



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Síntesis por solidificación rápida y consolidación mediante
la técnica de sinterización por chispa y plasma del
compuesto intermetálico magnetocalórico $DyNi_5$**

Tesis que presenta

Rubén Uziel Pérez Batalla

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., 11 de julio de 2022



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “Síntesis por solidificación rápida y consolidación mediante la técnica de sinterización por chispa y plasma del compuesto intermetálico magnetocalórico DyNi₅” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por Rubén Uziel Pérez Batalla y aprobada el día 11 **de julio de 2022** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José Luis Sánchez Llamazares
(Director de la tesis)

Dr. David Ríos Jara
(Miembro del Comité Tutorial)

Dr. César Fidel Sánchez Valdés
(Miembro del Comité Tutorial)



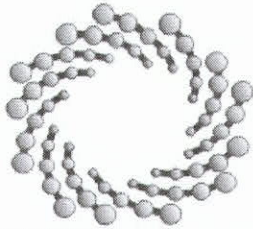
Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada 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. La tesis 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 Ciencia y Tecnología, Conacyt (No. de CVU: 1080534).

La investigación desarrollada para la presente tesis recibió el apoyo financiero del proyecto de Ciencia Básica SEP-CB-2017-2018-A1-S-37066, otorgado por el Fondo Sectorial de Educación Pública (SEP) y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) cuyo Responsable Técnico es el Dr. César Fidel Sánchez Valdés de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

Durante el trabajo de tesis se recibió apoyo técnico por parte de los técnicos académicos del LINAN: M.C Beatriz Adriana Rivera Escoto, M.C. Ana Iris Peña Maldonado y el Dr. Ignacio G. Becerril Juárez.



IPICYT

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

Acta de Examen de Grado

La Secretaría Académica del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 078 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 11 días del mes de julio del año 2022, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. David Ríos Jara	Presidente	IPICYT
Dr. César Fidel Sánchez Valdés	Secretario	UACJ
Dr. Jonathan Zamora Mendieta	Sinodal externo	UNAM
Dr. José Luis Sánchez Llamazares	Sinodal	IPICYT

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

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Rubén Uziel Pérez Batalla

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis por solidificación rápida y consolidación mediante la técnica de sinterización por chispa y plasma del compuesto intermetálico magnetocalórico DyNi₅

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

El Jurado, después de deliberar, determinó

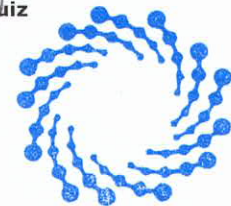
APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 11:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe la Secretaría Académica del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 11 días del mes de julio de 2022.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dra. Lina Raquel Riego Ruiz
Secretaría Académica



IPICYT
SECRETARÍA ACADÉMICA
INSTITUTO POTOSINO DE
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y TECNOLÓGICA. A.C.

Dedicatoria

Dedico todo este trabajo a mis padres, al Sr. Rubén Pérez y la Sra. Salome Batalla por todo su apoyo durante la realización de este proyecto de tesis, además de su paciencia y dirección para conmigo. A mi hermana Xiadany Pérez por su apoyo y compañía durante toda mi vida.

A mis compañeros de laboratorio por compartir parte de sus conocimientos y consejos para llevar a cabo mis experimentos, así como el montaje y preparación de muestras para posteriormente ser caracterizadas adecuadamente, así como su compañía y hacer de mi estancia en el IPICYT más amena.

A mi asesor el Dr. José Luis Sánchez Llamazares por compartir de sus conocimientos educacionales como consejos de vida y alentarme a perseverar en mi desarrollo profesional.

Agradecimientos

Agradezco a mi asesor, el Dr. José Luis Sánchez Llamazares por compartir de su conocimiento conmigo, además de brindarme toda la ayuda necesaria para desarrollar el presente proyecto de tesis. A mis padres por todo el apoyo que me han brindado y por su guía.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) y al Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias Nanotecnología (LINAN) por permitirme el uso de sus instalaciones y equipos para llevar a cabo la presente tesis.

A la M.C. Beatriz Adriana Rivera Escoto, M.C Ana Iris Peña Maldonado y Al Dr. Ignacio G. Becerril Juárez por su apoyo en las caracterizaciones por difracción de rayos X y microscopía electrónica.

