



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Caracterización magneto-estructural y magnetocalórica
de la aleación ErMn_2 obtenida mediante la técnica de
sinterización por chispa y plasma**

Tesis que presenta
Milton Uriel Treviño Calderón

Para obtener el grado de
Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:
Dr. José Luis Sánchez Llamazares

San Luis Potosí, S.L.P., 15 de agosto de 2025



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Caracterización magneto-estructural y magnetocalórica de la aleación ErMn₂ obtenida mediante la técnica de sinterización por chispa y plasma**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por Milton Uriel Treviño Calderón y aprobada el **15 de agosto de 2025** 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. Horacio Flores Zúñiga
Miembro del Comité Tutorial

Dr. David Ríos Jara
Miembro del Comité Tutorial

Dr. José Luis Sánchez Llamazares
Director de la tesis



Créditos Institucionales

Todo el trabajo experimental desarrollado en la presente tesis fue hecho en los laboratorios de la División de Materiales Avanzados (DMAv) y el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICYT). Este mismo se desarrolló bajo la dirección del Dr. José Luis Sánchez Llamazares.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) (duda si hay que ponerlo ahora como Secretaría) (No. de registro 1321488).

Este trabajo forma parte del proyecto de Ciencia de Frontera, CF-2023-I-2143, financiado por CONAHCYT, que dirige el Dr. José Luis Sánchez Llamazares. El proyecto se titula "*Materiales magnetocalóricos anisotrópicos para la licuefacción de hidrógeno*".

Esta tesis recibió apoyo de los técnicos académicos Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez y M.C Beatriz Adriana Rivera Escoto.

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

Dedicatoria

Este trabajo es dedicado a mis padres, Esaú Treviño Castro y Norma Hilda Calderón Vázquez, que siempre me han apoyado incondicionalmente y siempre tendré la motivación de regresarles un poco de lo mucho que me han dado. A mi hermana, Katia Karime Treviño Calderón, quien fue mi compañera en esta aventura. Y finalmente a mi pareja, Verónica Abigail Hernández Hernández, que su amor y constante apoyo motivacional y económico, me permitió seguir adelante en este trabajo.

Al Dr. José Luis Sánchez Llamazares, sin su guía, comprensión y paciencia este trabajo se hubiera tornado más complicado. La pasión por la ciencia, que él tiene, siempre será admirable.

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 apoyo dado para la realización de este trabajo, la orientación académica, su comprensión. Sin duda es un gran investigador, pero aún más, una gran persona.

A mi Comité Tutoral: Dr. Horacion Flores Zúñiga y Dr. David Ríos Jara; por sus consejos y correcciones.

A mis compañeros: Dr. Mauricio López Cruz, M. C. Luis Guillermo Escobedo Valadez, M. C. Rubén Uziel Pérez Batalla, por sus consejos y ayuda en la elaboración de este trabajo.

Al LINAN, por permitir el uso de sus instalaciones y equipos. Así como a sus técnicos, el Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez y la M. C. Beatriz Adriana Rivera Escoto, por su apoyo para las caracterizaciones.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

Finalmente, al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C. por darme la oportunidad de ser parte de su comunidad estudiantil.

CONTENIDO

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

INTRODUCCIÓN.	1
Referencias bibliográficas.	4
CAPÍTULO 1. Revisión bibliográfica.	7
1.1 Magnitudes que caracterizan las propiedades magnetocalóricas de un material ferromagnético y su determinación a partir de mediciones de magnetización y calor específico.	7
1.2 Fases de Laves para licuefacción de hidrógeno.	12
1.3 Estructura y propiedades magnéticas y propiedades magnetocalóricas del compuesto intermetálico ErMn₂.	16
1.4 Referencias bibliográficas.	20
CAPÍTULO 2. Técnicas experimentales.	25
2.1 Consolidación de aleaciones mediante la sinterización por chispa y plasma.	25
2.2 Consolidación mediante sinterización por chispa y plasma del compuesto intermetálico binario ErMn₂ a partir de cintas obtenidas por solidificación rápida.....	27

2.3 Técnicas experimentales de caracterización.	30
2.3.1 Análisis por difracción de Rayos X.	30
2.3.2 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de Rayos X.	32
2.3.3 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría vibracional.	34
2.3.4 Mediciones de calor específico mediante la técnica de relajación....	36
2.4 Referencias bibliográficas.	36
CAPÍTULO 3. Caracterización magneto-estructural y magnetocalórica del sinterizado obtenido mediante la sinterización por chispa y plasma de la aleación ErMn₂.	39
3.1 Caracterización microestructural.	39
3.2 Difracción de rayos X.	43
3.3 Caracterización magnetocalórica.	45
3.4 Referencias bibliográficas.	48
CONCLUSIONES.	49
ANEXO 1. Curvas $M(T)$ para el sinterizado aplicando el campo magnético según la dirección V y la dirección H.	50

Resumen

En búsqueda de una transición hacia fuentes de energía más sustentables, el hidrógeno destaca como un combustible alternativo debido a su potencial para reducir emisiones que contaminan el medio ambiente. Dado que su licuefacción (que ocurre a 20.3 K) es un elemento clave para su almacenamiento y transporte, la refrigeración magnética surge como una tecnología prometedora, ya que existen varias familias de aleaciones basadas en elementos de tierra rara con elevado efecto magnetocalórico en el rango de temperatura entre 20 y 77 K. El presente trabajo evalúa la factibilidad de sintetizar muestras en bulto (en bulk) de la aleación ErMn_2 , mediante la técnica de sinterización por chispa y plasma (SPS, por sus siglas en inglés), tomando como precursor cintas obtenidas por solidificación rápida que presentan una temperatura de Curie de 15 K. Se presenta la caracterización de las propiedades estructurales, microestructurales, magnéticas y magnetocalóricas del sinterizado y su comparación con lo reportado en la literatura para muestras en bulto. El sinterizado alcanzó una densidad del 92% respecto a la densidad reportada en la literatura, mientras que los análisis por EDS y DRX confirman que la composición química elemental (1:2) y la estructura cristalina de la fase hexagonal (tipo MgZn_2 ; C14) se preservan. Sin embargo, en el difractograma también se observan varias reflexiones de menor intensidad pertenecientes a una fase secundaria presente también en las cintas precursoras. Los valores de variación de entropía magnética $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ fueron de $9.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $20.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para 2 T y 5 T, respectivamente. Estos valores son algo inferiores en comparación con lo obtenido para las cintas precursoras ($10.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $20.4 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) y muestras en bulto ($13.4 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $25.4 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Palabras clave: ErMn_2 ; sinterización por chispa y plasma; efecto magnetocalórico.

Abstract

In pursuit of a transition toward more sustainable energy sources, hydrogen stands out as an alternative fuel due to its potential to reduce pollutant environmental emissions. Since its liquefaction (which occurs at 20.3 K) is a key factor for storage and transportation, magnetic refrigeration emerges as a promising technology. Several families of rare-earth-based alloys exhibit a high magnetocaloric effect within the 20-77 K temperature range. This work evaluates the feasibility of synthesizing a magnetocaloric alloy by spark plasma sintering (SPS) using rapidly solidified ribbons as precursor material. The alloy exhibits a Curie temperature of 15 K. The structural, microstructural, magnetic, and magnetocaloric properties of the sintered sample are characterized and compared with those reported in the literature for bulk samples. The sintered sample reached a density of 92%, while EDS and XRD analyses confirm that the elemental chemical composition (1:2) and the hexagonal crystal structure (MgZn₂-type; C14) are preserved. However, several low-intensity reflections corresponding to a secondary phase, also present in the precursor ribbons, were observed in the diffractogram. The maximum magnetic entropy change values $|\Delta S_M|^{\max}$ were 9.5 Jkg⁻¹K⁻¹ and 20.1 Jkg⁻¹K⁻¹ for 2 T and 5 T, respectively. These values are somewhat lower than those obtained for the precursor ribbons (10.8 Jkg⁻¹K⁻¹ and 20.4 Jkg⁻¹K⁻¹) and bulk samples (13.4 Jkg⁻¹K⁻¹ and 25.4 Jkg⁻¹K⁻¹).

Keywords: ErMn₂; spark plasma sintering; magnetocaloric effect.

INTRODUCCIÓN.

La ciencia y la tecnología siempre han avanzado de manera conjunta, impulsando el desarrollo de nuevos materiales y aplicaciones que influyen significativamente en el estilo de vida de la sociedad moderna. Los sólidos ferromagnéticos son de particular interés para científicos e ingenieros debido a sus innumerables aplicaciones [1]. Durante las últimas dos décadas, el estudio de sus propiedades magnetocalóricas se ha consolidado como uno de los principales focos de investigación [2]. Esto se debe al elevado efecto magnetocalórico (EMC) que pueden presentar algunos ferromagnéticos, el cuál es el cambio de temperatura en condiciones adiabáticas (ΔT_{ad}) cuando se le aplica o retira un campo magnético externo ($\mu_0 H$) [3]. Sin embargo, en condiciones isotérmicas la variación de entropía inducida por una variación de campo magnético ΔS_M también caracteriza el EMC del material en cuestión. En los últimos años se ha hecho especial énfasis en el desarrollo de materiales magnetocalóricos para su uso como sustancias de trabajo en sistemas de licuefacción de hidrógeno [4]. Esto se debe al interés en este gas como un vector energético completamente ecológico [5].

El Hidrógeno tiene una temperatura de licuefacción de 20.3 K a presión normal [6]. Por lo tanto, el estudio del EMC en materiales ferromagnéticos con temperaturas de transición magnética, o temperatura de Curie T_C , cercana a esa temperatura y cuyo semi-ancho de las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ se encuentre en el rango de 10 a 80 K, es de gran interés actual para desarrollar sistemas de refrigeración magnética con este fin [7]. En este caso, se emplea He gaseoso como gas de intercambio con el material magnetocalórico [8].

Las propiedades magnetocalóricas de las fases binarias de Laves basadas en tierras raras (R) han sido investigadas extensivamente debido a su potencial como refrigerante magnético en el rango de temperaturas criogénicas [9]. Una parte significativa de estos estudios se ha enfocado en los compuestos RM_2 con $M = Al, Ni, y Co$, cuya estructura es cúbica de tipo $MgCu_2$ [10]. Sin embargo, una familia de estos compuestos cuyas propiedades magnetocalóricas han sido poco estudiadas son las del tipo RMn_2 [11], [12]. A diferencia de los anteriores, estos compuestos

cristalizan en una estructura hexagonal de tipo $MgZn_2$ (C-14; grupo espacial P63/mmc, número 194) [13]. Para muestras en bulto de los compuestos con $R = Tb, Dy, Ho,$ y Er , se ha reportado una elevada variación de entropía magnética máxima $|\Delta S_M|^{max}$ para variaciones de campo magnético de 2 T y 5 T [13], lo que permitiría potencialmente considerarlos como aleaciones magnetocalóricas prometedoras en el intervalo 10 a 120 K [14], [15], [16]. Sin embargo, este trabajo no reporta los valores de la otra propiedad importante que caracteriza a los materiales magnetocalóricos, que es la variación máxima de temperatura adiabática $|\Delta T_{ad}|^{max}$. El presente trabajo se enfoca en el compuesto $ErMn_2$, que hace algunos años fue sintetizado por solidificación rápida y estudiado en nuestro grupo de investigación [17]. Se fabricaron cintas mediante la técnica de temple rotatorio, que se caracterizaron estructural y magnéticamente y se determinaron sus propiedades magnetocalóricas entre ellas la entropía magnética máxima $|\Delta S_M|^{max}$, y la variación máxima de temperatura adiabática $|\Delta T_{ad}|^{max}$. En el presente trabajo hemos abordado su consolidación mediante la técnica de sinterización por chispa y plasma conocida en inglés como “*Spark Plasma Sintering*”, y que la referiremos en adelante por las siglas SPS. Esta técnica es muy utilizada en la actualidad porque permite la fabricación rápida, controlada y eficiente de materiales metálicos y cerámicos con densidad elevada [18]. Desde el punto de vista de las aplicaciones es de gran importancia consolidar materiales magnetocalóricos en piezas sinterizadas con formas específicas como punto de partida para su integración en un dispositivo dado [19]. El sinterizado obtenido fue caracterizado por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido, (SEM, por sus siglas en inglés) y mediciones de magnetización y calor específico para caracterizar sus propiedades magnéticas y magnetocalóricas. Los resultados obtenidos se comparan con los de las cintas precursoras y lo reportado en la literatura.

Por lo tanto, el objetivo de esta tesis es evaluar si la técnica de sinterización por chispa y plasma (SPS) permite obtener un consolidado con alta densidad del compuesto $ErMn_2$ con propiedades similares a las del precursor utilizado. Por su parte, partimos de la hipótesis de que el mecanismo de calentamiento con el cual opera la técnica de sinterización por chispa y plasma permitirá obtener consolidados

con alta densidad que conserven las propiedades estructurales, composicionales y magnéticas de las cintas precursoras de ErMn_2 .

Esta tesis se estructura como sigue:

Capítulo 1. Se describe el EMC y las magnitudes que lo caracterizan, pero también como se obtienen a) las curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T)$ a partir de mediciones de magnetización y b) las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ a partir de mediciones de $c_p(T, \mu_0 H)$. Posteriormente, se presenta una breve panorámica de las aleaciones basadas en elementos de tierras raras y su uso para licuefacción de hidrógeno, lo que permite poner en contexto las propiedades magnetocalóricas del compuesto ErMn_2 con respecto a los materiales identificados como promisorios. Por último, se describen las propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas del compuesto ErMn_2 .

Capítulo 2. Se describen las técnicas experimentales utilizadas para la preparación de las muestras, con énfasis en la síntesis del consolidado y los equipos usados para las caracterizaciones realizadas.

Capítulo 3. Se hace una comparación de los resultados obtenidos en el material sinterizado, con respecto a los análisis XRD y SEM y las propiedades magnéticas y magnetocalóricas, con lo reportado previamente tanto para las cintas precursoras obtenidas mediante solidificación rápida, como para la aleación en bulto.

Conclusiones. En este apartado se enumeran las conclusiones del presente trabajo de tesis.

Al final de cada capítulo se encuentran las referencias bibliográficas usadas. El sistema de unidades en el que se reportan las magnitudes físicas es el Sistema Internacional de Unidades (SI).

Referencias bibliográficas.

- [1] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press, 2011, ISBN: 9780521886697.
- [2] V. Franco, J. S. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, L. M. Moreno-Ramírez, and A. Conde, “Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 93, pp. 112–232, 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.10.005.
- [3] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, Bristol, U.K.: IOP Publishing/Taylor & Francis, 2003, doi: 10.1201/9781420033373.
- [4] H. Zhang, R. Gimaev, B. Kovalev, K. Kamilov, V. Zverev, and A. Tishin, “Review on the materials and devices for magnetic refrigeration in the temperature range of nitrogen and hydrogen liquefaction,” *Physica B: Condens. Matter*, vol. 558, pp. 65–73, 2019, doi: 10.1016/j.physb.2019.01.035.
- [5] C. Romero-Muñiz, J. Y. Law, J. Revuelta-Losada, *et al.*, “Magnetocaloric materials for hydrogen liquefaction,” *The Innovation Materials*, vol. 1, no. 3, p. 100045, 2023, doi: 10.59717/j.xinn-mater.2023.100045.
- [6] Y. S. H. Najjar, “Hydrogen safety: The road toward green technology,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 25, pp. 10716–10728, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.126.
- [7] O. Sari and M. Balli, “From conventional to magnetic refrigerator technology,” *Int. J. Refrig.*, vol. 37, pp. 8–15, 2014, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2013.09.027.
- [8] A. Nadaf *et al.*, “Helium exchange gas based variable temperature insert for cryogen-free magnet system,” *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 171, p. 012092, 2017, doi: 10.1088/1757-899X/171/1/012092.

