para sinterizar muestras en un solo paso [3], [4]. El calentamiento de la muestra se consigue haciendo pasar una corriente eléctrica directa pulsada y el proceso se puede hacer al vacío o en atmósfera controlada [3]. La misma permite obtener muestras altamente densas en cuestión de minutos [3]. En la Figura 2.3 se muestra una representación gráfica del de las partes que componen un sistema SPS. En este trabajo de tesis se utilizó un soporte de grafito de 5 mm de radio y una presión aplicada constante de 30 MPa. La corriente eléctrica se incrementó a una tasa de 50 A por minuto.



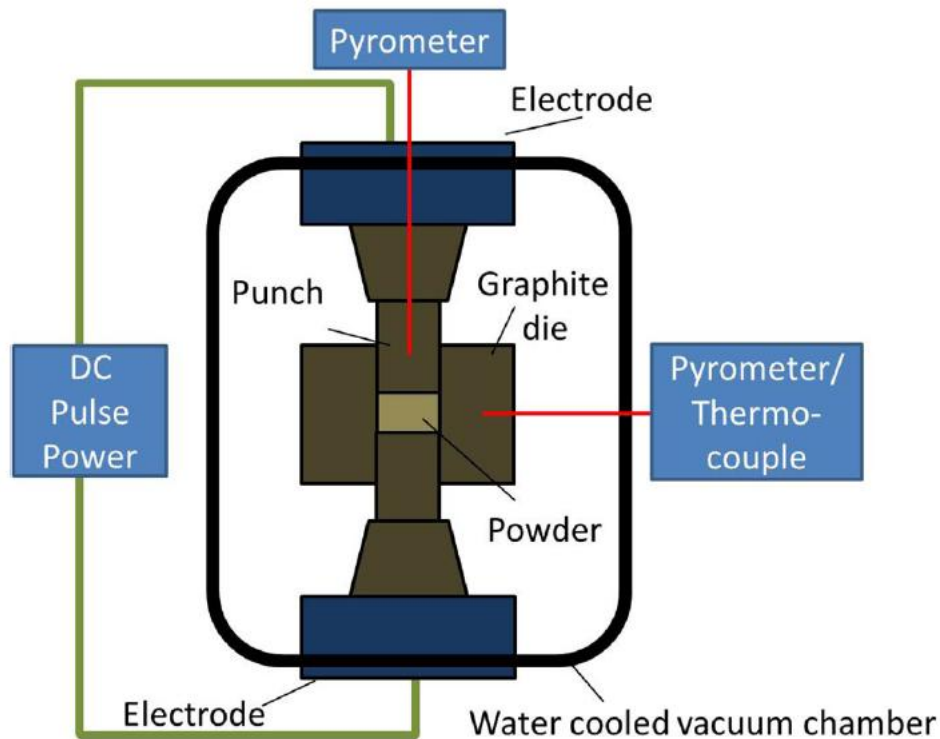


Figura 2.3. Representación gráfica de las partes que componen un sistema SPS.

### 2.3 Análisis estructural: difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) se usa para determinar la cristalinidad de materiales sólidos. A partir de los patrones de DRX se puede calcular la estructura cristalina, los parámetros de la red cristalina, la posición de los átomos dentro de la celda unitaria, y otras características [5], [6].

El procedimiento inicia al emitir un haz de rayos X de longitud de onda específica sobre un material. Si el material es cristalino tendrá una disposición atómica periódica de largo alcance, la cual actúa como red de difracción. Según muestra la Figura 2.4, los rayos X inciden sobre un cristal con un ángulo incidente  $\theta$  igual al ángulo de difracción incidente  $\theta$ . Para tener un máximo o pico de difracción las ondas difractadas deben interferir constructivamente satisfaciendo la ley de Bragg (ec. 2.1) [7].

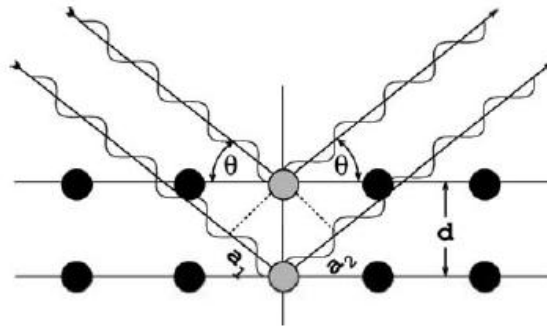


Figura 2.4. Derivación geométrica de la interferencia constructiva de ondas de acuerdo con la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{ec. 2.1}$$

donde:  $n$  = número entero

$\lambda$  = longitud de onda del haz incidente

$d$  = distancia entre los planos de la red cristalina

$\theta$  = ángulo formado entre el haz incidente y el plano de la red cristalina

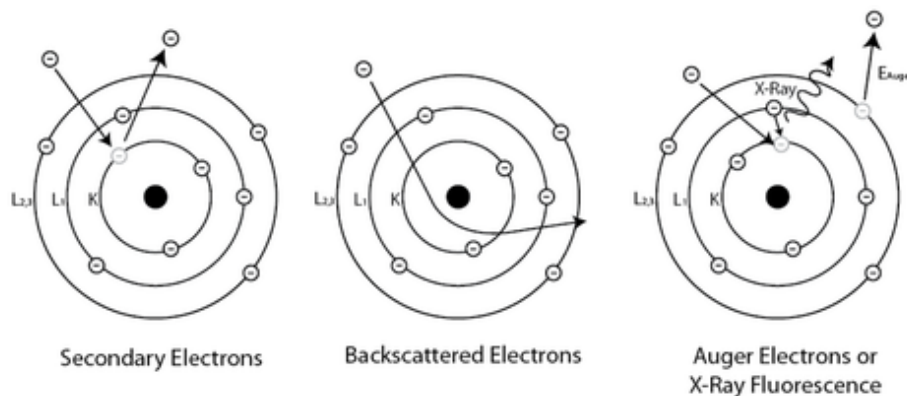
La caracterización se realizó a temperatura ambiente directamente sobre las cintas, ya que las mismas son sensibles a modificar su cristalinidad con los esfuerzos mecánicos (aspecto que se discutirá a detalle en el epígrafe 3.4). Para ello, se usó un sistema de DRX marca SmartLab R&D, modelo Rigaku. La longitud de onda utilizada fue de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). El fue de 1 s y el paso  $2\theta$  empleado fue de  $0.01^\circ$ . Este equipo se encuentra en LINAN; IPICYT, San Luis Potosí.

#### 2.4 Análisis microestructural: microscopia electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un equipo muy versátil que sirve para analizar la superficie de los materiales. Según las especificaciones del equipo, la resolución puede llegar a ser tan alta como 10 nm. La técnica se basa en barrer un área seleccionada del material con electrones. Al chocar el haz con la muestra se producen distintas señales tales como: emisión de electrones secundarios y retrodispersados así como rayos X [8]. Las imágenes producidas dependen de la señal captada [9]. Esto es, depende del detector que se utilice para coleccionar los electrones emitidos por la muestra o la radiación X.

A continuación, se describe brevemente las principales señales emitidas después de interactuar los electrones con la muestra (ver [Figura 2.5](#)).

- **Electrones secundarios.** Estos electrones se originan de los átomos situados sobre la muestra cuando son sustituidos por los electrones del rayo incidente. Poseen una energía  $< 50$  eV y provienen de los primeros orbitales del átomo. Se utilizan para obtener información sobre la superficie de la muestra.
- **Electrones retrodispersados.** Estos electrones son de mayor energía, y por tanto, llegan a interactuar con núcleo del átomo y cambian de dirección. A partir de esta señal se obtiene información de los átomos que componen el material.
- **Rayos X característicos.** El análisis que proporciona esta señal se denomina espectroscopía de dispersión de rayos X. Este estudio se efectúa al momento en que un electrón es desplazado por impacto un electrón incidente, lo que provoca que un electrón de una capa externa baje a ocupar el lugar vacante, debido a esto, este electrón genera un fotón de rayos X, cuya señal es captada por un detector de rayos X, permitiendo realizar una identificación semicuantitativa de la composición química elemental de la muestra sobre el área que se analiza.



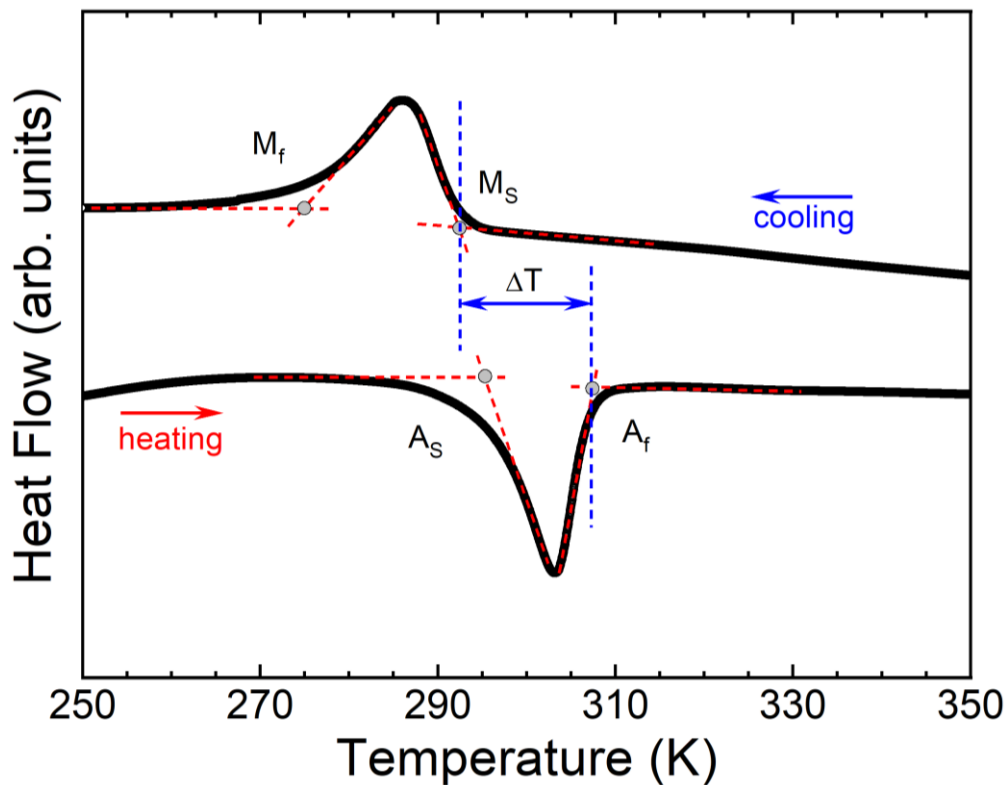
[Figura 2.5.](#) Representación esquemática de las interacciones entre el haz incidente de electrones y los átomos de la superficie de la muestra en un microscopio electrónico de barrido.

Para las micrografías obtenidas se usó un SEM marca FEI, modelo QUANTA 250. Se tomaron micrografías con electrones secundarios y se realizaron análisis químicos elementales por EDS, para obtener la composición química elemental en varias zonas de aleaciones. A su vez, se realizó un análisis estadístico que se discute en el epígrafe de resultados y discusiones.

## 2.5 Calorimetría diferencial de barrido.

La técnica que permite conocer el flujo de calor absorbido o emitido de una muestra en función de la temperatura se llama calorimetría diferencial de barrido (DSC). La calorimetría se aplica para caracterizar los cambios de las transiciones de fase [10].

En un calorímetro diferencial de barrido, se encuentran dos crisoles dentro de una cámara. Un crisol contiene la muestra de estudio, mientras que el otro está vacío y sirve como referencia. Los dos crisoles están situados sobre calefactores utilizados para incrementar o reducir la temperatura. Así, se mide la diferencia de flujo de calor entre la muestra a estudiar y el patrón de referencia en función de la temperatura. Si en el proceso de análisis la muestra de estudio sufre una transición de fase, esto resultará en emisión o absorción de calor en comparación con la referencia. Esto se traduce en una gráfica de flujo de calor versus temperatura, donde se puede observar un pico exotérmico o endotérmico, como se observa en [Figura 2.6](#).



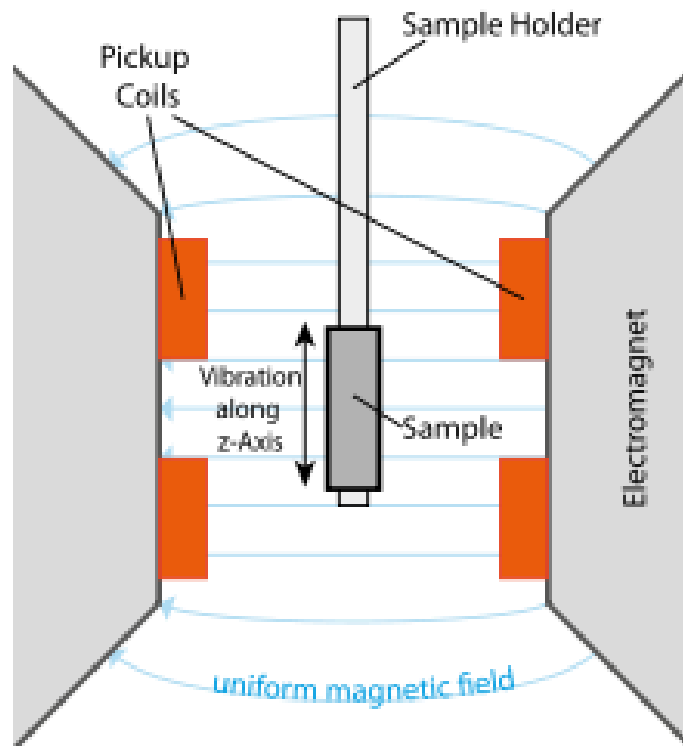
**Figura 2.6.** Curvas de calorimetría calculadas en aumento/decremento de temperatura. En la misma, se muestran las temperaturas características de inicio y fin de la fase austenita ( $A_s$  y  $A_f$ ) y martensita ( $M_s$  y  $M_f$ ) medidas por extrapolación simple.

Las temperaturas de inicio y final de la transición austenítica y martensítica se determinaron mediante la intersección de tangentes. La histéresis térmica de la transición martensítica ( $\Delta T_{\text{hyst}}$ ) se calculó mediante la diferencia entre las temperaturas  $A_f$  y  $M_s$  ( $\Delta T_{\text{hyst}} = A_f - M_s$ ).

La caracterización se realizó en un calorímetro diferencial de barrido modelo TA Q200, marca *TA Instruments*, a 10 K/min.

## 2.6 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría vibracional.

La técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM) se utiliza para calcular las propiedades magnéticas de los materiales [11]. Ésta, se basa en hacer vibrar una muestra en una región donde hay un campo magnético uniforme, a lo largo del eje “z”, como se aprecia en la [Figura 2.7](#). La vibración de la muestra induce un voltaje electromagnético que es detectado por unas bobinas de detección colocadas a los lados de la muestra. La amplitud del voltaje inducido es directamente proporcional al momento magnético de la muestra.



**Figura 2.7.** Representación esquemática del principio de funcionamiento de la opción de magnetometría de muestra vibrante.

El análisis de propiedades magnéticas se llevó a cabo en la opción VSM de un sistema de medición de propiedades físicas (por sus siglas en inglés, “*Physical Property Measurement System*”, PPMS) de la marca *Quantum Design Inc.* modelo *Dynacool*. El mismo puede alcanzar un  $\mu_0 H = 9$  T. El sistema básico permite variar la temperatura entre 1.8 K y 400 K. Las curvas termomagnéticas  $M(T)$  se midieron entre 200 K a 400 K a campos magnéticos de 5 mT, 2 T y 5 T. Por otra parte, las isothermas de magnetización se midieron hasta 2 T y 5 T.

## 2.7 Referencias bibliográficas.

- [1] J. M. Levingston, “Propiedades estructurales y magnéticas de la aleación  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  obtenida por solidificación rápida,” (tesis). Córdoba: Universidad Nacional de Córdoba (2011).
- [2] A. A. Shirzadi, T. Kozieł, G. Cios, and P. Bała, “Development of Auto Ejection Melt Spinning (AEMS) and its application in fabrication of cobalt-based ribbons,” *J Mater Process Technol*, vol. 264, pp. 377–381, 2019, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2018.09.028.
- [3] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Rathel, and M. Herrmann, “Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments,” *Adv Eng Mater*, vol. 16, no. 7, pp. 830–849, 2014, doi: 10.1002/adem.201300409.
- [4] M. Suarez, A. Fernández, J.L. Menéndez, R. Torrecillas, H.U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner, and T. Kessel, “Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials,” in *Sintering Applications*, InTech, 2013. doi: 10.5772/53706.

- [5] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. 2014.
- [6] B. B. He, *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*. 2018.
- [7] H. Stanjek and W. Hausler, "Basics of X-ray Diffraction," *Kluwer Academic Publishers*, vol. 154, pp. 107–119, 2004. doi:10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38
- [8] J. Renau-piqueras and M. Faura, "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido," *Centro de investigación*, pp. 73–92, 1965.
- [9] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, "Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)," in *Scanning microscopy for nanotechnology; techniques and applications*, 2007, pp. 1–40. doi: 10.1007/978-0-387-39620-0\_1.
- [10] P. Gill, T. T. Moghadam, and B. Ranjbar, "Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience," *J. of biomolecular review*, pp. 167–193, 2010.
- [11] S. Foner, "Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer," *Review of Scientific Instruments*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, 1959, doi: 10.1063/1.1716679.

### **CAPÍTULO 3. Transición magneto-estructural y efecto magnetocalórico en aleaciones $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ obtenidas por enfriamiento ultrarrápido y sinterización por chispa y plasma.**

Este capítulo inicia con un breve resumen de los resultados más relevantes reportados por otros autores sobre las dos características de mayor interés para nosotros de las aleaciones Ni-Co-Mn-Ti: la transformación magnetoestructural y las propiedades magnéticas y magnetocalóricas. A seguidas, se presentan los resultados obtenidos por el autor sobre la síntesis de aleaciones  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  (con  $x= 12.0, 12.5, 13.0$  y  $13.5$ ) en forma de cinta y de un sinterizado obtenido por la técnica de SPS. Se explica cómo fueron obtenidas, su transformación magnetoestructural, sus propiedades magnetocalóricas y los resultados se comparan con lo reportado en la literatura. Además, se demuestra la influencia que tiene la trituración mecánica de las cintas en las propiedades magnetoestructurales de las cintas  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ .

#### **3.1 Revisión bibliográfica sobre la transformación magnetoestructural y las propiedades estructurales, magnéticas y calóricas de aleaciones $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ .**

La mayor parte de los reportes de la literatura informan que las fases martensita y austenita en aleaciones Ni-Co-Mn-Ti cristalizan en una estructura monoclinica con modulación 5M (grupo espacial  $p2/m$ ) y cúbica tipo B2, respectivamente [1], [2]. Estas estructuras cristalinas se muestran en las Figuras 3.1(a) y (b). Las aleaciones Ni-Co-Mn-Ti sufren una transformación martensítica y martensítica inversa entre estas dos estructuras [1], [2], [3]. Por su parte, en la Figura 3.1(c) se muestra la estructura ferromagnética de la fase austenita una vez que se ha conseguido el llamado “efecto de activación FM” [4], el cual consiste en sustituir átomos de Ni por átomos de Co en los sitios A y C, lo cual promueve que los momentos magnéticos de los átomos se orienten en el mismo sentido dando como resultado una austenita ferromagnética [4].

Las aleaciones Ni-Co-Mn-Ti en forma de bulto y de cinta pueden presentar su transición magnetoestructural en torno a la temperatura ambiente. En calentamiento estas pueden mostrar transformación de un estado martensítico antiferromagnético (AFM) a un estado ferromagnético (FM) de la fase austenita [1]. Dichas aleaciones presentan transición



magnetoestructural tanto si son obtenidas en forma de bulto como en forma de cinta [1], [3]. Las Figuras 3.2(a) y (b) se muestran las curvas de magnetización en función de la temperatura  $[M(T)]$  en torno a la temperatura ambiente para aleaciones en bulto [5] y cinta [3], respectivamente

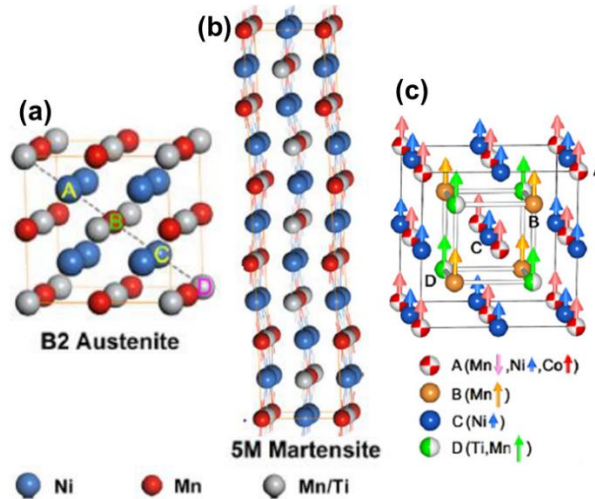


Figure 3.1. Representación esquemática de la estructura cristalina de la fase austenita con estructura cúbica B2 (a), martensita monoclinica con modulación 5 (5M) (b) y estructura magnética de la fase austenita en aleaciones Ni-Co-Mn-Ti (c). Tomado de [1] y [4].

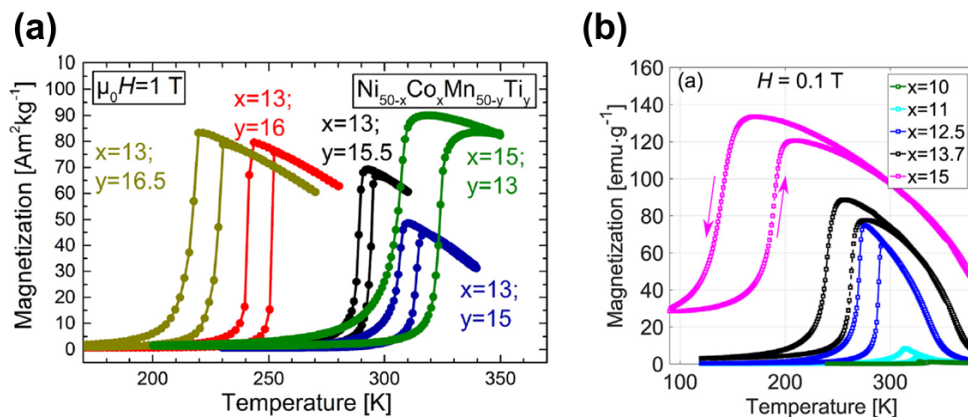


Figure 3.2. Curvas  $M(T)$  para aleaciones  $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Ti_y$  con  $12.5 \leq x \leq 17$  % at. y  $13.0 \leq y \leq 16.5$  % at. a: (a) 1 T en bulto [5], y; (b) 0.1 T en forma de cinta [3]. A medida que aumenta el contenido de Co, la temperatura de Curie de la austenita  $T_C^A$  aumenta y temperatura de la transformación estructural disminuye. Tomado de [3], [5].

### 3.1.1 Aleaciones $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Ti_y$ : propiedades calóricas asociadas a la transición.

Como se mencionó anteriormente, las aleaciones Ni-Co-Mn-Ti exhiben diferentes efectos calóricos asociados a la transformación estructural, tales como elastocalórico, barocalórico y magnetocalórico. A continuación, se describe lo que caracteriza a cada uno de ellos.

**Efecto elastocalórico.** El efecto elastocalórico (eCE) es la respuesta térmica de un material sólido bajo la aplicación o remoción de un esfuerzo mecánico uniaxial [6]. En términos sencillos, se trata de la variación de la temperatura de un material cuando se elonga o comprime.

En 2019, Wei y colaboradores estudiaron el comportamiento de la transformación martensítica inducida por un esfuerzo y el efecto elastocalórico asociado [7]. En la Figura 3.3(a) se muestran las curvas de esfuerzo-deformación a diferentes máximos de deformaciones ( $\epsilon$ ). A baja deformación unitaria de  $\epsilon = 1.4\%$ , la aleación, inicialmente exhibe un comportamiento elástico que se desvía ligeramente de la linealidad cuando la deformación alcanza el 1.2 %, sugiriendo que comienza la transformación de fase inducida por el esfuerzo. Finalmente, la deformación se recupera completamente con una pequeña histéresis de deformación.

La Figura 3.3(b) muestra la curva de  $\Delta T_{ad}$  en función de la deformación aplicada. Nótese que para la muestra Co<sub>15</sub>,  $|\Delta T_{ad}|$  para un  $\epsilon = 2.4\%$  fue de 2.5 K durante la aplicación del esfuerzo y  $|\Delta T_{ad}| = 3.2$  K durante la remoción del esfuerzo.

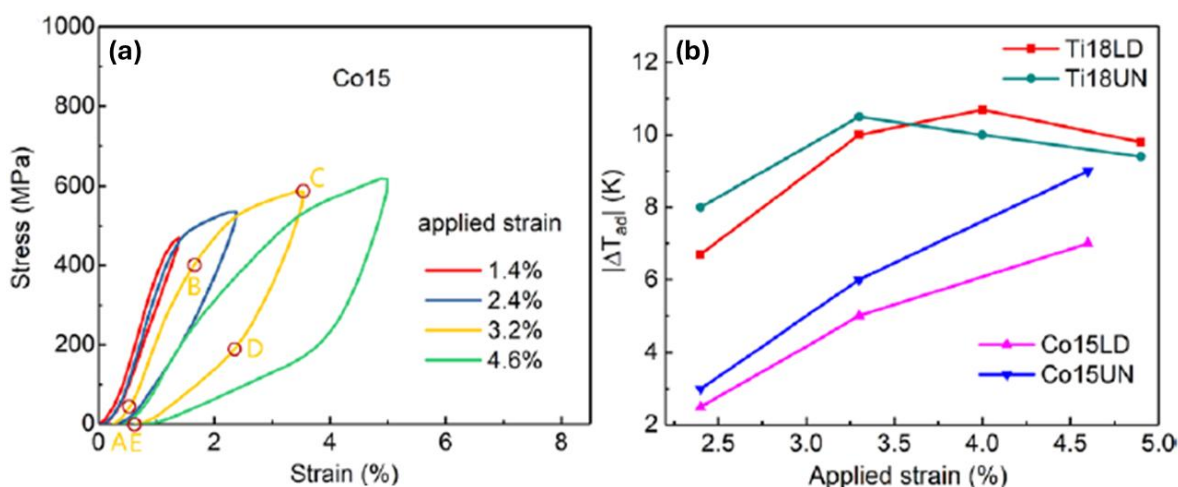


Figure 3.3. Curvas de esfuerzo-deformación para la aleación Ni<sub>35</sub>Co<sub>15</sub>Mn<sub>35</sub>Ti<sub>15</sub> (a) y; curvas de  $\Delta T_{ad}$  en función de la deformación aplicada en carga y descarga (b). Tomado de [7].

**Efecto barocalórico.** El efecto elastocalórico (eCE) y barocalórico (BCE) comparten una similitud; en ambos casos ocurre una variación de temperatura debido a la aplicación de un esfuerzo. Dicha variación de temperatura ocurre cuando se aplica un esfuerzo uniaxial (efecto elastocalórico) y una variación de presión hidrostática (BCE).

En 2020, Wei y colaboradores reportaron el BCE de la aleación Ni<sub>35.5</sub>Co<sub>14.5</sub>Mn<sub>35</sub>Ti<sub>15</sub> a partir de mediciones calorimétricas en condición de alta presión hidrostática. En las Figuras 3.4(a) y (b)

se muestran las curvas de variación de entropía isotérmica y de temperatura adiabática, respectivamente, que alcanzan un máximo de  $24.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  y de  $4.2 \text{ K}$ , respectivamente, a una presión de 1 kbar (en enfriamiento).

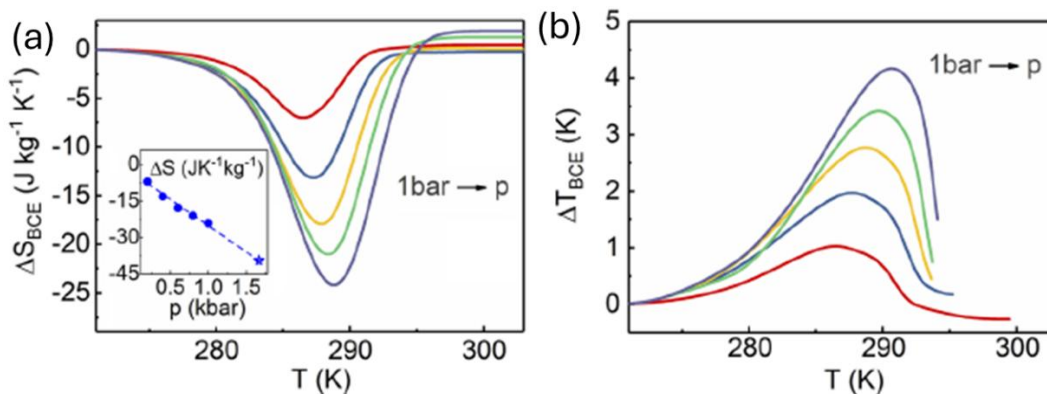


Figure 3.4. Curvas de variación de entropía  $\Delta S_{\text{BCE}}$  (a) y cambio de temperatura adiabática  $\Delta T_{\text{BCE}}$  (b) para la aleación  $\text{Ni}_{35.5}\text{Co}_{14.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ . Tomado de [8].

**Efecto magnetocalórico.** El efecto magnetocalórico es la respuesta térmica que experimenta un material (ferromagnético) en condiciones adiabáticas cuando se le aplica o se le retira un campo magnético.

Como se puede ver en la Figura 3.5, está propiedad ya ha sido reportada en un amplio intervalo de composición para la aleación  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Ti}_y$ . Este se ha reportado tanto en aleaciones en forma de cinta [3] (Fig. 3.5(a)) como en bulto [5] (Fig. 3.5(b)).

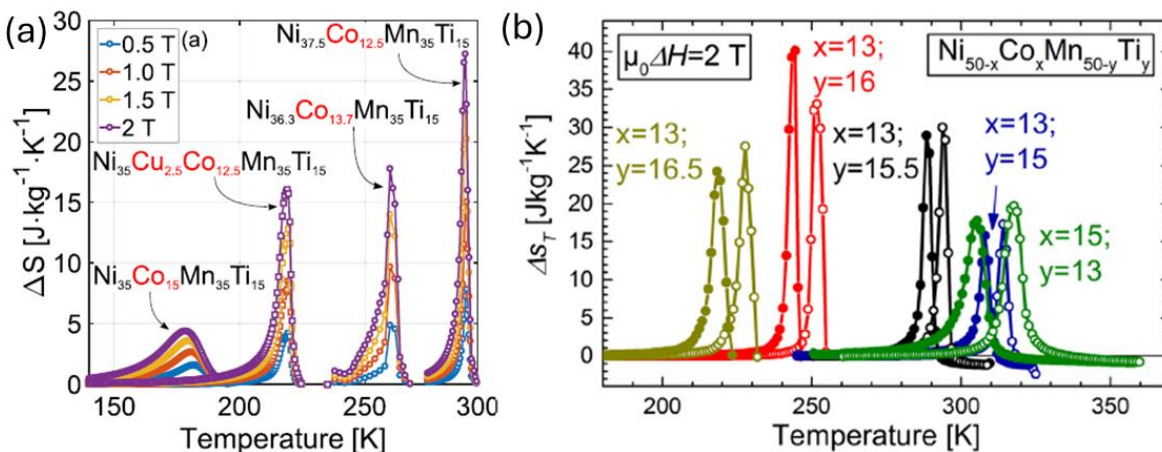


Figura 3.5. Curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura correspondientes a las aleaciones: (a)  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  ( $x=12.5, 13.7, 15$ )  $y$ ; (b)  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Ti}_y$  muestra en bulto. Tomado de [3], [5].

### 3.2 Transición magnetoestructural y propiedades magnetocalóricas de cintas recién solidificadas de $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ .

En este capítulo se describen los resultados obtenidos sobre el estudio de la transformación magnetoestructural mediante las técnicas de difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido y magnetometría de muestra vibrante para cintas de composición nominal  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  con  $x= 12.0, 12.5, 13.0$  y  $13.5$ .