Al Dr. César Fidel Sánchez de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez (UACJ) por su apoyo en el cálculo de las propiedades magnetocalóricas, quien es también parte de mi Comité Tutoral junto con el Dr. David Ríos Jara me brindaron su opinión y consejo para la elaboración de este proyecto de tesis.

A mis compañeros de laboratorio Mauricio López Cruz y Luis Ángel Ascencio por darme consejos sobre el uso de equipos y preparación de muestras, además de brindarme su amistad.

Por último, agradezco al CONACYT quien me otorgo la beca para poder realizar y finalizar mis estudios de posgrado en la Maestría en Nanociencias y Materiales.

Contenido

Portada	i
Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Contenido	vii
Resumen	viii
Abstract	ix
INTRODUCCIÓN.	11
Bibliografía de la introducción.	14
CAPÍTULO 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	16
1.1 Efecto magnetocalórico (EMC) en sólidos ferromagnéticos.	16
1.1.1 Descripción fenomenológica.	16
1.1.2 Mediciones directas e indirectas del EMC.	19
1.2 Propiedades estructurales, magnéticas y magnetotérmicas del compuesto intermetálico DyNi₅	21
1.2.1 Estructura cristalina y propiedades magnéticas.	21
1.2.2 Estudios realizados sobre el efecto magnetocalórico	23
1.3 Bibliografía del capítulo 1.	25
CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA LA FABRICACIÓN DE MUESTRAS Y SU CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL, ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICA.	26
2.1 Fabricación de aleaciones en bulto y cinta mediante las técnicas de fundición por arco eléctrico y solidificación rápida por temple rotatorio.	26
2.1.1 Preparación de aleaciones en bulto mediante fundición por arco eléctrico.	26
2.1.2 Obtención de cintas por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio.	28
2.2 Sinterización por chispa y plasma.	30
2.3 Difracción de rayos X.	32
2.4 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X.	33

2.5 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría vibracional.	35
2.6 Bibliografía del capítulo 2.	37
CAPÍTULO 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.	39
3.1 Caracterización microestructural, estructural y magnética de las cintas y del sinterizado obtenido por SPS.	39
3.2 Caracterización magnetocalórica.	51
3.3 Bibliografía del capítulo 3.	55
CONCLUSIONES GENERALES	56
ANEXOS	58
ANEXO A. Análisis microestructural de las series de cintas M0, M1 y M2.	58
ANEXO B. Análisis detallado de las curvas $M(T)^{5mT}$ para las muestras de la serie M3.	60

Resumen

El efecto magnetocalórico es un fenómeno estudiado desde hace algo más de un siglo. Su principal aplicación es la refrigeración magnética. El consumo energético necesario para alcanzar o mantener una temperatura mediante esta tecnología en desarrollo se ve considerablemente reducido si se compara con la refrigeración convencional. Además, otra ventaja es que no es una tecnología contaminante del medio ambiente.

Varios compuestos intermetálicos en el sistema RNi_5 (R = tierra rara) han demostrado tener buenas propiedades magnetocalóricas (MC) en el intervalo de las temperaturas criogénicas, dentro de los que se encuentra el $DyNi_5$ que presenta una fuerte anisotropía en la magnetización. En la presente tesis se reporta la obtención y caracterización de cintas parcialmente texturadas de $DyNi_5$ obtenidas por solidificación rápida y de consolidados obtenidos a partir de las mismas mediante la técnica de sinterización por chispa y plasma (SPS, por sus siglas en inglés). Las cintas se sintetizaron a una rapidez lineal de rueda de cobre de 20 ms^{-1} a partir de una aleación en bulto obtenida por fundición con arco eléctrico partiendo de elementos puros. La composición química elemental y la estructura cristalina hexagonal de tipo $CaCu_5$ de la fase $DyNi_5$, determinadas por EDS y difracción de rayos X, para las cintas se reprodujeron en el sinterizado. Este último presentó una densidad del 95.5 % y en el mismo se replicaron también las propiedades magnéticas y anisotrópicas de las cintas. La temperatura de Curie (T_C) de la fase $DyNi_5$ tanto en las cintas como en el sinterizado fue de $\sim 11.8 \text{ K}$, mientras que a 2 K y 5 T la magnetización de saturación M_S entre la dirección del prensado ($M_S = 100 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$) y el plano perpendicular ($M_S = 67 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$) tuvo una diferencia de $23 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. Para una variación de campo magnético de 2 y 5 T la entropía magnética máxima $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ según la dirección del prensado fue de 10 y 16 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente. Por su parte, el valor de la entropía magnética rotacional $|\Delta S_M^{\text{rot}}|^{\text{max}}$ entre la dirección del prensado y la perpendicular fue de $3.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Palabras clave: compuesto intermetálico $DyNi_5$; solidificación rápida; sinterización por chispa y plasma (SPS); efecto magnetocalórico convencional y rotacional.