- [9] E. Bykov, A. Karpenkov, W. Liu, M. Straßheim, T. Niehoff, K. Skokov, F. Scheibel, O. Gutfleisch, C. Salazar Mejía, J. Wosnitza, and T. Gottschall, “Magnetocaloric effect in the Laves phases RCo_2 (R = Er, Ho, Dy, and Tb) in high magnetic fields,” *J. Alloys Compd.*, vol. 977, p. 173289, 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.173289.
- [10] W. Liu, T. Gottschall, F. Scheibel, E. Bykov, N. Fortunato, A. Aubert, H. Zhang, K. Skokov, and O. Gutfleisch, “Designing magnetocaloric materials for hydrogen liquefaction with light rare-earth Laves phases,” *J. Phys. Energy*, vol. 5, no. 3, p. 034001, 2023, doi: 10.1088/2515-7655/accb0b.
- [11] S. Labroo, N. Ali, and P. Robinson, “Magnetic properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$,” *J. Appl. Phys.*, vol. 67, pp. 5292–5294, 1990, doi: 10.1063/1.344613.
- [12] Y. Makihara, Y. Andoh, Y. Hashimoto, H. Fujii, M. Hasuo, and T. Okamoto, “Magnetic characteristics of Laves phase RMn_2 compounds (R = Gd, Tb, Dy, Ho and Er),” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 52, no. 2, pp. 629–636, 1983, doi: 10.1143/JPSJ.52.629.
- [13] J. H. Wernick and S. E. Haszko, “Magnetic properties of intermetallic compounds,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 18, p. 207, 1961, doi: 10.1016/0022-3697(62)90514-0.
- [14] W. Zuo, F. Hu, J. Sun, and B. Shen, “Large reversible magnetocaloric effect in RMn_2 (R = Tb, Dy, Ho, Er) compounds,” *J. Alloys Compd.*, vol. 575, pp. 162–167, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.185.
- [15] E. J. R. Plaza, V. S. R. de Sousa, M. S. Reis, and P. J. von Ranke, “Magnetocaloric effect in intermetallic compounds,” *J. Alloys Compd.*, vol. 505, pp. 357–361, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.05.182.
- [16] W. Liu, E. Bykov, S. Taskaev, M. Bogush, V. Khovaylo, N. Fortunato, A. Aubert, H. Zhang, T. Gottschall, J. Wosnitza, F. Scheibel, K. Skokov, and O.

- Gutfleisch, "A study on rare-earth Laves phases for magnetocaloric liquefaction of hydrogen," *Appl. Mater. Today*, vol. 29, p. 101624, 2022, doi: 10.1016/j.apmt.2022.101624.
- [17] J. S. Llamazares, P. Ibarra-Gaytán, C. Sánchez-Valdés, P. Álvarez-Alonso, and A. Martínez-Iñiesta, "Synthesis and magnetocaloric characterization of rapidly solidified ErMn₂ melt-spun ribbons," *Intermetallics*, vol. 88, pp. 41–45, 2017, doi: 10.1016/j.intermet.2017.05.001.
- [18] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 763–777, 2006, doi: 10.1007/s10853-006-6555-2.
- [19] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, and G. Cao, "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering," *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 63, no. 4–6, pp. 127–287, 2009, doi: 10.1016/j.mser.2008.09.003.

CAPÍTULO 1. Revisión bibliográfica.

En este capítulo se explica fenomenológicamente en qué consiste el EMC y las magnitudes que lo caracterizan. Se describe cómo se determinan de manera indirecta, tanto la variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T)$ a partir de mediciones de magnetización (utilizando una relación de Maxwell), como las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ a partir de las curvas de calor específico $c_p(T, \mu_0 H)$.

Además de lo anterior, se presenta una breve panorámica sobre las aleaciones basadas en elementos de tierras raras para la licuefacción de hidrógeno y la importancia que tienen las fases de Laves entre todas las familias de materiales que se han estudiado. Se comparan las fases de Laves con estructura hexagonal RMn_2 y se describen las propiedades magnéticas y magnetocalóricas reportadas previamente a este trabajo para el compuesto $ErMn_2$.

1.1 Magnitudes que caracterizan las propiedades magnetocalóricas de un material ferromagnético y su determinación a partir de mediciones de magnetización y calor específico.

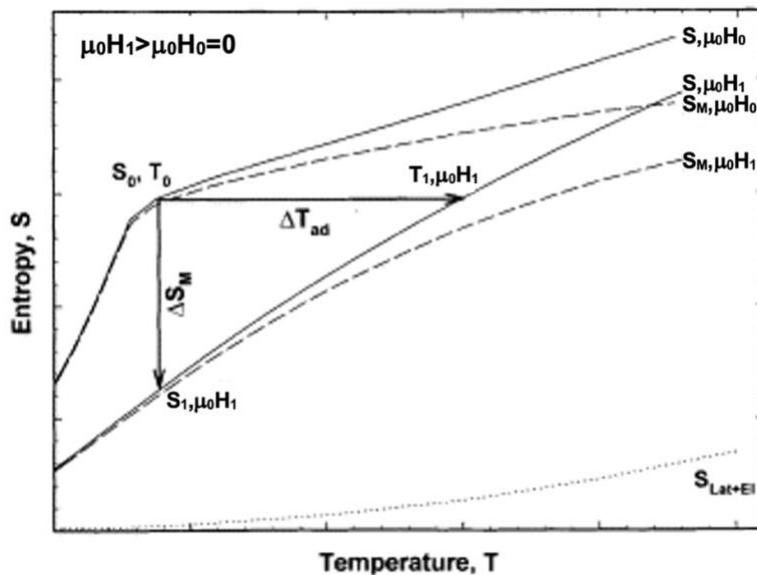
El EMC fue descrito por primera vez por Pierre Weiss y Piccard en 1917 [1], este se define como el cambio de temperatura en condiciones adiabáticas (ΔT_{ad}) de un material ferromagnético debido a la aplicación o remoción de un campo magnético externo ($\mu_0 H$) [2]. Es una propiedad de todos los materiales ferromagnéticos y se debe a la interacción entre los momentos magnéticos atómicos (μ) del material con el campo magnético, cuando este modifica la entropía magnética del material en condiciones adiabáticas. Es decir, si se aplica un campo magnético uniforme a un material ferromagnético en una cierta temperatura y en condiciones adiabáticas, este provoca una orientación de los momentos magnéticos atómicos en la dirección del campo aplicado, provocando una disminución en la entropía magnética S_M del material. Para que la entropía total S_T siga siendo constante, la entropía de la red

cristalina S_L debe aumentar en la misma proporción provocando un aumento en la temperatura del material. De la misma manera, al retirar el campo magnético externo, la temperatura del material disminuye.

A presión constante, la entropía magnética de un sólido $S_T(T, \mu_0 H)$ está dada por la suma de tres diferentes contribuciones (ec. 1.1) [3]: la entropía de la red cristalina (S_L), la entropía electrónica (S_e) aunque esta puede ser despreciable [4], [5] y la entropía magnética (S_M).

$$S(T, \mu_0 H) = S_M(T, \mu_0 H) + S_L(T) + S_e(T) \quad (1.1)$$

En la [Figura 1.1](#) se representa esquemáticamente el proceso antes explicado, donde se parte de un campo magnético igual a cero ($\mu_0 H_0$) y se aplica un campo magnético ($\mu_0 H_1$). En condiciones isotérmicas la entropía magnética se incrementa o disminuye ($S_0 \rightarrow S_1 = \Delta S_M$); en un proceso isentrópico (donde la entropía permanece constante) cuando se aplica un campo magnético ($\mu_0 H_1$) existe un cambio en la temperatura ($T_0 \rightarrow T_1 = \Delta T_{ad}$). La variación de entropía magnética ΔS_M y el cambio de temperatura adiabática ΔT_{ad} caracterizan el efecto magnetocalórico [6], [8]. Estas dos magnitudes tienen su máximo en la temperatura de Curie (T_C) del material [7].



[Figura 1.1](#). Diagrama $S_T(T)$ en la región de la transición magnética de un ferromagnético [8]. Las líneas sólidas representan la entropía total para dos valores diferentes de campos magnéticos referidos como $\mu_0 H_0$ y $\mu_0 H_1$. La flecha horizontal

muestra el cambio de temperatura adiabática (ΔT_{ad}), la vertical muestra la variación de entropía magnética (ΔS_M) para un valor dado de temperatura T .

Existen diferentes métodos para determinar estas curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ que pueden ser tanto directos como indirectos [9], siendo estos últimos los más utilizados, ya que están basados en mediciones que se realizan en sistemas disponibles comercialmente, es decir, basados en mediciones de magnetización (M) y calor específico (c_p) [10].

Para los métodos directos se requiere medir la variación de temperatura de la muestra en condiciones adiabáticas para una variación de campo magnético aplicado. Para esto, se utilizan mayormente dispositivos de elaboración propia ya que no existen equipos comercializados con este objetivo. Los más comunes utilizan termopares o sensores de contacto, los cuales requieren un monitoreo constante de la temperatura [11].

Los métodos indirectos permiten calcular la variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T)$ a partir de mediciones de magnetización a diferentes temperaturas entre un campo magnético inicial y uno final. Por su parte, las curvas $\Delta T_{ad}(T)$ y $\Delta S_M(T)$ se pueden obtener para una variación dada de campo $\mu_0 \Delta H$ a partir de la medición de la curva de calor específico en función de la temperatura, en ausencia de campo magnético y en presencia de un valor de campo magnético dado.

La variación de entropía magnética ΔS_M se relaciona con la magnetización (M), la que depende del campo magnético y temperatura aplicados, como se establece en la siguiente relación de Maxwell (ec. 1.2) [4], [10]:

$$\left(\frac{\partial S_M(T, \mu_0 H)}{\partial \mu_0 H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} \quad (1.2)$$

La cuál, en su forma integral se escribe de la siguiente manera (ec. 1.3):

$$\Delta S_M(T)_{\mu_0 \Delta H} = \int_{\mu_0 H_1}^{\mu_0 H_2} dS_M(T, \mu_0 H)_T = \mu_0 \int_{\mu_0 H_1}^{\mu_0 H_2} \left(\frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} dH \quad (1.3)$$

Así, al integrar numéricamente la (ec. 1.3) usando un conjunto de curvas de magnetización $M(T)$ medidas a diferentes campos magnéticos ($\mu_0 H$), o bien un conjunto de curvas de magnetización $M(\mu_0 H)$ obtenidas a distintas temperaturas hasta un campo magnético máximo y siempre en la región de la transición [10], se obtiene la curva de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$.

Sin embargo, se debe tomar en cuenta que las mediciones de magnetización son realizadas en un trozo de muestra, esto es en un circuito magnético abierto. Por lo tanto, las curvas de magnetización resultantes deben corregidas tomando en cuenta el factor desmagnetizante N y su relación con el campo dentro de la muestra $\mu_0 H_{int}$ y con el campo aplicado a la muestra $\mu_0 H_{ext}$, esta relación se describe en la siguiente ecuación (ec. 1.4) [4]:

$$\mu_0 H_{int} = \mu_0 H_{ext} - NM \quad (1.4)$$

Para la determinación de las curvas de $\Delta T_{ad}(T)$ y $\Delta S_M(T)$ a partir de mediciones de c_p , se aprovecha la relación que existe entre la entropía total de un sistema con el calor específico (ec. 1.5) [12].

$$S_T(T, \mu_0 H) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T', \mu_0 H)}{T'} dT' + S_0 \quad (1.5)$$

Donde T_1 y T_2 corresponden a la temperatura inicial y final de la medición, respectivamente y S_0 es una constante asociada al número de estados posibles de orientación de spin, la cual, al ser independiente de parámetros externos no se toma en cuenta. Por lo tanto, es posible determinar la variación de entropía magnética mediante mediciones de calor específico para una variación de campo magnético $\mu_0 H_1 \rightarrow \mu_0 H_2$ resolviendo numéricamente la integral (ec. 1.6) [12]:

$$\Delta S_M(T, \mu_0 H) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T', \mu_0 H_2)}{T'} dT' - \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T', \mu_0 H_1)}{T'} dT' \quad (1.6)$$

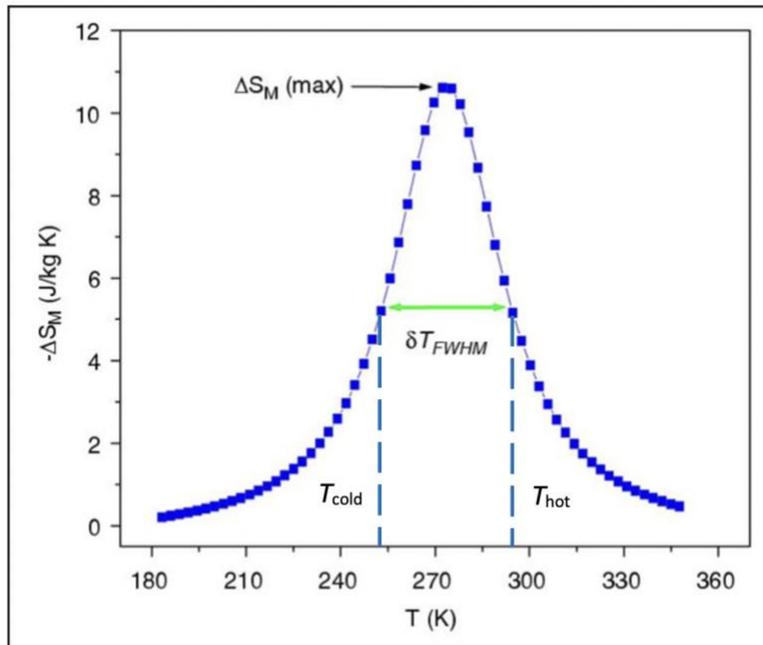
Por otra parte, para determinar la variación de temperatura adiabática se utiliza la siguiente expresión (ec. 1.7) [13]:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H} = -\frac{T}{c_p(T)_H} \Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H} \quad (1.7)$$

Cuando se habla de un material magnetocalórico y su uso para refrigeración magnética existe una magnitud que es importante evaluar, esta es, la capacidad de refrigeración conocida como RC . Esta magnitud nos dice cuanta magnitud térmica puede transferir un material entre el foco frío (T_{cold}) y el foco caliente (T_{hot}) dentro de un ciclo térmico cuando se somete a una variación de campo magnético [14]. La RC se determina mediante la curva $\Delta S_M(T)$ siguiendo tres diferentes criterios:

- (a) $RC-1$, es el producto de $|\Delta S_M|^{max}$ y δT_{FWHM} , siendo δT_{FWHM} la diferencia entre T_{hot} y T_{cold} .
- (b) $RC-2$, es la integral $\int_{T_{cold}}^{T_{hot}} [\Delta S_M(T, \mu_0\Delta H)]_{\mu_0\Delta H} dT$.
- (c) $RC-3$, es el máximo del producto $|\Delta S_M| \times \delta T_{FWHM}$ debajo de la curva $\Delta S_M(T)$.