#### 3.2.1 Obtención de muestras.

Con el fin de estudiar y comparar las propiedades de las cintas  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  se prepararon 4 muestras variando el contenido de Co:  $x= 12.0, 12.5, 13.0$  y  $13.5$ . Para ello se utilizaron los mismos parámetros mecánicos y eléctricos de síntesis. Éstos aparecen en la [Tabla 3.1](#). Las cintas se obtuvieron siguiendo los pasos descritos en el capítulo 2, epígrafe 2.2.

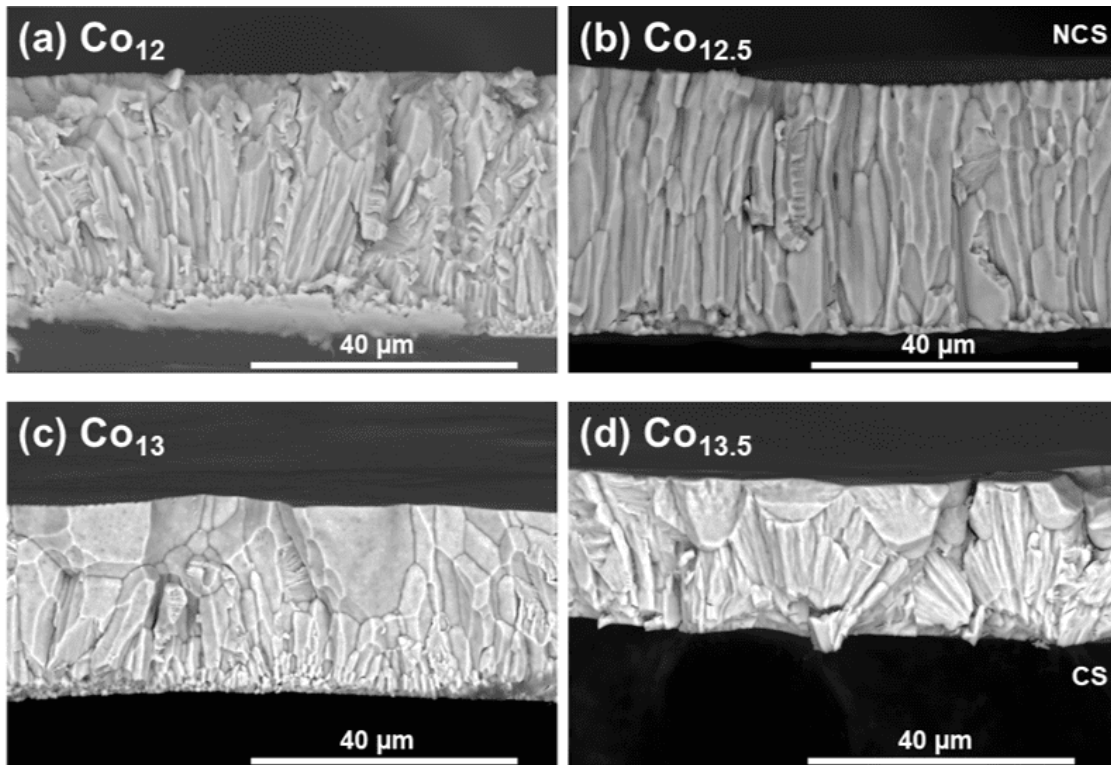
[Tabla 3.1](#). Parámetros utilizados en la obtención de las aleaciones  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  ( $x= 12.0, 12.5, 13.0$  y  $13.5$ ) en forma de cinta: distancia entre el crisol y la rueda; presión de la cámara; sobrepresión de lanzamiento; velocidad de la rueda y temperatura de lanzamiento.

Parámetros establecidos para la obtención de las cintas					
x	Distancia crisol-rueda (mm)	Presión en la cámara (mbar)	Sobrepresión de lanzamiento (mbar)	Velocidad de la rueda (m/s)	Temperatura de lanzamiento (K)
12.0	1.5	800	150	20	1553
12.5	1.5	800	150	20	1593
13.0	1.5	800	150	20	1633
13.5	1.5	800	150	20	1753

#### 3.2.2 Estudio de la microestructura, estructura cristalina y la transformación magnetoestructural.

En la [Figura 3.6](#) se muestran las micrográficas SEM típicas de la sección transversal de las cintas  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  con  $x= 12.0$  ([Fig. 3.6\(a\)](#));  $x=12.5$  ([Fig. 3.6\(b\)](#));  $x=13.0$  ([Fig. 3.6\(c\)](#)) y;  $x=13.5$  ([Fig. 3.6\(d\)](#)) tomadas en régimen de electrones secundarios. En todas las micrográficas se puede notar el crecimiento columnar de los granos. Sin embargo, es posible también notar que dichas columnas son de mayor grosor a una concentración mayor de Co. Por ejemplo, para las cintas con una concentración de 12.0 % at. y 12.5 % at. ([Figs. 3.6\(a\)](#) y [\(b\)](#), respectivamente), los granos columnares son delgados y alargados, mientras que para concentraciones de 13.0 % at. y 13.5 % at. ([Figs. 3.6\(c\)](#) y [\(d\)](#), respectivamente), los granos

tienden a crecer con un mayor grosor y menos alargados (en comparación con las cintas de menor concentración de Co).



**Figura 3.5.** Micrografías SEM de electrones secundarios correspondientes a la sección transversal de las cintas  $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$ : (a)  $x= 12.0$ ; (b)  $x= 12.5$ ; (c)  $x= 13.0$ , y; (d)  $x= 13.5$ . El plano superior de la cinta corresponde a la superficie que no entró en contacto (NCS) con la rueda de cobre, mientras que el plano inferior corresponde a la cara que entró en contacto (CS) con la rueda durante el proceso de solidificación de las cintas.

En la [Figura 3.7](#) se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX) medidos a temperatura ambiente para las cintas  $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$  con  $x = 12.0, 12.5, 13.0$  y  $13.5$  ([Fig. 3.7 \(a\)](#), [\(b\)](#), [\(c\)](#) y [\(d\)](#), respectivamente). En la misma, se puede comparar cómo la variación de concentración de Co en la composición provoca que coexistan o no las dos fases cristalinas a temperatura ambiente (esto es, las estructuras cristalinas monoclinica 5 modulada (5M) y cúbica tipo B2). Esto se debe a cómo se modifican las temperaturas de la transición estructural con el contenido de Co. Si el contenido de Co aumenta desde 12.0 % at. a 13.5 % at., la fase monoclinica tiende a desaparecer quedando únicamente la fase cúbica tipo B2 como fase única (a una concentración de Co  $x= 13.5$  %at.). Esto sucede porque la concentración de Co provoca una disminución de la temperatura de la transición estructural (quedando por debajo de la temperatura ambiente). Esto se observa claramente en las curvas de calorimetría diferencial de barrido que se muestran en la [Figura 3.8](#).



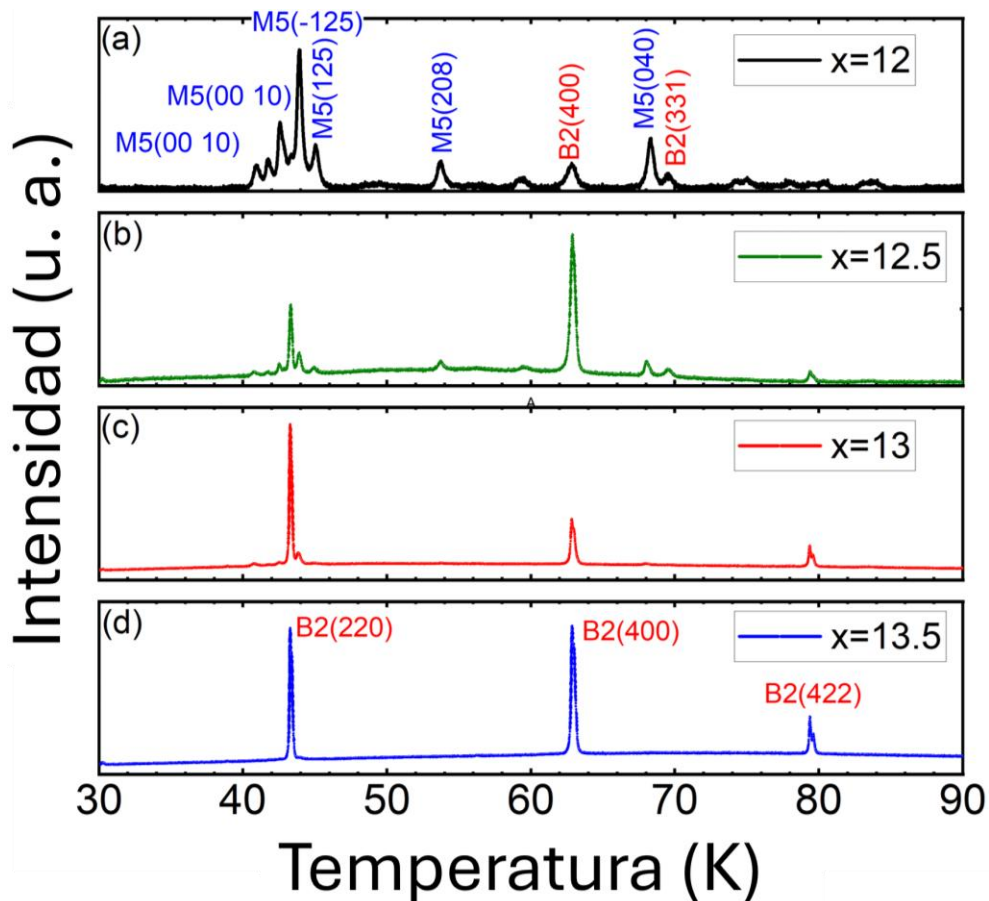


Figura 3.7. Patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente correspondientes a las cintas  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ : (a)  $x=12.0$ ; (b)  $x=12.5$ ; (c)  $x=13.0$ , y; (d)  $x=13.5$ .

Como se puede ver, la concentración de Co influye significativamente en la temperatura de inicio de la transición martensítica inversa. Es decir, una mayor concentración de Co hace disminuir la temperatura de transformación martensítica (las temperaturas se determinaron por extrapolación simple). Además, como la transformación ocurre de la fase martensita (de baja temperatura) a la fase austenita (de alta temperatura) alrededor o por arriba de la temperatura ambiente ( $A_s = 341$  K y  $299$  K, para  $x=12.0$  y  $12.5$ , respectivamente), es normal que en un análisis de difracción de rayos X a temperatura ambiente se tengan como fase mayoritaria, la fase martensítica 5M. Mientras que para las cintas  $x=13.0$  y  $13.5$ , se observó que la transición martensita-austenita (MST-AST) inicia por debajo de temperatura ambiente, esto es, para  $x=13.0$   $A_s = 287$  K y; para  $x=13.5$   $A_s = 271$  K. Por ello, en el análisis por DRX aparece la fase cúbica tipo B2 como fase mayoritaria.

En la [Tabla 3.2](#) se resumen los valores de las temperaturas de inicio y final de las transiciones martensítica inversa y martensítica ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ) y la histéresis térmica ( $\Delta T_{\text{hyst}}$ ). Como muestra la tabla,  $\Delta T_{\text{hyst}}$  se incrementa con el aumento en el contenido de Co.

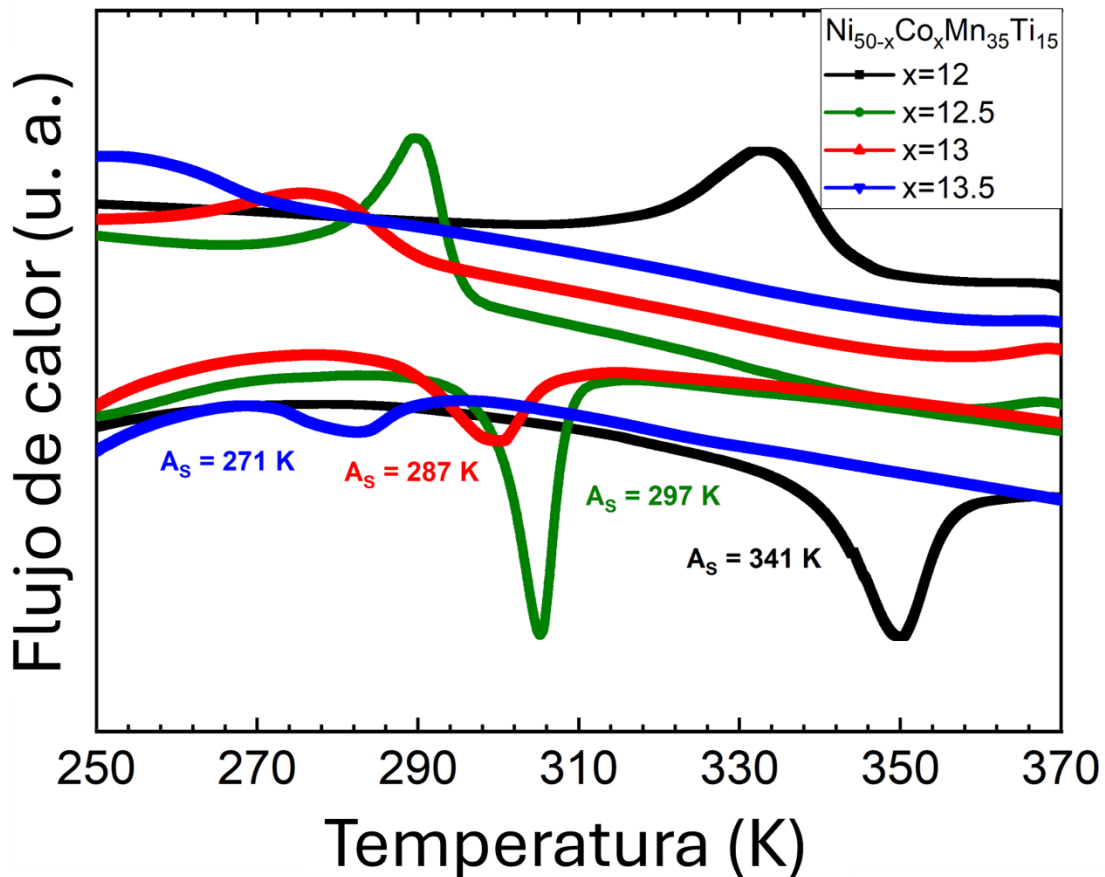


Figura 3.8. Curvas de calorimetría diferencial de barrido DSC correspondientes a las cintas  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ :  $x= 12.0$  (curva negra);  $x= 12.5$  (curva verde);  $x= 13.0$  (curva roja),  $y$ ;  $x= 13.5$  (curva azul).

Tabla 3.2. Temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica inversa y directa ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  y  $M_f$ ) e histéresis térmica ( $\Delta T_{\text{hyst}}$ ) correspondiente a las cintas  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  con  $x= 12.0, 12.5, 13.0$  y  $13.5$ .

$x$	$A_s$ (K)	$A_f$ (K)	$M_s$ (K)	$M_f$ (K)	$\Delta T_{\text{hyst}}$ (K)
12.0	341	356	345	318	11
12.5	299	309	296	280	13
13.0	289	306	291	262	15
13.5	271	291	270	~240	21

En la Figura 3.9 se muestran las curvas de magnetización en función de la temperatura [ $M(T)$ ] a 5 mT (a) y 2 T (b) medidas para las cintas recién solidificadas con diferente contenido de Co ( $12.0 \leq x \leq 13.5$ ) en donde se compara la transición magnética a bajo campo (Fig. 3.8(a)). Nótese todas las curvas tienen transición del estado antiferromagnético (AFM) al estado ferromagnético (FM), seguido de una transición del estado ferromagnético al estado

paramagnético (PM) de la fase austenita, con excepción de la muestra con  $x= 12.0$  % (curva negra). Esto se debe a que la transición estructural (MST-AST) inicia a una temperatura de 341 K ( $A_s= 341$  K) (ver Fig. 3.8;  $x=12.0$  % at. – curva negra), la transición magnética no ocurre ya que supera la temperatura de Curie  $T_c^A$ . Por lo tanto, en este caso no habrá salto de magnetización. Por su parte, en la Figura 3.9(b) se observa un aumento en la magnetización en la curva correspondiente a la composición  $x= 12.0$ , por lo que sí ocurren las transiciones magnéticas antes mencionadas (AFM-FM-PM). Esto se debe a que el campo aplicado es relativamente alto ( $\mu_0 H= 2$  T) e induce la transición magnética provocando el aumento de magnetización observado.

Debido a que la aleación  $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$  con  $x= 12.5$  tuvo una transición más abrupta en comparación las demás composiciones ( $x= 12.0, 13.0$  y  $13.5$ ), se seleccionó para estudiar su EMC. A la vez, se estudió el efecto de la velocidad lineal de la rueda de cobre durante el proceso de solidificación de las cintas, así como, el efecto que provoca el tratamiento térmico en la transición magnetoestructural.



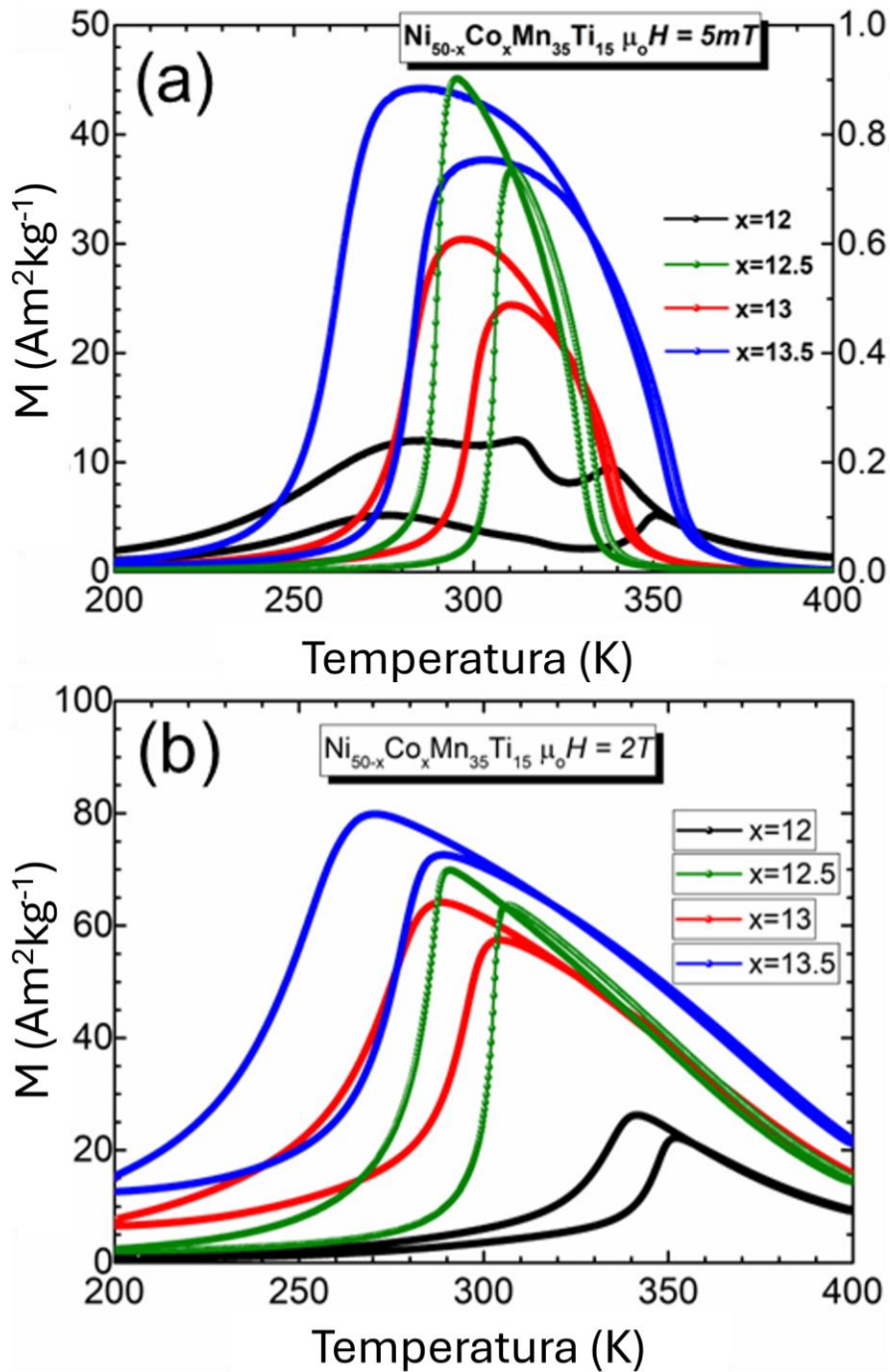


Figura 3.9. Curvas termomagnéticas correspondientes a las cintas  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  medidas a: (a) 5 mT y; (b) 2 T.  $x=12.0$  (curva negra),  $x=12.5$  (curva verde),  $x=13.0$  (curva roja),  $x=13.5$  (curva azul).

La Figura 3.10(a) muestra las curvas  $M(T)^{5\text{mT}}$  y DSC de las aleaciones  $\text{Ni}_{37.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}\text{Co}_{12.5}$  en forma de cinta sintetizadas a velocidades lineales de  $20 \text{ ms}^{-1}$  y de  $8 \text{ ms}^{-1}$  (denominadas serie A y B, respectivamente). Como se puede ver, cuando se reduce la velocidad de la rueda, la transición magneto-estructural aumenta su temperatura en alrededor de 48 K, mientras que en

ambos casos la  $T_C^A$  [determinada a partir del mínimo de la curva  $\frac{dM}{dT}(T)$  derivada de la curva  $M(T)^{5mT}$ ] se mantiene a la misma temperatura ( $T_C^A= 328$  K). Nótese que la temperatura a la que ocurre la transición estructural (MST-AST), correspondiente a la serie B, supera la  $T_C^A$ , por lo que la transición magnética del estado antiferromagnético al estado ferromagnético no se distingue en la serie B (véase la [Fig. 3.10\(a\)](#)). Sin embargo, en la curva medida a 2 T (ver [Fig. 3.10\(b\)](#)), se puede ver cómo el campo magnético induce la transición magneto-estructural, aun cuando ésta es muy ancha y acompañada de un salto pequeño de magnetización en comparación con la serie A ( $\Delta M= 63 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ).

Para estas dos series se determinaron las curvas  $\Delta S_M(T)$ . Las mismas que se presentan en el epígrafe 3.3.3.

Como se mencionó, se realizó un estudio sobre el efecto del tratamiento térmico en la transición martensítica de ambas series (A y B). En las [Figuras 3.11\(a\)](#) y [\(b\)](#) se muestran las curvas DSC de las series A y B para las muestras tratadas térmicamente a distintas temperaturas (desde 973 K hasta 1173 K). Como se puede apreciar, el aumento de la temperatura de tratamiento térmico lleva a un aumento en la temperatura de transición martensítica. En la [Figura 3.12](#) se muestra cómo la temperatura de inicio de la transición martensítica inversa ( $A_s$ ) incrementa de manera cuasi lineal en función de la temperatura de tratamiento térmico para ambas muestras (serie A y B).

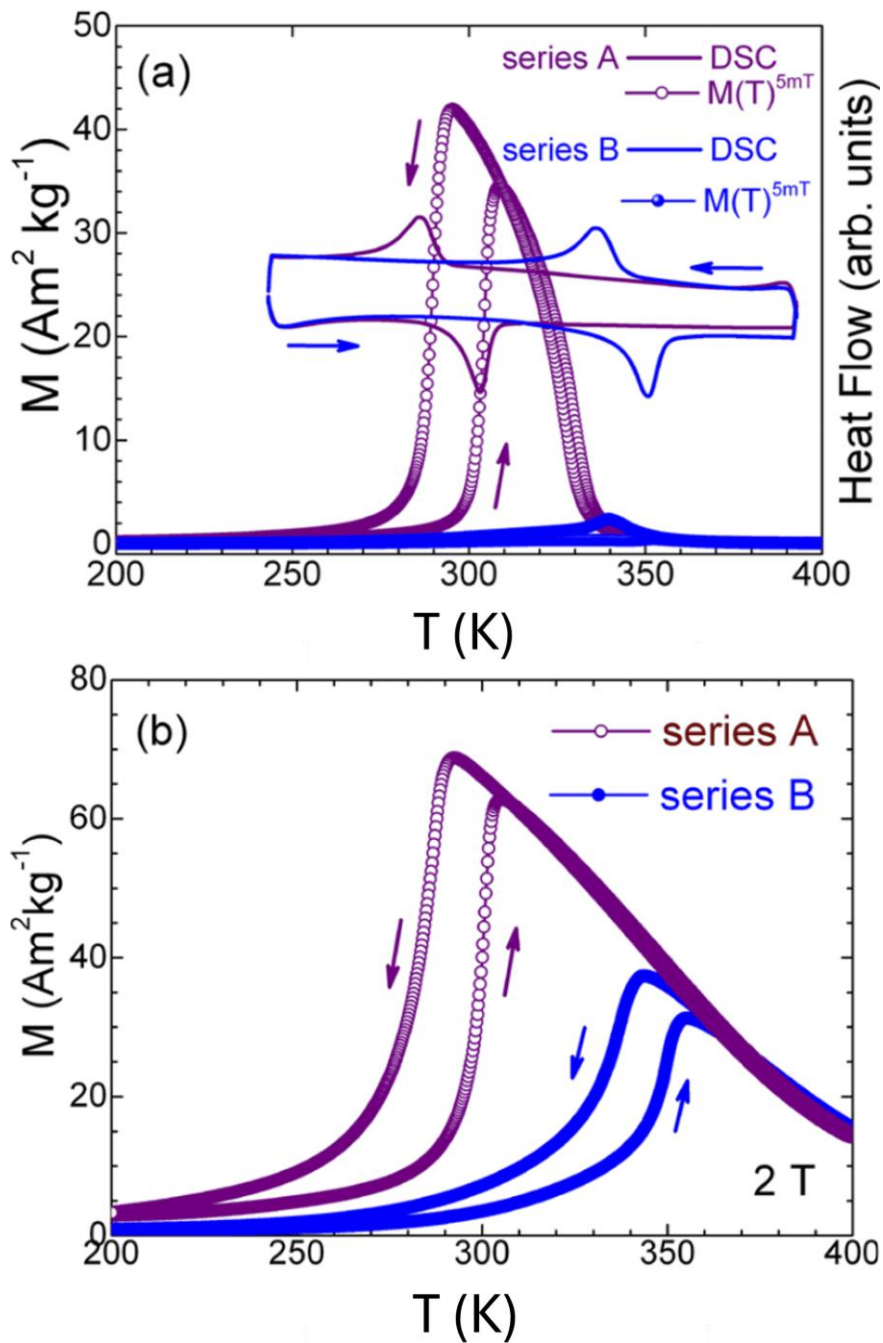


Figura 3.10. Curvas DSC (a) y  $M(T)$  correspondientes a las cintas  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  medidas a: (a) 5 mT y; (b) 2 T. Series A (curva morada) y series B (curva azul).

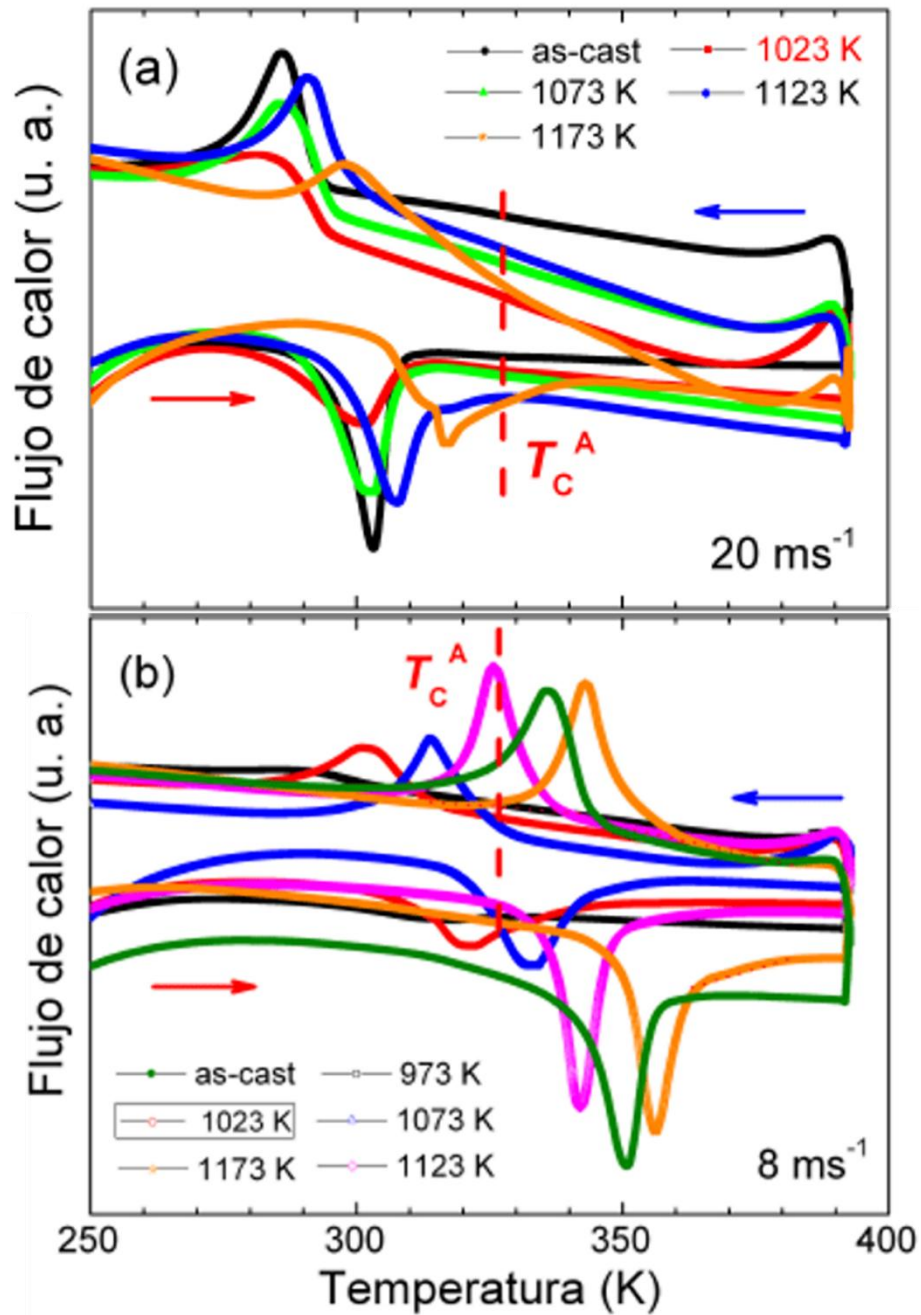


Figura 3.11. Curvas DSC de cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente de las series A (a) y B (b). La línea vertical punteada en ambas figuras indica la temperatura de Curie  $T_C^A$  de la fase austenita (que es determinada por la primera derivada de la curva  $M(T)^{5mT}$ ).

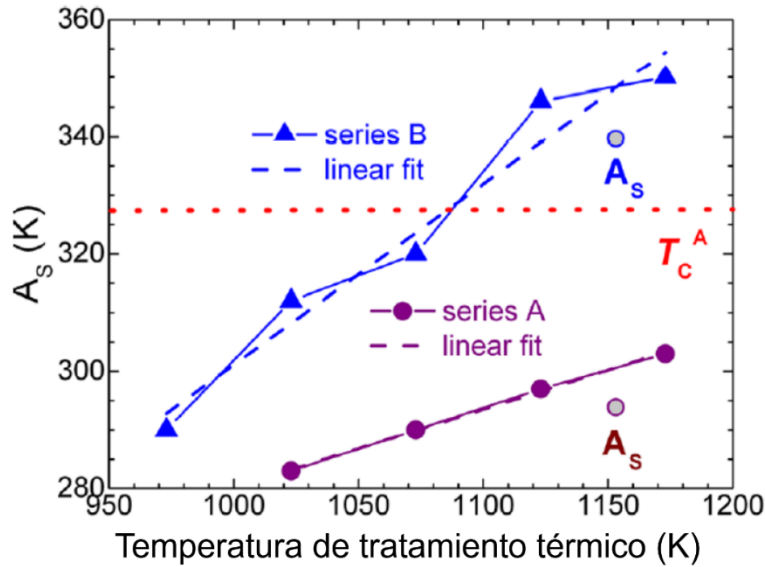


Figura 3.12.  $A_s$  en función de la temperatura de tratamiento térmico para ambas series de muestras (la línea discontinua horizontal indica  $T_c^A$ ).