Abstract

The magnetocaloric effect is a phenomenon that has been studied for more than a century. Its main application is the magnetic refrigeration. The energy consumption necessary to reach or maintain a temperature through this technology under development is considerably reduced if compared to conventional refrigeration. Another advantage is that it is not an environment polluting technology.

Several intermetallic compounds in the RNi_5 system (R = rare earth) show good magnetocaloric (MC) properties in cryogenic temperature interval. Among them, it is $DyNi_5$ that presents a strong magnetization anisotropy. In this thesis, the synthesis and characterization of rapidly solidified partially textured $DyNi_5$ ribbons is reported; in addition, ribbons were consolidated by Spark Plasma Sintering (SPS) technique. Ribbon samples were synthesized at a lineal speed of the copper wheel of 20ms^{-1} from a bulk arc melted alloy previously produced from pure elements. The elemental chemical composition and hexagonal $CaCu_5$ -type crystal structure of $DyNi_5$, determinate by EDS analysis and X ray diffraction, were replicated in the sintered sample. The latter one showed a density of 95.5 % and in the same the magnetic and anisotropic properties of ribbons were replicated. The Curie temperature (T_C) of the $DyNi_5$ phase was ~ 11.8 K, whereas at 2 K and 5 T the saturation magnetization M_S between the pressing direction ($M_S = 100 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$) and the perpendicular plane ($M_S = 67 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$) had a difference of $23 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. For a magnetic field change of 2 and 5 T the maximum magnetic entropy change values $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ along the pressing direction were 10 y $16 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectively. A rotational entropy change $|\Delta S_M^{\text{rot}}|^{\text{max}}$ of $3.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ was measured between the pressing and the perpendicular direction.

Keywords: $DyNi_5$ intermetallic compound; rapid solidification; spark plasma sintering (SPS); conventional and rotational magnetocaloric effect.

INTRODUCCIÓN

La refrigeración juega un papel importante en el consumo de energía total y global; esto se debe a que hoy en día se utilizan masivamente sistemas de refrigeración de diferentes tipos, en supermercados, hospitales, medios de transporte, casas, entre otros [1]. Sin embargo, los sistemas de refrigeración convencionales basados en la compresión-expansión de gases tienen un gran impacto negativo en la atmósfera terrestre, debido a que los gases utilizados son hidrocarburos halogenados que escapan contaminando el medio ambiente y, en particular, destruyen la capa de ozono lo que contribuye al efecto invernadero [2]. Esta es una de las razones por las que actualmente se viene investigando intensamente en el estudio de los efectos calóricos en materiales sólidos para el desarrollo de sistemas de refrigeración alternativos dentro de los que se destaca la refrigeración magnética [3].

La refrigeración magnética es una tecnología de enfriamiento la cual se basa en el efecto magnetocalórico (EMC) con la que es posible desarrollar sistemas de enfriamiento desde temperatura ambiente hasta bajas temperaturas o temperaturas criogénicas [4]. En este último caso, su aplicación principal es el desarrollo de sistemas para la licuefacción de gases como el helio (4.2 K), hidrógeno (20.3 K), nitrógeno (77 K) y gas natural (112 K) [5]. Dado su elevada saturación de magnetización (M_s) y bajo, o moderado, valor de calor específico c_p , los compuestos intermetálicos basados en elementos de tierras raras son los mejores candidatos para utilizarse como refrigerantes magnéticos a temperaturas criogénicas.