En la [Figura 1.2](#) se representa esquemáticamente un curva típica de $\Delta S_M(T)$ y se ubican las temperaturas T_{cold} y T_{hot} .



[Figura 1.2](#). Representación esquemática de una curva $\Delta S_M(T)$, tomada y modificada de [15].

1.2 Fases de Laves para licuefacción de hidrógeno.

Para la refrigeración magnética en el rango de temperatura de licuefacción de hidrógeno, se requiere que los materiales utilizados cuenten con una respuesta magnetocalórica significativa en el intervalo de 15 a 30 K. Con este propósito, las aleaciones basadas en elementos de tierras raras son las más adecuadas debido a su alto momento magnético, su moderado valor de calor específico y a que muchas de ellas presentan su transición magnética por debajo de los 80 K [16], [17], [18].

Dentro de todos los compuestos estudiados, destacan por sus propiedades los del tipo RM_2 , o fases de Laves, donde R representa algún elemento de tierra rara y M un elemento metálico como Al, Co, o Mn [19]. En estos compuestos intermetálicos donde R es un elemento de radio atómico mayor como un elemento de tierra rara y M es un elemento de radio atómico más pequeño, generalmente un metal de transición. Estas fases se clasifican según su estructura cristalina en tres principales tipos: C14-MgZn₂ (hexagonal, grupo espacial $P6_3/mmc$), C15-MgCu₂ (cúbica, grupo espacial $Fd\bar{3}m$) y C36-MgNi₂. Estas estructuras presentan empaquetamientos atómicos con alta densidad, lo cual favorece su estabilidad térmica y mecánica. Esto permite una interacción magnética eficiente entre los átomos de la red lo que favorece el tener un elevado EMC. Además de que su alta simetría permite un comportamiento magnético predecible y ajustable al realizar sustituciones atómicas [20], [21].

Algunas aleaciones que destacan en la literatura son:

- ErAl₂ y DyAl₂ que exhibe una T_c de 12.5 K y 62.5 K, respectivamente, y valores notables de $|\Delta S_M|^{\max}$ y $|\Delta T_{ad}|^{\max}$ para variaciones de campo magnético de 2 T y 5 T. Además tienen un comportamiento anisotrópico interesante que permite optimizar el EMC [22], [23].
- DyCo₂ presenta una transición magnética de primer orden cercana a los 135 K y un EMC significativo [24].

- Aleaciones como ErCo_2 y HoCo_2 muestran una alta eficiencia magnetocalórica en el intervalo de 20-90 K, lo que las hace adecuadas para la refrigeración criogénica [25].
- HoNi_2 y DyNi_2 exhiben transiciones magnéticas a 14 K y 21.5 K, con elevados valores de $|\Delta S_M|^{\max}$ y $|\Delta T_{\text{ad}}|^{\max}$ para variaciones de campo magnético de 2 T y 5 T [26].
- HoAl_2 , presenta buena estabilidad estructural, además de que su transición magnética se encuentra en una región útil para la refrigeración magnética criogénica [26].

En la [Figura 1.3](#) se muestran las curvas de variación de entropía magnética para distintas fases de Laves de tipo RX_2 con $X = \text{Al}$ y Ni [26]. Nótese como algunas muestran elevado EMC en el rango de temperatura de licuefacción del hidrógeno.

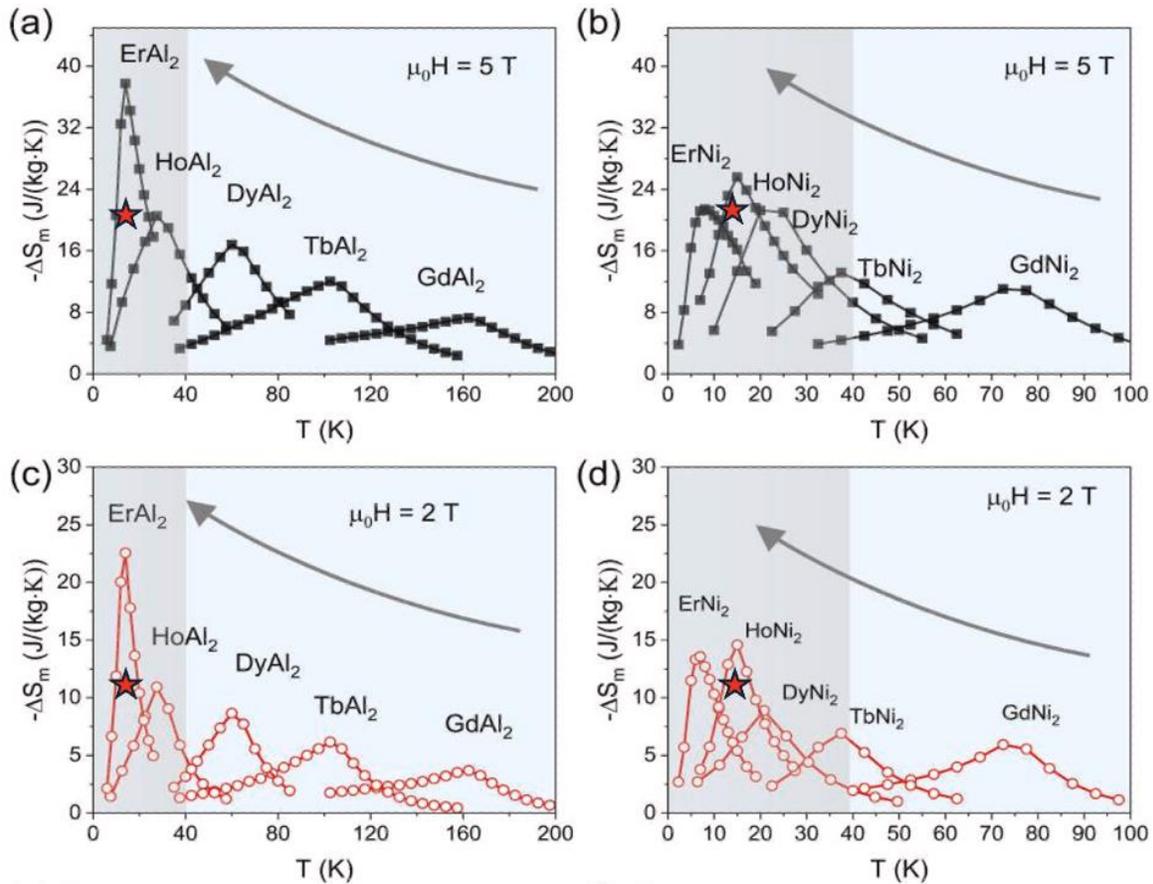


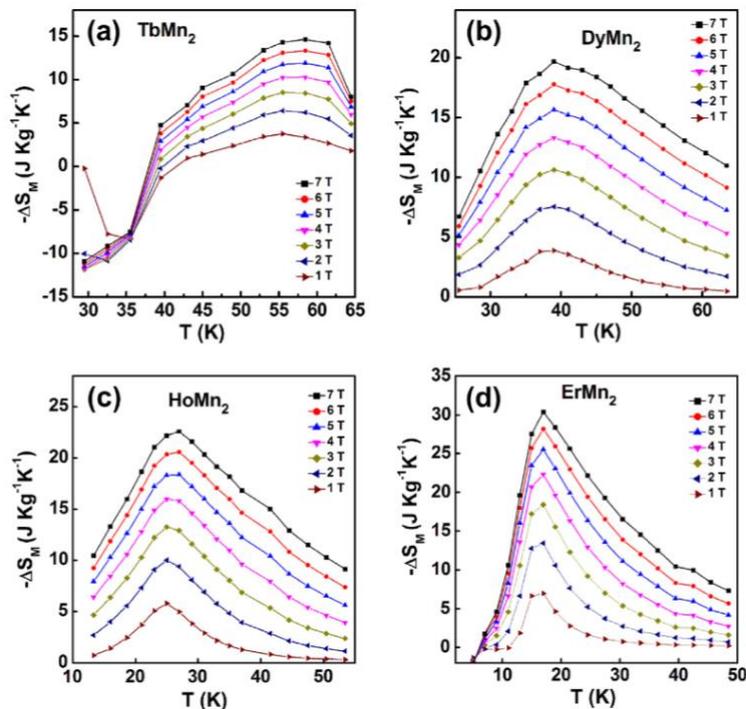
Figura 1.3. $\Delta S_M(T)$ para diferentes fases de Laves de tipo RX_2 con $X = Al$ y Ni , para variaciones de campo magnético de 5 T [(a) y (b)] y 2 T [(c) y (d)] [26]. La estrella en las figuras indica los valores de $|\Delta S_M|^{\max}$ reportados para el $ErMn_2$.

Las fases de Laves con estructura C14 son de especial interés en aplicaciones criogénicas debido a su alta densidad atómica y a su geometría, lo que facilita una distribución homogénea de los momentos magnéticos, permitiendo una interacción más eficiente con el campo externo. Además, estas fases muestran una gran estabilidad, evitando así transformaciones estructurales indeseadas y haciéndolas más resistentes a ciclos repetidos, lo cual es buscado para dispositivos de refrigeración [27].

Hace algunos años *Zuo* y colaboradores estudiaron las propiedades magnetocalóricas de aleaciones RMn_2 con $R = Tb, Dy, Ho$ y Er [28]. Estos autores reportan la fabricación y caracterización de estas aleaciones en bulto obtenidas

mediante fundición en un horno de arco en atmósfera de argón, seguido de un tratamiento térmico a 1073 K durante 7 días bajo atmósfera de argón y luego se enfriaron rápidamente a temperatura ambiente. Se muestran valores elevados de $|\Delta S_M|^{\max}$ para algunas de estas aleaciones, en particular, para HoMn_2 ($T_C=23$ K) y del ErMn_2 ($T_C=16$ K) en el rango de interés de la licuefacción del hidrógeno [28].

En la [Figura 1.4](#) se muestran las curvas de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T)$ para las variaciones de campo magnético entre 1 y 7 T para los cuatro diferentes compuestos a distintos campos magnéticos.



[Figura 1.4](#). Curvas $\Delta S_M(T)$ para variaciones de campo magnético entre 1 T y 7 T para los compuestos (a) TbMn_2 , (b) DyMn_2 , (c) HoMn_2 y (d) ErMn_2 [28].

En la [Tabla 1.1](#) se muestran algunas de las propiedades principales caracterizadas por *Zuo* y *colaboradores* para los compuestos estudiados y su comparación con otros compuestos tipo RM_2 con R = elementos de tierra rara y M = metales como Ni, Co y Al.

Tabla 1.1. Propiedades de los compuestos intermetálicos de tipo RMn_2 en bulto estudiados en la referencia [28] y su comparativa con otras fases de Laves referidas como buenos refrigerantes magnéticos a temperaturas criogénicas.

Material	T_0 (K)	$-\Delta S_M$ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	RC (J kg ⁻¹)			Refs.
			0– 5 T	0–2 T	0– 5 T	
GdMn ₂	110	–	3.1	–	150 ^a	[42]
TbMn ₂	45	6.4	11.9	99	204	This work
DyMn ₂	36	7.6	15.7	127	404	This work
HoMn ₂	23	10	18.4	130	404	This work
ErMn ₂	16	13.4	25.5	100	316	This work
DyAl ₂	60	9.2	17	236 ^a	600 ^a	[10]
HoAl ₂	32	–	29 ^b	–	–	[6]
ErAl ₂	13	22	37	150 ^a	470 ^a	[10]
HoCo ₂	78	20	23	130 ^a	260 ^a	[12]
ErCo ₂	35	28	33	100 ^a	270	[13]
DyNi ₂	21	10.7	21	110 ^a	350 ^a	[9]
HoNi ₂	13	–	34	–	300 ^a	[9]
ErNi ₂	7	12.3	19.6	96 ^a	235 ^a	[9]

^a The RC values are estimated from the temperature dependences of ΔS_M in the reference literatures.

^b The theoretical calculated values.

Uno de los compuestos RMn_2 que más llama la atención es la aleación ErMn₂, debido a que su temperatura de transición (16 K) es muy cercana a la temperatura de licuefacción del hidrógeno (20.3 K). Este material es el que estudia en la presente tesis y a continuación se describen sus principales características.

1.3 Estructura, propiedades magnéticas y magnetocalóricas del compuesto intermetálico ErMn₂.

El sistema binario Er-Mn presenta distintas fases intermetálicas, destacando el compuesto ErMn₂, que se forma a los 980°C (1253 K) conforme al diagrama de fases Er-Mn (Figura 1.5) [29].

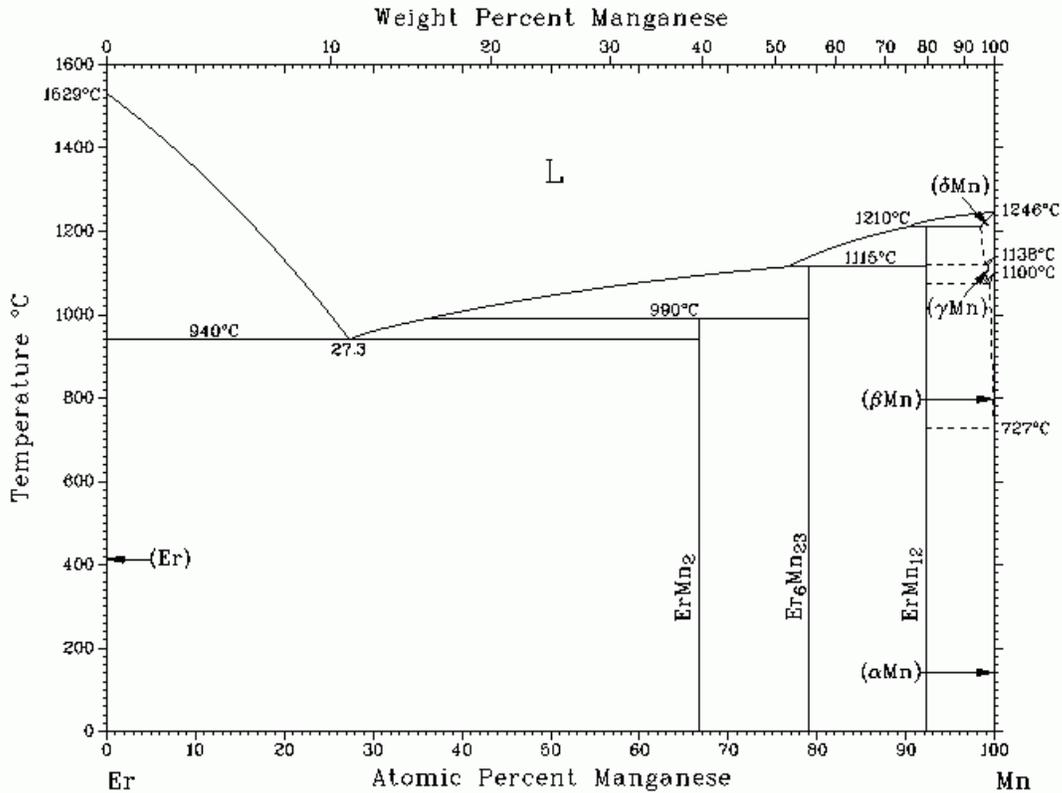


Figura 1.5. Diagrama de fases del sistema binario Er-Mn.