### 3.2.3 Propiedades magnetocalóricas.

Con el objetivo de calcular el efecto magnetocalórico a las cintas  $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$  serie A, se midieron las isothermas de magnetización. En la Figura 3.13(a) se muestra el conjunto de curvas de magnetización isotérmica medidas hasta 2 T en el intervalo de temperatura de la transición magnetoestructural inversa (MST – AST). Así mismo, en la Figura 3.13(b) se muestran los gráficos de Arrott (es decir, gráficos  $M^2$  vs.  $\mu_0 H/M$ ) calculados para la transición martensítica inversa (en calentamiento) que, según el criterio de Banerjee [9] responde a su naturaleza de primer orden.

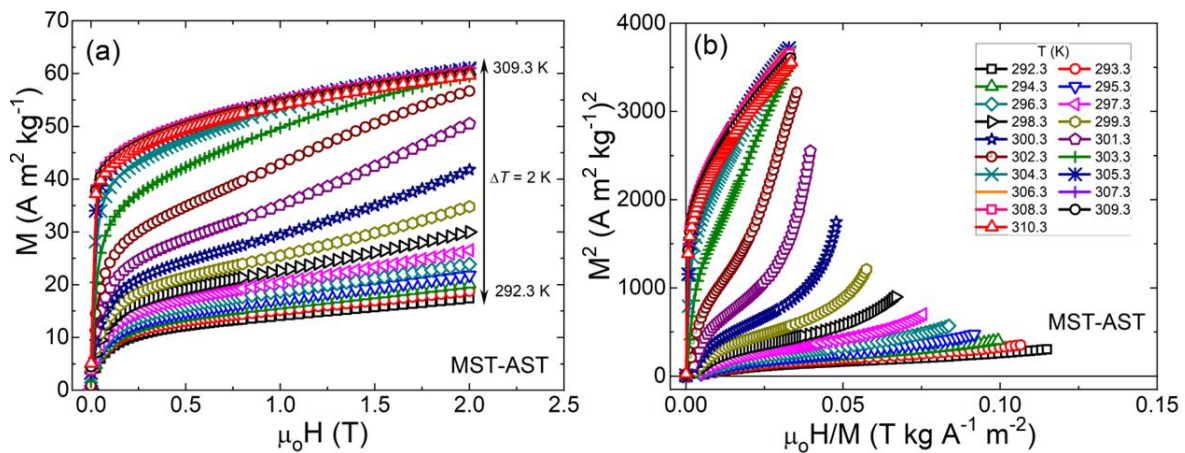
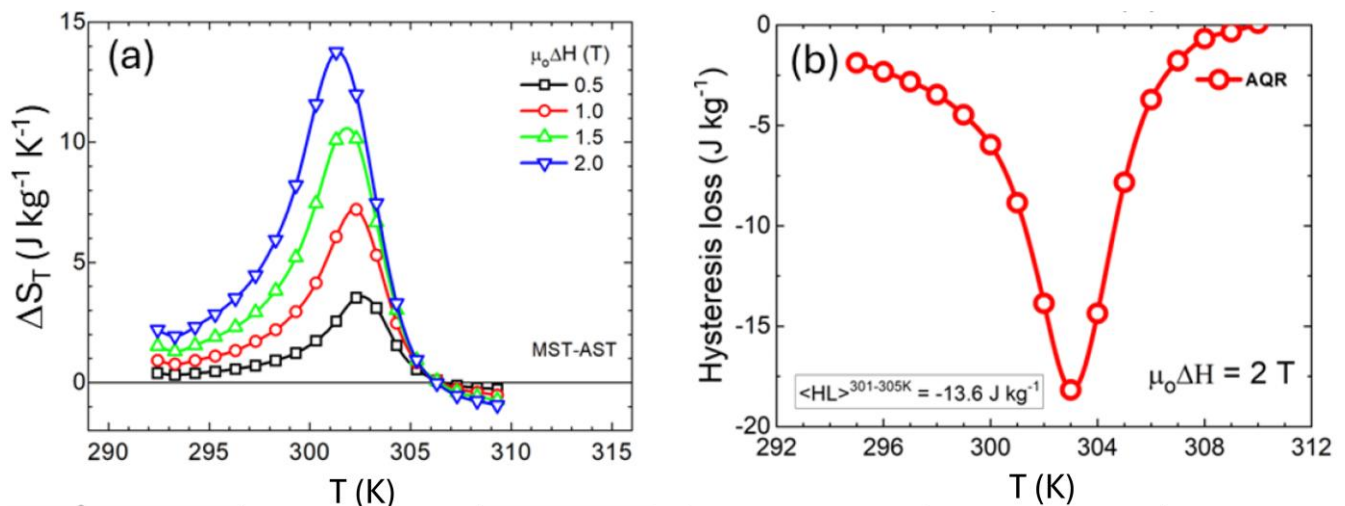


Figura 3.13. (a) Isothermas de magnetización y (b) gráficos de Arrott medidas en la región de la transformación MST-AST para las cintas recién solidificadas de la serie A (en el intervalo de temperatura desde 292.3 K hasta 309.3 K). La variación de temperatura entre una isoterma y la subsiguiente fue de 2 K.



A partir de las curvas antes mencionadas se determinaron las curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura  $\Delta S_T(T)$  por integración numérica de la relación de Maxwell (para la transición MTS - AST) y hasta un cambio de campo magnético de 2 T. Dichas curvas, se muestran en la [Figura 3.14](#). Como se puede ver, las curvas indican un valor pico de variación de entropía magnética ( $|\Delta S_T|^{\max}$ ) de  $13.8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , el cual, es alrededor de 50 % ( $27.2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) menor a lo reportado por Neves Bez y colaboradores [3]. Esto se debe al ancho en la transición martensítica de 5 K frente a 3 K (que fue determinado a partir del valor de  $\delta T_{FWHM}$  de la curva  $dM/dT(T)$  a 5 mT). Sin embargo, otros autores han reportado valores de  $|\Delta S_M|^{\max}$  similares a los obtenidos en este trabajo de tesis para composiciones similares:  $\text{Ni}_{36}\text{Co}_{14}\text{Mn}_{35.7}\text{Ti}_{14.3}$  ( $\sim 10 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ; cintas recién solidificadas) [10] y  $\text{Ni}_{36.5}\text{Co}_{13.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  ( $\sim 11 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ; cintas tratadas térmicamente a 1123 K – 10 minutos) [11]. La [Tabla 3.3](#) resume las propiedades magnetocalóricas significativas asociadas a la transición MST-AST, incluido los valores de la capacidad refrigerante ( $RC$ ). Así mismo, en la [Figura 3.14\(b\)](#) se muestra el valor promedio de la pérdida por histéresis  $\langle HL \rangle$  ( $-13.6 \text{ J kg}^{-1}$ ), la cual se estimó a partir de la curva  $HL(T)$  en el intervalo de temperatura dado por el semiancho a media altura,  $\delta T_{FWHM} = T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}$ , de la curva  $\Delta S_T(T)$ .



[Figura 3.14](#). Curvas de  $\Delta S_M(T)$  para cintas recién solidificadas de la serie A asociadas a la transición MTS–AST para  $0.5 \text{ T} \leq \mu_0 \Delta H \leq 2 \text{ T}$ .

**Tabla 3.3.** Variación de entropía magnética máxima  $|\Delta S_M|^{\max}$ , capacidad de refrigeración  $RC-1$ ,  $RC-2$  y  $RC-3$ , semiancho de la curva  $\Delta S_M(T)$  ( $\delta T_{FWHM}$ ), y valores del intervalo de operación en temperatura  $\delta T^{RC-3}$ ,  $T_{hot}^{RC-3}$  y  $T_{cold}^{RC-3}$  determinados para  $RC-3$ , para las cintas serie A recién solidificadas.

	$\mu_0 \Delta H$ (T)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
$ \Delta S_M ^{\max}$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	3.6	7.2	10.5	13.8
$RC-1$ (Jkg <sup>-1</sup> )	14	29	46	64
$RC-2$ (Jkg <sup>-1</sup> )	11	22	37	51
$\delta T_{FWHM}$ (K)	4	4	5	5
$T_{hot}$ (K)	304	304	304	304
$T_{cold}$ (K)	300	300	299	299
$RC-3$ (Jkg <sup>-1</sup> )	7	14	23	33
$\delta T^{RC-3}$ (K)	4	4	4	4
$T_{hot}^{RC-3}$ (K)	304	304	304	303
$T_{cold}^{RC-3}$ (K)	300	300	299	299

### 3.3 Efecto de la trituration mecánica en la transición magnetoestructural de cintas de la aleación $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$ .

Con este fin, las cintas fueron pulverizadas manualmente en un mortero de Ágata hasta obtener un polvo fino. Las Figuras 3.15(a) y (b) comparan los patrones de difracción medidos a las cintas pulverizadas y recién solidificadas (que denotamos como AQR). Para estas últimas se hizo incidir el haz de RX sobre la cara que no hace contacto con la rueda de Cu. Como muestra la figura, después de triturar mecánicamente las cintas, la cristalinidad de las fases presentes en la aleación se reduce notablemente lo que se expresa en la reducción sensible de la intensidad de las líneas de Bragg.

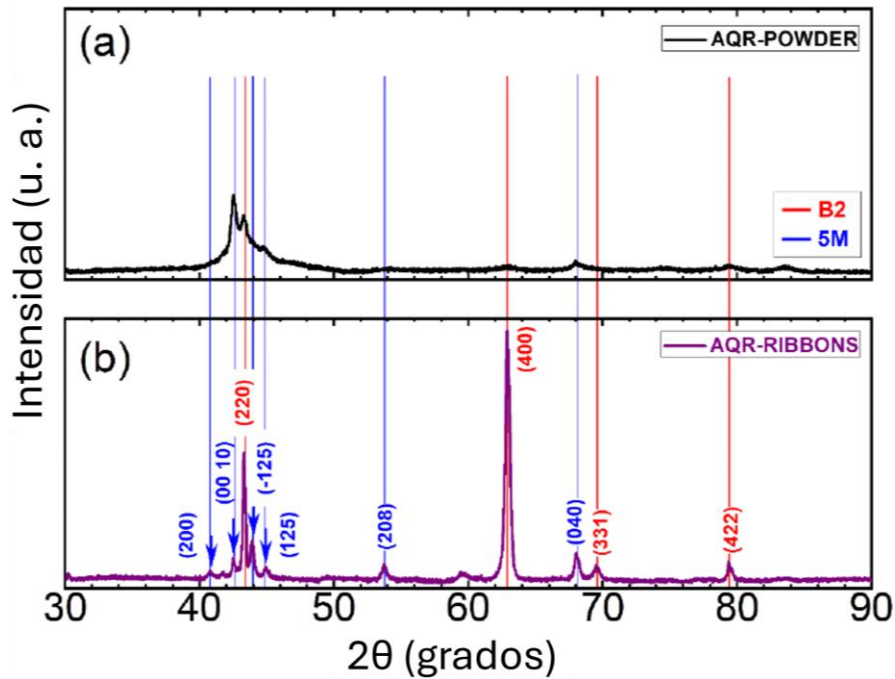


Figura 3.15. Patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente medidos para cintas trituradas manualmente (a) y recién solidificadas (AQR) (b). Las líneas verticales facilitan la localización de las reflexiones indexadas.

Por su parte, las curvas DSC de la Figura 3.16, revelan que la transición estructural se pierde (véase la curva negra). Nótese que no presenta pico endotérmico ni exotérmico que corresponderían a las transiciones martensítica y martensítica inversa.

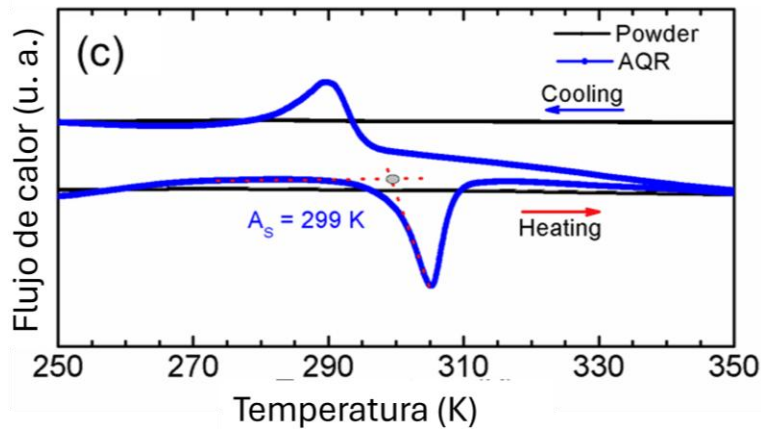


Figura 3.16. Curvas DSC correspondientes a las cintas AQR (curva azul) y polvos de cintas (curva negra).

Las Figuras 3.17(a) y (b) comparan las curvas  $M(T)$  medidas a un campo magnético aplicado de 5 mT y 2 T, respectivamente, para las cintas pulverizadas y recién solidificadas (AQR). Las cintas trituradas no presentan transición magnetoestructural, según muestran las curvas DSC y  $M(T)^{5mT}$  de las Figuras 3.17 y 3.17(a), respectivamente. En la Figura 3.17(b) se muestran las



curvas  $M(T)$  medidas a un campo magnético de 2 T. Nótese que la aplicación del campo magnético no produce un aumento notable de la magnetización en la muestra pulverizada (véase los valores máximos de magnetización que se alcanzan en las cintas de la curva  $M(T)^{5mT}$ ).

Estos resultados muestran que para estas aleaciones los defectos cristalinos, en este caso inducidos por la pulverización mecánica manual, afectan sensiblemente la transición magnetoestructural que, según se mostrará a continuación, no se recupera fácilmente después de un tratamiento térmico a baja temperatura.

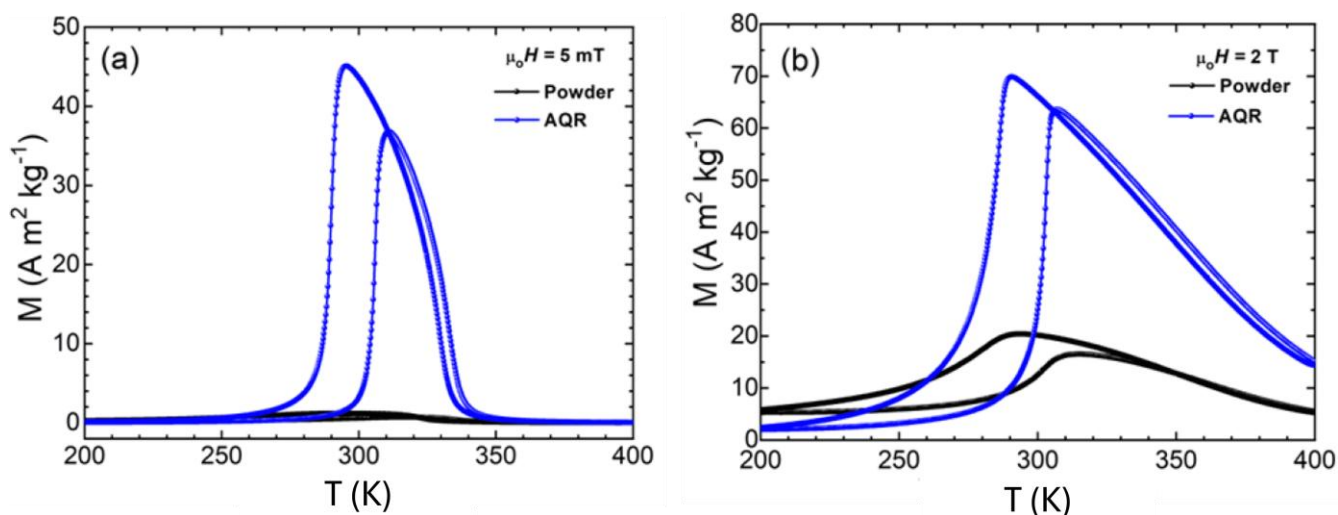


Figura 3.17. Curvas  $M(T)$  a 5 mT (a) y 2 T (b) para cintas pulverizadas manualmente y cintas recién solidificadas (AQR).

Con el objetivo de intentar recuperar la transición magnetoestructural se llevaron a cabo tratamientos térmicos a baja temperatura (773 K) durante 30 minutos, 1 h y 2 h. Cabe mencionar que también se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas mayores (hasta 1273 K). Sin embargo, el que mejor funcionó para el objetivo planteado fue el de 773 K. La Figura 3.18 compara los patrones de difracción correspondientes a las cintas haciendo incidir el haz de rayos X sobre la cara que no hace contacto con la rueda (Fig. 3.18(a)) con el obtenido para las cintas recién pulverizadas (Fig. 3.18(b)), y tratadas térmicamente 773 K durante 30 minutos (Fig. 3.18(c)) y 2 h (Fig. 3.18(d)). Como se mencionó anteriormente, después de la trituración manual de las cintas, la cristalinidad de las fases B2 y 5M se ve considerablemente afectada. Sin embargo, de acuerdo con el aumento que observamos en la intensidad de las líneas de Bragg, después de realizar los tratamientos térmicos la cristalinidad de la fase cúbica tipo B2 sólo se recupera parcialmente. Por lo tanto, los tratamientos térmicos practicados sólo permiten la recuperación de la cristalinidad de la fase cúbica tipo B2, y no se observan las

reflexiones para la fase martensítica monoclinica 5M (que si estaban presentes en el difractograma de las cintas recién solidificadas).

Las Figuras 3.19(a) y (b) muestran las curvas DSC y  $M(T)^{5mT}$ , respectivamente, que denotan también la recuperación parcial de la transición estructural. Sin embargo, nótese que la transición es muy ancha en comparación con la correspondiente a las cintas recién solidificadas (véase la curva azul en la Fig. 3.16).

A manera de resumen en la Tabla 3.4 se reportan las temperaturas de inicio y fin de la formación de las fases austenita y martensita, así como la histéresis térmica ( $\Delta T_{hyst}$ ) de la transformación. Como se observa, con el aumento del tiempo de tratamiento térmico la histéresis térmica tiende a reducirse.

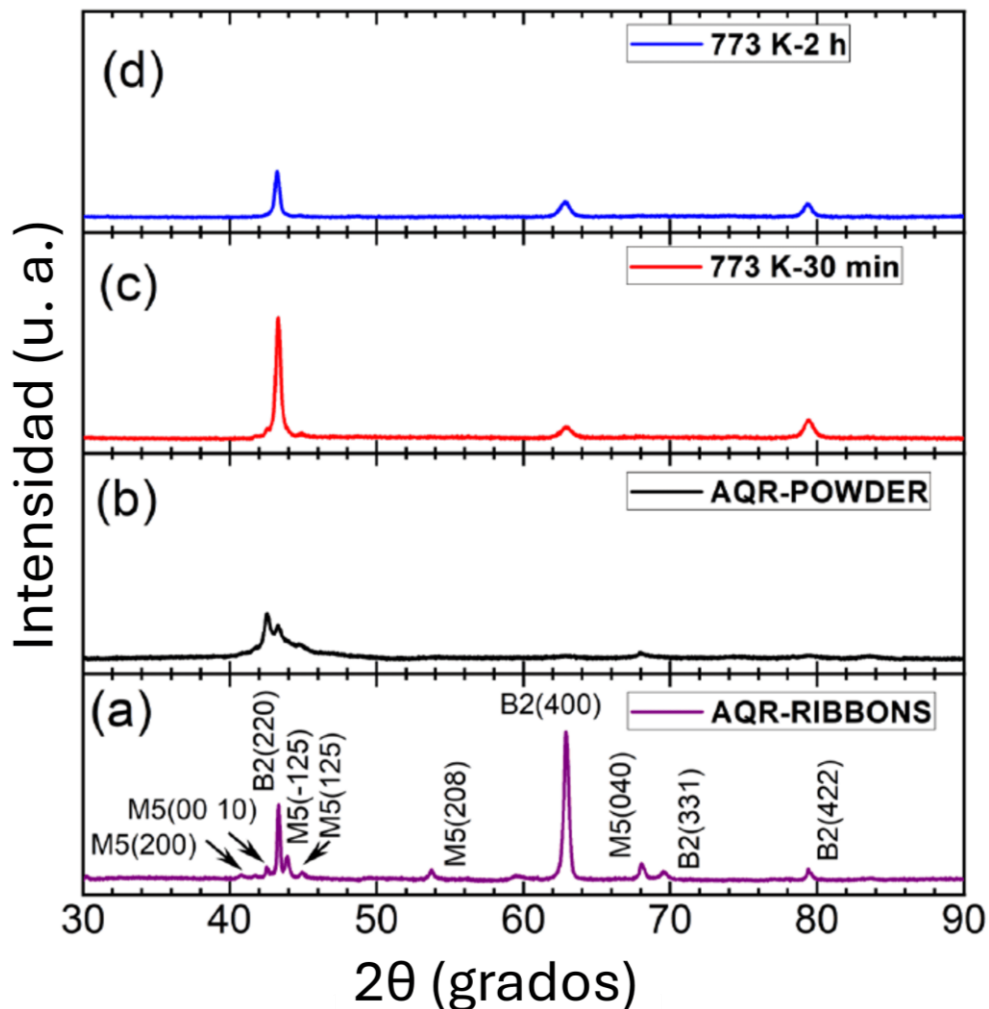
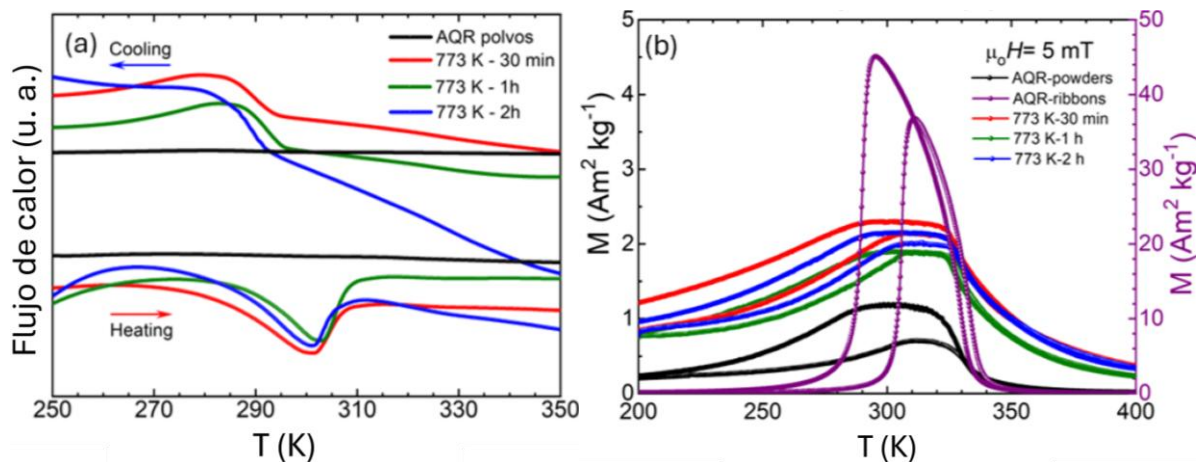


Figura 1.18. Patrones de difracción a temperatura ambiente para cintas  $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$ : (a) recién solidificadas (AQR); (b) cintas recién pulverizadas manualmente (sin tratamiento térmico); (c) tratadas térmicamente a 773 K durante 30 minutos, y; (d) 2 horas. Todos los patrones fueron medidos con las mismas condiciones experimentales.

**Tabla 3.4.** Temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica inversa y directa ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  y  $M_f$ ) e histéresis térmica ( $\Delta T_{hyst}$ ) correspondientes a cintas recién solidificados (AQR), pulverizadas manualmente y tratadas térmicamente a 773 K durante 30 minutos, 1 y 2 horas. Los valores fueron determinados por extrapolación simple a partir de las curvas de DSC.

	$A_s$ (K)	$A_f$ (K)	$M_s$ (K)	$M_f$ (K)	$\Delta T_{hyst}$ (K)
<b>AQR</b>	299	309	296	280	13
<b>AQR-pulverizada</b>	-	-	-	-	-
<b>773 K - 30 min</b>	282	309	295	258	14
<b>773 K - 1 h</b>	288	309	296	262	15
<b>773 K - 2 h</b>	284	305	292	261	13



**Figura 1.19.** Curvas DSC (a) y  $M(T)^{5mT}$  (b) de las cintas recién solidificadas, pulverizadas manualmente (sin tratamiento térmico) y tratadas térmicamente a 773 K durante 30 minutos, 1 y 2 horas.

En la [Figura 3.20](#) se comparan las curvas  $M(T)^{2T}$  correspondientes a las cintas recién solidificadas (AQR), pulverizadas y después de un tratamiento térmico a 773 K durante 30 minutos, 1 h y 2 h. Nótese que en comparación con lo obtenido para las cintas recién trituradas, la transición magnetoestructural se recupera parcialmente con el tratamiento térmico, aun cuando la transición magnetoestructural es ancha y el cambio en la magnetización se reduce en comparación con las cintas recién solidificadas.

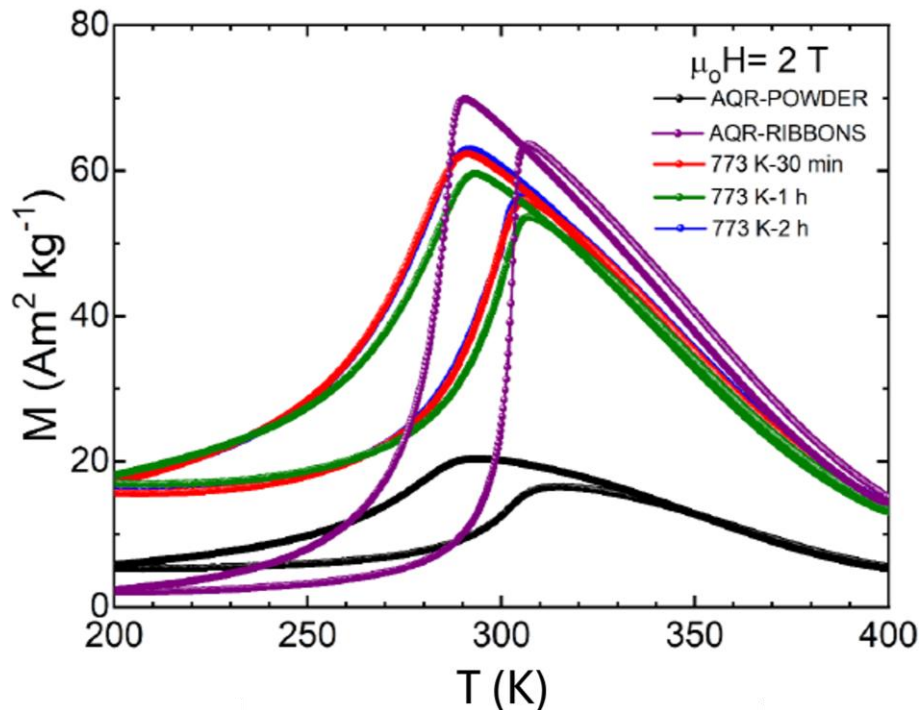


Figura 3.20. Comparación de las curvas  $M(T)$  a 2 T correspondiente a las cintas recién solidificadas (AQR), cintas pulverizadas manualmente y polvos tratados a 773 K durante 30 minutos, 1 y 2 horas de la aleación  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ .

### 3.4 Consolidación por SPS de la aleación $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ : caracterización estructural, magnética y magnetocalórica.

#### 3.4.1 Síntesis y caracterización magnetoestructural.

Para este trabajo se utilizaron las cintas de composición nominal  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ , obtenidas por temple rotatorio; su proceso de síntesis fue descrito en el capítulo 2, epígrafe 2.2. A partir de las mismas, se obtuvo un consolidado utilizando la técnica de sinterización por chispa y plasma (SPS). Las cintas fueron cortadas manualmente en pequeños trozos con el fin de colocarlas en un troquel o molde de grafito con un diámetro interno de 10 mm.

El proceso de sinterización se llevó a cabo en un sistema SPS Labox-210 de la firma Sinter Land Inc., aplicando una presión constante uniaxial de 30 MPa y a un aumento de corriente eléctrica de  $50 \text{ A} \cdot \text{min}^{-1}$ . Antes de empezar el proceso SPS, la cámara fue purgada durante varios ciclos de vacío-Ar para evitar la oxidación en la muestra.

En la Figura 3.21 se muestra la evolución de la temperatura y el desplazamiento a lo largo de la dirección vertical en función del tiempo durante el proceso SPS. En dicha figura se puede apreciar como en los primeros 650 s la muestra sufre expansión térmica debido al incremento

de temperatura y su temperatura alcanza alrededor de 900 K. A partir de este instante, la muestra comienza a compactarse y la temperatura aumenta progresivamente hasta los 1283 K en aproximadamente 240 s. Una vez que la muestra alcanza su máxima contracción (indicado por el inicio de una segunda expansión de la muestra) se retira la corriente eléctrica debido a lo cual la temperatura disminuye rápidamente. El consolidado obtenido se limpió mecánicamente y se determinó su densidad que fue de  $7.2 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  lo que representa el 96 % de su densidad relativa.

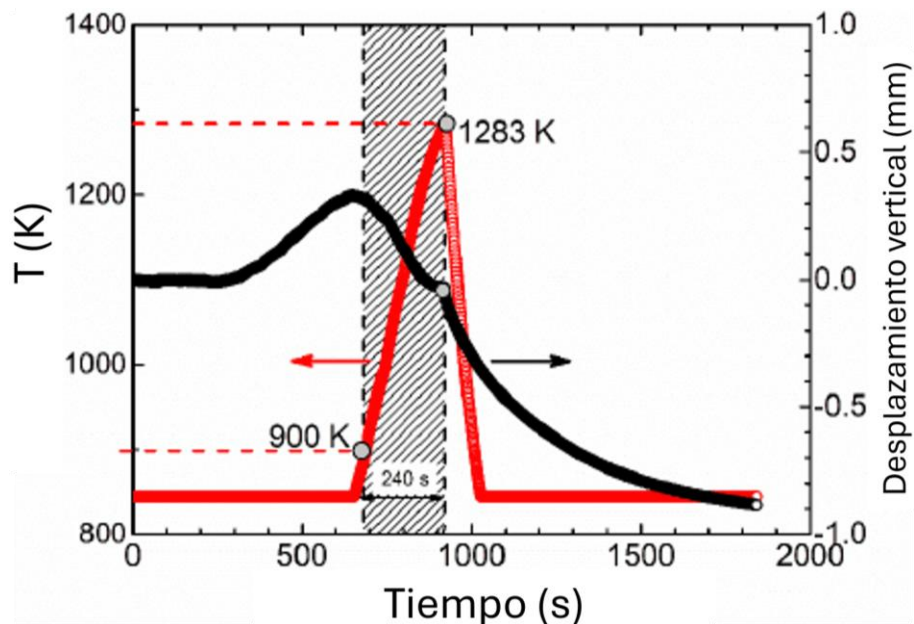


Figura 3.21. Evolución del desplazamiento vertical y la temperatura en función del tiempo durante el proceso de sinterizado por SPS de cintas de la aleación  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ .

En la Figura 3.22(a) se muestra una micrografía típica correspondiente a la sección transversal de las cintas precursoras cuyo espesor promedio fue de  $37 - 40 \mu\text{m}$ . La Figura 3.22(b) y la imagen insertada (de mayor eumento) muestra la cara del consolidado SPS recién solidificado paralela a la dirección del prensado después de ser pulido y atacado químicamente con Nital (al 10 %) a 1 V durante 5 s. La línea vertical punteada indica la dirección del prensado. Nótese que el espesor entre grieta y grieta es muy similar al espesor aproximado  $\langle d \rangle$  de las cintas. A partir de estas imágenes es posible identificar el acomodo de las cintas en el consolidado que se explica por la morfología del precursor utilizado.