Si se compara con la refrigeración convencional, la refrigeración magnética tiene también la ventaja de que al no utilizar un gas a alta presión sino un sólido como sustancia de trabajo, se facilita el diseño mecánico del sistema de enfriamiento lo que reduce los costos de mantenimiento [6]. Cabe destacar que los sistemas de refrigeración magnética presentan una eficiencia energética superior en alrededor del 30 % con respecto a la refrigeración convencional y utiliza refrigerantes sólidos que no son contaminantes del medio ambiente [3].

El efecto magnetocalórico fue descubierto por Weiss y Piccard en 1917 [7], y desde 1997, se demostró la viabilidad de la refrigeración magnética como alternativa a la refrigeración convencional [8], se trabaja intensamente en la búsqueda, síntesis y

caracterización de materiales que presenten un elevado efecto magnetocalórico en diferentes intervalos de temperatura que se puedan utilizar como refrigerantes para esta nueva tecnología de enfriamiento.

La presente tesis se enfoca en la síntesis y caracterización de las propiedades magnetocalóricas de un compuesto intermetálico binario basado en tierras raras (R) y un metal de transición (MT) que presenta elevado efecto magnetocalórico a bajas temperaturas: DyNi₅ [9].

Estudios realizados en monocristales evidencian que el DyNi₅ presenta una fuerte anisotropía de la magnetización [10], lo que permite optimizar el EMC si el campo magnético $\mu_0 H$ se aplica según la dirección de fácil magnetización. En tal sentido, nuestro grupo ha reportado un aumento sensible del EMC en cintas policristalinas parcialmente texturadas obtenidas por solidificación rápida de otros compuestos R-MT como DyNi₂ [11] y HoNi₂ [12].

En el caso del DyNi₅ cálculos teóricos predicen también un elevado EMC rotacional en monocristales [13]. Este compuesto posee una estructura cristalina hexagonal tipo CaCu₅ (grupo espacial *P6/mmm*), típica de los compuestos RNi₅, una temperatura de Curie $T_C = 12.2$ K y su dirección de fácil magnetización es la [120] [14, 15].

Cabe destacar que cuando estas aleaciones se obtienen en forma de bulto se suelen tratar térmicamente por tiempos prolongados para mejorar su homogeneidad química y cristalina, y conseguir la monofasidad. Sin embargo, las cintas recién solidificadas obtenidas por solidificación ultrarrápida mediante la técnica de temple rotatorio para compuestos intermetálicos RNi₂, por ejemplo, suelen ser monofásicas sin la necesidad de un tratamiento térmico [11]. Además, si se optimizan las condiciones de síntesis pueden presentar crecimiento direccional de los granos y por tanto textura cristalográfica parcial según cierta dirección, lo que puede conducir a un incremento del EMC si el campo magnético se aplica según la dirección de fácil magnetización [13].

El presente trabajo explora la síntesis de cintas de DyNi₅ y su consolidación por la técnica de sinterización por chispa y plasma (que en lo adelante denotaremos por sus siglas en inglés SPS, que provienen de *Spark Plasma Sintering*). Esto permitirá determinar si este compuesto puede ser consolidado por sinterización y si es posible transmitir la eventual

textura cristalográfica de las cintas al sinterizado lo que permitiría obtener un material con EMC optimizado en la dirección de fácil magnetización.

Los objetivos específicos de la tesis son:

- Obtener tanto cintas monofásicas del compuesto intermetálico binario DyNi₅, así como información preliminar sobre el crecimiento preferencial de los granos con respecto a sus superficies.
- Obtener consolidados monofásicos con alta densidad mediante la técnica de sinterización por chispa y plasma. En caso de que las cintas precursoras estén parcialmente texturadas evaluar si es posible transferir esta propiedad a los sinterizados mediante mediciones de magnetización.

La presente tesis se divide principalmente en cuatro capítulos los cuáles son:

Capítulo 1. Se describe en que consiste el EMC, se da una explicación física de este fenómeno, así como las formas de medirlo (indirecta y directamente). Por otra parte, también se presenta el estado del arte de los estudios realizados para el compuesto DyNi₅, así como sus resultados.

Capítulo 2. Se describen cada una de las técnicas experimentales utilizadas para sintetizar cintas y posteriormente obtener un consolidado por SPS. Además, se describen las técnicas de caracterización empleadas en este proyecto de tesis, así como los equipos utilizados.