Se caracteriza por tener un empaquetamiento denso y muy estable, con átomos en una razón estequiométrica AB_2 , donde el Er ocupa las posiciones de A y Mn las de B. Este compuesto cristaliza en una estructura de fase de Laves C14, con estructura hexagonal $MgZn_2$ (Figura 1.6), que corresponde al grupo espacial $P6_3/mmc$ [30].

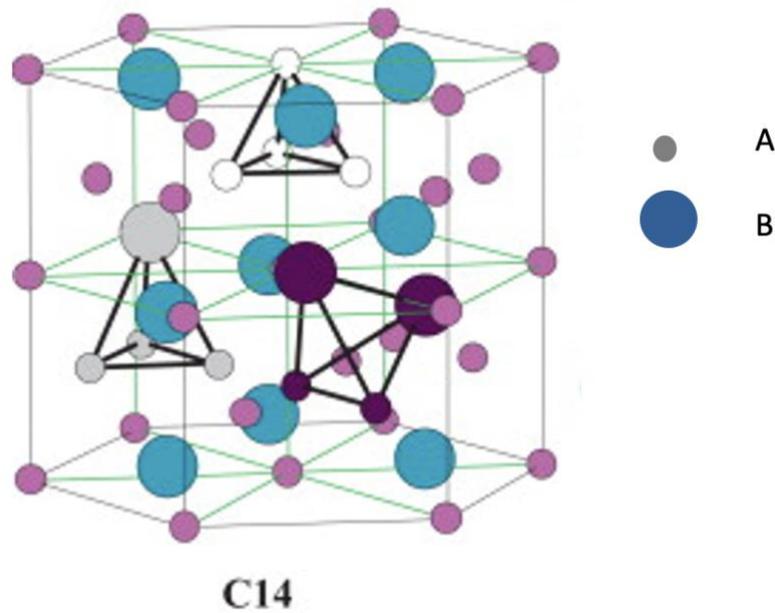


Figura 1.6. Esquema de la estructura hexagonal $MgZn_2$ [31].

El origen del ferromagnetismo en el $ErMn_2$ radica en la fuerte interacción entre los momentos magnéticos locales del ion Er y la red cristalina [32]. En este sistema, el momento magnético del Er proviene de los electrones fuertemente localizados, mientras que el Mn posee una configuración magnética más compleja y dependiente del entorno local. El comportamiento magnético de este compuesto resulta de la interacción entre las subredes magnéticas formadas por estos dos elementos. Este ferromagnetismo surge principalmente por un mecanismo de interacción de intercambio indirecta tipo RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida), a través del gas de electrones de conducción [33].

En cuanto a sus propiedades magnéticas y magnetocalóricas, el $ErMn_2$ muestra transición magnética de segundo orden y no tiene una histéresis térmica significativa. Los valores máximos reportados para la variación de entropía magnética son del orden de 9 a 11 $Jkg^{-1}K^{-1}$ a 5 T, con una temperatura de Curie cercana a los 15 K [28]. La combinación de un EMC significativo y una baja histéresis hacen al $ErMn_2$ un material atractivo para aplicaciones de refrigeración magnética en el rango de licuefacción del hidrógeno.

Además de la caracterización de este compuesto en bulto, también se han fabricado cintas metálicas mediante la técnica de solidificación rápida en las cuales se obtuvieron valores de $10.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $20.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para 2 T y 5 T, respectivamente (Figura 1.7) [34].

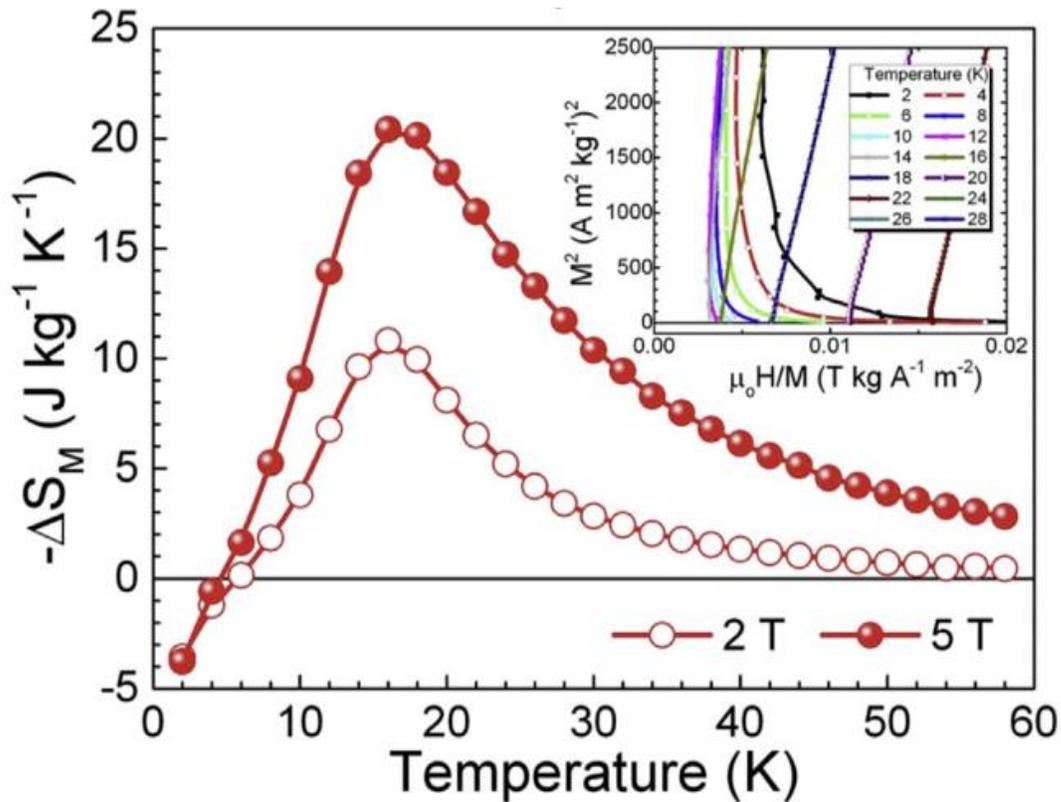


Figura 1.7. Curvas de $\Delta S_M(T)$ para 2 T y 5 T para cintas obtenidas por solidificación rápida de ErMn_2 [34].

En la Tabla 1.2 se realiza una comparación de las propiedades magnetocalóricas obtenidas el compuesto ErMn_2 en forma de cintas metálicas y la aleación en bulto.

Se observa que las propiedades disminuyen ligeramente, sin embargo, mantienen valores aceptables.

Tabla 1.2. Propiedades magnetocalóricas del ErMn₂ en forma de cintas metálicas y la aleación en bulto [34].

Method	ErMn ₂ melt-spun ribbons				ErMn ₂ bulk alloy ^b	
	$c_p(T, \mu_o H)$		$M(\mu_o H)$		$M(\mu_o H)$	
$\mu_o \Delta H$ (T)	2	5	2	5	2	5
$ \Delta S_M^{\text{peak}} $ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	10.8	20.5	10.8	20.4	13.4	25.4
$T_{\text{ad}}^{\text{max}}$ (K)	3.6	7.4	–	–	–	–
RC-1* (Jkg ⁻¹)	134	409	135	405	135 ^a	418 ^a
RC-2 (Jkg ⁻¹)	104	314	106	315	100	316
δT_{FWHM} (K)	12	20	13	20	10	16.4
T_{hot} (K)	24	31	24	30	21.7 ^a	28.5 ^a
T_{cold} (K)	12	11	11	10	11.7 ^a	12 ^a
RC-3 (Jkg ⁻¹)	67	206	68	206	–	–
$\delta T^{\text{RC-3}}$ (K)	13	23	13	22	–	–
$T_{\text{hot}}^{\text{RC-3}}$ (K)	25	34	24	32	–	–
$T_{\text{cold}}^{\text{RC-3}}$ (K)	12	11	11	10	–	–

^a Estimated from the $\Delta S_M(T)$ curve reported.

^b Ref. [5] [W. Zuo et al., JALCOM 575, 162 (2013)].

1.4 Referencias bibliográficas.

- [1] P. Weiss and A. Piccard, “Le phénomène magnétocalorique,” *J. Phys. Théor. Appl.*, vol. 7, pp. 103–109, 1917.
- [2] 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.
- [3] Á. Franco *et al.*, “Magnetocaloric materials: From micro- to nanoscale,” *J. Mater. Res.*, vol. 33, no. 21, pp. 3235–3254, 2018.
- [4] J. Lyubina, “Magnetocaloric materials,” in *Novel Functional Magnetic Materials*, 1st ed., Springer, 2016, p. 115, doi: 10.1007/978-3-319-26106-5.
- [5] J. Romero Gómez, R. Ferreiro Garcia, A. De Miguel Catoira, and M. Romero Gómez, “Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in

- magnetic refrigeration,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 17, pp. 74–82, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.09.027.
- [6] C. Salazar Mejía, A. Gómez-Pérez, M. Sigüenza, and Á. Franco, “Magnetocaloric effect: Fundamentals and modeling approaches,” *J. Phys. Energy*, vol. 5, p. 034006, 2023, doi: 10.1088/2515-7655/acf3f4.
- [7] L. Zhang *et al.*, “Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.65}\text{Bi}_{0.05}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ manganites,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 363–364, pp. 51–56, 2014, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.01.078.
- [8] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., “Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, pp. 44–56, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0304-8853(99)00397-2.
- [9] C. Romero-Muñiz, J. Y. Law, J. Revuelta-Losada, L. M. Moreno-Ramírez, and V. Franco, “Magnetocaloric materials for hydrogen liquefaction,” *The Innovation Materials*, vol. 1, no. 3, p. 100045, 2023, doi: 10.59717/j.xinnmater.2023.100045.
- [10] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, “Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, pp. 565–575, 1999, doi: 10.1063/1.370767.
- [11] S. Yu. Dan’kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, “Experimental device for studying the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 68, pp. 2432–2437, 1997, doi: 10.1063/1.1148057.
- [12] J. Lyubina, “Magnetocaloric materials for energy efficient cooling,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, p. 053002, 2017, doi: 10.1088/1361-6463/50/5/053002.

- [13] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, A. Pecharsky, and A. M. Tishin, "Thermodynamics of the magnetocaloric effect," *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 144406, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.144406.
- [14] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Magnetocaloric Materials, Annual Review of Materials Science 30 (2000) 387–429.
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.387>
- [15] I. A. Abdel-Latif y M. R. Ahmed, "Use of Magnetocaloric Material for Magnetic Refrigeration System: A Review," *Material Science Research India*, vol. 16, no. 3, pp. 209–224, Dic. 2019, doi: 10.13005/msri/160303.
- [16] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., "The effect of demagnetization on the magnetocaloric properties of materials," *Int. J. Refrig.*, vol. 29, pp. 1239–1249, 2006, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2006.03.020.
- [17] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, Bristol, U.K.: IOP Publishing, 2003.
- [18] S. Fähler *et al.*, "Caloric effects in ferroic materials: New concepts for cooling," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 14, no. 1–2, pp. 10–19, 2012, doi: 10.1002/adem.201100178.
- [19] J. L. Sánchez-Llamazares, J. Zamora, and C. F. Sánchez-Valdés, "Binary rare earth Laves phases: An overview," *J. Alloys Compd.*, vol. 820, p. 153597, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153597.
- [20] K. A. Gschneidner Jr. *et al.*, "Recent developments in magnetocaloric materials," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 68, pp. 1479–1539, 2005, doi: 10.1088/0034-4885/68/6/R04.
- [21] F. Stein, M. Palm, and G. Sauthoff, "Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability,"

- Intermetallics*, vol. 12, no. 7–9, pp. 713–720, 2004, doi: 10.1016/j.intermet.2004.02.010.
- [22] S. Taskaev, V. Khovaylo, K. Skokov, W. Liu, and Z. Hu, “Magnetocaloric effect in polycrystalline DyAl₂,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 574, p. 170390, 2024, doi: 10.1016/j.jmmm.2023.170390.
- [23] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, E. J. R. Plaza, V. S. R. de Sousa, and A. M. G. Carvalho, “The giant anisotropic magnetocaloric effect in DyAl₂,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 10, p. 103913, 2008, doi: 10.1063/1.3021406.
- [24] A. Ślebarski, “Magnetic and structural investigations of DyCo₂–DyAl₂ and GdMn₂–GdAl₂ compounds,” *J. Less-Common Met.*, vol. 72, no. 2.
- [25] J. H. Pathak, R. V. Kulkarni, R. G. Kulkarni, and P. D. Kulkarni, “Magnetocaloric effect in the Laves phases RCo₂ (R = Er, Ho, Dy),” *J. Alloys Compd.*, vol. 977, p. 173289, 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.173289.
- [26] W. Liu *et al.*, “Designing magnetocaloric materials for hydrogen liquefaction with light rare-earth Laves phases,” *J. Phys. Energy*, vol. 5, p. 034001, 2023, doi: 10.1088/2515-7655/accb0b.
- [27] W. Liu *et al.*, “A study on rare-earth Laves phases for magnetocaloric liquefaction of hydrogen,” *Appl. Mater. Today*, vol. 29, Art. no. 101624, 2022, doi: 10.1016/j.apmt.2022.101624.
- [28] W. Zuo, F. Hu, J. Sun, and B. Shen, “Large reversible magnetocaloric effect in RMn₂ (R = Tb, Dy, Ho, Er) compounds,” *J. Alloys Compd.*, vol. 575, pp. 162–167, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.185.
- [29] H. Okamoto, “Supplemental literature review of binary phase diagrams: ... Er–Mn ...,” *J. Phase Equilib. Diffus.*, vol. 38, pp. 160–170, 2017, doi: 10.1007/s11669-016-0508-5.

- [30] K. Kuchler *et al.*, “Synchrotron X-ray diffraction study of ErMn_2D_2 : ErMn_2 crystallizes in the hexagonal C14 type structure,” *J. Alloys Compd.*, vol. 408–412, pp. 345–348, 2006, doi: 10.1016/j.jallcom.2005.12.024.
- [31] J. Bodega, J. F. Fernández, F. Leardini, J. R. Ares y C. Sánchez, “Synthesis of hexagonal C14/C36 and cubic C15 ZrCr_2 Laves phases and thermodynamic stability of their hydrides,” **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 72, no. 11, pp. 1334–1342, 2011, doi: 10.1016/j.jpics.2011.08.004.
- [32] H. Oesterreicher, “Structural, magnetic and neutron diffraction studies on ErMn_2 and ErAl_2 ,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 33, no. 12, pp. 2461–2470, Dec. 1972, doi: 10.1016/0022-3697(72)90026-4.
- [33] J. X. Boucherle, R. Guillot, M. F. Ravet, and J. Schweizer, “Magnetic structure and neutron diffraction study of ErMn_2 ,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 15–18, pp. 1035–1036, 1980, doi: 10.1016/0304-8853(80)90661-7.
- [34] J. L. Sánchez Llamazares, P. J. Ibarra-Gaytán, C. F. Sánchez Valdés, P. Álvarez Alonso, and A. D. Martínez Iniesta, “Synthesis and magnetocaloric characterization of rapidly solidified ErMn_2 melt-spun ribbons,” *Intermetallics*, vol. 88, pp. 41–45, 2017, doi: 10.1016/j.intermet.2017.05.001.