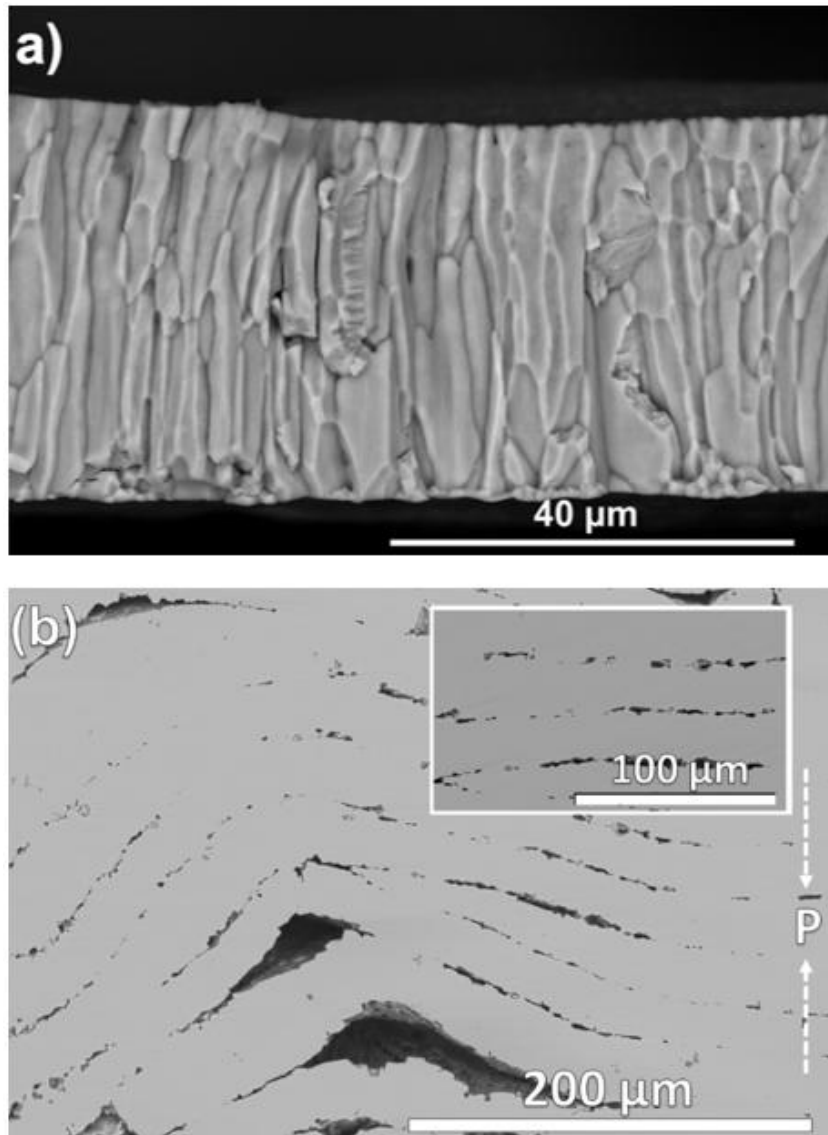


Figura 3.22. Micrografías SEM correspondientes a: (a) sección transversal de las cintas usadas como precursor y; (b) consolidado recién solidificado en un plano paralelo a la dirección del prensado durante el proceso SPS. La imagen insertada muestra el acomodo de las cintas en el plano paralelo a la dirección de la presión aplicada.

A manera de comparación, en las Figuras 3.23(a) y (b) se muestran los patrones de difracción indexados correspondiente a las cintas precursoras y el consolidado SPS, respectivamente. Los mismos fueron medidos en las mismas condiciones experimentales. Como se puede observar, en los difractogramas de ambas muestras se identifican de manera clara las reflexiones de Bragg para las estructuras cristalinas monoclinica 5M y cúbica tipo B2 [1], [4]. La coexistencia de ambas fases es consistente con la temperatura a la cual ocurre la transición martensítica en ambas muestras, las cuales aparecen alrededor de temperatura ambiente (temperatura a la cual fueron medidos los patrones de DRX). La reducción en la intensidad y



el ensanchamiento de los picos en el patrón de difracción del consolidado en comparación con las cintas precursoras, según enfatiza mediante los gráficos insertados, se puede atribuir al estrés inducido durante el proceso de sinterización.

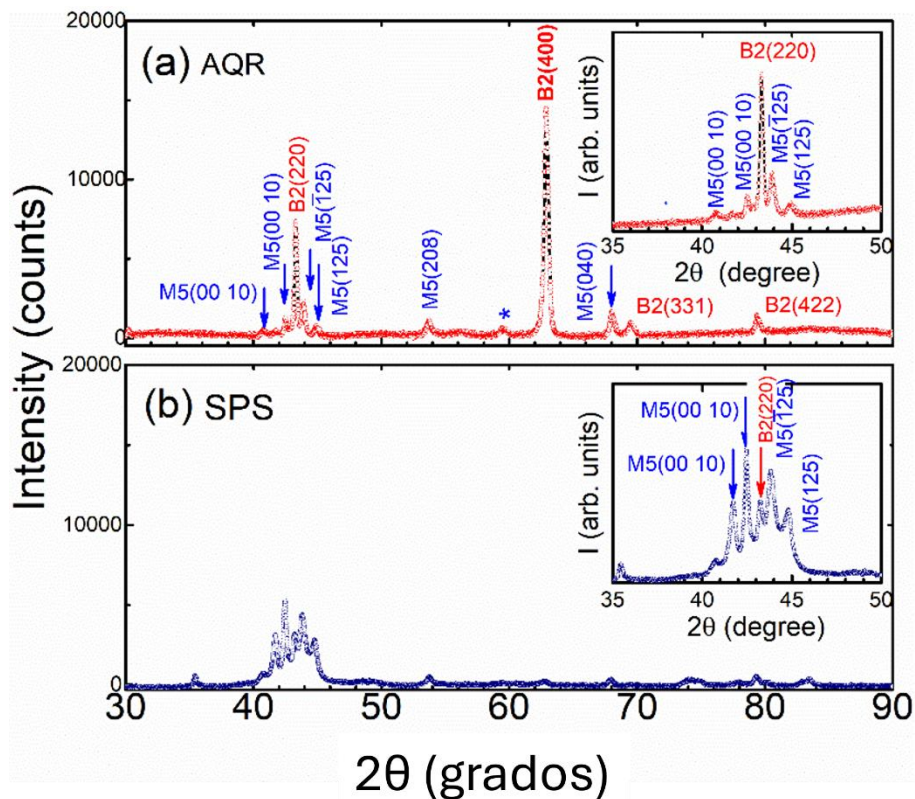


Figura 3.23. Patrones de difracción a temperatura ambiente para: (a) las cintas precursoras y; (b) la muestra obtenida por SPS. Los gráficos insertados son una ampliación en el intervalo de  $35^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  de los patrones de difracción. Ambos patrones de difracción fueron medidos en las mismas condiciones experimentales.

En la Figura 3.24 y Figura 2.25(a) se muestran las curvas DSC y  $M(T)^{5\text{mT}}$  de las cintas recién solidificadas (línea negra) y del consolidado recién solidificado (línea roja). Nótese que el consolidado exhibe transición martensítica similar a la de las cintas. Las temperaturas de inicio y final de la transición martensítica directa e inversa ( $M_s$  y  $M_f$ , y  $A_s$  y  $A_f$ , respectivamente) fueron determinadas de ambas mediciones por extrapolación simple (método de las tangentes) y la histéresis térmica ( $\Delta T_{\text{hyst}}$ ) fue estimada como  $\Delta T_{\text{hyst}} = A_f - M_s$ .

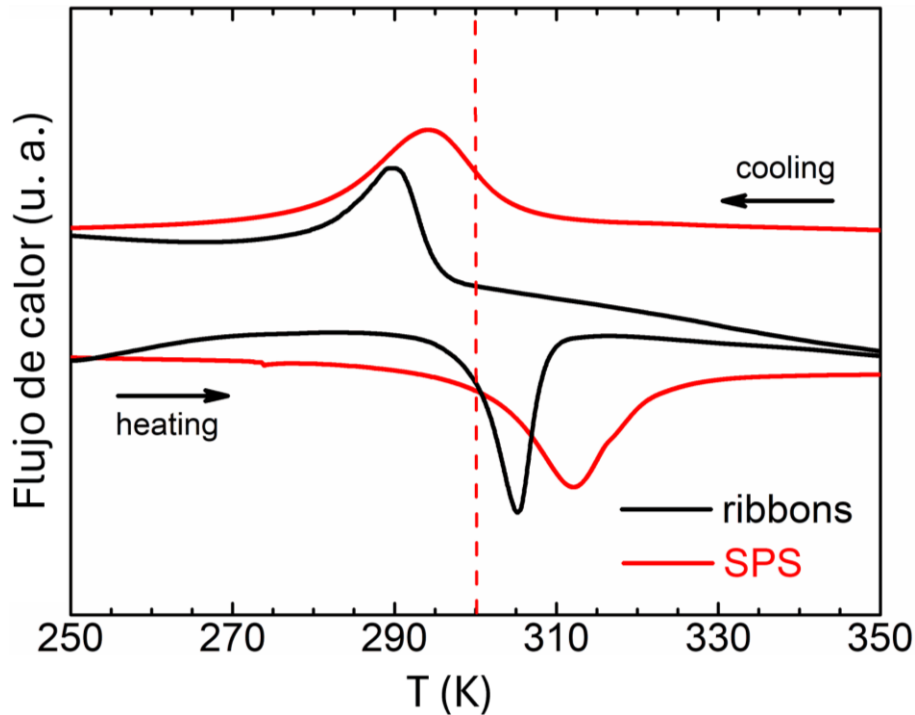


Figura 3.24. Curvas DSC correspondientes a las cintas precursoras (curva negra) y consolidado SPS (curva roja).

Tabla 3.5. Temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica inversa y directa ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  y  $M_f$ ) e histéresis térmica ( $\Delta T_{hyst}$ ) correspondiente a las cintas y el consolidado recién solidificados.

Muestra	DSC (K)					$M(T)^{5mT}$ (K)				
	$A_s$	$A_f$	$M_s$	$M_f$	$\Delta T_{hyst}$	$A_s$	$A_f$	$M_s$	$M_f$	$\Delta T_{hyst}$
Cintas	300	309	295	281	16	303	309	292	286	17
SPS	301	321	305	280	16	304	315	299	281	16

En la [Tabla 3.5](#) se resumen las temperaturas características determinadas. Como se puede ver, los valores determinados no son significativamente diferentes entre la muestra SPS y las cintas precursoras. Las diferencias distintivas entre ambas muestras radican en que la muestra SPS es más ancha y su  $\Delta M$  es ligeramente menor a un campo magnético aplicado de 2 T (véase la [Figura 3.25\(b\)](#)).



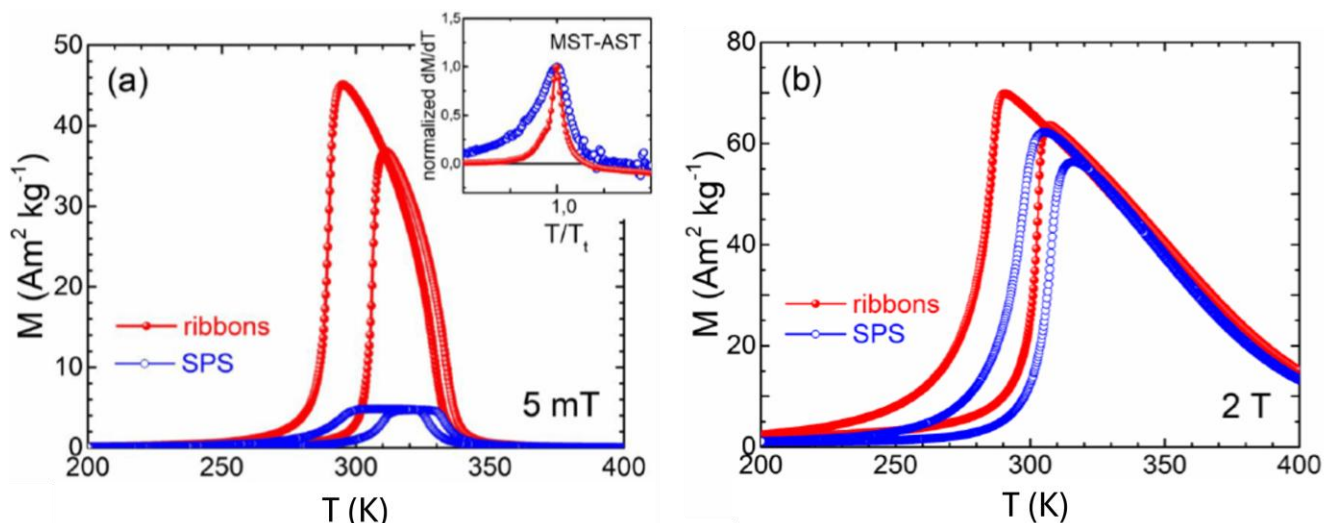


Figura 3.25. curvas  $M(T)$  medidas a campos magnéticos de 5 mT (a) y 2 T (b) para las cintas precursoras y el consolidado SPS. EL gráfico insertado en (a) muestra las curvas  $dM/dT(T)$  a 5 mT normalizadas para ambas muestras en torno a la transición MST-AST.

La figura insertada en la Figura 3.25(a) compara la  $dM/dT(T)$  a 5 mT normalizada al valor pico en el eje vertical en función de la temperatura normalizada  $T/T_t$ , con el objetivo de evaluar qué muestra presenta una transición más abrupta. La muestra SPS presenta una transición menos abrupta en comparación con las cintas precursoras (determinado por el semi-ancho a altura media  $\delta T_{FWHM}$ ). La Figura 3.25(b) muestra las curvas  $M(T)$  (muestra SPS y cintas precursoras) medidas a un campo magnético de 2 T donde se aprecia una reducción en la magnetización de 8 % para el consolidado en comparación con las cintas.

### 3.4.2 Caracterización magnetocalórica.

Con el objetivo de calcular y comparar las curvas  $\Delta S_T(T)$  de las cintas precursoras y el consolidado SPS, se midieron las curvas de magnetización en función de la temperatura a campo constante desde 0.1 T hasta 2 T (conocidas como curvas  $M(T)$  *isofield*) que se muestran en las Figuras 3.26(a) y (c) para la transición MST – AST (en un intervalo de temperatura desde los 295 K hasta los 315 K a una tasa de 1.0 K/min). El cálculo de las curvas  $\Delta S_T(T)$  se hizo por integración numérica de la relación de Maxwell (según se explica en el capítulo 1 de esta tesis). La Figura 3.27(a) compara las curvas de  $\Delta S_T(T)$  obtenidas. Como era de esperar, como la transición de la muestra SPS es más ancha y, dado que los valores de variación de entropía dependen directamente de la primera derivada de la magnetización en función de la temperatura, la  $|\Delta S_T|^{max}$  del consolidado es menor ( $11 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) con respecto a la de las cintas precursoras ( $16 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). La Tabla 3.6 resume los principales parámetros magnetocalóricos

derivados de la curva  $\Delta S_T(T)$  para una variación de campo magnético de 1 y 2 T; esto incluye los valores de capacidad de refrigeración ( $RC-1$  y  $RC-2$ ) para ambas muestras. Por su parte, la [Tabla 3.7](#) compara el valor obtenido ( $11 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de la  $|\Delta S_T|^{\max}$  para la muestra SPS a 2 T con los valores reportados por otros grupos de investigación. Como se puede ver, dicho valor es comparable con lo ya reportado  $10 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $\text{Ni}_{35}\text{Co}_{15}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  *bulk*) [1],  $12 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $\text{Ni}_{36.5}\text{Co}_{13.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  cintas) [11],  $10 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $\text{Ni}_{36.6}\text{Co}_{12.8}\text{Mn}_{34.7}\text{Ti}_{15.9}$  *bulk*) [12],  $6 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $\text{Ni}_{36}\text{Co}_{13}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{16}$  *bulk*) [13],  $12 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{13}\text{Mn}_{34}\text{Ti}_{16}$  SPS) [14], con excepción de lo reportado en las referencias  $27 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  cintas) [3],  $34 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{13}\text{Mn}_{34}\text{Ti}_{16}$  *bulk*) [5],  $27 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $\text{Ni}_{35.3}\text{Co}_{14.5}\text{Mn}_{34}\text{Ti}_{16}$  *suction-casted*) [8],  $19 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{13}\text{Mn}_{34}\text{Ti}_{16}$  *bulk*) [15].

**Tabla 3.6.**  $|\Delta S_T|^{\max}$ ,  $RC-1$ ,  $RC-2$ ,  $\delta T_{FWHM}$ ,  $T_{\text{hot}}$ , and  $T_{\text{cold}}$ , a variaciones de campo magnético de 1 y 2 T para las cintas precursoras y el consolidado SPS según la transición magnetoestructural MST – AST.

Muestra	$ \Delta S_T ^{\max}$ ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )		$RC-1$ ( $\text{J kg}^{-1}$ )		$RC-2$ ( $\text{J kg}^{-1}$ )		$\delta T_{FWHM}$ (K)		$T_{\text{hot}}$ (K)		$T_{\text{cold}}$ (K)		$HL$ ( $\text{J kg}^{-1}$ )
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	2
$\mu_0\Delta H$ (T)													
<b>Cintas</b>	8	16	26	59	20	47	3	4	306	305	302	302	-13.6
<b>SPS</b>	5	11	29	68	23	53	6	6	312	312	306	305	-7.7

Así mismo, se evaluó la pérdida por histéresis ( $HL$ ) a 2 T inducida por el campo magnético en ambas muestras para la transición MST – AST. Para ello, se midieron las isothermas de magnetización en aumento y decremento de campo magnético desde 0 hasta 2 T que se muestran en las [Figuras 3.26\(b\)](#) y [\(d\)](#). La [Figura 3.27\(b\)](#) muestra las curvas de  $HL(T)$  donde se puede apreciar que el valor promedio de las pérdidas  $\langle HL \rangle$  en el intervalo  $\delta T_{FWHM}$  es menor para el consolidado SPS ( $-7.7 \text{ Jkg}^{-1}$ ) en comparación con las cintas precursoras ( $-13.6 \text{ Jkg}^{-1}$ ). Esto último, resulta benéfico en términos tecnológicos ya que una mayor pérdida por histéresis implica una mayor pérdida energética por ciclo de refrigeración.

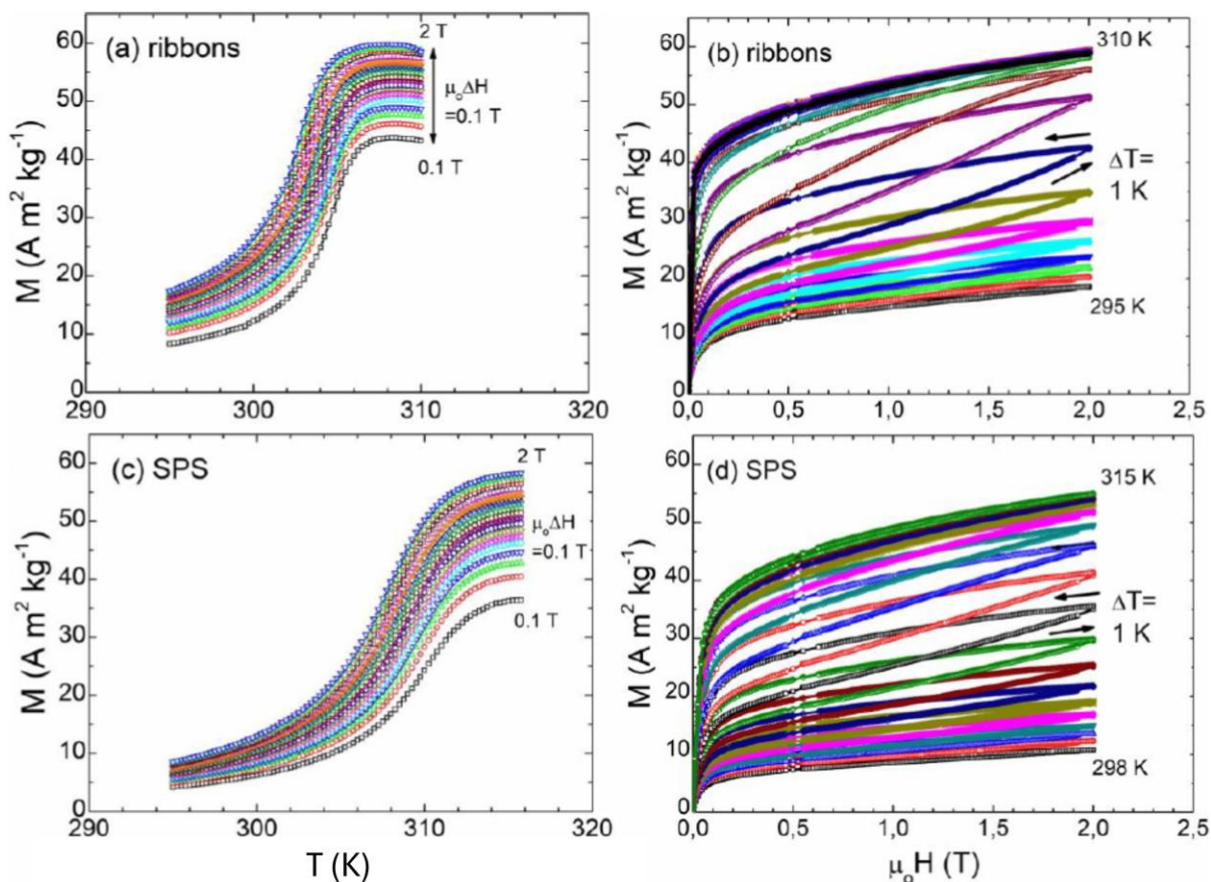


Figura 3.26. Curvas  $M(T)$  y  $M(\mu_0 H)$  medidas según la transición magnetoestructural MST – AST para las cintas precursoras [(a) y (b)] y al consolidado SPS [(c) y (d)].

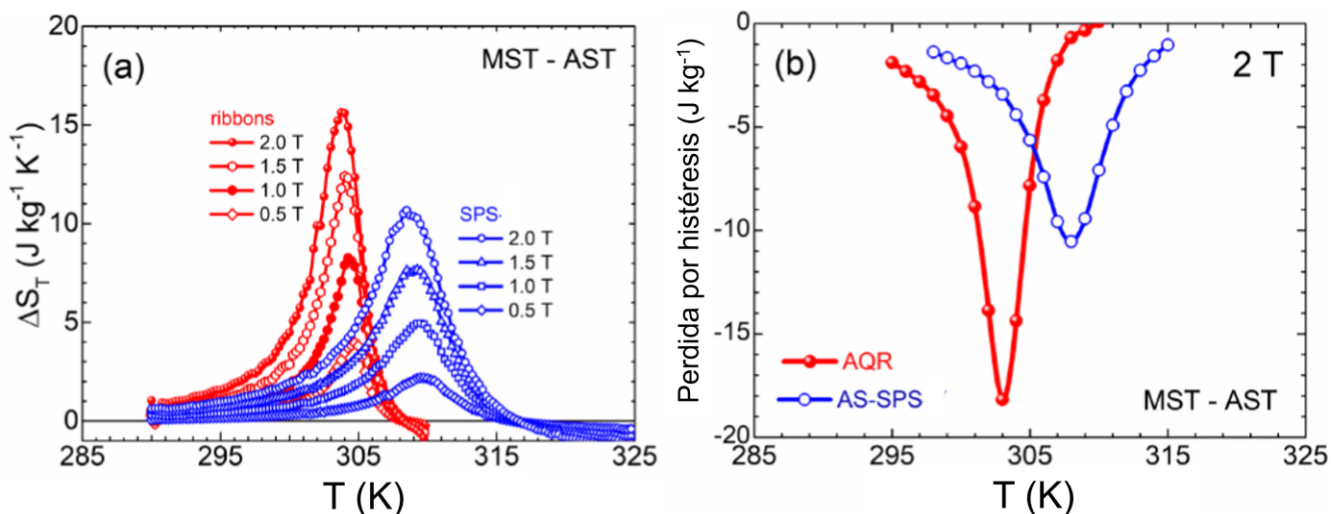


Figura 3.27. Curvas de  $\Delta S_T(T)$  para variaciones de campo magnético desde 0.5 T hasta 2 T (a), y; curvas de  $HL(T)$  a 2 T (b) para las cintas precursoras y el consolidado obtenido por SPS.

**Tabla 3.7.** Comparación de los valores de  $|\Delta S_T|^{\max}$  a 2 T de las cintas y el consolidado SPS con lo reportado en la literatura en aleaciones Ni-Co-Mn-Ti según la transición magnetoestructural MST – AST.  $T^{\text{peak}}$  representa la temperatura a la que se encuentra el valor pico de la curva  $|\Delta S_T|^{\max}$ .

Sample	$ \Delta S_T ^{\max}$ (2 T) (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$T^{\text{peak}}$	Ref.
1 Ni <sub>37.5</sub> Co <sub>12.5</sub> Mn <sub>35</sub> Ti <sub>15</sub> RIBBONS	16	304	Presente trabajo
2 Ni <sub>37.5</sub> Co <sub>12.5</sub> Mn <sub>35</sub> Ti <sub>15</sub> SPS	11	309	Presente trabajo
3 Ni <sub>35</sub> Co <sub>15</sub> Mn <sub>35</sub> Ti <sub>15</sub> BULK	10	272	[1]
4 Ni <sub>37.5</sub> Co <sub>12.5</sub> Mn <sub>35</sub> Ti <sub>15</sub> RIBBONS	27	290	[3]
5 Ni <sub>37</sub> Co <sub>13</sub> Mn <sub>34</sub> Ti <sub>16</sub> BULK	34	253	[5]
6 Ni <sub>36.5</sub> Co <sub>13.5</sub> Mn <sub>35</sub> Ti <sub>15</sub> RIBBONS	12	295	[11]
7 Ni <sub>35.5</sub> Co <sub>14.5</sub> Mn <sub>35</sub> Ti <sub>15</sub> SUCTION-CASTED	27	292	[8]
8 Ni <sub>37</sub> Co <sub>13</sub> Mn <sub>34</sub> Ti <sub>16</sub> BULK	19	240	[15]
9 Ni <sub>36.6</sub> Co <sub>12.8</sub> Mn <sub>34.7</sub> Ti <sub>15.9</sub> BULK	10	270	[12]
10 Ni <sub>36</sub> Co <sub>13</sub> Mn <sub>35</sub> Ti <sub>16</sub> BULK	6	160	[13]
11 Ni <sub>37</sub> Co <sub>13</sub> Mn <sub>34</sub> Ti <sub>16</sub> SPS (FROM POWDERS)	12	310	[14]

### 3.5 Conclusiones del capítulo.

A partir de los estudios realizados sobre las propiedades estructurales, microestructurales, magnéticas y magnetocalóricas de aleaciones Ni<sub>50-x</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>35</sub>Ti<sub>15</sub> con  $12 \leq x \leq 13.5$  obtenidas por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio se llegó a las siguientes conclusiones:

(a) Las cintas obtenidas por solidificación rápida son monofásicas, presentan una microestructura formada por granos columnares que tienden a crecer con su eje mayor perpendicular al plano de estas y las fases austenita y martensita cristalizan en una estructura cúbica tipo B2 monoclinica con modulación 5, respectivamente.

(b) La sustitución parcial de Ni por Co en la línea composicional Ni<sub>50-x</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>35</sub>Ti<sub>15</sub> y el intervalo  $12 \leq x \leq 13.5$ : (i) lleva a una disminución sensible de la temperatura de transición martensítica

(~ 70 K), así como al aumento de la histéresis térmica (de 11 a 21 K); (ii) para los contenidos de Co  $x= 13$  y  $13.5$  la martensita muestra comportamiento ferromagnético.

(c) la composición  $x= 12.5$  presentó su transición en torno a 300 K, una histéresis relativamente baja (13 K) y un salto de magnetización de  $55 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ , por lo que fue seleccionada para realizar varios estudios que nos permitieran profundizar en el conocimiento de las propiedades de este tipo de aleaciones. Los resultados son los siguientes:

- la reducción de la velocidad tangencial de la rueda de  $20$  a  $8 \text{ ms}^{-1}$  condujo a un aumento significativo en la temperatura de la transición estructural (~ 48 K), mientras que la temperatura de Curie de la fase austenita  $T_C^A$  permanece constante lo que conlleva la reducción del salto de magnetización asociado a la transformación magnetoestructural;

- un tratamiento térmico por 30 minutos a temperaturas entre 1023 K y 1173 K conduce a un aumento lineal de la temperatura de inicio de la transición MST-AST, sin embargo,  $T_C^A$  permanece constante. Como resultado, en la medida que la transición estructural se aproxima a  $T_C^A$  se reduce el salto de magnetización y por tanto la respuesta magnetocalórica;

- la pulverización manual de las cintas afecta de manera sensible la cristalinidad de las fases presentes en estas aleaciones llevando a la desaparición de la transición estructural martensítica. Sin embargo, la misma puede recuperarse, al menos parcialmente, después de un tratamiento térmico adecuado. En nuestro caso esto se observó después de aplicar un tratamiento a una temperatura relativamente baja (773 K) para tiempos entre 30 minutos y 2 h.

- Si bien las cintas recién solidificadas presentan un valor de  $|\Delta S_T|^{\text{max}}$  a 2 T característico de efecto magnetocalórico gigante ( $13.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), éste es inferior en alrededor de un 50% con respecto al mejor valor reportado ( $27 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), lo que se explica porque la transición que conseguimos es menos abrupta. Sin embargo, está dentro de lo esperable de acuerdo con lo reportado por varios grupos de investigación. Por su parte, la pérdida por histéresis magnética promedio, asociada a la transformación MST-AST, es relativamente bajas ( $13.6 \text{ Jkg}^{-1}$ ) en comparación con lo que típicamente se reporta para aleaciones Heusler en los sistemas Ni-Mn-X con  $X= \text{In}, \text{Sn}$  y  $\text{Sb}$ )

- la sinterización por chispa y plasma usando cintas recién solidificadas como precursor permitió conseguir un consolidado con de alta densidad (~ 96 %) que preserva las características principales de la transformación magnetoestructural aun cuando las temperaturas características aumentan ligeramente y ésta se vuelve algo más ancha lo que

conlleva a una reducción en alrededor de un 20 % en el valor de  $|\Delta S_T|^{\max}$ . Por su parte, la pérdida por histéresis magnética promedio asociada a la transformación MST-AST se reduce en casi el 50 % ( $7.7 \text{ Jkg}^{-1}$ ).

### 3.6 Referencias bibliográficas.

- [1] Z. Y. Wei, K. K. Liu, J. H. Chen, Y. Li, G. D. Liu, H. Z. Luo, X. K. Xi, H. W. Zhang, W. H. Wang, and G. H. Wu, "Realization of multifunctional shape-memory ferromagnets in all-*d*-metal Heusler phases," *Appl Phys Lett*, vol. 107, no. 2, 2015, doi: 10.1063/1.4927058.
- [2] C. Ma, K. Liu, X. Han, S. Yang, N. Ye, and J. Tang, "Martensitic transformation and magnetocaloric effect in melt-spun  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{31.5}\text{Co}_{8.5}\text{Ti}_{10}$  all-3d-metal alloy ribbons," *J Magn. Magn. Mater.*, vol. 493, p. 165733, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.165733.
- [3] H. Neves Bez, A. K. Pathak, A. Biswas, N. Zarkevich, V. Balema, Y. Mudryk, D. D. Johnson, V. K. Pecharsky, "Giant enhancement of the magnetocaloric response in Ni–Co–Mn–Ti by rapid solidification," *Acta Mater*, vol. 173, pp. 225–230, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.actamat.2019.05.004.
- [4] Z. Y. Wei, E. K. Liu, Y. Li, X. L. Han, Z. W. Du, H. Z. Luo, G. D. Liu, X. K. Xi, H. W. Zhang, W. H. Wang, and G. H. Wu, "Magnetostructural martensitic transformations with large volume changes and magneto-strains in all- *d* -metal Heusler alloys," *Appl Phys Lett*, vol. 109, no. 7, Aug. 2016, doi: 10.1063/1.4961382.
- [5] A. Taubel, B. Beckmann, L. Pfeuffer, N. Fortunato, F. Scheibel, S. Ener, T. Gottschall, K. P. Skokov, H. Zhang, O. Gutfleisch, "Tailoring magnetocaloric effect in all-d-metal Ni-Co-Mn-Ti Heusler alloys: a combined experimental and theoretical study," *Acta Mater*, vol. 201, pp. 425–434, 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2020.10.013.
- [6] L. Mañosa and A. Planes, "Materials with Giant Mechanocaloric Effects: Cooling by Strength," Mar. 21, 2017, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adma.201603607.
- [7] Z. Y. Wei, W. Sun, Q. Shen, Y. Shen, Y. F. Zhang, E. K. Liu, and J. Liu, "Elastocaloric effect of all- *d* -metal Heusler NiMnTi(Co) magnetic shape memory alloys by digital image correlation and infrared thermography," *Appl Phys Lett*, vol. 114, no. 10, p. 101903, 2019, doi: 10.1063/1.5077076.
- [8] Z. Wei, Y. Shen, Z. Zhang, J. Guo, B. Li, E. Liu, >. Zhang, and J. Liu, "Low-pressure-induced giant barocaloric effect in an all- *d* -metal Heusler  $\text{Ni}_{35.5}\text{Co}_{14.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  magnetic shape memory alloy," *APL Mater*, vol. 8, no. 5, p. 051101, 2020, doi: 10.1063/5.0005021.
- [9] S. K. Banerjee, "On a generalised approach to first and second order magnetic transitions," *Phys. Lett.*, vol. 12, pp. 16–17, 1964.