Capítulo 3. Se presentan los resultados derivados de los análisis estructurales y microestructurales, así como el análisis químico-elemental por EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy, por sus siglas en ingles) y los resultados de la caracterización magnética y magnetocalórica del compuesto analizado en forma de cinta y sinterizado por SPS.

Conclusiones. Derivado de los resultados obtenidos, se formulan las conclusiones generales de la tesis.

Al final de cada capítulo se da a conocer la bibliografía utilizada para explicar, fundamentar y desarrollar la presente tesis. Se utilizó el Sistema de Unidades Internacional (SI) para reportar los valores obtenidos para las diferentes magnitudes físicas.

Bibliografía de la introducción

- [1] I. - International Energy Agency, The Future of Cooling, OECD, 2018. <https://doi.org/10.1787/9789264301993-en>.
- [2] A. Salahuddin, A. Naz, Z.U. Rahman, Climate Change: A Review of the Current Trends and Major Environmental Effects 1, Sci. Technol., and Dev. 36 (2017) 160–176. <https://doi.org/10.3923/std.2017.160.176>.
- [3] V. Franco, J.S. Blázquez, J.J. Ipus, J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramírez, A. Conde, Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices, Prog. Mater. Sci. 93 (2018) 112–232. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005>.
- [4] S. Jeong, AMR (Active Magnetic Regenerative) refrigeration for low temperature, Cryogenics 62 (2014) 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2014.03.015>.
- [5] T. Numazawa, K. Kamiya, T. Utaki, K. Matsumoto, Magnetic refrigerator for hydrogen liquefaction, Cryogenics 62 (2014) 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2014.03.016>.
- [6] L. Li, M. Yan, Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration, J. Alloys Compd. 823 (2020). 153810 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153810>.
- [7] A. Smith, Who discovered the magnetocaloric effect? Warburg, Weiss, and the connection between magnetism and heat, Eur. Phys. J. H. 38 (2013) 507–517. <https://doi.org/10.1140/epjh/e2013-40001-9>.
- [8] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4494–4497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4494>.

- [9] S.G. Sankar, D.A. Keller, R.S. Craig, W.E. Wallace, V.U.S. Rao, Heat capacities and related thermal properties of DyNi₅, HoNi₅ and ErNi₅ between 5 and 300 K, *J. Solid State Chem.* 9 (1974) 78–84. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90057-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90057-7).
- [10] G. Aubert, D. Gignoux, B. Hennion, A.N. Saada, Bulk magnetization study of a DyNi₅ single crystal, *Solid State Commun.* 37 (1980) 741–743. [https://doi.org/doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)91090-5](https://doi.org/doi.org/10.1016/0038-1098(81)91090-5).
- [11] P.J. Ibarra-Gaytan, C.F. Sánchez-Valdes, J.L. Sánchez Llamazares, P. Álvarez-Alonso, P. Gorria, J.A. Blanco, Texture-induced enhancement of the magnetocaloric response in melt-spun DyNi₂ ribbons, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 152401. <https://doi.org/10.1063/1.4824073>.
- [12] J.L. Sánchez Llamazares, P. Ibarra-Gaytán, C.F. Sánchez-Valdés, P. Álvarez-Alonso, R. Varga, Enhanced magnetocaloric effect in rapidly solidified HoNi₂ melt-spun ribbons, *J. Alloys Compd* 774 (2019) 700–705. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.305>.
- [13] N.A. de Oliveira, Giant rotating magnetocaloric effect in RNi₅ single crystals, *J. Phys. Chem. Solids* 103 (2017) 13–15. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.11.030>.
- [14] F.E. Kayzel, Magnetic and thermodynamic properties of RNi₅ compounds, Van der Waals-Zeeman Institute (WZI), 1997. <https://hdl.handle.net/11245/1.133678>
- [15] P.J. von Ranke, M.A. Mota, D.F. Grangeia, A.M.G. Carvalho, F.C.G. Gandra, A.A. Coelho, A. Caldas, N.A. de Oliveira, S. Gama, Magnetocaloric effect in the RNi₅ (R = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) series, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 134428. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.134428>.

CAPITULO 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

En este capítulo se describen los conceptos teóricos más importantes para el entendimiento del trabajo realizado. El mismo se estructura de la siguiente manera: en el epígrafe 1.1 se definen las propiedades magnetocalóricas que caracterizan a un material ferromagnético cuya transición magnética es de segundo orden. En el epígrafe 1.2 se hace una descripción general de las propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas del compuesto DyNi₅.