CAPÍTULO 2. Técnicas experimentales.

En este capítulo se describen las técnicas que se utilizaron para la síntesis del consolidado de la aleación ErMn_2 y para caracterizar sus propiedades estructurales, microestructurales, magnéticas y magnetocalóricas.

2.1. Consolidación de aleaciones mediante la sinterización por chispa y plasma.

La sinterización por chispa y plasma (en inglés, “*Spark Plasma Sintering*” o abreviadamente SPS) es una novedosa técnica para el desarrollo de materiales, en la que, se utiliza una corriente continua para lograr la consolidación de polvos en un lapso muy corto utilizando, simultáneamente, una corriente eléctrica pulsada que circula por la muestra y la aplicación de presión uniaxial durante el proceso [1].

Como principio de calentamiento utiliza una corriente continua de alto amperaje y bajo voltaje con lo que se generan chispas (plasma) entre las partículas de polvo, lo que hace que la temperatura aumente rápidamente. Las temperaturas de un proceso SPS son entre 200°C y 500°C más bajas que las de los procesos de sinterización convencionales y sólo se requiere de unos minutos para lograr la consolidación o densificación del material en forma de polvo [2], [3].

El sistema SPS básico consta de un mecanismo de presurización vertical, esto es, una prensa que está equipada con un sistema de medición de posición, una celda de carga que registra la fuerza aplicada y electrodos para la aplicación de la corriente. Además, todo el sistema se encuentra dentro de una cámara de vacío. Mediante una bomba de vacío y un cilindro de gas permite operar en condiciones de vacío, aire o atmósfera inerte (como Argón). También incluye un sistema de medición de temperatura y un controlador general que integra el funcionamiento de todos los componentes [2].

En la [Figura 2.1](#) se muestra un esquema de los componentes de un sistema SPS, se muestran las partes principales de forma gráfica.

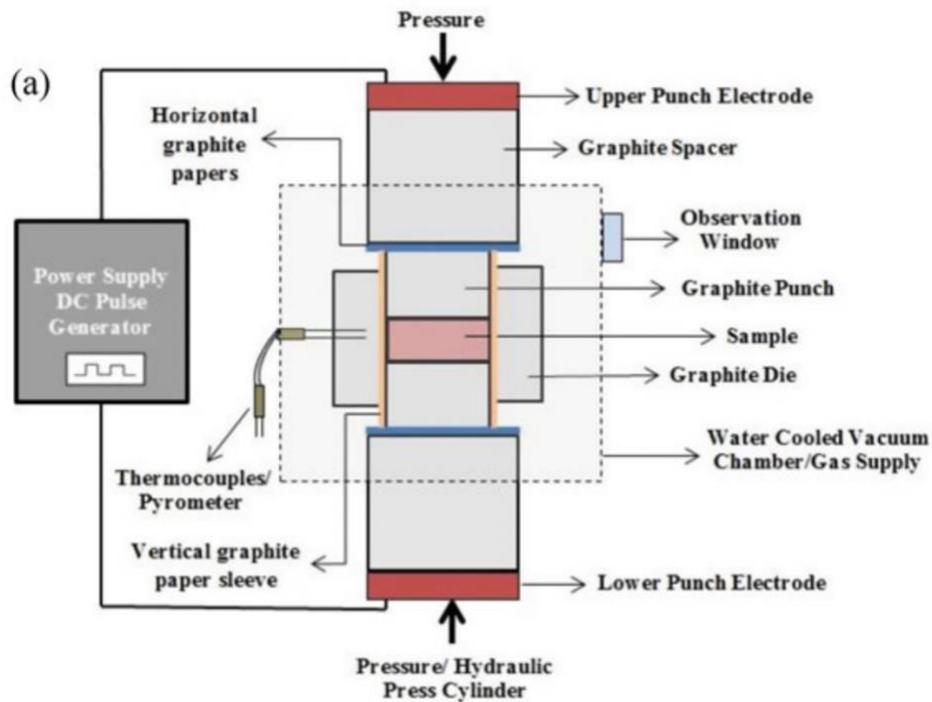


Figura 2.1. Diagrama de los componentes de un sistema SPS [2].

En el proceso de SPS, el polvo se coloca dentro de un molde o matriz de grafito, quedando entre los pistones o electrodos dentro de una cámara controlada. Durante todo el proceso, la muestra es sometida a una presión constante, mientras una corriente eléctrica pulsada fluye a través del sistema, incrementándose de manera progresiva. Esta corriente genera un aumento de temperatura (por efecto Joule) lo que facilita la sinterización del precursor metálico [1].

La técnica SPS es muy eficaz debido a que el calor generado se distribuye homogéneamente en el volumen de la muestra en una escala macroscópica, y también, se disipa en una escala microscópica en los puntos de contacto de las partículas de la muestra. Esto implica que la difusión entre los componentes sea mínima preservando la estructura y composición del precursor [2].

La técnica de consolidación por SPS ha mostrado éxito en el laboratorio con fines de investigación y en la industria, sin embargo, aún existen desafíos para que esta

tecnología llegue a la producción de piezas muy grandes con geometrías complejas [4]. En estos casos, existen algunas limitaciones que tienen que ver directamente con el tamaño de la muestra, aspectos térmicos y con el campo eléctrico lo que puede afectar la densificación y homogeneidad del consolidado.

2.2 Consolidación mediante sinterización por chispa y plasma del compuesto intermetálico binario ErMn_2 a partir de cintas obtenidas por solidificación rápida.

Las cintas precursoras utilizadas fueron proporcionadas por mi director de tesis. Estas se prepararon utilizando un sistema de temple rotatorio (en inglés, Melt Spinner System) modelo SC de la firma Edmund Bühler en atmósfera de Argón de alta pureza (99.999%). La aleación en bulto que se utilizó para obtener las cintas se hizo a partir de Er de pureza 99.9% (Sigma-Aldrich) y Mn 99.998%, (Alfa-Aesar). La misma se colocó dentro de un crisol de cuarzo con punta cónica y se fundió por radiofrecuencia. Una vez en estado líquido, la aleación fue lanzada a través de un orificio de 0.8 mm de diámetro sobre la superficie pulida de una rueda de cobre rotando a una velocidad lineal de 15 ms^{-1} .

En la [Figura 2.2](#) se presenta la caracterización microestructural por SEM de las cintas precursoras usadas para obtener el consolidado por SPS. Éstas tuvieron un espesor medio de 30 micras [5]. Se muestran las micrografías típicas de la sección transversal y de la cara de la cinta que no contacta con la rueda. Se observa la morfología esperada en la cinta donde (b) la cara que no hace contacto con la rueda durante la solidificación presenta granos de menor tamaño. No se observa, como en otras fases de Laves obtenidas por este método [6], [7], el crecimiento columnar de los granos, lo cual indica que el material es isotrópico [8].

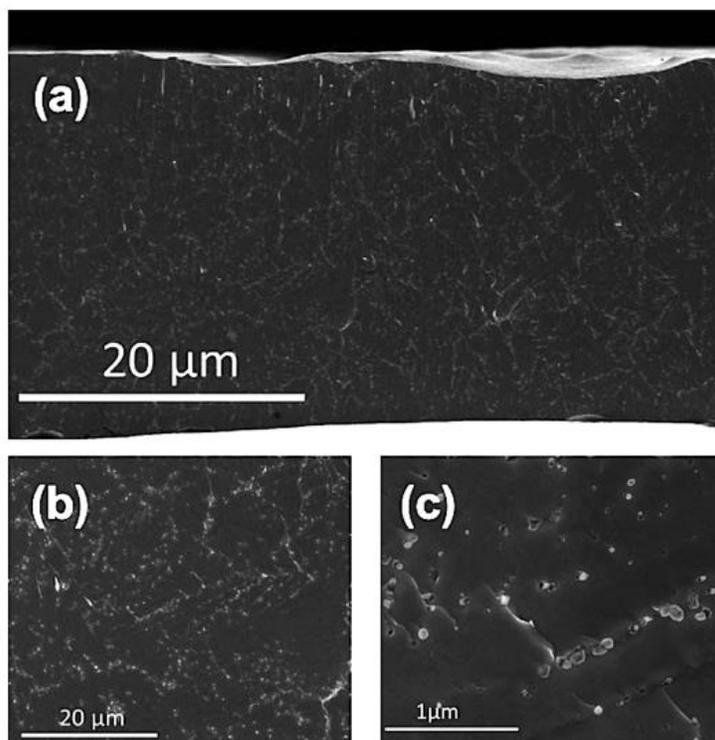


Figura 2.2. Micrografías SEM de las cintas ErMn_2 obtenidas a 15 m s^{-1} . En (a) se muestra sección transversal, en (b) y (c) se muestra la microestructura en la superficie de no contacto con la rueda con diferentes aumentos. Tomado de [5].

En la Figura 2.3 (a) se muestran las curvas $M(T)$, medidas en un campo magnético constante de 5 mT durante el calentamiento (ZFC) y enfriamiento (FC)¹, así como a 5 T en calentamiento (a 1.0 K/min). La temperatura de Curie T_C se obtuvo a partir del punto de inflexión de la curva $M(T)$ en régimen FC a 5 mT, esto es, a partir del mínimo de la curva $dM/dT(T)$ la cuál aparece en el gráfico insertado, que fue de 15 K.

¹ La curva de calentamiento se refiere con ZFC, que proviene de la denominación en inglés “Zero Field Cooling” y la de calentamiento como FH del inglés “Field Heating”

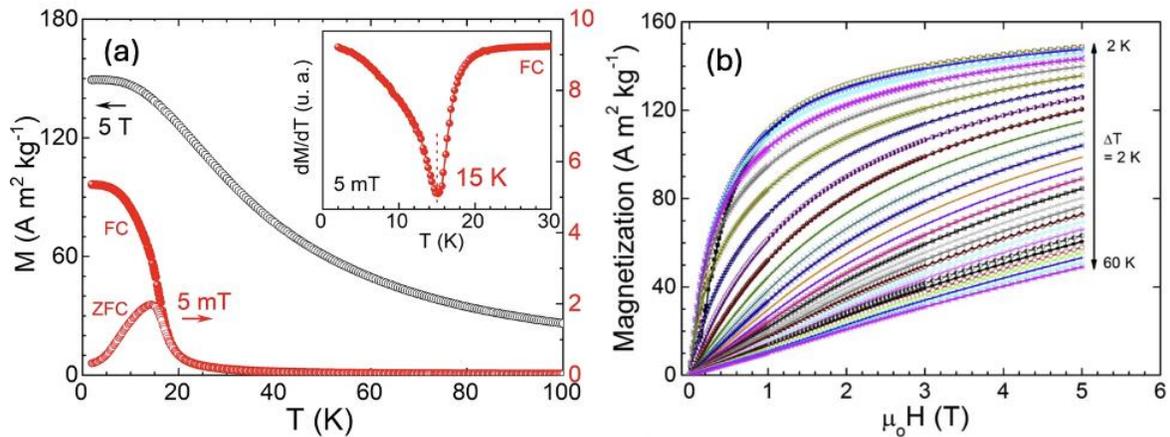


Figura 2.3. (a) Curvas de magnetización en función de temperatura de las cintas precursoras medidas a 5 mT en régimen de calentamiento (ZFC) y enfriamiento (FC) y a 5 T en régimen de calentamiento (FH). **Figura insertada**: Curva dM/dT vs T a 5 mT en régimen de enfriamiento (FC). (b) Isothermas de magnetización medidas cada 2 K en el intervalo de 2 a 60 K. Tomado de [5].

El proceso SPS se realizó en el sistema Labox-210 de la firma SinterLand Inc. Para ello se pulverizó 1.58 g de cintas y se sinterizó una pastilla utilizando un molde de grafito de 10 mm de diámetro. Antes de comenzar el proceso, se realizaron varias purgas a la cámara con gas Helio de pureza 99.9%. Durante el proceso, se aplicó una presión constante de 30 MPa. La corriente se aumentó a razón de 50 A min^{-1} .

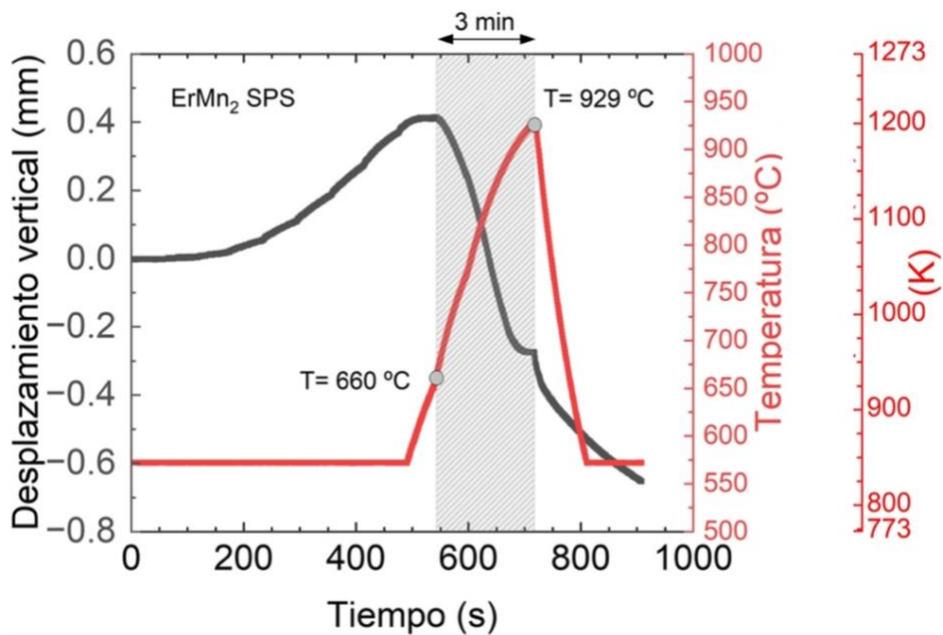


Figura 2.4. Gráfico de desplazamiento según la dirección vertical y temperatura en función del tiempo durante el proceso SPS.

La [Figura 2.4](#) muestra el proceso SPS del consolidado de ErMn₂ fabricado a partir de las cintas. En el gráfico se observa como el material comienza a contraerse a una temperatura de 658 °C (931 K) y el punto de mayor compactación se alcanzó a los 929°C (1202 K). Durante este proceso se tuvo un desplazamiento vertical de 0.4 mm, y el proceso de compactación se llevó a cabo en unos 3 minutos.

Una vez concluido el proceso de sinterización, se procedió a limpiar el consolidado, medir sus dimensiones y determinar su masa con el fin de obtener su densidad ρ . Para esto se utilizó un micrómetro con una sensibilidad de 0.25 mm y una balanza analítica marca OHAUS con una sensibilidad de 0.01 mg. El consolidado tuvo una altura de 2.2 mm y una densidad de $7.9 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ lo cual corresponde a una densidad relativa de 92 % si se compara con el valor reportado en la carta cristalográfica ICDD [00-037-1474] para la aleación que es de $8.6 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$.

2.3 Técnicas experimentales de caracterización.

2.3.1 Análisis por difracción de Rayos X.

La difracción de Rayos X es una técnica utilizada para obtener información acerca de la composición de fases en materiales cristalinos [9]. A partir de un difractograma de polvos de Rayos X, se puede realizar un análisis de la estructura cristalina, las fases cristalinas presentes, entre otras características [10].