- [10] K. Liu, X. Han, K. Yu, C. Ma, Z. Zhang, Y. Song, S. Ma, H. Zeng, C. Chen, X. Luo, S. U. Rehman, Z. Zhong, "Magnetic-field-induced metamagnetic reverse martensitic transformation and magnetocaloric effect in all-*d*-metal Ni<sub>36.0</sub>Co<sub>14.0</sub>Mn<sub>35.7</sub>Ti<sub>14.3</sub> alloy ribbons," *Intermetallics*, vol. 110, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.intermet.2019.106472.
- [11] K. Liu, S. Ma, C. Ma, X. Han, K. Yu, S. Yang, Z. Zhang, Y. Song, X. Luo, C. Chen, S. U. Rehman, Z. Zhong, "Martensitic transformation and giant magneto-functional properties in all-*d*-metal Ni-Co-Mn-Ti alloy ribbons," *J Alloys Compd*, vol. 790, pp. 78–92, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.173.
- [12] Z. Guan, J. Bai, S. Sun, J. Gu, X. Liang, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo, "Extraordinary mechanical properties and successive caloric effects with ultrahigh cyclic stability in directionally solidified Ni<sub>36.6</sub>Co<sub>12.8</sub>Mn<sub>34.7</sub>Ti<sub>15.9</sub> alloy," *Appl Mater Today*, vol. 29, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.apmt.2022.101634.
- [13] Z. Guan, J. Bai, Y. Zhang, J. Gu, X. Liang, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, and L. Zuo, "Simultaneously realized large low-temperature magnetocaloric effect and good mechanical properties in Ni<sub>36</sub>Co<sub>13</sub>Mn<sub>35</sub>Ti<sub>16</sub> alloy," *J Appl Phys*, vol. 131, no. 16, Apr. 2022, doi: 10.1063/5.0088692.
- [14] S. Sun, J. Bai, J. Gu, K. Guo, N. Morley, Q. Gao, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo, "Extraordinary mechanical properties and room-temperature magnetocaloric effects in spark plasma sintered all-*d*-metal Ni-Co-Mn-Ti alloy," *J Alloys Compd*, vol. 976, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.173406.
- [15] Z. Guan, J. Bai, Y. Zhang, J. Gu, N. Morley, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo, "Ni-Co-Mn-Ti-B high performance multiferroic phase transformation material: Simultaneous modulation of mechanical properties and successive caloric effects by B doping," *Materials Today Physics*, vol. 36, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.mtphys.2023.101183.



## **CAPÍTULO 4. Transición magnetoestructural y propiedades magnetocalóricas de cintas de la aleación $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ dopadas con B.**

Se ha demostrado que la adición de Boro en sistemas Ni-Mn-X (Sb, In, Sn) tipo Heusler puede ocupar espacios intersticiales que ayudan a ajustar la temperatura de transición martensítica o incluso mejorar las propiedades mecánicas y magnetocalóricas debido a su pequeño radio atómico y dependiendo de la cantidad agregada [1], [2], [3], [4]. En este sentido, el objetivo principal de este capítulo es obtener cintas  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  dopadas con Boro y evaluar el efecto que tiene dicho dopaje en la transición estructural y en las propiedades magnetotérmicas. Se presenta como se obtuvieron dichas aleaciones y se reporta la caracterización estructural, microestructural, térmica, termomagnética y magnetocalórica. Estas propiedades se comparan con la aleación sin dopaje con Boro.

### **4.1 Obtención de muestras.**

Las cintas fueron producidas como se describió en el epígrafe 2.1 a partir de una aleación en bulto. Para el dopaje de la aleación  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  en bulto se B (99.9%, Aldrich) para obtener una composición  $(\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15})_{99.6}\text{B}_{0.4}$ . De las mismas, se seleccionaron algunas cintas para ser tratadas térmicamente a 1073 K durante 4 h. De esta manera, se comparan las propiedades de las cintas sin tratamiento térmico sin dopaje y con dopaje de B ( $x= 0.0$  AS y  $x= 0.4$  AS, respectivamente), y, dopadas con B y tratadas térmicamente ( $x= 0.4$  TA).

### **4.2 Estudio de la transformación magnetoestructural.**

La [Figura 4.1](#) compara la microestructura granular típica de las cintas  $x= 0.0$  AS y  $x= 0.4$  AS en las superficies de contacto (CS, [Figura 4.1\(a\)](#) y [\(b\)](#)) y de no contacto (NCS, [Figura 4.1\(c\)](#) y [\(d\)](#)) con la rueda de Cu, y, para la sección transversal ([Figura 4.1\(e\)](#) y [\(f\)](#)). Como se puede ver, granos en forma de columna crecen con su eje mayor orientado a lo largo de la dirección del gradiente térmico durante la solidificación, es decir, el eje más largo de los granos tiende a orientarse perpendicularmente a ambas superficies de las cintas (ver [Figura 4.1\(e\)](#) y [\(f\)](#)). La sección transversal muestra la reducción en el espesor promedio para las cintas dopadas con B ( $\sim 20$   $\mu\text{m}$ ) en comparación con las muestras sin B ( $\sim 38$   $\mu\text{m}$ ). Además, se observó un ligero aumento, pero perceptible, en el tamaño promedio de grano, lo que sugiere que el B promueve el crecimiento cristalino. Como muestran las imágenes, la muestra sin B muestra granos con y sin dominios martensíticos, lo que denota la coexistencia de la fase austenita y martensita.



Por el contrario, en la muestra dopada con B no se aprecian dominios martensíticos. Esto último es coherente con el cambio de temperatura de la transformación martensítica con la adición de B, como muestran las curvas DSC y  $M(T)^{5mT}$  que se muestran más adelante.

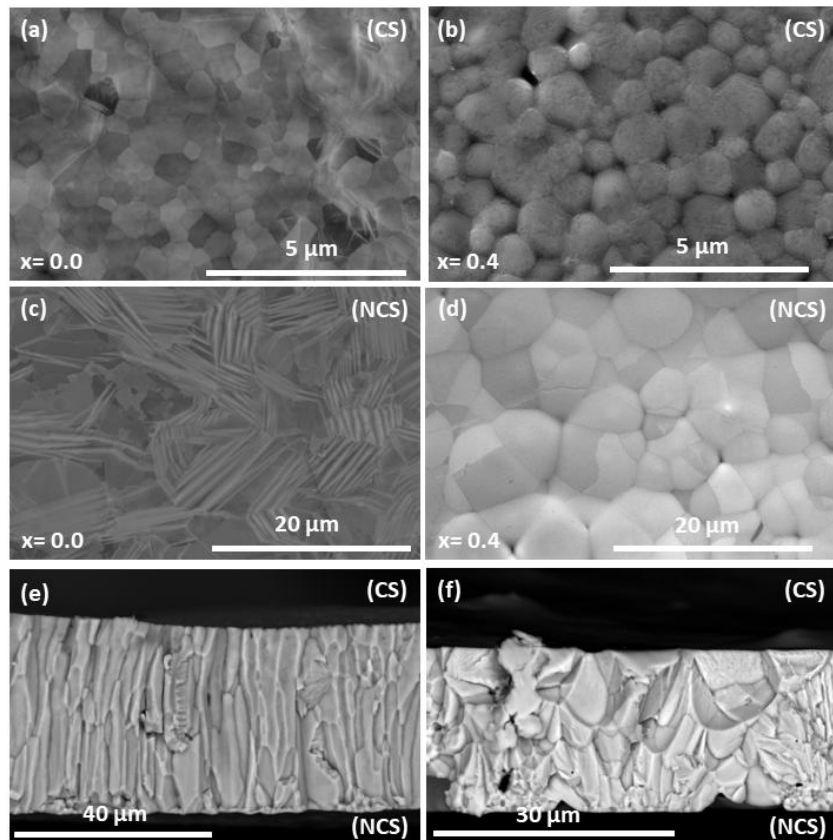


Figura 4.1. Micrografía SEM de la microestructura típica que exhiben las cintas de  $(\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15})_{100-x}\text{B}_x$  con  $x = 0.0$  y  $0.4$  recién solidificadas sobre las superficies de contacto (a, b) y sin contacto (c, d) con la rueda de cobre, y en la sección transversal (e, f).

Con el objetivo de verificar la composición de las muestras, se realizaron análisis semicuantitativos de la composición química elemental por EDS en varias zonas seleccionadas sobre la cara CS y NCS. Ejemplo de los EDS típicos obtenidos se muestran en las Figuras 4.2(a), (b) y (c). A partir de ellos, y sin considerar la cantidad de B, las composiciones químicas elementales medias determinadas fueron las siguientes:  $\text{Ni}_{35.6\pm 1.2}\text{Co}_{12.1\pm 1.0}\text{Mn}_{37.0\pm 1.1}\text{Ti}_{15.3\pm 0.6}$  para  $x = 0.0$  AS,  $\text{Ni}_{35.9\pm 1.3}\text{Co}_{10.7\pm 1.0}\text{Mn}_{37.8\pm 1.1}\text{Ti}_{15.6\pm 0.5}$  para  $x = 0.4$  AS, y  $\text{Ni}_{35.9\pm 1.2}\text{Co}_{10.4\pm 1.0}\text{Mn}_{37.5\pm 1.2}\text{Ti}_{16.2\pm 0.6}$  para  $x = 0.4$  TA. Como se puede ver, dentro del error en la determinación, la composición semicuantitativa determinada es cercana a la composición nominal  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ .

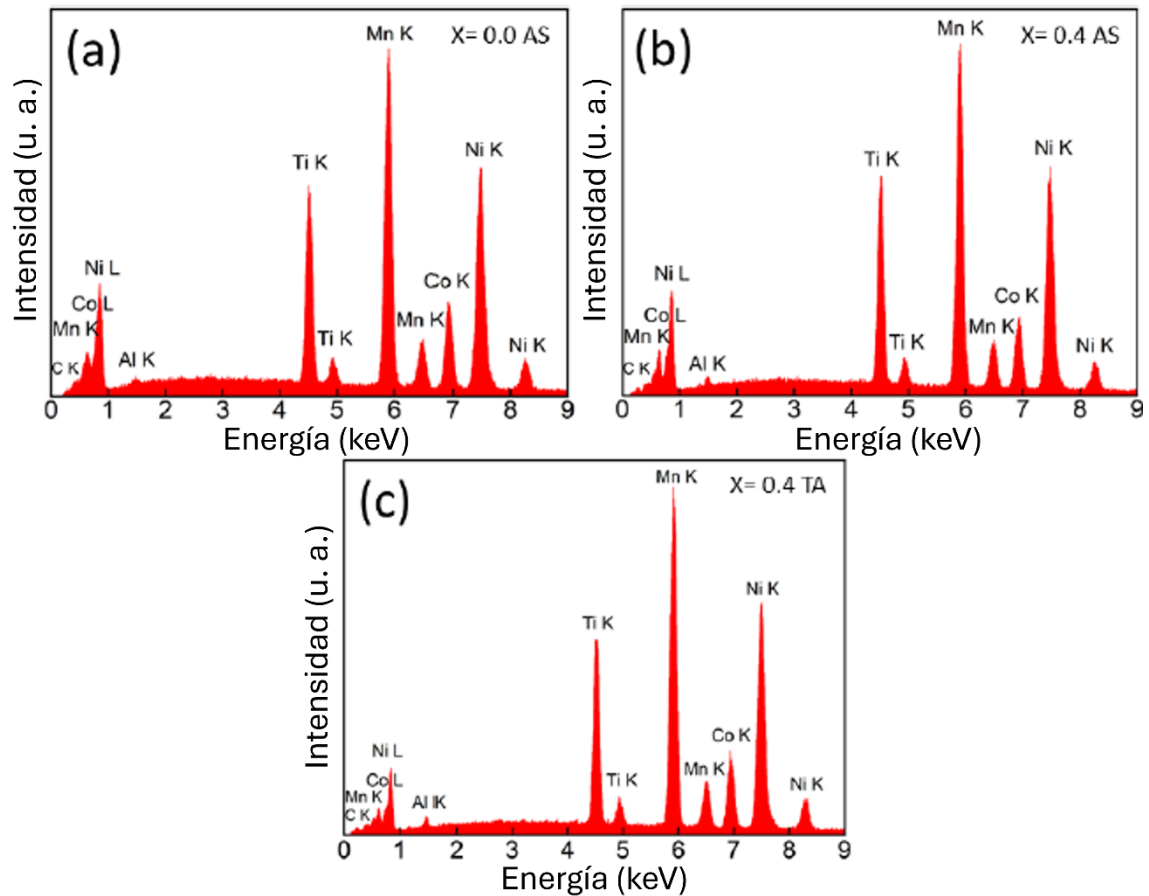


Figura 4.2. Espectros típicos EDS obtenidos para cintas recién solidificadas  $(\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15})_{100-x}\text{B}_x$  solidificadas con  $x = 0.0$  AS (a),  $x = 0.4$  AS (b) y  $x = 0.4$  TA (c).

La Figura 4.3 presenta los patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente para las muestras con y sin B recién solidificadas (AS) y tratadas térmicamente (TA). Los patrones de difracción de rayos X correspondientes a la muestra  $x = 0.0$  AS revelan la coexistencia de una fase austenita cúbica de tipo B2 y una fase martensita monoclinica 5 modulada (5M). Este resultado es consistente con lo reportado en las referencias [1], [2]. Así mismo, los patrones de las muestras dopadas con B ( $x = 0.4$  AS y TA) corresponden a una fase austenita tipo B2, ya que, como muestra la Figura 4.4, la transformación martensítica apareció por debajo de la temperatura ambiente, lo cual es consistente con lo reportado en trabajos similares [3], [4], [5],

[6]. Los parámetros de red se determinaron utilizando las ecuaciones  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$  y  $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\text{sen}^2\beta} \cdot$

$\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \text{sen}^2\beta}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cdot \text{cos}\beta}{ac}\right)$  para la estructura cúbica y monoclinica, respectivamente. En la

Tabla 4.1 se resumen los parámetros de red de las muestras estudiadas. Debido a que las cintas se prepararon mediante una técnica de no equilibrio (por temple rotatorio), presentan cierto desorden cristalino local, lo que tiende a aumentar el volumen de la celda. Cabe destacar

que el volumen de la celda de la fase austenita en las muestras recién solidificadas dopadas con B es mayor que las muestras sin B. Sin embargo, el desorden local parcial disminuye en las muestras dopadas intersticialmente tras el tratamiento térmico, con la consiguiente reducción del volumen celular.

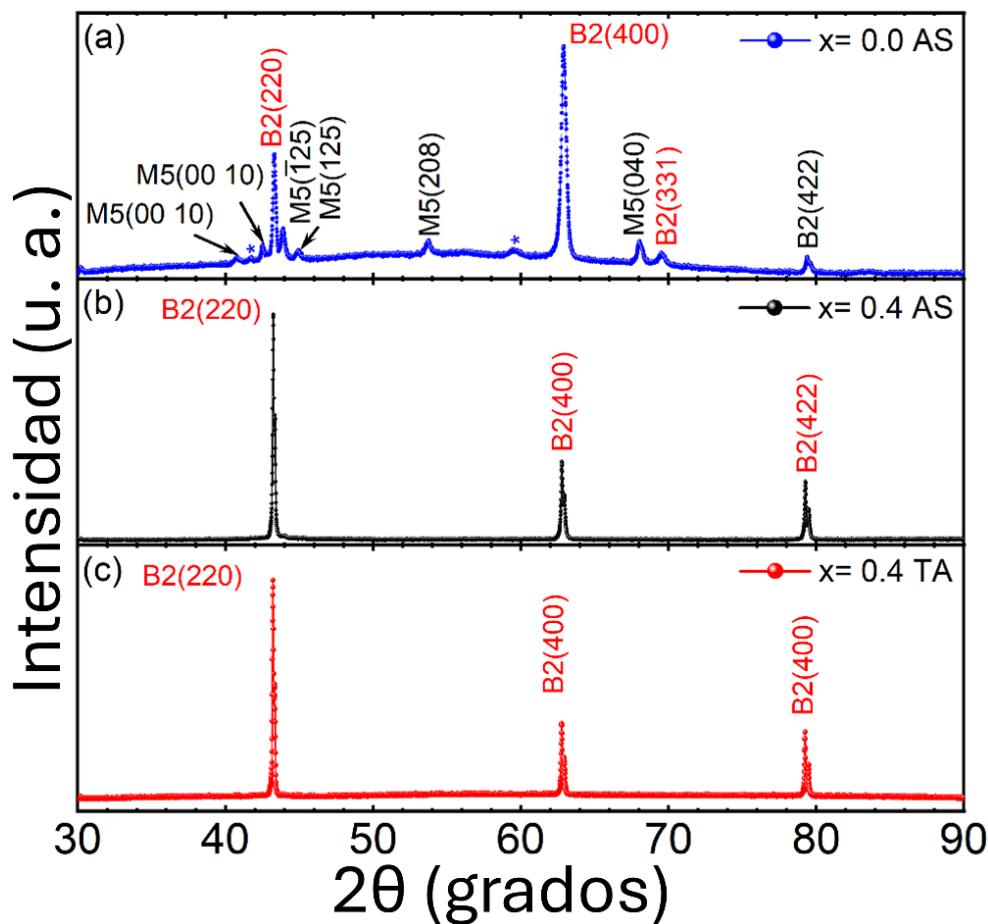


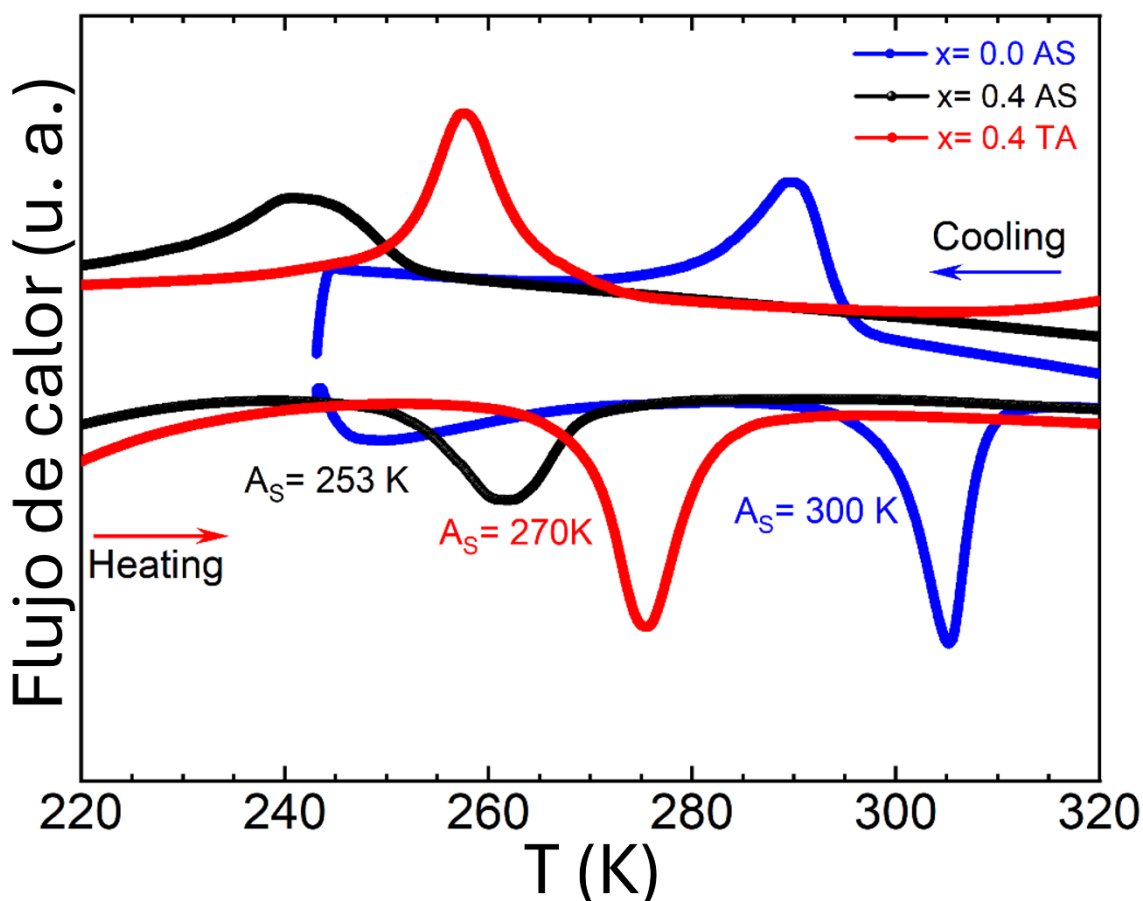
Figura 4.3. Patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente para las cintas  $(\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15})_{100-x}\text{B}_x$ : (a)  $x=0.0$  AS, (b)  $x=0.4$  AS y (c)  $x=0.4$  TA. El asterisco indica un pico menor no identificado a  $2\theta=59.3^\circ$ .

Tabla 4.1. Parámetros de red y volumen de la celda para las cintas  $(\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15})_{100-x}\text{B}_x$  con  $x=0.0$  AS,  $x=0.4$  AS y  $x=0.4$  TA.

Muestra	Estructuras identificadas	Parámetros de red (Å)			Ángulos (°)	Volumen de celda (Å) <sup>3</sup>
		a	b	c		
x= 0.0 AS	Monoclínica	4.428	5.508	21.30	$\alpha = \gamma = 90$ $\beta = 94.1386$	518.251
	Cúbica	5.901	5.901	5.901	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	205.542
X= 0.4 AS	Cúbica	5.914	5.914	5.914	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	206.935
X= 0.4 TA	Cúbica	5.699	5.699	5.699	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	185.112

En la [Figura 4.3](#) se comparan las curvas de calorimetría diferencial de barrido DSC de las cintas recién solidificadas ( $x= 0.0$  AS y  $x= 0.4$  AS) y tratadas térmicamente a 1073 K durante 4 h y enfriada en agua a una temperatura de 373 K durante 20 minutos ( $x= 0.4$  TA). Todas las cintas exhiben una transformación estructural desde la fase martensita (de baja temperatura) a la fase austenita (de alta temperatura). Sin embargo, con el dopaje, la temperatura de transición martensítica disminuye 47 K y 30 K para las cintas  $x= 0.4$  AS y  $x= 0.4$  TA, respectivamente.

En la [Tabla 4.2](#) se resumen los valores de las temperaturas de inicio y fin de las transiciones austenítica (o martensítica inversa) y martensítica ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ), así como la histéresis térmica ( $\Delta T_{hyst} = A_f - M_s$ ).



**Figura 4.4.** Curvas de calorimetría diferencial de barrido DSC correspondientes a las cintas  $(Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15})_{100-x}B_x$ :  $x= 0.0$  AS (curva azul),  $x= 0.4$  AS (curva negra) y  $x= 0.4$  TA (curva roja).

**Tabla 4.2.** Temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica inversa y directa ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  y  $M_f$ ), histéresis térmica ( $\Delta T_{\text{hyst}}$ ) y temperatura de Curie de la fase austenita  $T_C^A$  obtenidas de las curvas del DSC y  $M(T)^{5\text{mT}}$  para las cintas  $(\text{Ni}_{37.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}\text{Co}_{12.5})_{100-x}\text{B}_x$  estudiadas ( $x=0.0$  AS,  $x=0.4$  AS y  $x=0.4$  TA).

DSC						
Muestra	$A_s$ (K)	$A_f$ (K)	$M_s$ (K)	$M_f$ (K)	$\Delta T_{\text{hyst}}$ (K)	$T_C^A$ (K)
$x=0.0$ AS	300	309	295	281	14	-
$x=0.4$ AS	253	270	253	233	17	-
$x=0.4$ TA	270	282	265	251	17	-
$M(T)^{5\text{mT}}$						
$x=0.0$ AS	303	309	292	286	17	333
$x=0.4$ AS	253	268	254	235	14	276
$x=0.4$ TA	272	283	272	260	11	290

En la [Figura 4.5](#) se comparan las curvas de magnetización en función de la temperatura  $M(T)$  para las cintas  $x=0.0$  AS (curva azul),  $x=0.4$  AS (curva negra) y  $x=0.4$  TA (curva roja) medidas a un campo magnético estático de 5 mT ([Fig. 4.5\(a\)](#)), 2 T ([Fig. 4.5\(b\)](#)) y 5 T ([Fig. 4.5\(c\)](#)). Nótese que con la adición de B la temperatura de Curie de la fase austenita  $T_C^A$  (determinada por el mínimo de la curva  $dM/dT(T)$  a 5 mT) disminuye en alrededor de 57 K. Cabe mencionar que la diferencia de temperatura entre la transición magnetoestructural ( $T_M$ ; determinada como  $T_M=(A_s+A_f+M_s+M_f)/4$ ) y magnética de la austenita ( $T_C^A$ ) se reduce significativamente, lo que dificulta la estimación de la  $T_C^A$  para las muestras  $x=0.4$  AS y TA. Además, la variación de magnetización ( $\Delta M$ ) asociada a la transición de primer orden es menor. Es decir, la magnetización a 2 T disminuyó de  $64 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  ( $x=0.0$  AS) a  $53 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  ( $x=0.4$  AS) (ver [Fig. 4.5\(b\)](#);  $\Delta M=-11 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ) y a 5 T de  $70 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  ( $x=0.0$  AS) a  $63 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  ( $x=0.4$  AS) (ver [Fig. 4.5\(c\)](#);  $\Delta M=-7 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ). Para las cintas con  $x=0.4$  TA, el máximo de magnetización se redujo aún más, esto es, a  $45 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  y  $59 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ;  $\Delta M=-19 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  y  $=-11 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  a 2 y 5 T, respectivamente. Estos valores se obtuvieron por extrapolación a partir de las curvas  $M(T)$  a 2 y 5 T para la transición MST-AST. Esto se explica porque la  $T_M$  aumentó, reduciendo aún más la diferencia entre las temperaturas de la transición magnetoestructural y la magnética de la austenita, impidiendo que la  $\Delta M$  alcance su máximo valor. En la [Tabla 4.2](#) se resumen las temperaturas características calculadas de la curva  $M(T)^{5\text{mT}}$  ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ), así como la histéresis térmica ( $\Delta T_{\text{hyst}}=A_f-M_s$ ) y la temperatura de Curie  $T_C^A$  de la fase austenita.

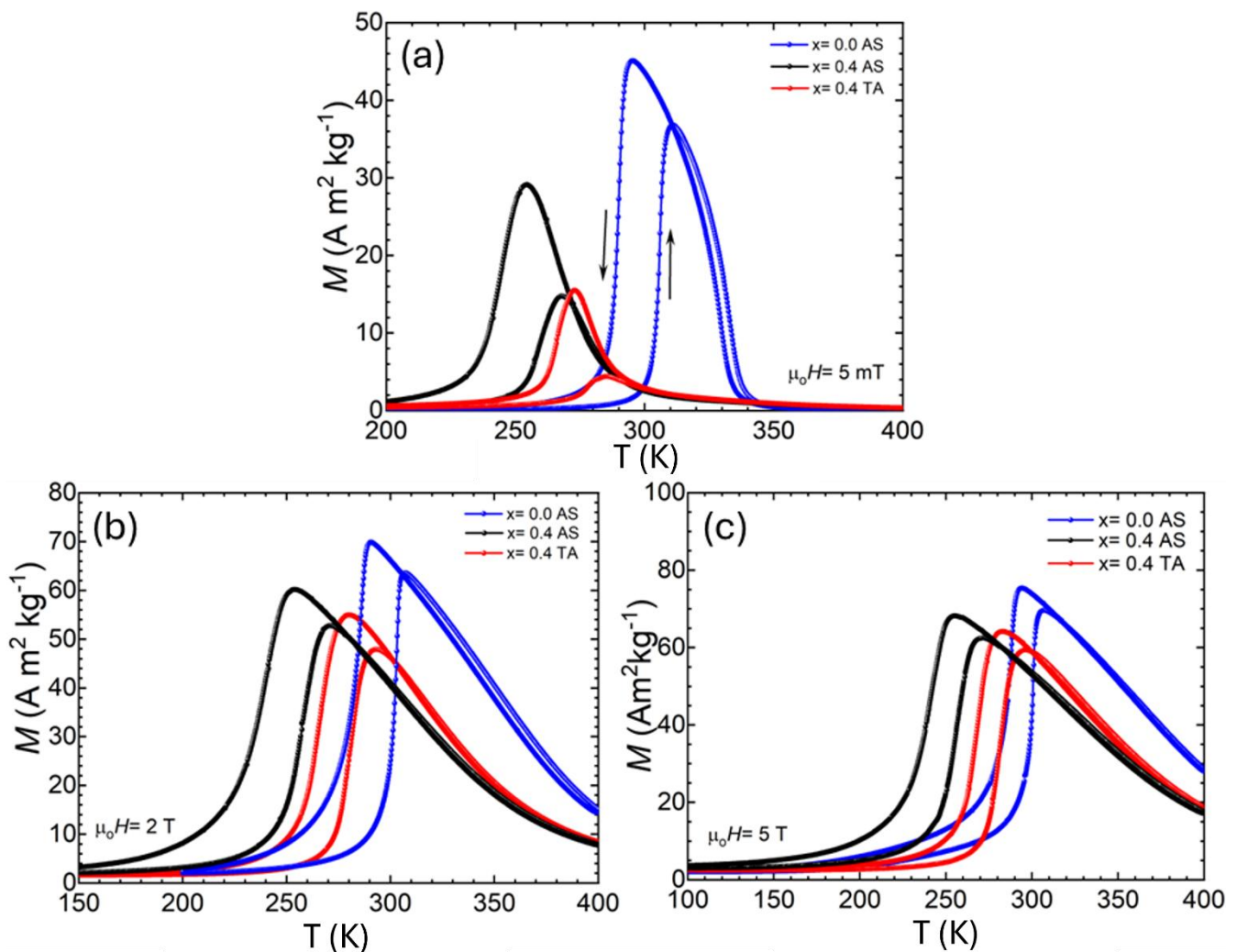


Figura 4.5. Curvas  $M(T)$  medidas a un campo magnético de 5 mT (a), 2 T (b) y 5 T (c) para las cintas  $x=0.0$  AS (curva azul),  $x=0.4$  AS (curva negra) y  $x=0.4$  TA (curva roja).

### 4.3 Propiedades magnetocalóricas.

Con el objetivo de investigar el efecto del dopaje con B en las propiedades magnetocalóricas de estas muestras, se midieron conjuntos de curvas  $M(T)$  (llamadas en inglés curvas “*isofield*”) según la transición AST-MST. Debido a la naturaleza de primer orden de la transición de fase magnetoestructural, después de medir una curva  $M(T)$ , el campo magnético se ajustó a cero y la muestra se enfrió a campo cero muy por debajo de  $M_f$  para completar la transformación martensítica para luego calentar nuevamente hasta la siguiente temperatura de medición inicial para registrar la curva  $M(T)$ . Los conjuntos de curvas “*isofield*” se muestran en la Figura 4.6. Cada gráfico muestra la temperatura inicial y final a la que se midieron las curvas  $M(T)$ . A partir de estas mediciones, se calculó la variación de entropía magnética total inducida por el campo magnético en función de la temperatura. Las curvas  $\Delta S_T(T)$  se estimaron por integración



numérica de la relación de Maxwell [7]. La Figura 4.7(a) compara las curvas  $\Delta S_T(T)$  para una variación de campo magnético de hasta 5 T para las muestras  $x = 0.0$  AS,  $x = 0.4$  AS y  $x = 0.4$  T.