1.1 Efecto magnetocalórico (EMC) en sólidos ferromagnéticos.

1.1.1 Descripción fenomenológica.

El efecto magnetocalórico fue descubierto por Weiss y Picard en 1917, estudiando el cambio en la temperatura que sufría el Ni al aplicarse un campo magnético alrededor de su temperatura de Curie T_C [1]. Estos investigadores descubrieron que al aplicar un campo magnético $\mu_0 H$ a un material ferromagnético en condiciones adiabáticas los momentos magnéticos del material tienden a orientarse según la dirección del campo, haciendo que la entropía magnética del material S_M disminuya. Cuando esto ocurre, debe aumentar la energía de la red cristalina en la misma cuantía en el material y como se encuentra en condiciones adiabáticas la entropía cristalina S_L aumenta. Este aumento de la S_L se ve reflejado con un incremento en la temperatura del material ΔT_{ad} . Cabe destacar que, en el sentido opuesto, es decir cuando se retira el campo magnético, se observa una disminución de la temperatura proceso que puede ser aprovechado para el enfriamiento si se rompe la adiabaticidad y se permite que el material intercambie energía en forma de calor con el medio.

La variación de entropía total ΔS_T ¹ de un material ferromagnético depende tanto del campo magnético como de la temperatura y viene dada por la siguiente expresión:

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

donde:

¹ En un proceso adiabático $\Delta S_T = 0$.

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

$\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)$ – Variación de la entropía magnética, esto es, asociada a los momentos magnéticos cuando se aplica o retira el campo magnético.

$\Delta S_L(T)$ – Variación de la entropía en la red cristalina.

$\Delta S_e(T)$ – Variación de la entropía electrónica

Como la contribución ΔS_e es como regla muy pequeña en comparación a ΔS_M y a ΔS_L puede ser despreciada, quedando la ecuación de la siguiente manera:

$$\Delta S_T(T, \mu_0 \Delta H) = \Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H) + \Delta S_L(T) \quad 1.2$$

Con base en la información anterior, al realizar el proceso de magnetización en condiciones adiabáticas ($\Delta S_T = 0$) el material se calienta ya que ΔS_L debe aumentar en la misma cuantía que ΔS_M disminuye. Si dicho proceso se realiza en sentido opuesto, esto es, si se retira el campo magnético, el material va a enfriarse como se ilustra en la [Figura 1.1](#).

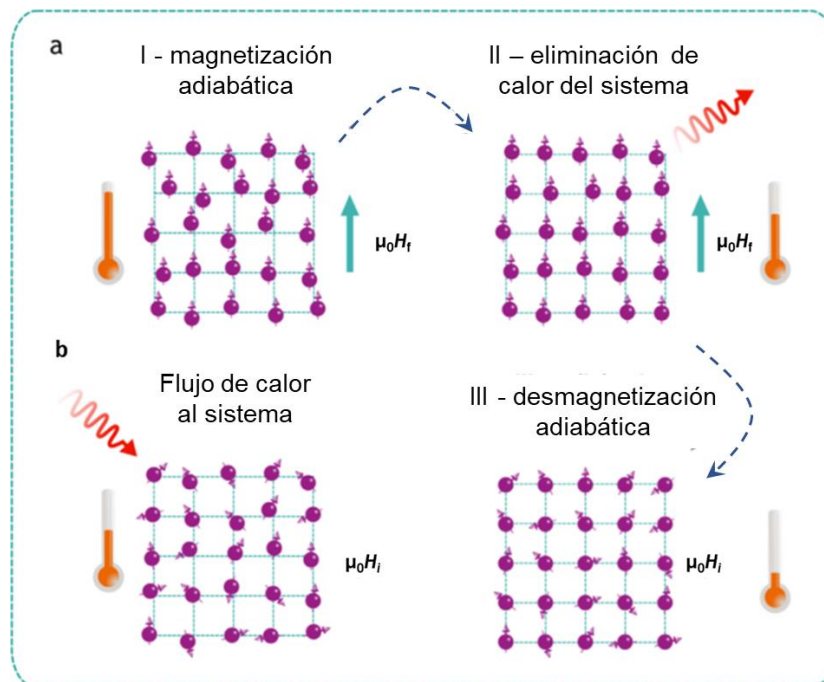


Figura 1.1. Comportamiento de los momentos magnéticos de un material ferromagnético cuando se le aplica (a) o retira (b) un campo magnético en condiciones adiabáticas. Tomado de [2].