En la técnica, se hace incidir un haz de Rayos X de una longitud de onda específica, sobre el material a analizar (generalmente polvos), esto genera un patrón de difracción. Como muestra la [Figura 2.5](#), se hace incidir un haz de Rayos X con un ángulo θ , estos se difractan con cierto ángulo. Si esta difracción es constructiva se obtendrá un pico de difracción [11], según la Ley de Bragg (ec. 2.1).

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (2.1)$$

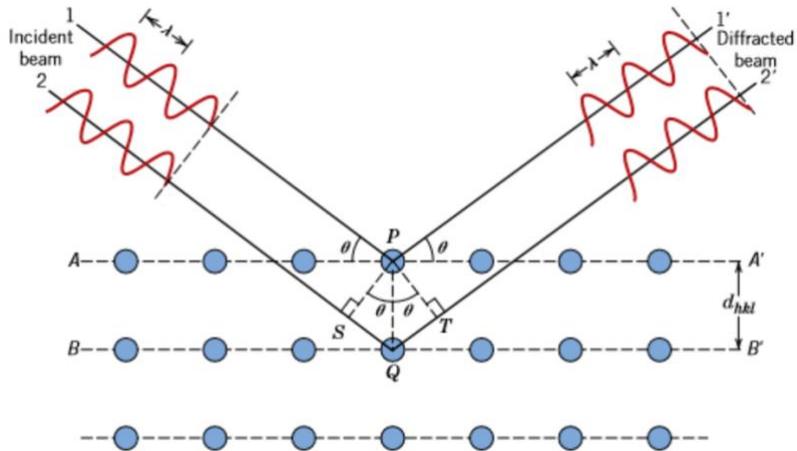


Figura 2.5. Interferencia constructiva de ondas según la Ley de Bragg [11].

Para obtener el difractograma de la muestra sinterizada se cortó un trozo de muestra del consolidado que fue finalmente pulverizado en un mortero de ágata. La medición se hizo en un difractómetro de rayos X Rigaku SmartLab (Figura 2.6) con radiación de $\text{Cu-K}\alpha_1 = 1.54059 \text{ \AA}$. El difractograma se registró con paso angular en 2θ de 0.01° en un intervalo de 20° a 90° tomando un punto cada 0.1 segundos.



Figura 2.6. Difractómetro Rigaku SmartLab.

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de rayos X.

Un microscopio electrónico de barrido (en inglés, Scanning Electron Microscopy o SEM) es un instrumento que permite analizar la superficie de un material. Consiste en hacer incidir un haz de electrones, los cuales, provienen de un filamento comúnmente de tungsteno [13]. Se hace un barrido a la superficie en un área determinada produciendo una interacción de dichos electrones con la muestra, lo cual proporciona distintos tipos de información. Esta información es recolectada por detectores que pueden brindar información específica acerca de la muestra, dependiendo de la interacción con los electrones (Figura 2.7). Existen tres detectores principales:

- Detector de electrones Secundarios (SE). Estos electrones se generan cuando los electrones del haz incidente sustituyen a electrones de los átomos de la superficie de la muestra. Llegan a tener una energía menor a 50 eV, proviniendo de los niveles más externos de los átomos. Debido a su baja energía, se obtiene información morfológica de la superficie de la muestra [14].
- Detector de electrones retrodispersados (BSE). Estos electrones poseen una energía mayor a 50 eV y resultan de interacciones elásticas entre el haz de electrones y los núcleos atómicos de la muestra. Permiten obtener información composicional debido a que su intensidad se relaciona con el número atómico de los elementos presentes. En las imágenes que se generan, los elementos que tengan un mayor número atómico tendrán un mayor brillo [14].
- Detector de espectroscopía por dispersión de Rayos X (EDS). Esta es una técnica que se considera complementaria, que permite obtener información semicuantitativa de la composición química elemental de las fases presentes en la muestra. Se detectan los Rayos X característicos que se emiten cuando un electrón del haz de electrones desplaza electrones de los átomos de la muestra. Esto provoca una transición electrónica lo cual libera un fotón de

Rayos X, permitiendo identificar los componentes presentes debido a que estos son característicos de cada elemento [14].

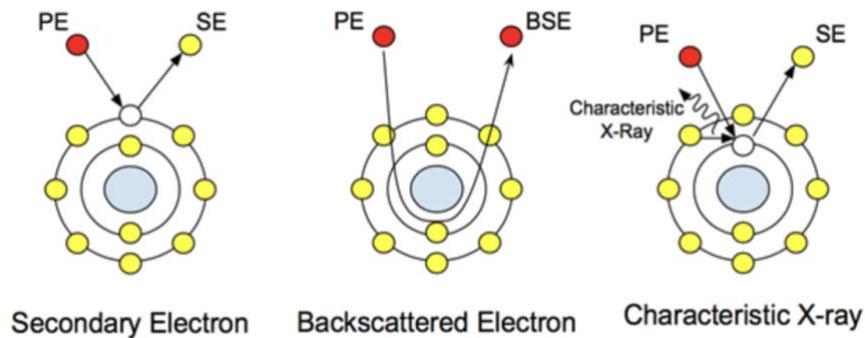


Figura 2.7. Esquema de las interacciones entre el haz de electrones y los electrones de los átomos de la muestra.

En este trabajo, se realizaron micrografías SEM en sus modalidades electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE). Con este fin se empleó, un microscopio electrónico de barrido FEI ESEM-Quanta FEG-250 (Figura 2.8) con una distancia de trabajo de 10 mm, un haz de electrones de 4.5 μm y un voltaje de aceleración de 20 kV. Además, se realizaron análisis de dispersión de rayos X (EDS) en varias zonas con el fin de conocer su composición química. Para su estudio la muestra se cortó y encapsuló en acrílico para poder darle un acabado espejo a la superficie, primero, lijando la superficie y finalmente puliendo con polvo de alúmina de 0.5 y 0.3 micras. Posteriormente se procedió a retirar el encapsulado para facilitar el montaje de la muestra en la cinta de carbono que la fija al portamuestras de aluminio del SEM.



Figura 2.8. Microscopio Electrónico de Barrido FEI ESEM-Quanta FEG-250.

2.3.3 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría vibracional.

La magnetometría de muestra vibrante (en inglés, *Vibrating Sample Magnetometry* o por sus siglas VSM) es una técnica muy versátil para medir el momento magnético de una muestra que vibra en un campo magnético uniforme [15]. Con un magnetómetro vibracional se pueden realizar mediciones de momento magnético en función de la temperatura, el campo magnético y el tiempo. En la Figura 2.9 se muestra el principio de funcionamiento de la técnica cuando se utiliza un electroimán para generar el campo magnético. La muestra se encuentra entre dos bobinas en una región donde el campo magnético es estático y uniforme. Al hacer vibrar la muestra con movimiento armónico simple, las bobinas registran por inducción electromagnética una variación de voltaje sinusoidal cuyo valor pico es proporcional al momento magnético de la muestra.

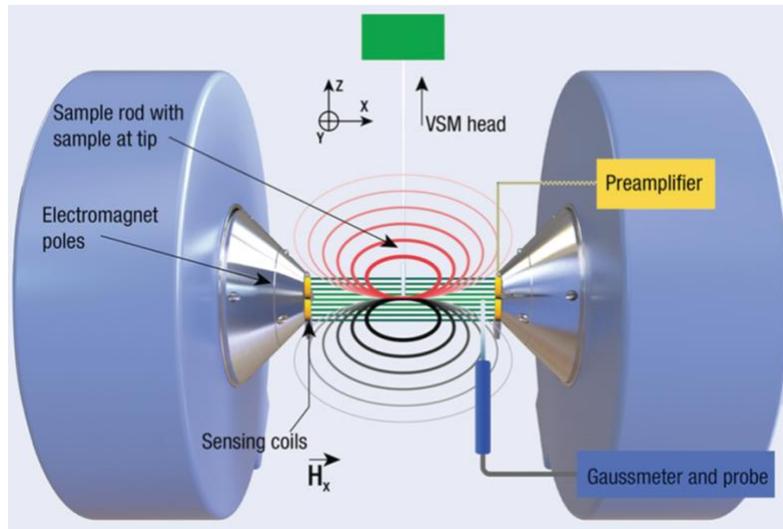


Figura 2.9. Principio de funcionamiento de la técnica VSM [15].

Las mediciones de magnetización fueron hechas en el Sistema de Medición de Propiedades Físicas (Physical Properties Measurement System o PPMS) PPMS DynaCool-9T (QD) (Figura 2.10) utilizando la opción de magnetometría vibracional (VSM).



Figura 2.10. PPMS Dynacool-9T de Quantum Design. Tomado de [16].

El campo magnético $\mu_0 H$ fue aplicado tanto en la dirección vertical del consolidado, esto es, la dirección del prensado durante el proceso SPS, como en la dirección horizontal (o perpendicular al prensado). Las isothermas de magnetización para determinar las curvas de entropía magnética en función de la temperatura se midieron entre 51 K y 6 K (en enfriamiento) con un paso de 1.5 K.

2.3.4 Mediciones de calor específico mediante la técnica de relajación.

El calor específico c_p , el cual se define como la cantidad de energía térmica que se debe suministrar a una sustancia para que una unidad de su masa se incremente una unidad de temperatura [12]. Es una propiedad intensiva y no depende de la masa o tamaño que tenga la muestra. Existe una relación directa con la capacidad calorífica C , la cual, es la cantidad de calor requerido para elevar la temperatura de una cantidad de material dada [12]. Generalmente es complicado medir C y obtener valores confiables. Sin embargo, QD ofrece para sus PPMS una opción para poder medirla mediante la técnica de relajación.

En la técnica de la relajación se aplica un pulso de calor a la muestra que la calienta y enfría de modo exponencial [16]. El uso de esta técnica en el PPMS tiene como ventaja el poder realizar mediciones en piezas pequeñas.

2.4 Referencias bibliográficas.

- [1] P. Cavaliere, B. Sadeghi, and A. Shabani, "Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals," in *Spark Plasma Sintering of Materials*, Cham: Springer, 2019, pp. 3–20, doi: 10.1007/978-3-030-05327-7.
- [2] N. Sharma, N. Syed, and R. Bankim, "Fundamentals of Spark Plasma Sintering (SPS): An Ideal Processing Technique for Fabrication of Metal Matrix Nanocomposites," in *Advances in Processing and Applications*, Springer, 2019.

- [3] M. Suárez *et al.*, “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.
- [4] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, “The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 763–777, 2006, doi: 10.1007/s10853-006-6555-2.
- [5] J. S. Llamazares, P. Ibarra-Gaytán, C. Sánchez-Valdés, P. Álvarez-Alonso, and A. Martínez-Iniesta, “Synthesis and magnetocaloric characterization of rapidly solidified ErMn₂ melt-spun ribbons,” *Intermetallics*, vol. 88, pp. 41–45, 2017, doi: 10.1016/j.intermet.2017.05.001.
- [6] P. Ibarra-Gaytán, C. F. Sánchez-Valdés, J. L. Sánchez Llamazares, P. Álvarez-Alonso, P. Gorria, and J. A. Blanco, “Texture-induced enhancement of the magneto-caloric response in melt-spun DyNi₂ ribbons,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, p. 152401, 2013, doi: 10.1063/1.4824073.
- [7] J. L. Sánchez Llamazares, P. Ibarra-Gaytán, C. F. Sánchez-Valdés, P. Álvarez-Alonso, and R. Varga, “Enhanced magnetocaloric effect in rapidly solidified HoNi₂ melt-spun ribbons,” *J. Alloys Compd.*, vol. 774, pp. 700–705, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.09.305.
- [8] J. Hu *et al.*, “A unified theory of grain growth in polycrystalline materials,” 2018. [Online]. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.1901.00732>.
- [9] M. F. Toney, “X-Ray Diffraction, XRD,” in *Encyclopedia of Materials Characterization*, C. R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson Jr., and L. E. Fitzpatrick, Eds., Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1992, p. 198.
- [10] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed., Pearson, 2014.

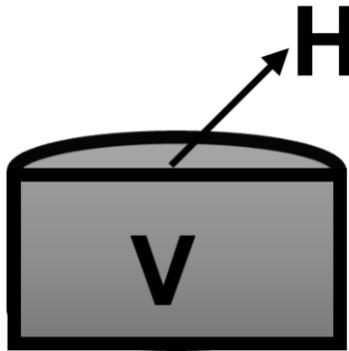
- [11] H. Stanjek and W. Hausler, "Basics of X-ray Diffraction," *Hyperfine Interact.*, vol. 154, pp. 107–119, 2004, doi: 10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38.
- [12] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th ed., New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [13] J. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd ed., Springer, 2003.
- [14] C. R. Brundle, C. A. Evans, and S. Wilson Jr., "Scanning electron microscopy," in *Encyclopedia of Materials Characterization*, 1st ed., Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1992, pp. 70–78.
- [15] B. Dodrill and J. R. Lindemuth, "Vibrating Sample Magnetometry," in *Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization*, V. Franco and B. Dodrill, Eds., Cham: Springer, 2021, doi: 10.1007/978-3-030-70443-8_2.
- [16] Quantum Design, *PPMS DynaCool User's Manual*, Rev. D1, No. 1307-110, 2017.

CAPÍTULO 3. Caracterización magneto-estructural y magnetocalórica de la aleación ErMn₂ obtenida mediante la sinterización por chispa y plasma.

En el presente capítulo se muestran los resultados de los análisis realizados al consolidado obtenido por SPS. Se realizaron análisis SEM, EDS, DRX y su caracterización magnetocalórica mediante mediciones de magnetización por magnetometría vibracional.

3.1 Caracterización microestructural.

Para estas mediciones, se cortó un paralelepípedo de dimensiones aproximadas $3.0 \times 0.8 \times 1.0 \text{ mm}^3$ con su eje mayor según la dirección horizontal H, esto es, perpendicular a la dirección del prensado y otro de dimensiones aproximadas $3.0 \times 0.9 \times 1.1 \text{ mm}^3$ con el eje mayor en la dirección vertical V. Las mismas se ilustran mediante el esquema de la [Figura 3.1](#) y las referiremos como H y V, respectivamente. Se realizó un pulido espejo de ambas superficies para dicha caracterización.



[Figura 3.1](#). Esquema de las caras horizontal (H) y vertical (V) del consolidado obtenido por SPS de ErMn₂.

Se realizaron varias micrografías SEM con el objetivo de obtener imágenes representativas de la microestructura característica del sinterizado. Además, se hicieron análisis EDS para obtener la composición química elemental de las fases

presentes en el consolidado y comprobar si la fase mayoritaria posee la estequiometría esperada.