El valor pico o máximo del cambio de entropía  $|\Delta S_T|^{\max}$  disminuyó con el dopaje de B de  $13.6 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a  $4.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para  $\mu_0\Delta H = 2 \text{ T}$  y de  $24.7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a  $12.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para un  $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$ . Además, nótese que las curvas  $\Delta S_T(T)$  se hacen más anchas. Este comportamiento concuerda con lo reportado en la referencia [8] para muestras dopadas con B con  $\geq 0,2 \text{ at.}\%$ . Sin embargo, contrasta con lo reportado por Guan y colaboradores [3] ya que estos autores reportaron que la  $|\Delta S_T|^{\max}$  permanece casi sin cambios después del dopaje. Nuestros resultados también difieren de los reportados por Zhang y colaboradores [9]. Estos autores demuestran que, con el dopaje con B, la  $|\Delta S_T|^{\max}$  aumenta de  $3.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a alrededor de  $11 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para  $\mu_0\Delta H = 2 \text{ T}$  y de  $9.7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a  $24.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para  $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$ .

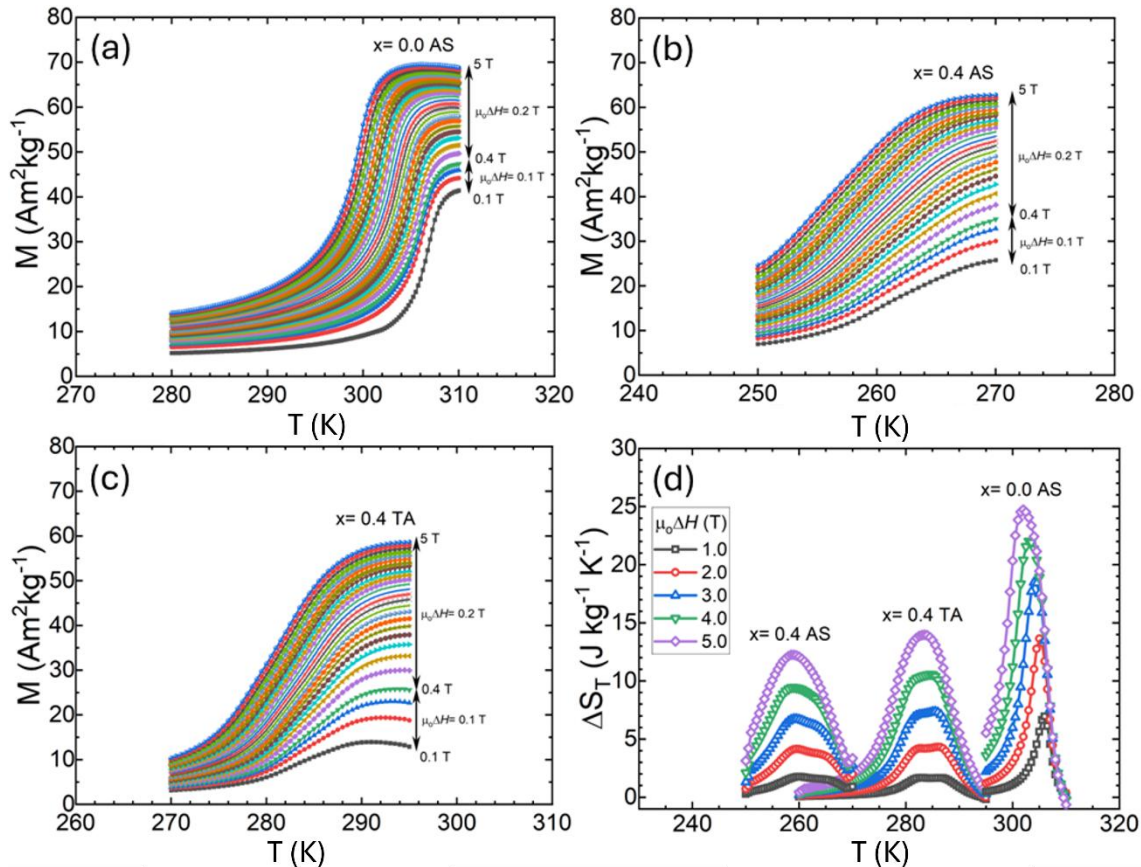


Figura 4.6. Conjunto de curvas  $M(T)$  medidas para la transición AST-MST para las cintas  $(\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15})_{100-x}\text{B}_x$ :  $x = 0.0$  AS (a),  $x = 0.4$  AS (b) y  $x = 0.4$  TA (c) ( $0.1 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq 5 \text{ T}$ ). Curvas de  $\Delta S_T(T)$  a 1, 2, 3, 4 y 5 T (d) para las cintas  $x = 0.0$  AS,  $x = 0.4$  A y  $x = 0.4$  TA.

La Figura 4.7 muestra las isoterma de magnetización medidas aumentando  $\mu_0 H$  hasta 2 T y reduciendo a cero en el intervalo de temperatura de la transición de fase martensita-austenita

para las muestras  $x = 0.0$  AS (Fig. 4.7(a)),  $x = 0.4$  AS (Fig. 4.7(b)) y  $x = 0.4$  TA (Fig. 4.7(c)). A partir de estas curvas, se calculó la pérdida por histéresis ( $HL$ ) para cada muestra en función de la temperatura. Los valores de  $HL$  para cada temperatura se determinaron a partir del área entre las curvas  $M(\mu_0 H)$  en aumento y disminución de campo magnético. La Figura 4.7(d) muestra la pérdida por histéresis magnética en función de la temperatura  $HL(T)$  para un cambio de campo magnético de 2 T. El valor promedio de la pérdida por histéresis,  $\langle HL \rangle$ , se estimó a partir de la curva  $HL(T)$  en el intervalo de temperatura dado por el semiancho a media altura,  $\delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$ , de la curva  $\Delta S_T(T)$ . Como se puede ver, la adición de B condujo a una disminución en  $\langle HL \rangle$ .

La Tabla 4.3 resume las propiedades magnetocalóricas significativas según la transición de fase AST-MST, incluidos los valores de capacidad refrigerante (RC). La RC se estimó utilizando los siguientes criterios: (i)  $RC-1 = |\Delta S_T|^{max} \times \delta T_{FWHM}$ , donde  $\delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$ ; (ii) calculando el área bajo la curva  $\Delta S_T(T)$  entre  $T_{hot}$  y  $T_{cold}$  (RC-2); y (iii) maximizando el producto  $\Delta S_T \times \delta T$  debajo de la curva  $\Delta S_T(T)$  (RC-3; criterio de Wood y Potter) [10].

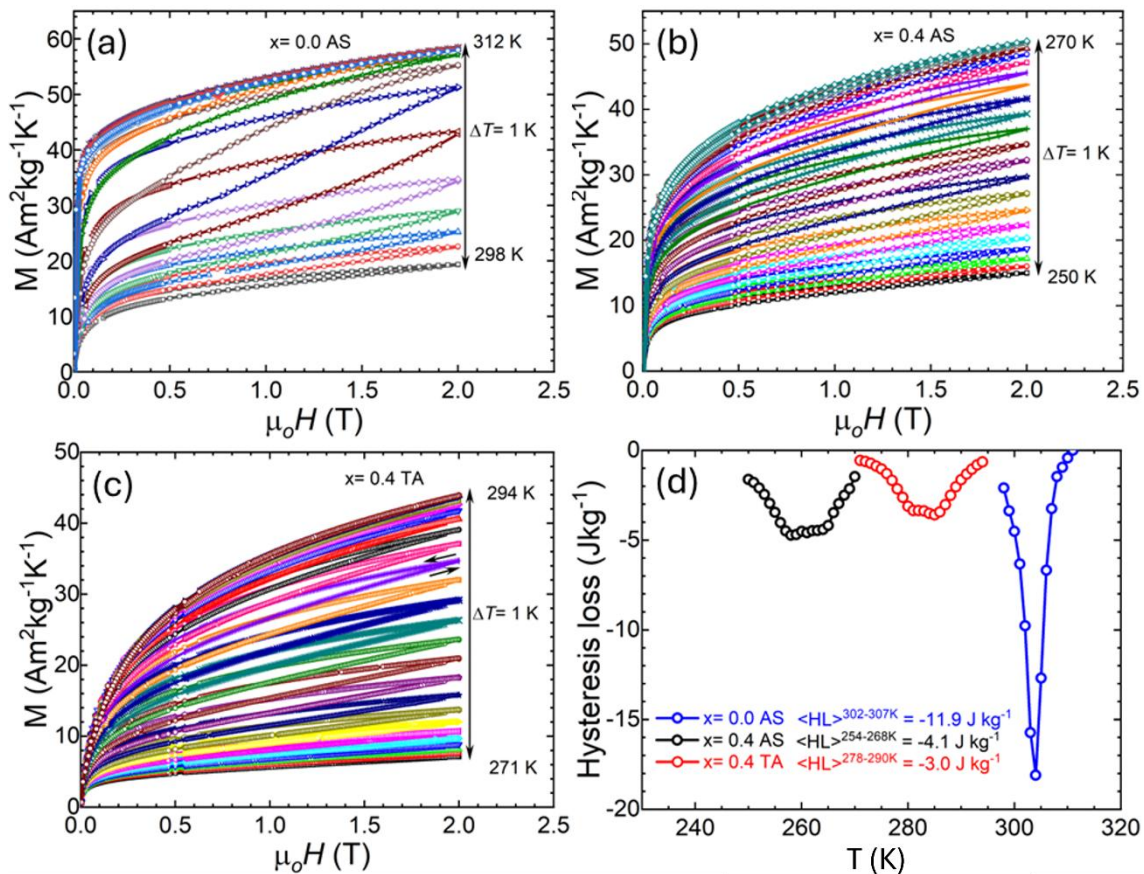


Figura 4.7. Conjunto de curvas  $M(\mu_0 H)$  a través de la transición martensítica medidas en aumento y disminución de campo magnético hasta 2 T para las cintas  $(\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15})_{100-x}\text{B}_x$ :  $x = 0.0$  AS (a),  $x = 0.4$  AS (b) y  $x = 0.4$  TA (c). Curvas de  $HL(T)$  a 2 T (d) para las cintas  $x = 0.0$  AS,  $x = 0.4$  A y  $x = 0.4$  TA.



**Tabla 4.3.** Variación de entropía magnética máxima  $|\Delta S_T|^{\max}$ , capacidad de refrigeración RC-1, RC-2 y RC-3, semiancho de la curva  $\Delta S_T(T)$  ( $\delta T_{FWHM}$ ), y valores del intervalo de operación en temperatura  $\delta T^{RC-3}$ ,  $T_{hot}^{RC-3}$  y  $T_{cold}^{RC-3}$  determinados para RC-3, para las cintas  $(Ni_{37.5}Mn_{35}Ti_{15}Co_{12.5})_{100-x}B_x$ :  $x= 0.0$  AS,  $x= 0.4$  AS y  $x= 0.4$  TA.

	X= 0.0 AS		X= 0.4 AS		X= 0.4 TA	
	$\mu_o\Delta H = 2$ T	$\mu_o\Delta H = 5$ T	$\mu_o\Delta H = 2$ T	$\mu_o\Delta H = 5$ T	$\mu_o\Delta H = 2$ T	$\mu_o\Delta H = 5$ T
$ \Delta S_T ^{\max}$ ( $Jkg^{-1}K^{-1}$ )	13.6	24.7	4.1	12.2	4.2	14.0
$\langle HL \rangle$ ( $Jkg^{-1}$ )	-12.0	X	-4.1	x	-3.0	x
RC-1 ( $Jkg^{-1}$ )	58	195	59	183	49	176
RC-2 ( $Jkg^{-1}$ )	47	163	48	150	43	144
$T_{hot}$ (K)	307	306	268	266	290	289
$T_{cold}$ (K)	303	298	254	252	278	276
$\delta T_{FWHM}$ (K)	4	8	14	15	12	13
RC-3 ( $Jkg^{-1}$ )	29	105	31	97	29	92
$\delta T^{RC-3}$ (K)	4.5	6	13	12	8	10
$T_{hot}^{RC-3}$ (K)	307	305	267	265	288	288
$T_{cold}^{RC-3}$ (K)	303	299	255	253	280	278

#### 4.4 Conclusiones del capítulo

A partir del estudio realizado sobre el efecto del dopaje con B a la aleación  $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$  se llegó a las siguientes conclusiones:

- El dopaje con B no modificó la naturaleza monofásica de las cintas recién solidificadas.
- El estudio microestructural mostró que el dopaje con B propicia un aumento en el tamaño medio de grano. Por su parte, el análisis por EDS confirmó que la composición química elemental se reproduce en las muestras dopadas con B ( $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$ ).
- El análisis por difracción de rayos X a temperatura ambiente demostró que en las cintas dopadas con B la transformación estructural martensítica también ocurre entre una estructura austenítica cúbica tipo B2 y una fase martensítica con estructura monoclinica 5M.
- El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y las curvas  $M(T)^{5mT}$  mostraron que el dopaje con B produce una disminución sensible tanto de la temperatura de transformación martensítica  $T_M$  como de la temperatura de Curie  $T_C^A$  de la fase austenita de 47 K y 52 K, respectivamente.
- La variación de magnetización  $\Delta M$  disminuye con el dopaje con B en alrededor del 18 % y 10 % para un campo magnético aplicado de 2 T y 5 T, respectivamente, lo que se explica

porque la diferencia de temperatura entre la  $T_M$  y la  $T_C^A$  es muy cercana, impidiendo que la  $\Delta M$  alcance su máximo valor.

(e) El tratamiento térmico a las muestras dopadas con B a 1073 K durante 4 h y enfriada en agua a una temperatura de 373 K durante 20 minutos condujo a un aumento de la temperatura de transición, la cual, permaneció inalterable para la muestra dopada con B sin tratamiento térmico ( $x= 0.4$  AS).

(f) Los gráficos de Arrott denotan la naturaleza de primer orden de la transición magnetoestructural de la aleación  $(\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15})_{100-x}\text{B}_x$  con  $x= 0.0$  y  $0.4$ .

(g) La variación de entropía total máxima y la histéresis térmica se reducen con la adición de una pequeña cantidad de B (0.4 % at.). Además, el tratamiento térmico ayudó a aumentar la temperatura de transición martensítica sin disminuir notablemente  $|\Delta S_T|^{\text{max}}$ .

#### 4.5 Referencias bibliográficas

- [1] H. Luo, F. Meng, Q. Jiang, H. Liu, E. Liu, G. Wu, Y. Wang, "Effect of boron on the martensitic transformation and magnetic properties of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36.5}\text{Sb}_{13.5-x}\text{B}_x$  alloys," *Scr. Mater.*, vol. 63, 579-572, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.06.009>.
- [2] S. Pandey, A. Quetz, I.D. Rodionov, A. Aryal, M.I. Blinov, I.S. Titov, V.N. Prudnikov, A.B. Granovsky, I. Dubenko, S. Stadler, "Magnetic, transport, and magnetocaloric properties of boron doped Ni-Mn-In alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 117, 183905, 2015, <https://doi.org/10.1063/1.4921052>.
- [3] F. Meng, H. Hao, X. Liu, H. Luo, "Effect of B doping on phase transition and magnetic properties of  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{In}_{10-x}\text{B}_x$ : Experimental and theoretical investigation," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 123, 19-24, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.07.004>.
- [4] M. Cicek, S. Saritas, O. Yildirim, B. Emre, "Effect of the low constituent boron on martensitic transformation, magnetic, and magnetocaloric properties of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  Heusler alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 845, 155493, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155493>.
- [5] Z. Y. Wei, E. K. Liu, J. H. Chen, Y. Li, G. D. Liu, H. Z. Luo, X. K. Xi, H. W. Zhang, W. H. Wang, and G. H. Wu, "Realization of multifunctional shape-memory ferromagnets in all- d -metal Heusler phases," *Appl Phys Lett*, vol. 107, no. 2, 2015, doi: 10.1063/1.4927058.
- [6] Z. Y. We, E. K. Liu, Y. Li, X. L. Han, Z. W. Du, H. Z. Luo, G. D. Liu, X. K. Xi, H. W. Zhang, W. H. Wang, and G. H. Wu, "Magnetosstructural martensitic transformations with large volume changes and magneto-strains in all- d -metal Heusler alloys," *Appl Phys Lett*, vol. 109, no. 7, Aug. 2016, doi: 10.1063/1.4961382.
- [7] Z. Guan, J. Bai, Y. Zhang, J. Gu, N. Morley, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo, "Ni-Co-Mn-Ti-B high performance multiferroic phase transformation material: Simultaneous modulation of mechanical properties and successive caloric effects by B doping," *Materials Today Physics*, vol. 36, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.mtphys.2023.101183.
- [8] A. Taubel, B. Beckmann, L. Pfeuffer, N. Fortunato, F. Scheibel, S. Ener, T. Gottschall, K. P. Skokov, H. Zhang, O. Gutfleisch, "Tailoring magnetocaloric effect in all-d-metal Ni-Co-Mn-Ti Heusler alloys: a combined experimental and theoretical study," *Chinese Physics B*, vol. 31, no. 8, Aug. 2022, doi: 10.1088/1674-1056/ac6edf.

- [9] F. Zhang, K. Westra, Q. Shen, I. Batashev, A. Kiecana, N. Dijk, E. Bruck, "The second-order magnetic phase transition and magnetocaloric effect in all-d-metal NiCoMnTi-based Heusler alloys," *J Alloys Compd*, vol. 906, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164337.
- [10] Y. Li, S. Huang, W. Wang, E. Liu, and L. Li, "Ferromagnetic martensitic transformation and large magnetocaloric effect in  $\text{Ni}_{35}\text{Co}_{15-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  ( $x = 2, 4, 6, 8$ ) alloys," *J. Appl. Phys*, vol. 127, p. 233907, 2020, doi: 10.1063/5.0001403@jap.2020.MUCA2020.issue-1.
- [11] H. Neves Bez, H. Yibole, A. Pathak, Y. Mudryk, and V. K. Pecharsky, "Best practices in evaluation of the magnetocaloric effect from bulk magnetization measurements," *J Magn Magn Mater*, vol. 458, pp. 301–309, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.03.020.
- [12] S. Da, Z. G. Zheng, P. Y. Huang, Z. G. Qiu, and D. C. Zeng, "Effect of B doping on magnetic and mechanical properties of all-d-metal Heusler alloys," *Physica B Condens Matter*, vol. 670, p. 415396, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.physb.2023.415396.
- [13] F. Zhang, I. Batashev, N. Van Dijk, and E. Bruck, "Reduced Hysteresis and Enhanced Giant Magnetocaloric Effect in B-Doped all- d -Metal Ni-Co-Mn-Ti-Based Heusler Materials," *Phys Rev Appl*, vol. 17, no. 5, May 2022, doi: 10.1103/PhysRevApplied.17.054032.
- [14] P. Gorria, J. L. Sánchez Llamazares, P. Álvarez, M. J. Pérez, J. Sánchez Marcos, and J. A. Blanco, "Relative cooling power enhancement in magneto-caloric nanostructured  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ," *J Phys D Appl Phys*, vol. 41, no. 19, pp. 0–5, 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/19/192003.

## **CAPÍTULO 5. Desarrollo de un compuesto magnetocalórico (MC) bifásico basado en los compuestos intermetálicos RFeSi con R= Dy, Tb.**

En este capítulo se evalúa la factibilidad de sintetizar un compuesto magnetocalórico (MC) bifásico basado en los compuestos intermetálicos RFeSi con R= Dy y Tb por la técnica de SPS. El mismo inicia con una breve revisión bibliográfica acerca de las aleaciones DyFeSi y TbFeSi que aborda las propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas (MC) de estos dos compuestos intermetálicos. Se describen también los factores que determinan la obtención de un compuesto MC bifásico basado en dos materiales ferromagnéticos con una curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta y se dan los resultados obtenidos sobre la síntesis y la caracterización de las propiedades magnéticas y magnetocalóricas de un compuesto (Dy/Tb)FeSi.

### **5.1 Revisión bibliográfica sobre las propiedades estructurales, magnéticas y MC de los compuestos intermetálicos RFeSi con R= Dy, Tb.**

#### **5.1.1 Estructura cristalina y magnética.**

Los compuestos RFeSi se caracterizan por tener una estructura cristalina tetragonal tipo CeFeSi con grupo espacial P4/nmm (No. 129) [1] (ver Figura 5.1(a)). Por lo tanto, los parámetros de red  $a$  y  $b$  son iguales, mientras que  $c$  es distinto ( $a = b \neq c$ ) y los ángulos que forman los ejes son rectos ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) [2], [3].

Como se puede ver en la Figura 5.1, la estructura cristalina está formada por planos cuadrados alternados en la dirección (001), esto es a lo largo del eje  $c$ , que contienen átomos de R (en este caso, Dy o Tb), Fe y Si. Los átomos de Si forman tetraedros alrededor de los átomos de Fe con distancias Fe-Si muy cortas, lo que sugiere un enlace covalente [1].

Welter y colaboradores reportaron que en la serie RFeSi (R= tierra rara) los átomos de hierro no tienen momento magnético y por tanto el ferromagnetismo de éstos compuestos solo proviene de los átomos R que muestran ordenamiento ferromagnético, esto es, orden magnético de largo alcance por debajo de su temperatura de Curie  $T_C$  [1]. Los estudios realizados por difracción de neutrones demostraron el ordenamiento ferromagnético con los momentos magnéticos de la tierra rara alineados a lo largo del eje tetragonal “ $c$ ”.

En la Figura 5.2 se muestra la estructura magnética de las aleaciones RFeSi (R= Dy y Tb) (tomada de la referencia [1]). En la misma se ve el apilamiento de planos ferromagnéticos en la dirección (001) con momentos magnéticos perpendiculares a dichos planos.

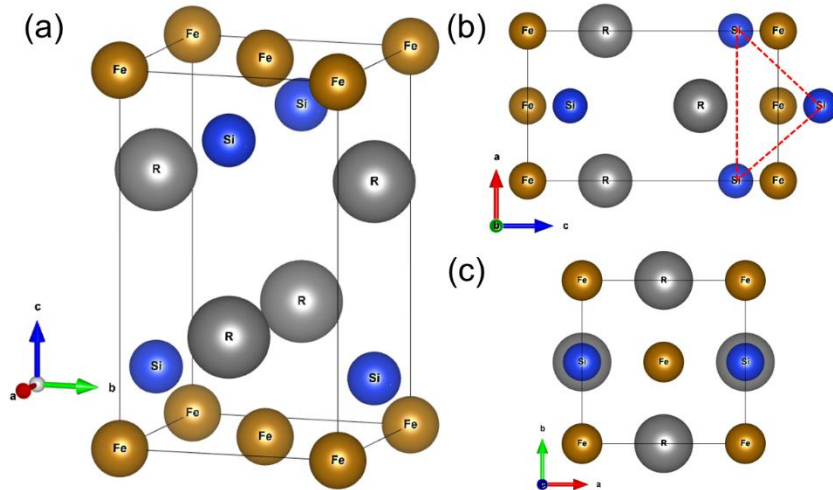


Figura 5.1. Estructura cristalina de las aleaciones RFeSi (R= Dy y Tb) vista desde diferentes direcciones.

Según *Welter y colaboradores* [1] el momento magnético (en magnetones de Bohr) y la temperatura de Curie de las aleaciones DyFeSi y TbFeSi alcanza valores de  $8.91 \mu_B$  con una temperatura de Curie ( $T_C$ ) de 110 K y de  $8.82 \mu_B$  con una  $T_C$  de 125 K, respectivamente. Por el contrario, *Zhang y colaboradores* [3] reportan un momento magnético de  $11.41 \mu_B$  con una  $T_C$  de 70 K y de  $10.28 \mu_B$  con una  $T_C$  de 90 K para la aleación DyFeSi y TbFeSi, respectivamente. Según se menciona en la referencia [3], esta discrepancia se puede deber a la diferencia de tratamiento térmico utilizado en las aleaciones sintetizadas por dichos autores (*Welter y colaboradores*: 1173 K durante 14 días y, *Zhang y colaboradores*: 1373 K durante 35 días). Recientemente, en nuestro grupo de trabajo se reportaron las propiedades magnetotérmicas de las aleaciones RFeSi (R= Dy y Tb) en forma de cinta donde se demostró que la  $T_C$  fue de 93 K y 128 K para las cintas DyFeSi y TbFeSi, respectivamente [2].

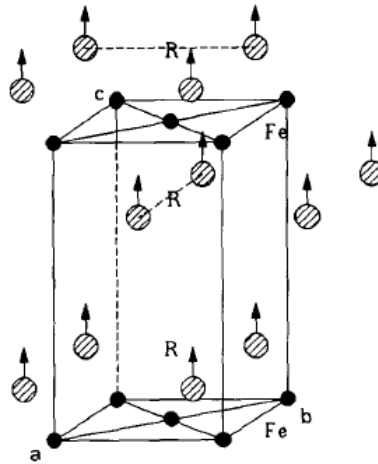


Figura 5.2. Estructura magnética de los compuestos RFeSi (R= Dy y Tb) obtenida a una temperatura de 2 K. Tomado de [1].

En la Figura 5.3 se muestran las curvas  $M(T)$  medidas a 50 mT para las muestras RFeSi (R= Dy y Tb) en bulto (Fig. 5.3(a)) [3] y en forma de cinta (Fig. 5.3(b)) [2]. La Figura 5.3(b) y (c) también muestran las curvas  $M(T)$  medidas a 5 T. Como se puede ver, estos compuestos, tanto bulto como en forma de cinta, experimentan una transición magnética del estado ferromagnético (FM) al estado paramagnético (PM), cuyas  $T_c$ , antes mencionadas, se pueden apreciar en los gráficos insertados en las figuras.

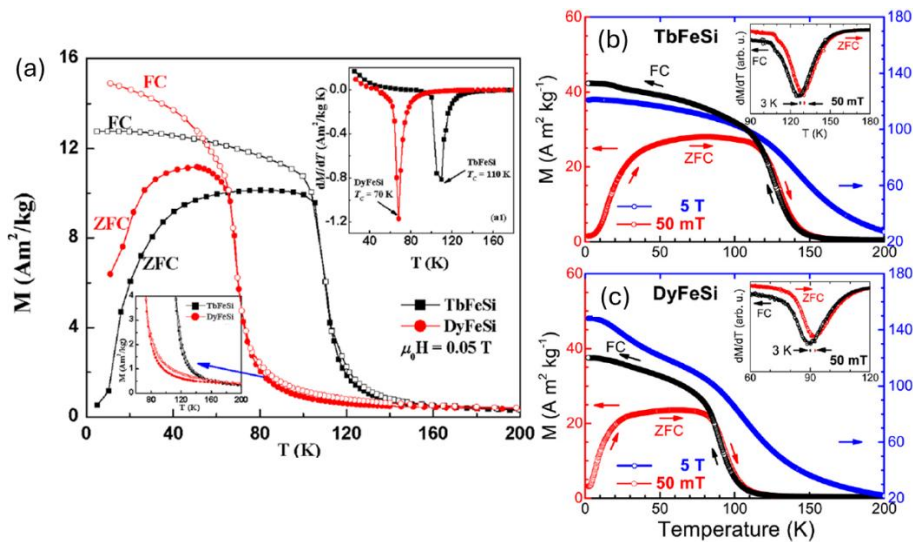


Figura 5.3. Curvas  $M(T)$  para los compuestos RFeSi (R= Dy y Tb) medidos a 50 mT: (a) bulto, y; (b y c) en forma de cintas. Los gráficos insertados en cada figura muestran la curva  $dM/dT(T)$  a 50 mT. Tomado de [2], [3].

### 5.1.2 Propiedades magnetocalóricas.

Los primeros estudios sobre las propiedades magnetocalóricas en las aleaciones ternarias RFeSi con R= Dy y Tb fueron realizados en 2013 por *Zhang y colaboradores* [3]. En sus estudios reportaron las curvas de capacidad calorífica en función de la temperatura  $C_p(T)$  para un campo magnético de 0 y 2 T (ver Fig. 5.4a). A su vez, en la Figura 5.4(b) se reportan las isoterms de magnetización  $M(\mu_0H)$  para una variación de campo magnético de hasta 5 T en un intervalo de temperatura desde 40 hasta 110 K para la aleación DyFeSi y desde 70 K hasta 140 K para la aleación TbFeSi.

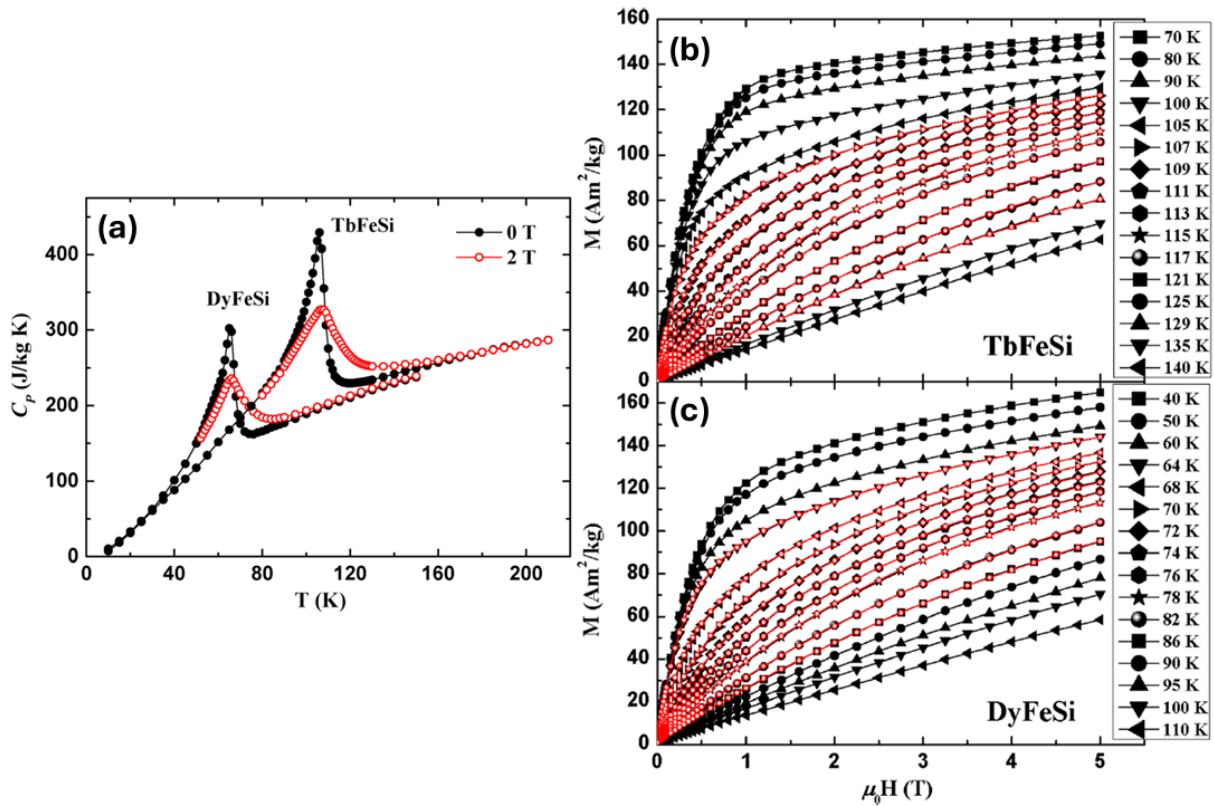


Figura 5.4. (a) Curvas de  $C_p(T)$  obtenidas de las aleaciones RFeSi (R= Dy Tb) medias a un  $\mu_0H= 0$  y 2 T y curvas  $M(\mu_0H)$  para una  $\mu_0\Delta H= 5$  T obtenidas para las aleaciones (b) DyFeSi y (c) TbFeSi. Tomado de [3].

A partir de las curvas  $C_p(T)$  y  $M(\mu_0H)$ , ellos calcularon las curvas  $-\Delta S_M(T)$  y  $\Delta T_{ad}(T)$ . En la Figura 5.5 se muestran dichas curvas medidas a una  $\mu_0\Delta H= 2$  T ( $\mu_0\Delta H= 5$  T), que como se puede ver, la muestra DyFeSi exhibe una  $|\Delta S_M|_{\max}= 9.2$  Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> ( $|\Delta S_M|_{\max}= 17.4$  Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) y  $\Delta T_{ad}= 3.4$  K ( $\Delta T_{ad}= 7.1$  K) y para la muestra TbFeSi una  $|\Delta S_M|_{\max}= 9.8$  Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> ( $|\Delta S_M|_{\max}= 17.5$  Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) y  $\Delta T_{ad}= 4.1$  K ( $\Delta T_{ad}= 8.2$  K), respectivamente.