Como se puede apreciar en la fórmula de la variación de entropía total, la ΔS_M depende tanto de la temperatura, como del campo magnético, por lo que el EMC puede ser caracterizado mediante la variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T)$ (en condiciones isotérmicas) y por la variación de temperatura $\Delta T_{ad}(T)$ (en condiciones adiabáticas). Esto se puede ver en la [Figura 1.2](#), en la que se muestran dos curvas de entropía total en función de la temperatura $S_T(T)$, obtenidas a diferente valor de campo magnético. La diferencia entre ellas horizontalmente corresponde a ΔT_{ad} y verticalmente a ΔS_M .

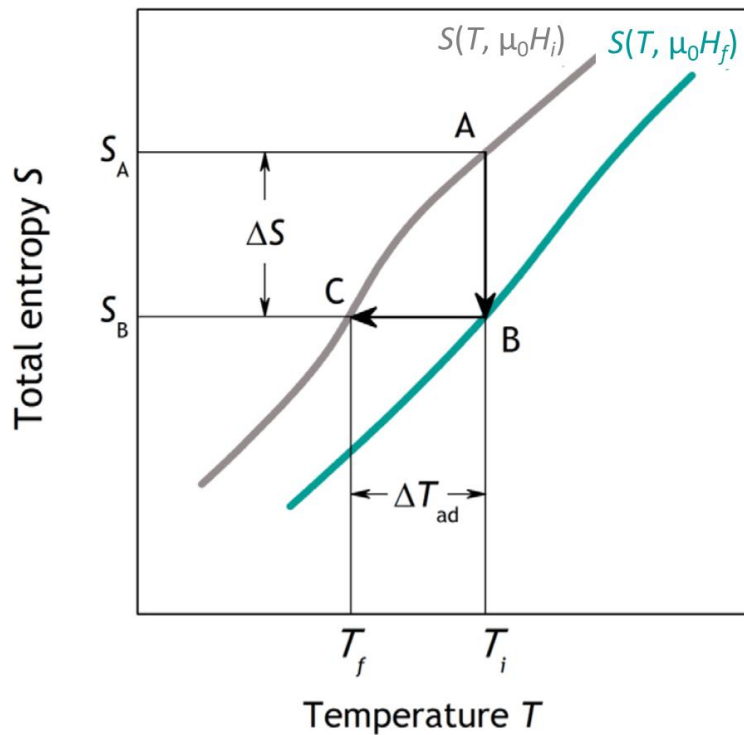


Figura 1.2. Diagrama de la dependencia de la entropía total en función de la temperatura $S_T(T)$ a diferentes valores de campo magnético. Del mismo se puede obtener la ΔS_M y la ΔT_{ad} considerando un proceso isotérmico y adiabático, respectivamente. Tomado de [2].

De la [Figura 1.2](#) se puede obtener que tanto $\Delta S_M(T)$ como $\Delta T_{ad}(T)$ para una variación dada de campo magnético $\mu_0 \Delta H$, por lo que para caracterizar completamente el EMC de un material dado es recomendable reportar las curvas de ambas magnitudes físicas. En la [Figura 1.3](#) se ejemplifica para un material ferromagnético ($GdNi_5$) como son las curvas de $\Delta S_M(T)$ como $\Delta T_{ad}(T)$. Ambas poseen forma de campana donde su máximo siempre se encuentra justo en la temperatura de Curie T_C .