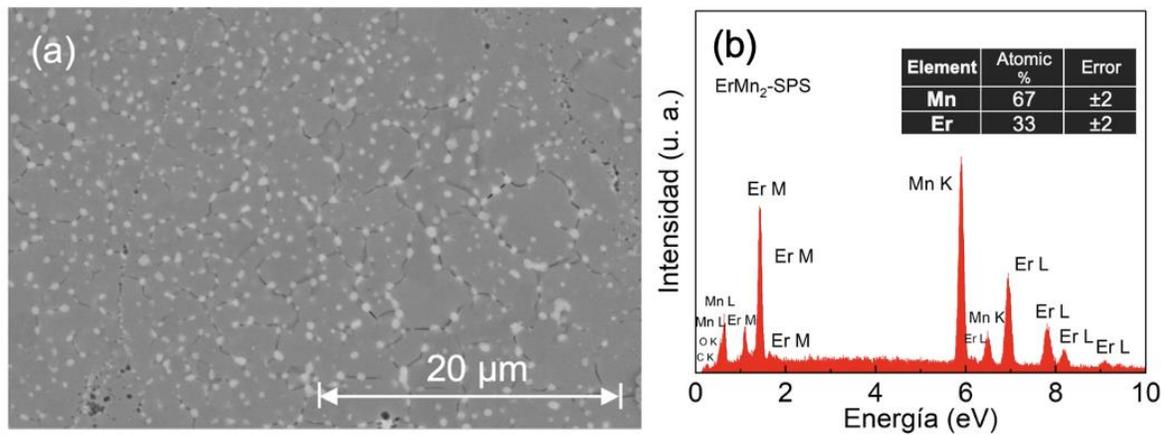


Figura 3.2 (a). Micrografía SEM en régimen de electrones retrodispersados de la cara H del consolidado de ErMn_2 fabricado a partir de cintas. En **(b)** se muestra el espectro EDS característico de la zona oscura, así como la composición química elemental determinada; nótese, que el porcentaje atómico corresponde con la estequiometría 1:2 de la muestra.

Sin embargo, en la micrografía de la **Figura 3.2 (a)** se observan unas partículas de color más claro, las cuales se distribuyen, principalmente, en las fronteras de grano del consolidado y estas se observan uniformemente por toda la superficie H del consolidado. Por lo cual, en otra zona del consolidado, se realizaron acercamientos a la zona oscura (**A**) y a algunas de esas partículas (**B**) haciendo análisis EDS, para determinar su composición. (**Figura 3.3 (a)**).

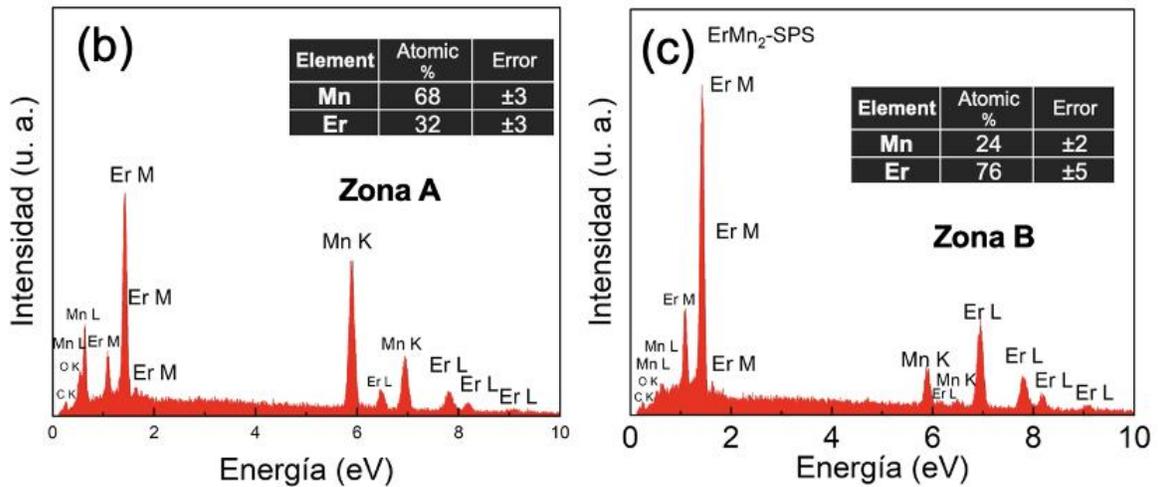
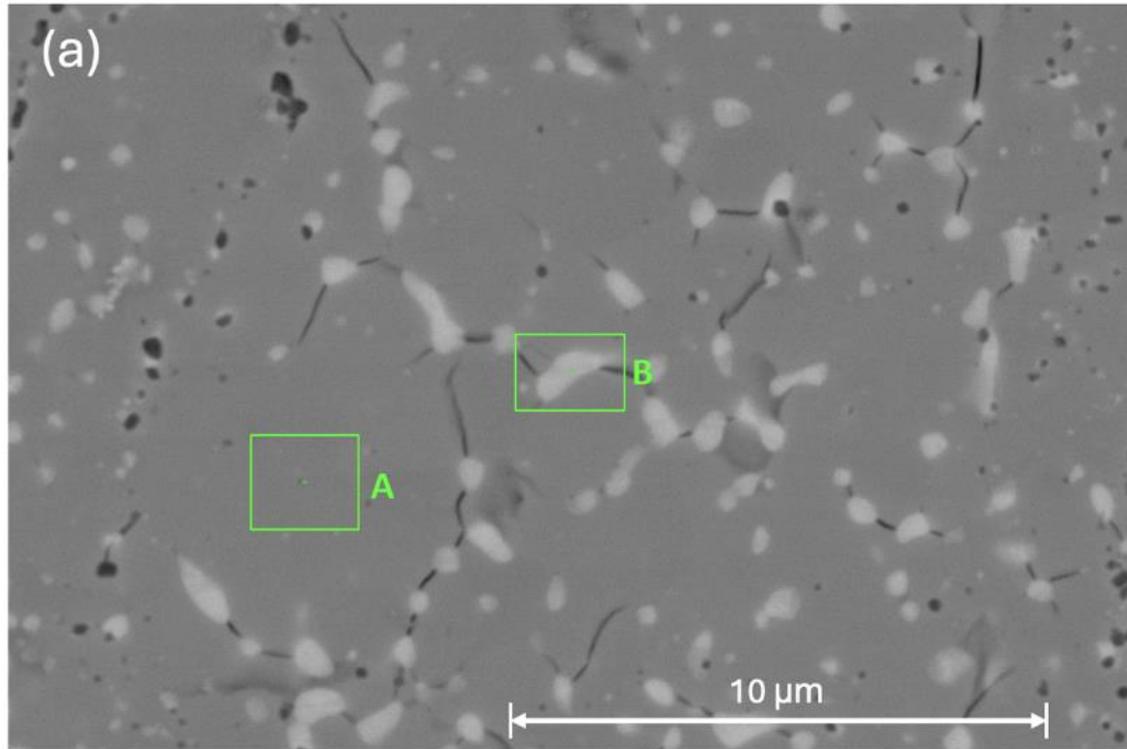


Figura 3.3 (a). Micrografía SEM en régimen de electrones retrodispersados para la superficie H del consolidado de ErMn_2 fabricado a partir de las cintas. Se realizaron análisis en dos acercamientos, **A** y **B**. En (b) se muestra el espectro EDS correspondiente al acercamiento **A** y la composición química elemental, nótese como se mantiene la relación 1:2 del compuesto en dicha zona. En (c) se muestra el espectro EDS correspondiente al acercamiento **B** y la composición química elemental, nótese cómo aumenta el porcentaje atómico de erbio, mientras que la de manganeso disminuye y sugiere una composición Er_3Mn .

En **A**, los análisis EDS arrojan la misma relación estequiométrica obtenida para micrografía de la [Figura 3.2 \(a\)](#), que se corresponde con la composición ErMn_2 . En cambio, en la zona **B** los análisis EDS indican que los precipitados son ricos en Er ([Figura 3.2 \(b\)](#)). Lo cuál sugiere la existencia de una fase Er_3Mn , siendo esta una fase que no ha sido identificada previamente y que despierta interés en determinar su existencia. Una determinación mejor de su constitución requiere análisis posteriores por EDS. Un tratamiento de las imágenes SEM, obtenido mediante el programa ImageJ, nos permitió determinar que los precipitados representan el 6.7 % del área total. Es por ello que las propiedades del consolidado no presentan una diferencia significativa respecto a las de las cintas precursoras. La formación de precipitados suele manifestarse en los procesos SPS preferentemente en las fronteras de grano, donde la energía interfacial es mínima, por lo tanto, se facilita la nucleación de fases segregadas [1].

Para las caras V y H se hizo un ataque químico con Nital al 10 % (esto es, ácido nítrico 10% y etanol 90%), con el fin de revelar las fronteras de grano y de las cintas, respectivamente. La muestra se sumergió durante tres segundos en la solución y se lavó repetidamente con agua destilada.

La [Figura 3.4](#) muestra la imagen obtenida en el microscopio óptico marca Nikon modelo MA-200 para la cara V del sinterizado. En esta, se aprecia el apilamiento de las cintas.

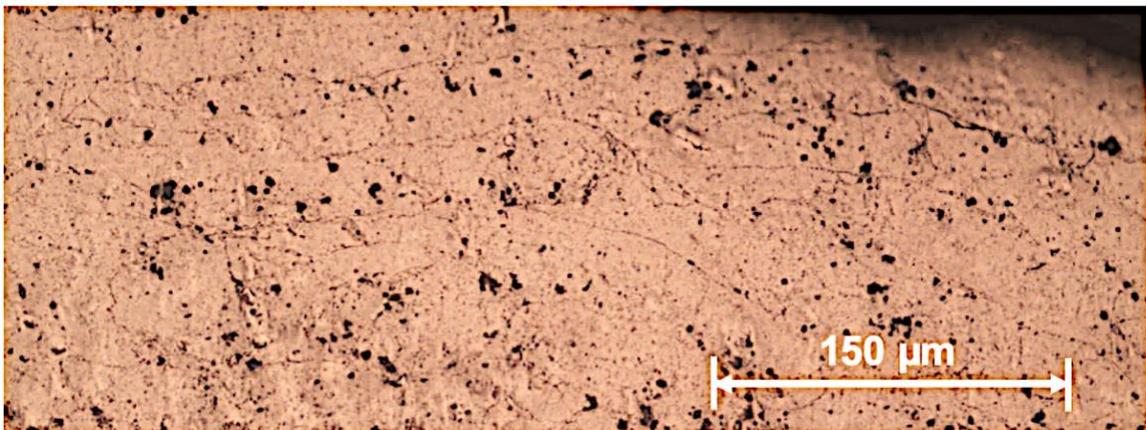


Figura 3.4. Imagen metalográfica del consolidado por la cara V que muestra el apilamiento de las cintas con sus superficies orientadas perpendicularmente a la dirección del prensado.

La **Figura 3.5** muestra una micrografía SEM de la cara V del sinterizado, tomada en régimen de electrones retrodispersados. Se observan líneas continuas horizontales, lo cual indica las fronteras entre las cintas apiladas.

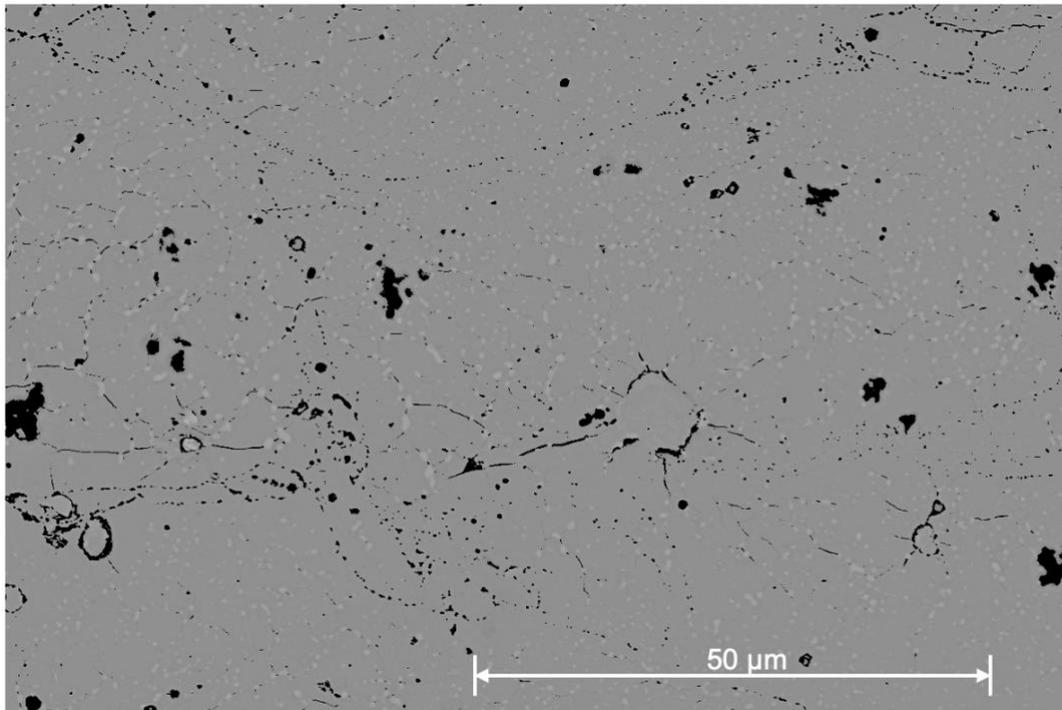


Figura 3.5. Micrografía SEM del consolidado por la cara V. Nótese las líneas horizontales irregulares perpendiculares a la dirección del prensado.

3.2 Difracción de rayos X.

En la **Figura 3.6** se muestra la indexación de las reflexiones de Bragg de la fase principal en el patrón de difracción de polvos para el consolidado, las cintas precursoras y la carta cristalográfica ICDD 00-037-1474 [2]. Como se puede ver, las intensidades para ambas muestras son similares a las de la carta cristalográfica. Esto nos permite concluir que la fase predominante posee la estructura hexagonal tipo $MgZn_2$. Los picos no indexados fueron identificados en las cintas precursoras como pertenecientes a las fases secundarias de la aleación como Er_6Mn_{23} (flecha

naranja) y ErMn_{12} (flecha violeta) [3]. Esto es entendible ya que, como se ha explicado anteriormente, la técnica de SPS, como regla, preserva las propiedades del material precursor.