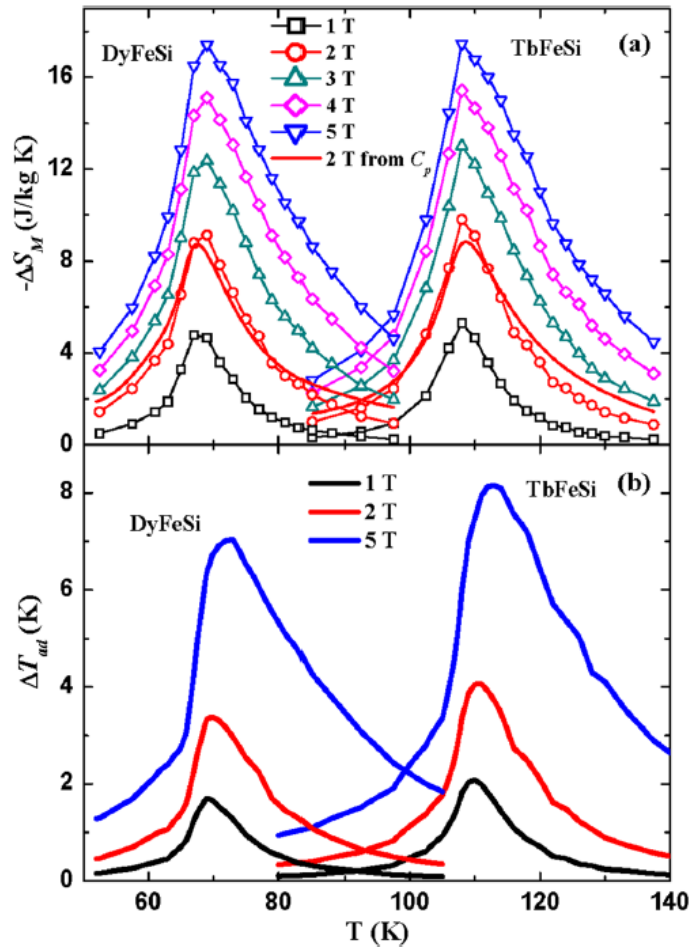


Figura 5.5. (a) Curvas de  $-\Delta S_M(T)$  y; (b)  $\Delta T_{ad}(T)$  correspondiente a las aleaciones RFeSi (R= Dy y Tb) medidas a un  $\mu_0\Delta H= 5$  T. Tomado de [3].

En 2020 Manuel Guel Rodríguez, en su tesis de maestría, obtuvo las aleaciones DyFeSi y TbFeSi por solidificación rápida en forma de cinta usando la técnica de temple rotatorio [4]. En su trabajo de tesis y en un artículo publicado en 2024 [2], reportó las curvas de  $\Delta S_M(T)$  para ambas muestras (ver Fig. 5.6a). Como se puede ver el valor pico de  $\Delta S_M(T)$  a una variación de campo magnético de 2 T (5 T) fue de  $3.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $8.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) para DyFeSi y de  $3.4 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $7.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) para la aleación TbFeSi. Así mismo, en la Figura 5.6(b) se muestra la capacidad de refrigeración  $RC-1$ ,  $RC-2$  y  $RC-3$  a  $\mu_0\Delta H= 2$  T ( $\mu_0\Delta H= 5$  T) cuyos valores para la aleación DyFeSi son  $109 \text{ Jkg}^{-1}$  ( $310 \text{ Jkg}^{-1}$ ),  $89 \text{ Jkg}^{-1}$  ( $250 \text{ Jkg}^{-1}$ ) y  $57 \text{ Jkg}^{-1}$  ( $159 \text{ Jkg}^{-1}$ ) y, para la aleación TbFeSi son de  $120 \text{ Jkg}^{-1}$  ( $332 \text{ Jkg}^{-1}$ ),  $95 \text{ Jkg}^{-1}$  ( $243 \text{ Jkg}^{-1}$ ) y  $66 \text{ Jkg}^{-1}$  ( $176 \text{ Jkg}^{-1}$ ), respectivamente.

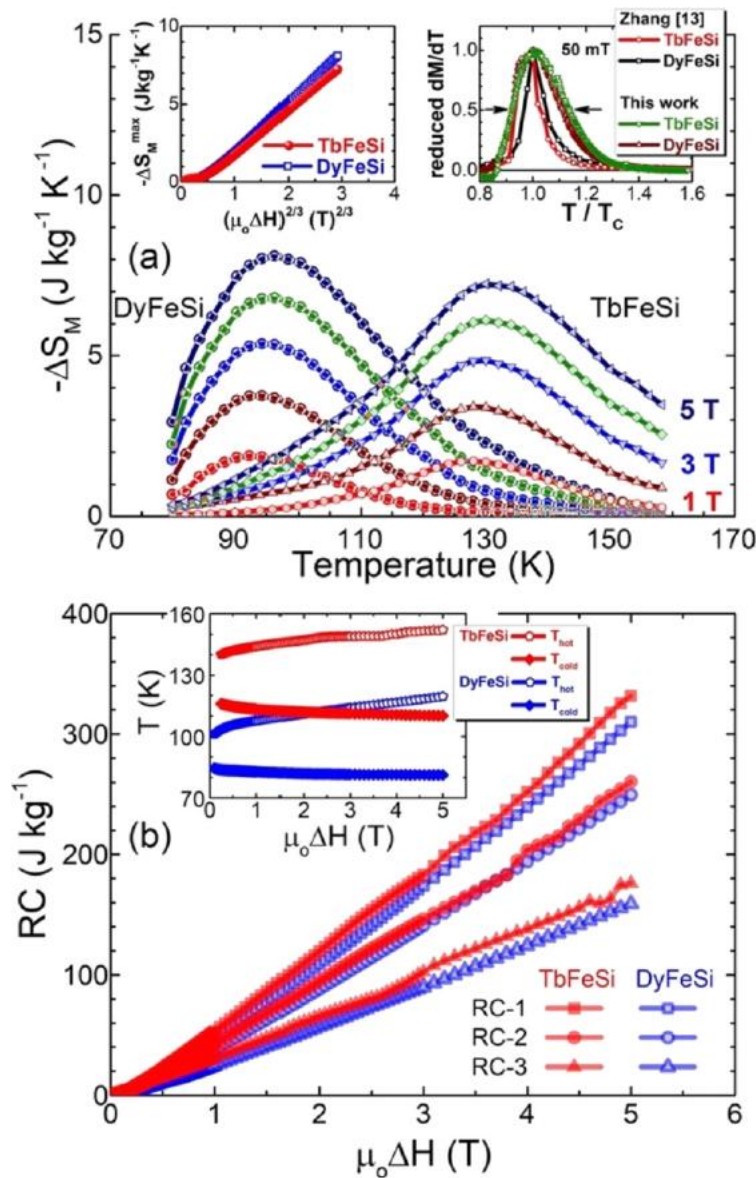


Figura 5.6. curvas  $-\Delta S_M(T)$  (a) y de  $RC(\mu_0 \Delta H)$  (b) obtenidas para las aleaciones DyFeSi y TbFeSi en forma de cinta. Tomado de [2].

## 5.2 Factores que determinan la obtención de un compuesto MC bifásico basado en dos materiales ferromagnéticos.

La capacidad de refrigeración  $RC$ , es una propiedad muy importante de cara a la aplicación de los materiales magnetocalóricos. Sin embargo, los materiales que poseen esta propiedad presentan una de curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de “zanahoria” (o conocida en inglés como “*carrot-like*”) y, el ciclo termodinámico de refrigeración (ciclo de Ericsson) considerado como óptimo para enfriamiento magnético exige una curva de  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta. En este epígrafe se discuten los parámetros más importantes para obtener un compuesto magnetocalórico

bifásico basado en dos materiales ferromagnéticos cuya curva de  $\Delta S_M(T)$  sea en forma de meseta, ya que el ciclo de Ericson exige dicha forma de la curva  $\Delta S_M(T)$ .

Para obtener un compuesto formado por al menos dos materiales con una curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta se debe considerar la fracción en peso de cada material, su diferencia en temperatura de Curie  $\Delta T_C$  y la forma de las curvas  $\Delta S_M(T)$  para una variación dada de campo magnético (ya que el semiancho de la curva  $\Delta S_M(T)$  aumenta con el incremento en  $\mu_0 \Delta H$ ) [5], [6]. En la práctica, es muy conveniente que las curvas tengan valores similares de  $|\Delta S_M|^{\max}$ . Para ejemplificar esto, en la Figura 5.7 se muestra un gráfico 3D de una curva  $|\Delta S_M^{\text{comp}}(T, \alpha)|$  obtenida a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta S_M^{\text{comp}}(T, \alpha) = (\alpha)\Delta S_M^x(T) + (1 - \alpha)\Delta S_M^y(T) \quad \text{ec. 5.1}$$

Donde:

- $\alpha$  es la fracción relativa en peso que adquiere un valor entre 0 y 1 ( $0 \leq \alpha \leq 1$ )
- x corresponde a la variación de entropía magnética del componente A.
- y corresponde a la variación de entropía magnética del componente B.

El gráfico muestra la fracción ideal para obtener una curva de  $|\Delta S_M^{\text{comp}}(T, \alpha)|$  en forma de meseta.

Para obtener una curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta se deben tomar en cuenta dos parámetros importantes:

Primero, la temperatura de Curie debe ser convenientemente cercana entre los componentes de partida. Cuando se combinan dos componentes la  $\Delta S_M^{\max}$  disminuye. Esta reducción depende de la diferencia de variación de temperatura de Curie  $\Delta T_C = T_C^y - T_C^x$  (donde  $T_C^y > T_C^x$ ), y; segundo, la  $\Delta S_M^{\max}$  de cada componente debe ser similar. De esta manera, al combinar dos componentes, las fracciones en peso serán similares entre ellas y la variación de entropía será casi plana en la región de temperatura de Curie de cada componente. Esta característica es un aspecto importante que deben cumplir los refrigerantes magnéticos utilizados en los ciclos refrigerantes de Ericsson, porque maximiza la eficiencia del ciclo de refrigeración [6].

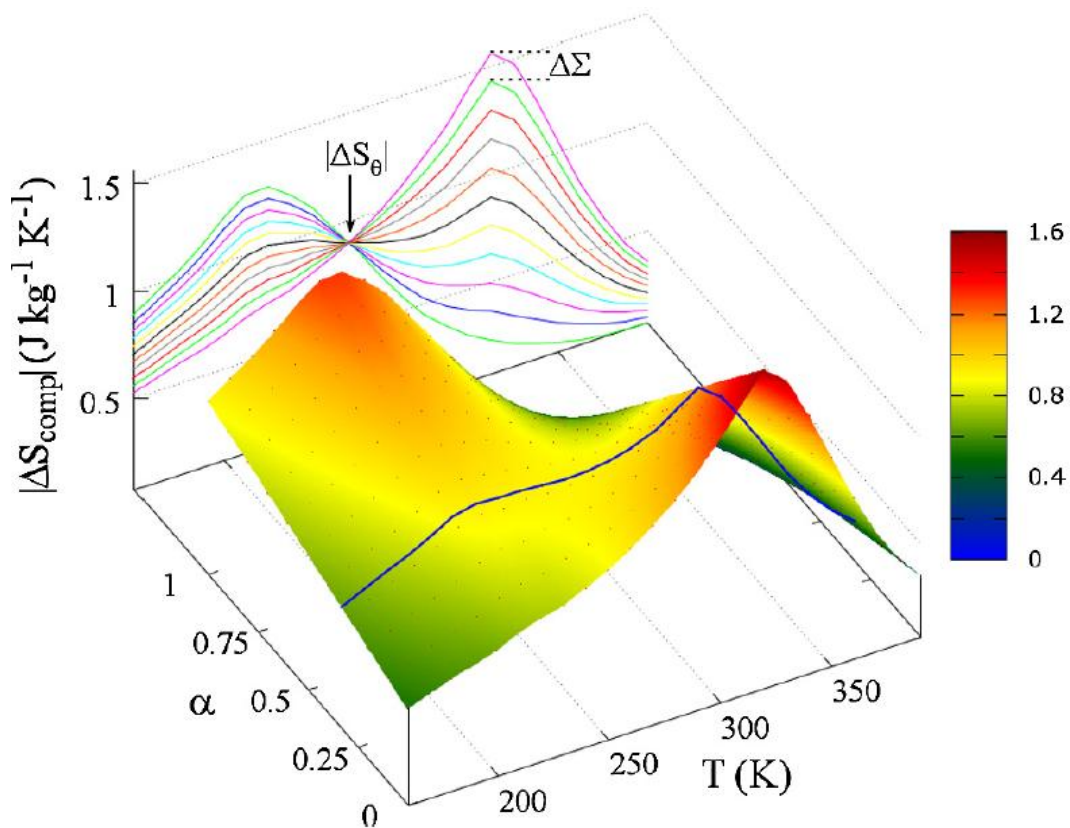


Figura 5.7. Gráfico en 3D y 2 D de la  $|\Delta S_M^{\text{comp}}(T, \alpha)|$  en función de la fracción en peso ( $\alpha$ ) y la temperatura para un campo de 2 T de un compuesto de cintas obtenido de la ecuación 5.1. Tomado de [6].

### 5.3 Cálculo, síntesis por SPS y caracterización magnetoestructural y MC de un compuesto bifásico basado en los compuestos intermetálicos RFeSi con R= Dy, Tb.

#### 5.3.1 Síntesis y caracterización magnetoestructural de las cintas DyFeSi y TbFeSi.

Las cintas fueron producidas a partir de una aleación en bulto previamente fabricada en el horno de arco modelo MAM-1 de la firma alemana Edmund Bühler. Dicho proceso se llevó a cabo en atmósfera controlada de Argón de alta pureza (99.999 %). Para obtener la aleación en bulto se utilizaron los siguientes elementos metálicos: Dy, Tb, Fe, y Si (todos con pureza  $\geq 99.9\%$ ). Las aleaciones en forma de cinta fueron obtenidas en un sistema de temple rotatorio de la firma Edmund Bühler modelo SC. Los parámetros utilizados fueron prácticamente los mismo para ambas aleaciones (con excepción de la temperatura de lanzamiento); estos se recogen en la [Tabla 5.1](#).

**Tabla 5.1.** Parámetros utilizados para la obtención de las cintas RFeSi (R= Tb, Dy) por temple rotatorio.

Cintas RFeSi (R=Tb y Dy)	Distancia crisol-rueda (mm)	Presión de la cámara (mbar)	Sobrepresión (mbar)	Velocidad de la rueda (m/s)	Temperatura de lanzamiento (K)
TbFeSi	3	900	300	10	1810
DyFeSi	3	900	300	10	1950

En la [Figura 5.8](#) se compara la microestructura típica de las cintas recién solidificadas obtenidas a partir de electrones secundarios sobre la cara libre de contacto con la rueda de Cu (NCS) [[Figs. 5.8\(a\)](#) DyFeSi y [\(b\)](#) TbFeSi] y la sección transversal [[Figs. 5.8\(c\)](#) DyFeSi y [\(d\)](#) TbFeSi]. En ambas muestras (DyFeSi y TbFeSi) se puede apreciar los granos en forma de fibras y, como puede verse, la porosidad superficial es elevada. Además, en la [Figura 5.8\(c\)](#) y [\(d\)](#) se puede ver el crecimiento de los granos (semejantes a fibras alargadas), los cuales tienden a crecer con su eje más largo perpendicularmente a la superficie de contacto con la rueda de Cu. El espesor promedio de las cintas calculado a partir de las imágenes SEM de la sección transversal fue de ~ 66  $\mu\text{m}$  y ~ 77  $\mu\text{m}$  para las cintas DyFeSi y TbFeSi, respectivamente.

En la [Figura 5.9](#) se muestra un espectro EDS correspondiente a las cintas DyFeSi [[Fig. 5.9\(a\)](#)] y TbFeSi [[Fig. 5.9\(b\)](#)] en el cual se pueden observar los picos correspondientes a los elementos de partida de cada aleación. A partir de varios análisis de EDS se obtuvo la composición química elemental media para cada una de las cintas. Éstas fueron de: Dy 32.2 % at., Fe 34.1 % at., Si 33.7 % at., y de; Tb 32.9 % at., Fe 33.5 % at., Si 33.6 % at., correspondientes a las cintas DyFeSi y TbFeSi, respectivamente. Por lo tanto, para ambos materiales la misma es cercana a la composición esperada.



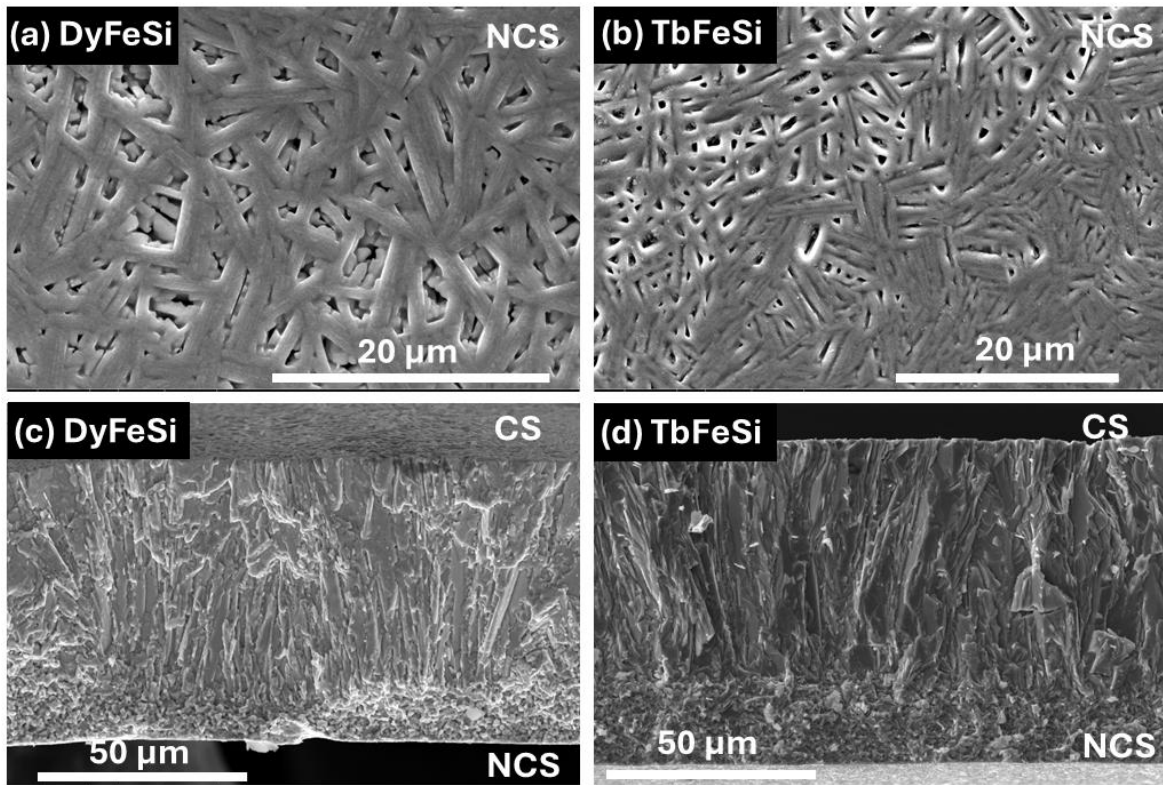


Figura 5.8. Micrografías SEM de electrones secundarios de las cintas recién solidificadas obtenidas para la cara libre de contacto con la rueda de Cu (NCS): (a) DyFeSi y (b) TbFeSi. Además, se muestran las secciones transversales: (c) DyFeSi y (d) TbFeSi.

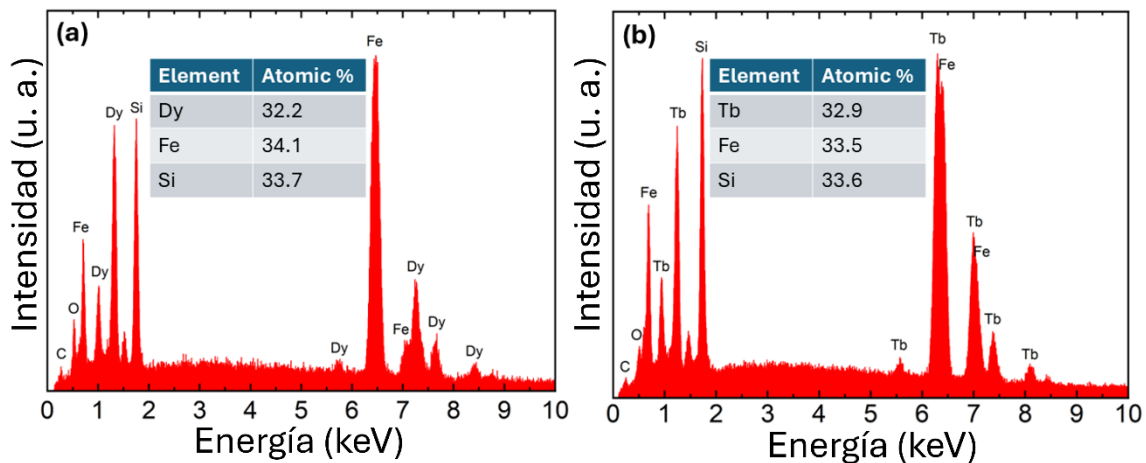


Figura 5.9. Espectros EDS característicos para las cintas: (a) DyFeSi y (b) TbFeSi. En las tablas insertadas se recoge la composición química elemental media de las cintas.

En la Figura 5.10 se muestran los patrones de difracción de polvos obtenidos a temperatura ambiente de las cintas DyFeSi y TbFeSi. La estructura de la fase principal en ambas aleaciones es tetragonal tipo CeFeSi, con grupo espacial 129 (P4/nmm), de acuerdo con las cartas cristalográficas # 01-073-8674 para TbFeSi y # 01-073-8627 para DyFeSi de la base de datos ICDD. Además, se identificaron algunas picos con bajas intensidades, las cuales corresponden

a una fase minoritaria de  $R_2O_3$  (con  $R= Dy$  o  $Tb$ ). Naturalmente, su influencia será de poca importancia en relación a las propiedades magnética de las cintas. Esto coincide con los reportado por M. Guel Rodríguez tanto en su tesis de maestría [4], como en la publicación correspondiente [2].

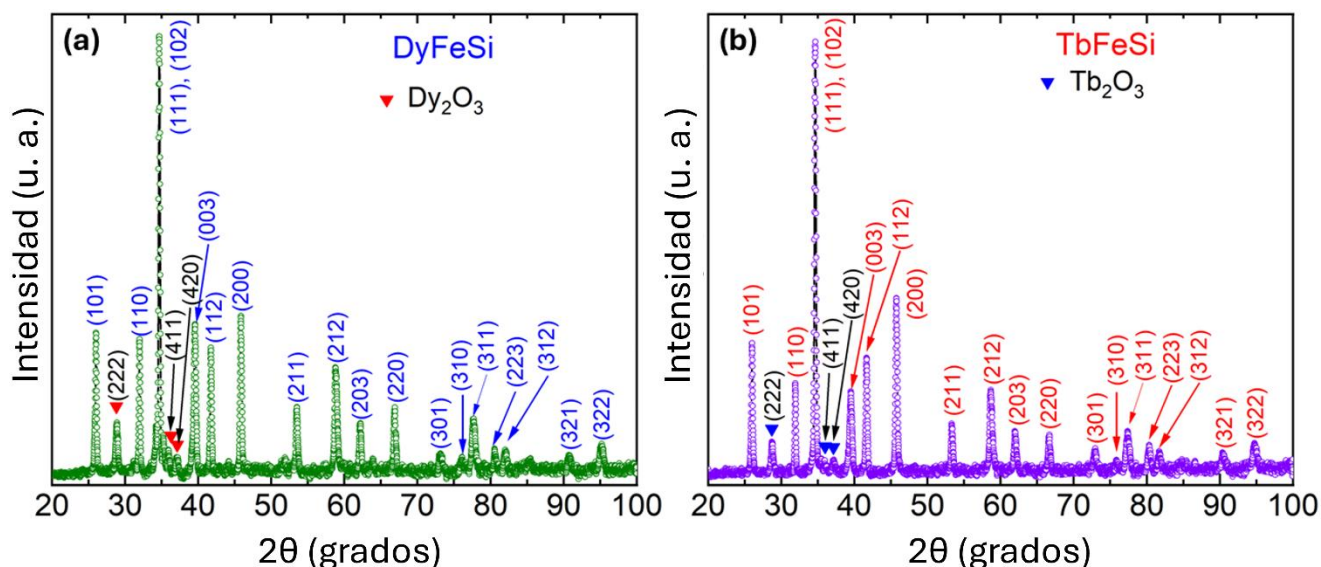


Figura 5.10. Patrón de difracción de rayos X de polvos a temperatura ambiente correspondientes a las cintas (a) DyFeSi y (b) TbFeSi.

En la Figura 5.11 se comparan las curvas  $M(T)$  medidas en calentamiento y enfriamiento para las cintas DyFeSi (curva azul) y TbFeSi (curva roja) medidas a un campo magnético aplicado de 50 mT (Fig. 5.11(a)) y 5 T [Fig. 5.11(b)]. En las mismas se observa una transición del estado ferromagnético al estado paramagnético (caracterizado por una caída en la magnetización), cuya temperatura de transición fue estimada a partir del mínimo de la curva  $dM/dT(T)^{50mT}$ . Estas curvas se insertan en la Figura 5.11(a), y a partir de las mismas se determinó una  $T_c$  de 98 K y 112 K para DyFeSi y TbFeSi, respectivamente. Los valores de  $T_c$  son consistentes con los previamente determinados por M. Guel-Rodríguez et al. [2].

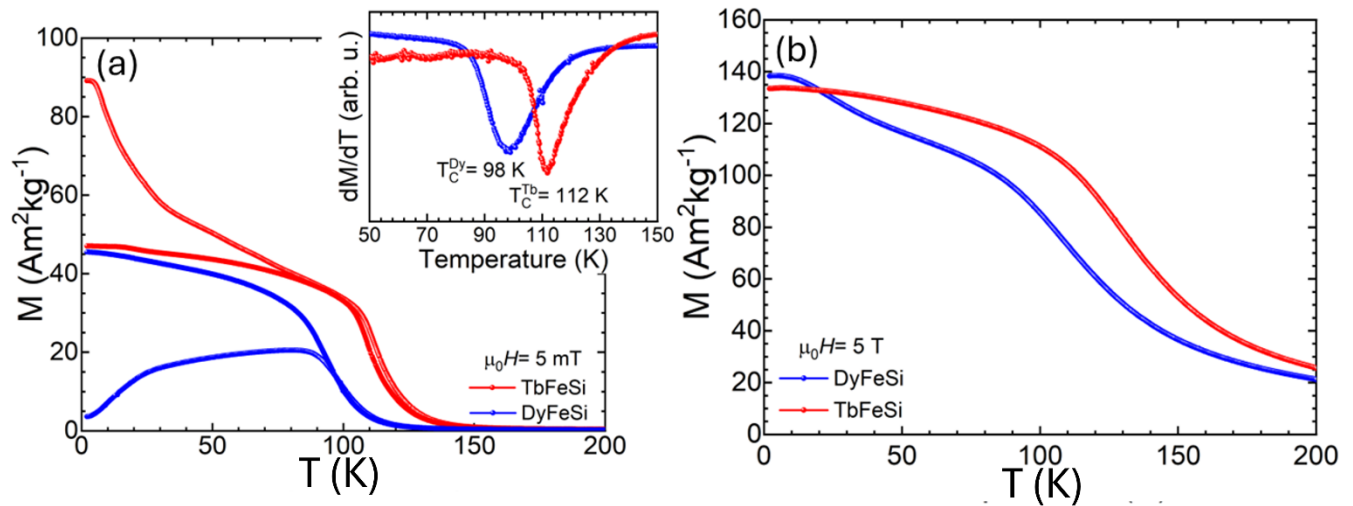


Figura 5.11. Curvas de  $M(T)$  correspondientes a las cintas DyFeSi y TbFeSi medidas a un campo magnético aplicado de: (a) 50 mT y (b) 5 T. La figura insertada en (a) muestra las curvas de  $dM/dT(T)$  a 50 mT.

En la Figura 5.12(a) se presentan los ciclos de histéresis magnética medidos hasta 5 T a una temperatura de 2 K para las cintas DyFeSi (curva azul) y TbFeSi (curva roja). El campo coercitivo  $\mu_0 H_c$  para las cintas DyFeSi fue de  $\sim 0.8 \text{ T}$  y para TbFeSi de  $\sim 1.7 \text{ T}$ . Estos valores son también similares a los determinados por M. Guel Rodríguez y colaboradores [2]. Además, nótese que la magnetización de saturación  $M_s$  es mayor para las cintas DyFeSi en comparación con las de TbFeSi. Sin embargo, la magnetización remanente prácticamente la misma para ambas cintas. Otra característica distintiva de los ciclos de histéresis es su elevado valor del cociente  $M_r/M_s$ . En el caso de TbFeSi  $M_r/M_s = 0.87$ , mientras que para DyFeSi  $M_r/M_s = 0.73$ . Es decir, en ambos casos  $M_r/M_s$  es mayor que 0.5. Esto sugiere que a 2 K se trata de materiales con partículas micrónicas, como ilustran las micrográficas de la Figura 5.8, en estado monodominio cuyos ejes de fácil magnetización están preferentemente orientados según la dirección del campo magnético aplicado, la cual es la dirección de formación de la cinta.



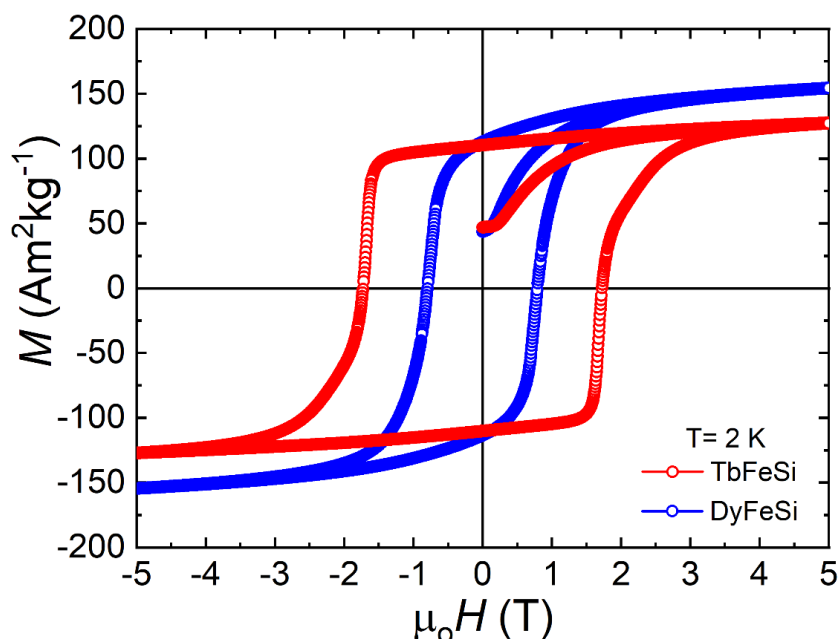


Figura 5.12. Ciclos de histéresis para las cintas DyFeSi y TbFeSi medidos hasta 5 T a una temperatura de 2 K.

### 5.3.2 Caracterización magnetocalórica de las cintas DyFeSi y TbFeSi.

En la Figura 5.13 se muestra el conjunto de isotermas de magnetización correspondientes a las cintas DyFeSi (Fig. 5.13(a)) y TbFeSi (Fig. 5.13(b)) utilizadas para calcular las curvas  $\Delta S_M(T)$  para distintos valores de variación de campo magnético  $\mu_0\Delta H$  (de 0 hasta 2 T). Las curvas de  $\Delta S_M(T)$  se presentan en la Figura 5.14. Para  $\mu_0\Delta H = 2$  T los valores de  $|\Delta S_M|^{\max}$  obtenidos fueron  $3.6 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  y  $4.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para las cintas DyFeSi y TbFeSi, respectivamente. Las propiedades magnetotérmicas más significativas para ambas cintas se resumen y se comparan en la Tabla 5.2. Estos valores son similares a lo reportado por Manuel Guel [2], [4].

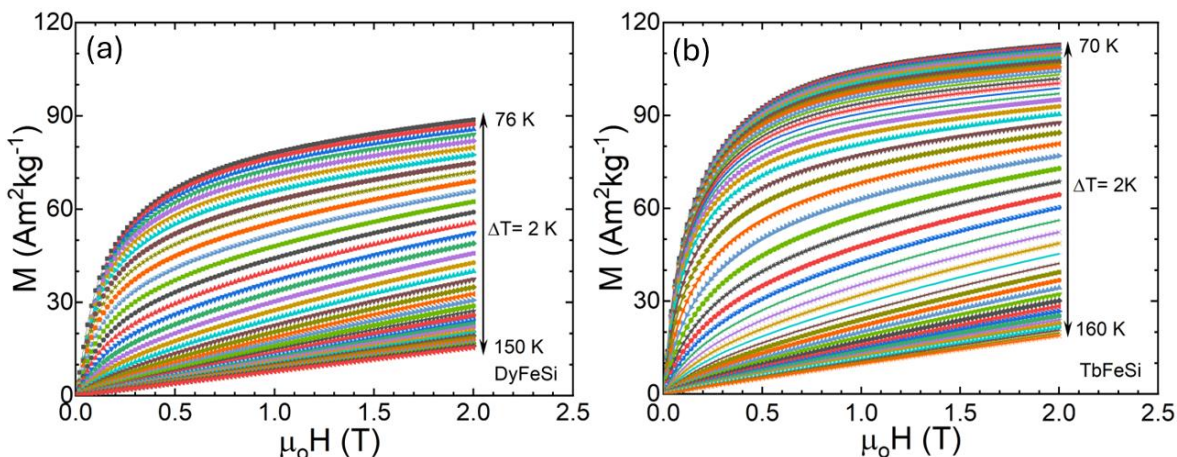


Figura 5.13. Curvas  $M(\mu_0H)$  en torno a la transición FM-PM para para las cintas DyFeSi y TbFeSi hasta un campo magnético de 2 T.

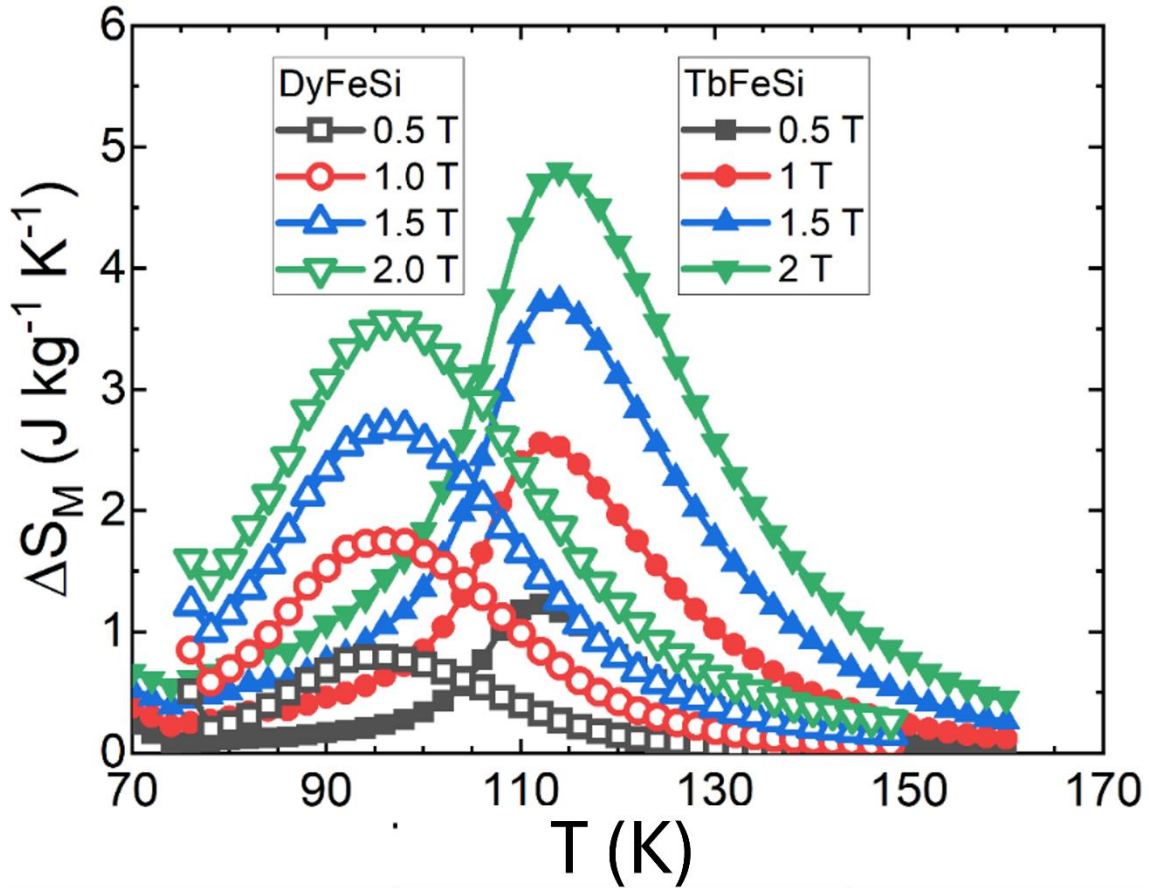


Figura 5.14. Curvas  $\Delta S_M(T)$  para variaciones de campo magnético de 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 T para las cintas DyFeSi y TbFeSi.

### 5.3.3 Síntesis y caracterización magnetoestructural y magnetocalórica del compuesto (Dy/Tb)FeSi.

Las cintas DyFeSi y TbFeSi se utilizaron como material precursor para obtener un compuesto (Dy/Tb)FeSi. Con este fin, partiendo de las curvas de  $\Delta S_M(T)$  de cada compuesto y utilizando la ecuación  $\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H, x)^{\text{comp}} = x \cdot \Delta S_M^A(T, \mu_0 \Delta H) + (1-x) \cdot \Delta S_M^B(T, \mu_0 \Delta H)$  (donde  $0.0 \leq x \leq 1.0$ , y A y B corresponden a las cintas DyFeSi y TbFeSi, respectivamente), se obtuvieron las curvas de  $\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H, x)^{\text{comp}}$ , que, como se aprecia en la Figura 5.15(a). La composición ideal para obtener la mejor curva  $\Delta S_M^{\text{comp}}(T)$  en forma de meseta es para una fracción en peso de DyFeSi(0.7 % wt.) y TbFeSi(0.3 % wt.).

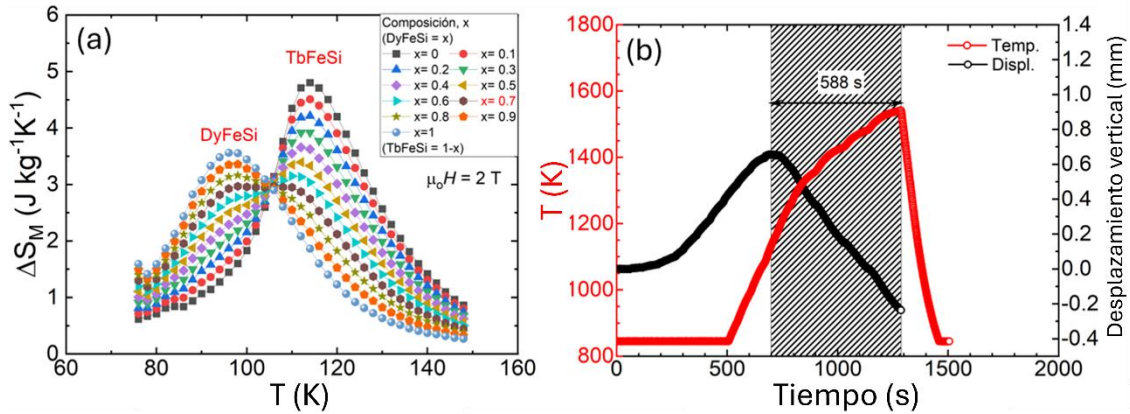
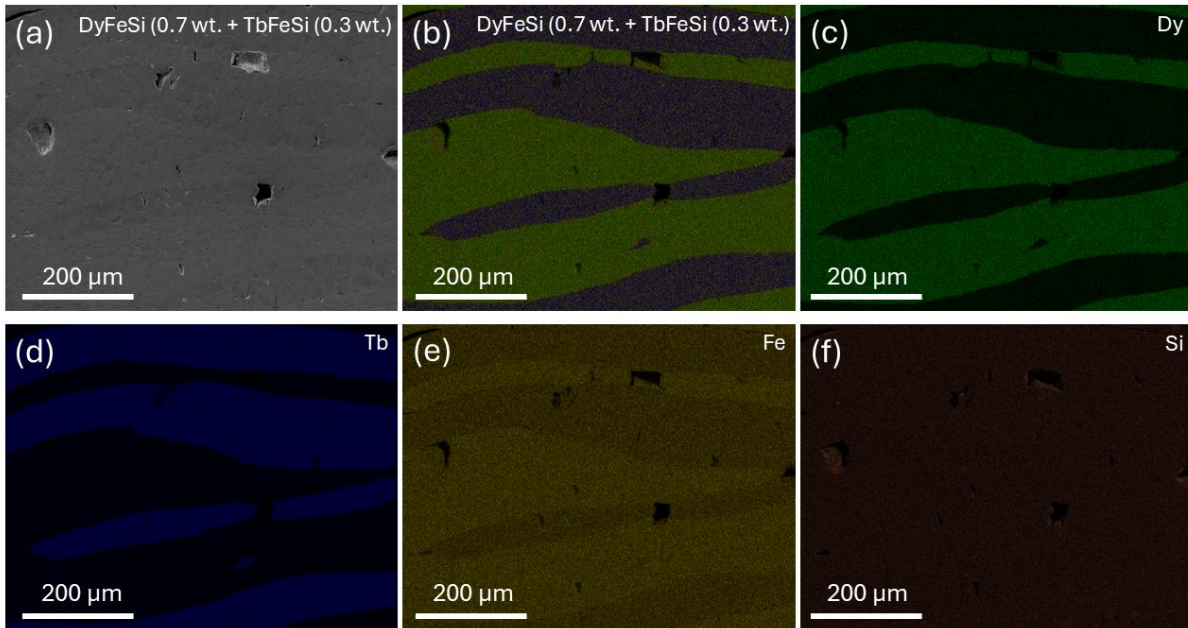


Figura 5.15. (a) Curvas  $-\Delta S_M^{\text{comp}}$  para una variación de campo magnético de 2 T, y; (b) evolución del desplazamiento vertical y la temperatura en función del tiempo durante el proceso de sinterizado por SPS del compuesto bifásico DyFeSi(0.7 % wt.) + TbFeSi(0.3 % wt.).

Para preparar el compuesto como tal, se usó el sistema SPS Labox-210 de la firma Sinter Land Inc. Las cintas se mezclaron en una proporción en peso  $x = 0.7$ . Durante el proceso se aumentó la corriente eléctrica en pasos de  $50 \text{ A min}^{-1}$  mientras que se aplicó a la muestra una presión constante de 30 MPa. En la Figura 5.15(b) se muestra la evolución de la temperatura y el desplazamiento en función del tiempo durante el proceso SPS. En dicha figura se puede apreciar como incrementa la temperatura progresivamente hasta una temperatura máxima de 1353 K (1080 °C). Después de 365 s (~ 6 minutos) se detuvo el proceso debido a que, por experiencia previa, la  $T_c$  de ambos compuestos disminuye con temperaturas superiores a 1541 K (1268 °C). En este instante, la corriente eléctrica se redujo a cero con lo cual la temperatura disminuyó abruptamente.

Con el objetivo de determinar la distribución de los dos componentes en el sinterizado, se cortó y pulió la muestra para conseguir un plano paralelo a la dirección del prensado con el objetivo de hacer un mapeo de la composición química elemental por EDS. Los resultados se muestran en la Figura 5.16. En la imagen misma el Dy aparece con color verde, el Tb con color morado, el Fe con color amarillo y el Si con color rojo. La distribución de Dy y Tb sólo se encuentra en regiones específicas, lo cual indica que no hubo difusión atómica significativa entre las cintas precursoras (DyFeSi y TbFeSi) mientras que el Fe y el Si se encuentran bien distribuidos por todo el compuesto.



**Figura 5.16.** Mapeo químico elemental por EDS del compuesto DyFeSi(0.7 % wt.) + TbFeSi(0.3 % wt.): (a) Imagen SEM de la región analizada; (b) mapeo con los colores de todos los elementos; (c) identificación del Dy (en color verde); (d) identificación del Tb (en color azul); (e) identificación del Fe (en color amarillo); (f) identificación del Si (en color rojo).

La **Figura 5.17** muestra las curvas  $M(T)$  medidas a un campo magnético aplicado de 50 mT (**Fig. 5.17(a)**) y 2 T (**Fig. 5.17(b)**). Además, la curva  $dM/dT(T)^{50mT}$  para la curva  $M(T)^{50mT}$  en calentamiento aparece insertada en la **Figura 5.17(a)**. Como se puede ver en la curva  $M(T)^{50mT}$ , se detectan dos transiciones magnéticas a 75 K y 107 K (ver figura insertada en **Fig. 5.17a**). Por su parte, la curva medida a 5 T muestra caídas suaves y anchas de magnetización. Esto indica que como resultado del proceso de sinterización por SPS la  $T_C$  de la aleación DyFeSi disminuyó 23 K (desde 98 K a 75 K), mientras que la  $T_C$  de la aleación TbFeSi es 5 K menor (desde 112 a 107 K). Por lo tanto, si bien en el sinterizado tenemos los dos compuestos mezclados en la proporción calculada, el corrimiento de las  $T_C$  rompe con el cálculo hecho previamente a partir de las curvas  $\Delta S_M(T)$  de los componentes de partida. La reducción significativa de la  $T_C$  del DyFeSi lleva a que la curva  $\Delta S_M(T)$ , que se muestra en la **Fig. 5.18**, muestre los dos picos anchos (consiguiéndose una curva que asemeja las jorobas de un camello).

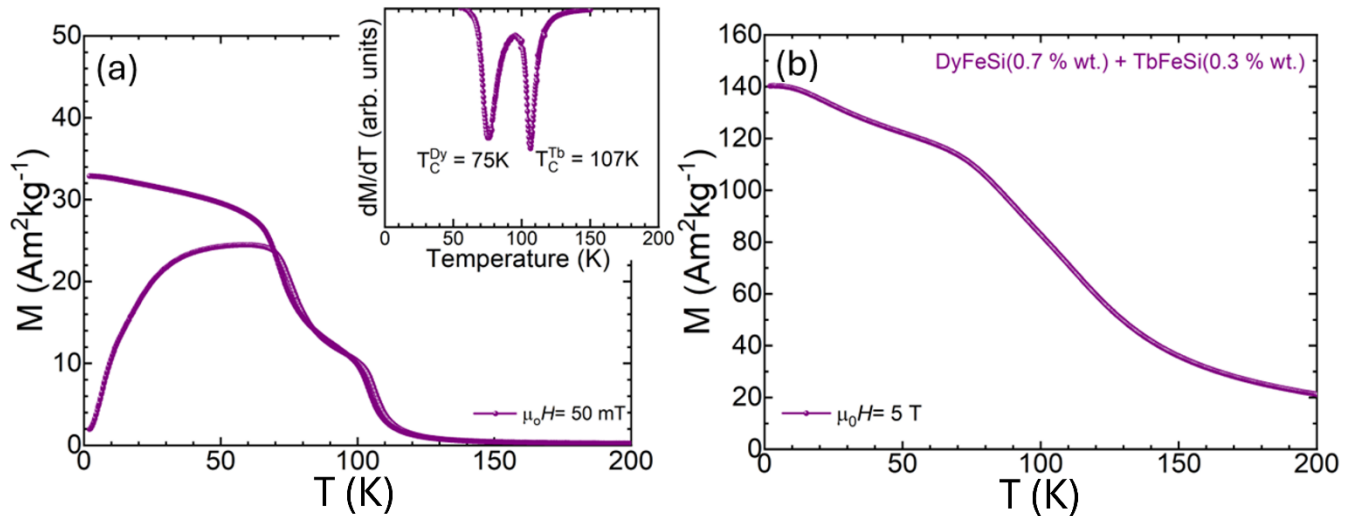


Figura 5.17. Curvas de  $M(T)$  del compuesto (Dy/Tb)FeSi medidas a un campo magnético aplicado de: (a) 50 mT y (b) 5 T. El gráfico insertado en (a) corresponde a la  $dM/dT(T)^{50\text{mT}}$ .

Si bien este resultado puede estar relacionado con lo extenso que resultó el proceso de sinterización y la temperatura máxima que se alcanzó (que superó la temperatura de 1273 K), se requerirían hacer varios experimentos modificando las condiciones de síntesis en el proceso SPS para determinar en qué condiciones se preservarían las  $T_C$  de las dos fases. En la [Tabla 5.2](#) se resume las propiedades magnetocalóricas significativas del compuesto obtenido, incluyendo los valores de capacidad de refrigeración ( $RC$ ), que fueron calculados como:  $RC-1 = |\Delta S_T|_{\text{max}} \times \delta T_{\text{FWHM}}$ , donde  $\delta T_{\text{FWHM}} = T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}$ ; calculando el área bajo la curva de  $\Delta S_T(T)$  entre el foco caliente ( $T_{\text{hot}}$ ) y el foco frío ( $T_{\text{cold}}$ ) ( $RC-2$ ).



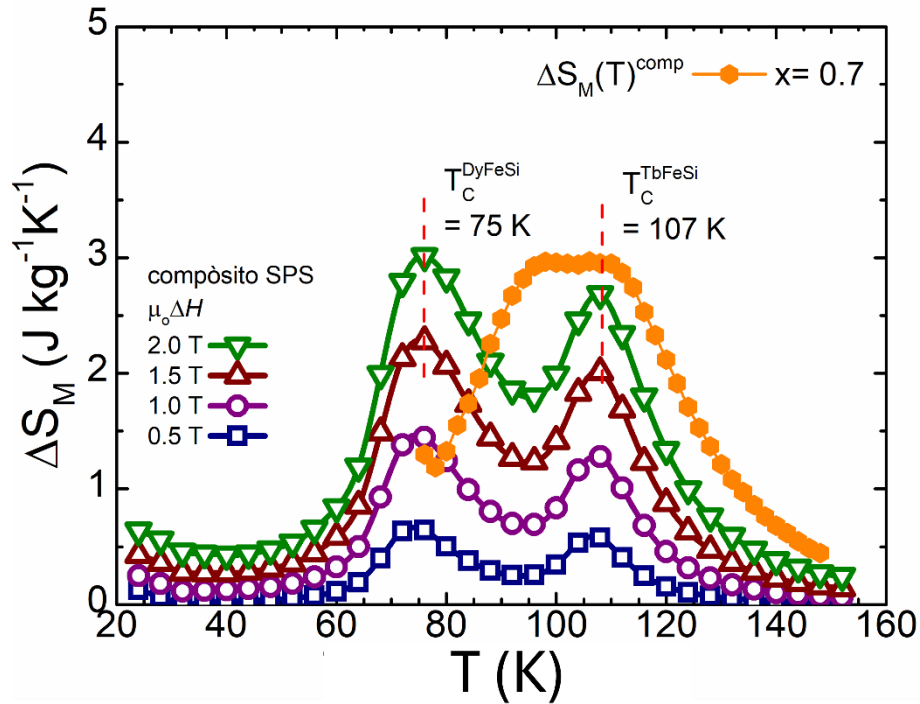


Figura 5.18. Comparación de la curva de  $\Delta S_M(T)$  calculada para el compuesto DyFeSi (0.7 %wt.) + TbFeSi (0.3 %wt.) para  $\mu_0\Delta H = 2$  T (curva naranja) y curvas experimentales determinadas para el compuesto obtenido por SPS.

Tabla 5.2.  $|\Delta S_T|^{\max}$ , RC-1, RC-2 y  $\delta T_{FWHM}$  a través de la transición magnética FM-PM a una variación de campo magnético de 2 T para las cintas DyFeSi, TbFeSi y para el compuesto DyFeSi (0.7 %wt.) + TbFeSi (0.3 %wt.).

	DyFeSi	TbFeSi	(Dy/Tb)FeSi
	$\mu_0\Delta H = 2$ T		
$ \Delta S_T ^{\max}$ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	3.6	4.8	3.0
RC-1 (J kg <sup>-1</sup> )	108.0	122.8	79.1
RC-2 (J kg <sup>-1</sup> )	88.1	105.3	119.1
$T_{\text{hot}}$ (K)	112.9	131.2	66.0
$T_{\text{cold}}$ (K)	82.9	103.3	118.7
$\delta T_{FWHM}$ (K)	30.0	27.9	52.7
RC-3 (J kg <sup>-1</sup> )	58.8	67.3	87.8
$\delta T^{\text{RC-3}}$ (K)	27.7	25.9	48.8
$T_{\text{hot}}^{\text{RC-3}}$ (K)	111.8	130	116.0
$T_{\text{cold}}^{\text{RC-3}}$ (K)	84.1	103.2	67.2

#### 5.4 Conclusiones del capítulo.

A partir del presente trabajo se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- (a) La técnica de temple rotatorio es eficaz para la obtención de cintas DyFeSi y TbFeSi con buena repetibilidad en las propiedades estructurales y magnéticas.
- (b) Las micrografías revelan un crecimiento granular en las cintas con tendencia a la formación de granos con morfología columnar cuyo eje mayor tiende a orientarse según la dirección del gradiente de temperatura. Además, en la cara libre de contacto con la rueda de Cu (NCS) las cintas muestran una microestructura porosa con granos en forma de fibras.
- (c) El análisis por difracción de rayos X reveló una fase tetragonal con estructura tipo CeFeSi, de grupo espacial P4/nmm (129) es mayoritaria coexistiendo con una fase minoritaria R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (con R= Dy, Tb). Por su parte, el mapeo químico elemental por EDS mostró que no hubo difusión atómica apreciable entre las cintas de ambos compuestos.
- (d) Se demostró que, en principio, la técnica de SPS permite obtener un compuesto magnetocalórico bifásico usando como precursor cintas aleaciones RFeSi (R= Dy y Tb). No obstante, el corrimiento significativo de la  $T_C$  del DyFeSi hacia temperaturas más bajas (en unos 25 K), impidió la obtención de una curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta para el compuesto bifásico calculado (DyFeSi (0.7 %wt.) + TbFeSi (0.3 %wt.)).

## 5.5 Referencias bibliográficas.

- [1] R. Welter, G. Venturini, and B. Malaman, "Magnetic properties of RFeSi (R= La-Sm, Gd-Dy) from susceptibility measurements and neutron diffraction studies," 1992.
- [2] M. Guel-Rodríguez, J. Zamora, C. F. Sánchez-Valdés, J. L. S. Llamazares, and P. Álvarez-Alonso, "Assessing rapid solidification processing to produce magnetocaloric RFeSi alloys (R= Tb, Dy) for natural gas liquefaction," *J Alloys Compd*, vol. 978, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.173452.
- [3] H. Zhang, Y. J. Sun, E. Niu, L. H. Yang, J. Shen, F. X. Hu, J. R. Sun, and B. G. Shen, "Large magnetocaloric effects of RFeSi (R= Tb and Dy) compounds for magnetic refrigeration in nitrogen and natural gas liquefaction," *Appl Phys Lett*, vol. 103, p. 202412, 2013, doi: 10.1063/1.4832218.
- [4] M. Guel Rodriguez, Caracterización magnetoestructural y magnetocalórica de los compuestos ternarios RFeSi con R= Tb y Dy obtenidos por solidificación rápida (Tesis). San Luis Potosí: IPICyT 2020.
- [5] J. L. Sánchez Llamazares, J. Zamora, C. F. Sánchez Valdés, and P. Álvarez-Alonso, "Design and fabrication of a cryogenic magnetocaloric composite by spark plasma sintering based on the  $RA_2$  laves phases (R= Ho, Er)," *J. Alloy and compd.*, vol. 831, p. 154779, 2020.
- [6] P. Álvarez, P. Gorria, J. L. Sánchez Llamazares, and J. A. Blanco, "Searching the conditions for a table-like shape of the magnetic entropy in magneto-caloric materials," *J. Alloys Compd*, vol. 568, pp. 98–101, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.105.



## CONCLUSIONES GENERALES

A partir del trabajo de tesis realizado en aleaciones cuaternarias Ni-Co-Mn-Ti y las basadas en tierras raras RFeSi (R= Dy y Tb) se llegó a las siguientes conclusiones:

- (a) La técnica de temple rotatorio es eficaz para la obtención de cintas homogéneas y buenas propiedades estructurales y magnéticas sin necesidad de tratamientos térmicos de elevada temperatura y/o prolongados.
- (b) La técnica de sinterización por chispa y plasma permite la consolidación de cintas con propiedades similares a las de las muestras precursoras.
- (c) La velocidad de rueda al momento de la síntesis de las cintas, la concentración de Co, el tratamiento térmico y la trituración mecánica de las mismas juegan un papel importante en la transformación martensítica y en las propiedades estructurales.
- (d) Para el caso del consolidado  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ ; a pesar de que la  $\Delta S_T$  es menor en comparación con lo reportado por otros grupos de trabajo, tiene la ventaja de que opera a temperatura ambiente y la pérdida por histéresis es menor en comparación con las cintas precursoras.
- (e) El dopaje de las cintas  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  con B disminuye las temperaturas de transición martensítica y de Curie. Además, la variación de entropía total máxima y la histéresis térmica se reducen. Sin embargo, un aspecto positivo del dopaje es que la pérdida por histéresis se reduce significativamente (~ 75 % menos).
- (f) Se demostró que se puede obtener un compósito bifásico de cintas DyFeSi y TbFeSi. Sin embargo, el desplazamiento de la  $T_C$  de las cintas DyFeSi hacia temperaturas más bajas no permitió obtener una curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta.

## ANEXO 1. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS, PATENTES, TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS CIENTÍFICOS Y RECONOCIMIENTOS.

### 1A. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS DEL TRABAJO DE LA TESIS.

[1] **M. López-Cruz**, R. Varga, J. L. Sánchez Llamazares, “Magnetostructural transformation and magnetocaloric properties of  $(\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15})_{100-x}\text{B}_x$  ( $x= 0.0$  and  $0.4$ ) melt-spun ribbons” *Metals* vol. 14, (2024) 216. DOI: <https://doi.org/10.3390/met14020216>.

[2] **M. López-Cruz**, J. Zamora, C.F. Sánchez-Valdés, and J.L. Sánchez Llamazares. “On the synthesis, structural transformation and magnetocaloric behavior of  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  melt-spun ribbons” *AIP Advances* vol. 11 (2021) 015010. DOI: <https://doi.org/10.1063/9.0000163>.

### 1B. OTRAS PUBLICACIONES CIENTÍFICAS.

[1] Rafael G. Suárez, I. Betancourt, **M. López-Cruz**, J. Zamora, J. L. Sánchez Llamazares, José Matutes-Aquino, “Enhanced magnetocaloric effect in MnCoGe alloys with gallium additions” *J. Alloys and Comp.* Vol. 1018 (2025) 179170. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179170>.

[2] **M. López-Cruz**, M. Varga, J. L. Sánchez Llamazares, R. Varga, “Glass-coated  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  wires: synthesis, structural, magnetic, and magnetocaloric characterization” *IEEE Transactions on Magnetics*, (2024). DOI: [10.1109/TMAG.2024.3487226](https://doi.org/10.1109/TMAG.2024.3487226).

[3] C.F. Sánchez-Valdés, R.R. Gimaev, **M. López-Cruz**, J.L. Sánchez Llamazares, V.I. Zverev, A.M. Tishin, A.M.G. Carvalho, D.J.M. Aguiar, Y. Mudryk, V.K. Pecharsky. “The effect of cooling rate on magnetothermal properties of  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ ” *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 15 (2020) 166130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166130>.

### 1C. PATENTE REGISTRADA.

[1] **Título**: “Iron-rhodium magnetocaloric alloy ribbons for high performance cooling-heating applications and process for manufacturing the same”.

**Inventores (p.o. de firma)**: José Luis Sánchez Llamazares, César Fidel Sánchez Valdés, María de Lourdes Arreguín, Hernández, **Mauricio López Cruz**.

**Entidad titular**: Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., San Luis Potosí. Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Chih. México

**Estatus**: otorgada (Noviembre 5, 2024). **País de registro**: Estados Unidos de América. <https://patents.google.com/patent/US12136508B2/en>.

## 1D. PATENTE EN PROCESO DE SOLICITUD.

[1] **Título:** “Aleaciones magnetocalóricas de Hierro-Rodio para aplicaciones de enfriamiento-calentamiento de alto rendimiento y su proceso de manufactura”.

**Inventores (p.o. de firma):** José Luis Sánchez Llamazares, César Fidel Sánchez Valdés, María De Lourdes Arreguín Hernández, **Mauricio López Cruz.**

**Entidad titular:** Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., San Luis Potosí. Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Chih. México

**Fecha de solicitud:** septiembre 17, 2020 (Expediente: MX/a/2020/009662; folio: MX/E/2020/052754).

**Estatus:** en trámite. **País de prioridad:** México.

## 1E. TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS CIENTIFICOS.

[1] XXXII International Materials Research Congress. 18-23 de Agosto, 2024. Cancún, México. **M. López-Cruz**, M. Varga, R. Varga, J.L. Sánchez Llamazares “Structural, magnetic and magnetocaloric characterization of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  microwires obtained by Taylor-Ulitovsky technique”. Tipo de presentación: Poster.

[2] XII Congreso Interdisciplinario de Posgrados (CONIP). 20-22 de septiembre del 2023. San Luis Potosí, México. **M. López-Cruz**, “Materiales con efecto magnetocalórico para su aplicación en refrigeración de estado sólido”. Tipo de presentación: Oral

[3] XXXI International Materials Research Congress. 13-18 de agosto, 2023. Cancún, México. **M. López-Cruz**, J. Zamora Mendieta, C.F. Sánchez-Valdés, J.L. Sánchez Llamazares “Effect of B doping on magnetostructural transformation and magnetocaloric properties of melt-spun  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  ribbons”. Tipo de presentación: Poster.

[4] XI Congreso Interdisciplinario de Posgrados (CONIP). Septiembre 21-23, 2022. San Luis Potosí, México. **M. López-Cruz**, J. Zamora, C.F. Sánchez-Valdés, J.L. Sánchez Llamazares, “Propiedades magneto-estructurales de aleaciones  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  obtenidas por temple rotatorio para la refrigeración magnética de estado sólido”. Tipo de presentación: Oral.

[5] XXX International Materials Research Congress. August 14-19, 2022. Cancún, México. **M. López-Cruz**, J. Zamora Mendieta, C.F. Sánchez-Valdés, J.L. Sánchez Llamazares “Martensitic transition behavior of  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  melt-spun ribbons obtained at different linear wheel speeds”. Tipo de presentación: poster.

[6] 65<sup>th</sup> Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (2020 MMM), Las Vegas, Nevada, USA, November 2-6, 2020. **M. López-Cruz**, J. Zamora Mendieta, C.F. Sánchez-Valdés, J.L. Sánchez Llamazares, “On the synthesis, structural transformation and magnetocaloric behavior of  $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  melt-spun ribbons”, Tipo de presentación: poster.

[7] X Workshop Chile-México. San Luis Potosí, México, October 14-18, 2018. **M. López-Cruz**, J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, “Efecto magnetocalórico en aleaciones  $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$  ( $x = 50, 51$ ) en torno a la composición equiatómica”. Tipo de presentación: poster.

[8] XXV International Materials Research Congress 2016 (IMRC 2016), Cancún, México, August 14-19, 2016. R. Gimaev, **M. López-Cruz**, C.F. Sánchez-Valdés, V.I. Zverev, A.M. Tishin and J.L. Sánchez Llamazares, “The enhanced magnetocaloric effect in the vicinity of the AFM-FM transition in  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ ”. Tipo de participación: poster.

[9] 2do Simposio Potosino de Investigación en Ciencia de Materiales. San Luis Potosí, México, April 16, 2016. **M. López-Cruz**, J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, “Síntesis y caracterización magnética de aleaciones en bulto  $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$  ( $x = 51, 50$ )”. Tipo de presentación: poster.

## 1F. RECONOCIMIENTOS.

[1] **Tercer lugar** en el concurso de carteles científicos durante el Congreso Estatal de Ciencia e Ingeniería de Materiales (CECIM). 26 de abril del 2024

[2] **Primer lugar** en concurso de carteles durante el XI Congreso Interdisciplinario de Posgrados (CONIP). 21-23 de septiembre del 2022.