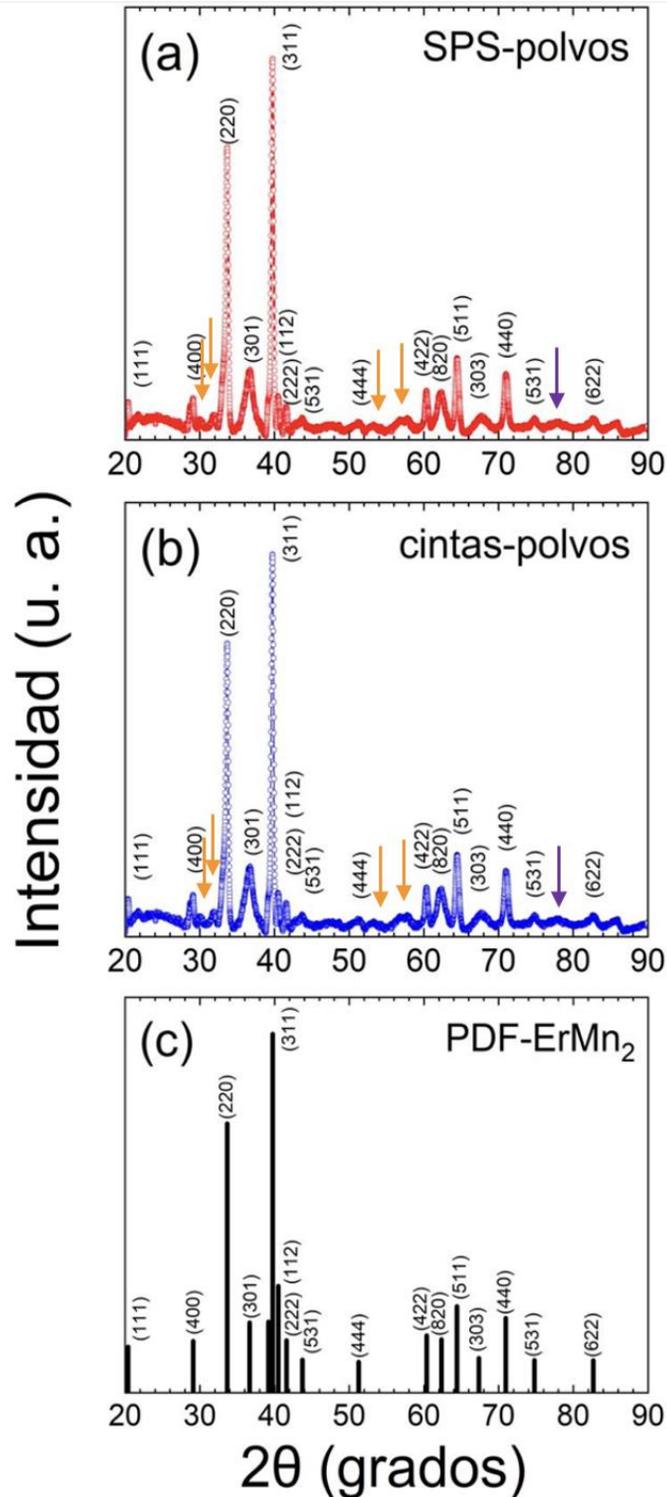


Figura 3.6. Difractograma de polvos obtenido para (a) el sinterizado, y su comparación con el obtenido para (b) las cintas precursoras y el reportado en (c) la carta cristalográfica ICDD 00-037-1474 [2]. Las flechas color naranja en (a) y (b) indican las reflexiones de Bragg que no pertenecen a la estructura hexagonal.

3.3 Caracterización magnetocalórica.

Para las mediciones magnéticas se cortó un paralelepípedo de dimensiones $3.0 \times 0.8 \times 1.0 \text{ mm}^3$ con su eje mayor según la dirección horizontal H, esto es, perpendicular a la dirección del prensado y otro de dimensiones $3.0 \times 0.9 \times 1.1 \text{ mm}^3$ con el eje mayor en la dirección vertical V. Las mediciones de magnetización se hicieron aplicando el campo según el eje mayor para disminuir el efecto del factor y el campo desmagnetizante generado en el interior la muestra. La Figura 3.7 (a) muestra las curvas de magnetización en función de la temperatura medidas para un campo magnético constante de 5 mT durante calentamiento (ZFC) y enfriamiento (FC), así como a 5 T durante el calentamiento del consolidado SPS de ErMn_2 aplicando el campo magnético según la dirección H. La temperatura de Curie T_C se estimó a partir del punto de inflexión de la curva $M(T)$ en régimen FC a 5 mT (esto es, a partir del mínimo de la curva $dM/dT(T)$ que aparece en el gráfico insertado en la Figura 3.7 (a), y fue de 15.5 K. Es decir, esencialmente la misma que la obtenida previamente en las cintas (15.0 K) [3]. Los resultados obtenidos para la dirección V se encuentran en el Anexo 1 y no mostraron cambios significativos con el campo aplicado en esta dirección.

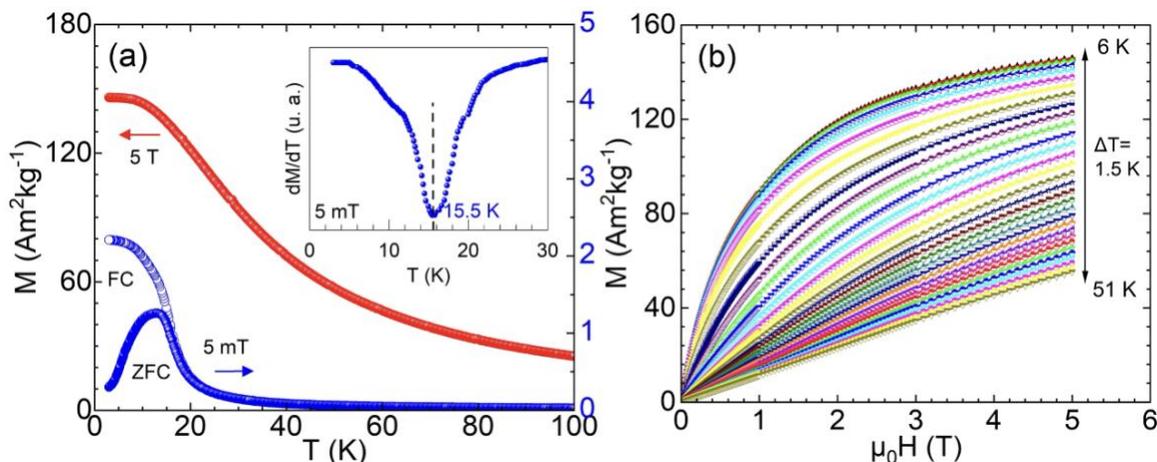


Figura 3.7. (a) Curvas de magnetización en función de la temperatura medidas a 5 mT en régimen de calentamiento (ZFC) y en enfriamiento (FC) y a 5 T régimen de calentamiento (FH) aplicando el campo magnético según la dirección H. Las flechas

horizontales indican la escala de magnetización que corresponde a cada curva. **Figura insertada:** Curva dM/dT en función de T a 5 mT **(b)** Isotermas de magnetización medidas cada 1.5 K en el intervalo de 6 a 51 K.

A partir del conjunto de isotermas medidas alrededor de la temperatura de Curie T_C que se muestran en la **Figura 3.7 (b)** para el consolidado, se procedió a calcular la curva de variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T)$ para la muestra SPS. Para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 2 y 5 T (**Figura 3.8 (a)**), estas se comparan con las reportadas para las cintas en [3]. Nótese que en las cintas se obtuvieron valores $|\Delta S_M|^{\max}$ de 10.8 y 20.4 J kg⁻¹ K⁻¹, para una variación de campo magnético de 2 T y 5 T, respectivamente. Para el consolidado los valores obtenidos fueron algo menores, esto es, 9.5 y 20.1 J kg⁻¹ K⁻¹. Este resultado sugiere que las propiedades obtenidas en las cintas precursoras se mantienen en el consolidado SPS. Esto, además, confirma que el proceso de fabricación puede ser escalable mediante esta técnica. A partir de las curvas $\Delta S_M(T)$ se calcularon los valores de la capacidad de refrigeración (RC , por sus siglas en inglés) en función de la variación de campo magnético. En la **Figura 3.8 (b)** se muestra el gráfico de RC en función de $\mu_0\Delta H$.

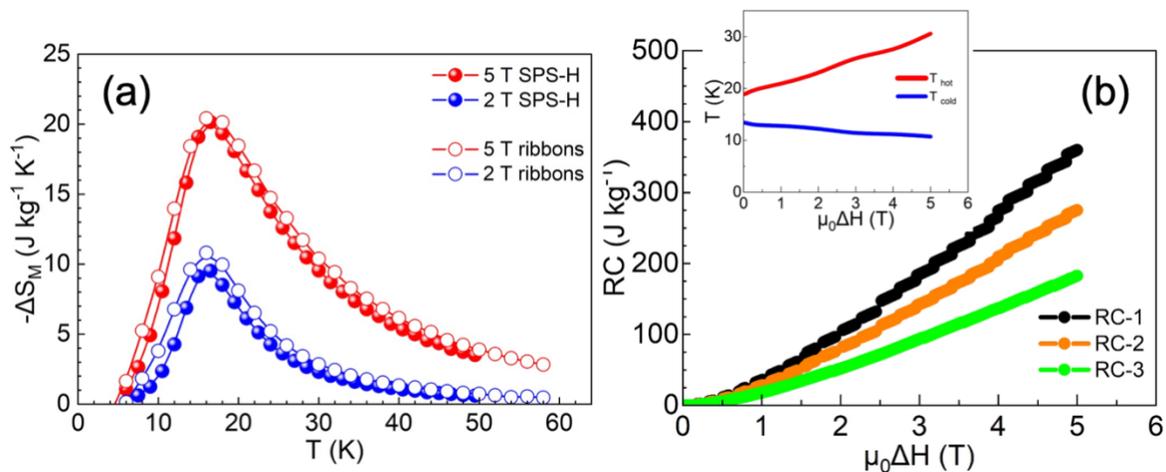


Figura 3.8 (a) Curvas $\Delta S_M(T)$ para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 2 y 5 T para el consolidado de ErMn₂ obtenido por SPS y las cintas utilizadas como precursor. **(b)** Curvas de $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$ en función del $\mu_0\Delta H$ hasta 5 T, **Figura insertada:** Curvas T_{cold} y T_{hot} en función de la variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$.

La [Tabla 3.1](#) muestra las propiedades magnetocalóricas para las cintas utilizadas como precursor y el consolidado SPS del compuesto intermetálico ErMn_2 comparado con lo reportado en la literatura para muestras en bulto. Como puede verse la mayoría de los valores se mantienen cercanos a los ya reportados.

Tabla 3.1. Propiedades magnetocalóricas del sinterizado obtenido para el compuesto ErMn_2 , las cintas utilizadas como precursor (AQR) y su comparación con lo reportado en la literatura para muestras en bulto.

Propiedad	$\mu_0\Delta H$	ErMn ₂		
		SPS-H	AQR 15 ms ⁻¹	Ref. [4]
T_c (K)	15 mT	15.5	15	16
M_s a 2K (Am ² kg ⁻¹)	5 T	145.9	149.3	-
$ \Delta S_M ^{\max}$ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	2 T	9.5	10.8	13.4
	5 T	20.1	20.4	25.4
$ \Delta T_{ad} ^{\max}$ (K)	2 T	-	3.6	-
	5 T	-	7.4	-
δT_{FWHM} (K)	2 T	10.5	13	10
	5 T	19.8	20	16.4
T_{hot} (K)	2 T	22.8	24	21.7
	5 T	30.5	30	28.5
T_{cold} (K)	2 T	12.3	11	11.7
	5 T	10.7	10	12
$RC-1$ (Jkg ⁻¹)	2 T	106	135	135
	5 T	360	405	418

RC-2 (Jkg ⁻¹)	2 T	82.5	106	100
	5 T	275.2	315	316
RC-3 (Jkg ⁻¹)	2 T	51.8	68	-
	5 T	182.6	206	-

- Indica que los valores no han sido reportados.

3.4 Referencias bibliográficas.

- [1] M. Abedi, S. Sovizi, A. Azarniya, D. Giuntini, and A. Mukasyan, "An analytical review on spark plasma sintering of metals and alloys from processing window, phase transformation and property perspective," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 47, no. 1, pp. 1–43, 2022.
- [2] International Centre for Diffraction Data, "PDF Card No. 00-037-1474," Powder Diffraction File, Newtown Square, PA: ICDD, 2024.
- [3] J. L. Sánchez-Llamazares, P. J. Ibarra-Gaytán, C. F. Sánchez-Valdés, P. Álvarez-Alonso, and A. D. Martínez-Iniesta, "Synthesis and magnetocaloric characterization of rapidly solidified ErMn₂ melt-spun ribbons," *Intermetallics*, vol. 88, pp. 41–45, 2017, doi: 10.1016/j.intermet.2017.05.001.
- [4] W. Liu et al., "A study on rare-earth Laves phases for magnetocaloric liquefaction of hydrogen," *Appl. Mater. Today*, vol. 29, p. 101624, 2022, doi: 10.1016/j.apmt.2022.101624.

CONCLUSIONES

El presente trabajo de tesis abordó la síntesis mediante la técnica de SPS y del compuesto intermetálico ErMn_2 , así como su caracterización magnetoestructural y magnetocalórica. A partir de este se llegó a las siguientes conclusiones:

- (a) La técnica de sinterización por chispa y plasma (SPS) demostró ser efectiva para la consolidación del compuesto ErMn_2 , usando como precursor cintas obtenidas por solidificación rápida. Se obtuvo un consolidado con una densidad relativa del 92 % en un tiempo aproximado de densificación de 3 minutos, lo cual, demuestra la eficiencia del proceso SPS.
- (b) La caracterización estructural, microestructural, magnética y magnetocalórica confirmó que las características estructurales y magnéticas, así como la respuesta magnetocalórica del precursor se preservan en el sinterizado. Se verificó que aplicando el campo magnético en dirección paralela y perpendicular a la dirección de prensado se tienen las mismas curvas de magnetización por lo que es de esperar que la respuesta magnetocalórica sea isotrópica.
- (c) Las propiedades magnetocalóricas del sinterizado son inferiores a las reportadas para muestras en bulto pero similares a las de las cintas precursoras. Por lo tanto, es de esperar que la optimización de las propiedades magnetocalóricas de las cintas conduzca a un mejoramiento de las propiedades del sinterizado.

ANEXO 1. Curvas $M(T)$ para el sinterizado aplicando el campo magnético según la dirección V y la dirección H.

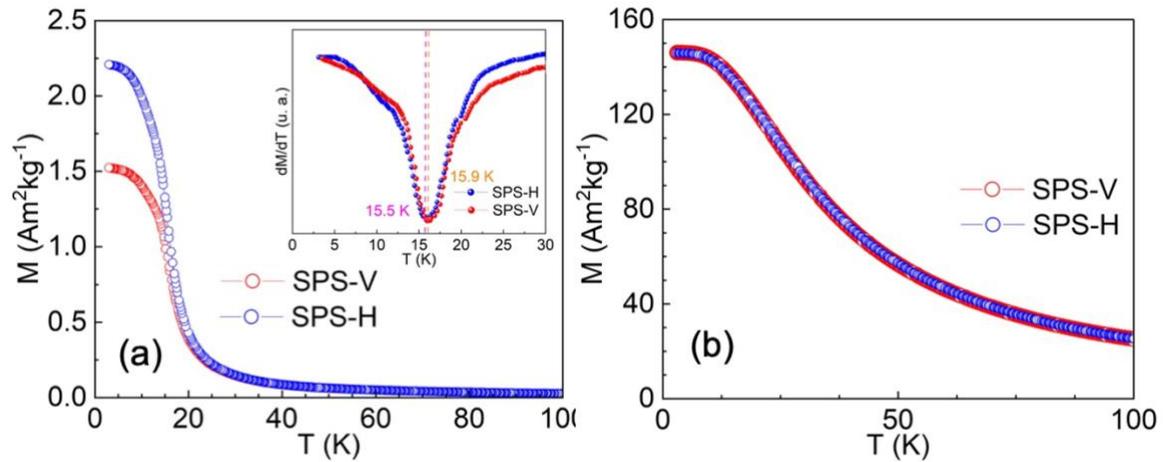


Figura A1. (a) Curvas de magnetización en función de la temperatura medidas a 5 mT en régimen de enfriamiento (FC), aplicando el campo magnético en la dirección V (rojo) y en la dirección H (azul). **Figura insertada.** Curvas dM/dT en función de T a 5 mT para la dirección V (rojo) y la dirección H (azul). En (b) se muestran las curvas de magnetización en función de la temperatura medidas a 5 T en régimen de calentamiento (FH), aplicando el campo magnético en la dirección V (rojo) y en la dirección H (azul).