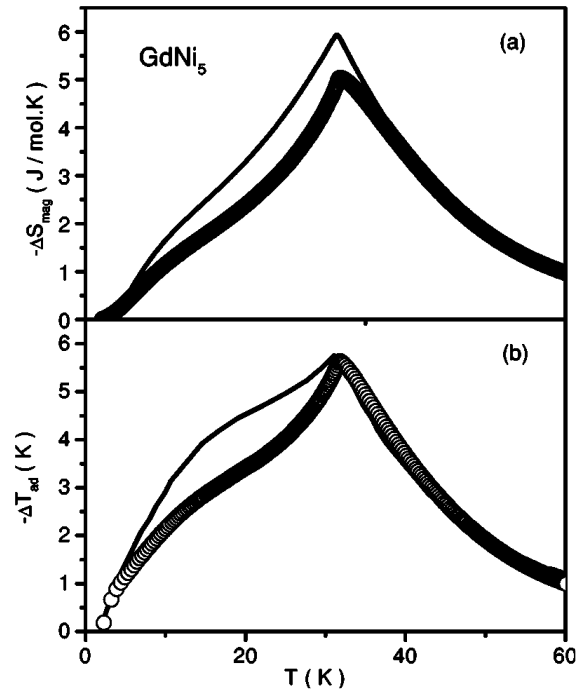


Figura 1.3. Curvas $\Delta S_M(T)$ (a) y $\Delta T_{ad}(T)$ (b) para el $GdNi_5$ para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 5 T. Las líneas sólidas representan lo calculado teóricamente y los círculos los resultados experimentales. Tomado de [3].

1.1.2 Mediciones directas e indirectas del EMC.

La medición directa de la ΔT_{ad} es, en teoría, fácil de hacer ya que se puede obtener simplemente colocando un sensor que sea capaz de medir la temperatura de una muestra dada al aplicarle una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$. Sin embargo, en la práctica resulta difícil conseguir un buen contacto térmico sensor-muestra y una buena adiabaticidad, para hacer buenas mediciones de $\Delta T_{ad}(T)$. Además, es necesario que los sensores tengan elevada sensibilidad (ya que los cambios de temperatura suelen ser pequeños), que no se vean afectados por el campo magnético y que la variación del campo magnético sea rápida. Por su parte, para obtener los valores de la variación de entropía magnética ΔS_M se puede utilizar un sensor que sea capaz de medir el flujo de calor que absorbe/desorbe la muestra al aplicarle una variación de campo.

Sin embargo, una manera más sencilla de medir ΔS_M **de manera indirecta** es a partir de mediciones de calor específico $c_p(T)$ que permite obtener las curvas de $S_T(T)$ a diferente valor de campo (usualmente a campo cero y a un valor dado de campo), como las que aparecen en la [Figura 1.2](#). Las curvas $S_T(T)$ se obtienen a partir de la expresión

$$S_T(T, \mu_0 H) = \int_{T_0}^T \frac{c_p(T', \mu_0 H)}{T'} dT' + S_0 \quad 1.3$$

Esto permite determinar indirectamente a partir de las curvas $S_T(T, 0)$ y $S_T(T, \mu_0 H)$ las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$, esto es:

$$\Delta S_M(T)_{\mu_0 \Delta H} = \left[S(T)_{\mu_0 H_f} - S(T)_{\mu_0 H_i} \right]_T \quad 1.4$$

y,

$$\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0 \Delta H} = \left[T(S)_{\mu_0 H_f} - T(S)_{\mu_0 H_i} \right]_S \quad 1.5$$

Las mediciones de calor específico $c_p(T)$ suelen ser relativamente sencillas de hacer en materiales con transición magnética de segundo orden a bajas temperaturas dado el comportamiento que suelen tener los sólidos, el cual se ilustra en la [Figura 1.4](#).

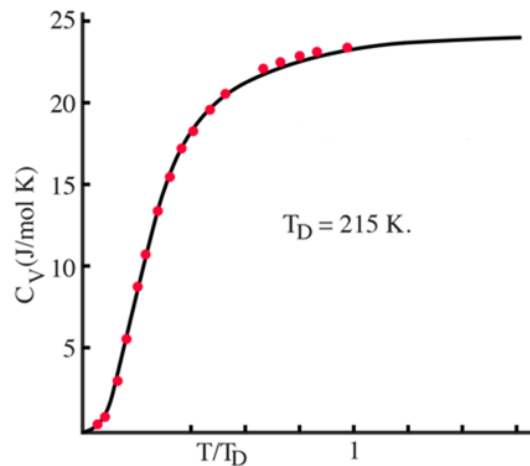


Figura 1.4. Dependencia que en general presenta el calor específico en función de la temperatura para un sólido no magnético.

Otra manera de determinar de manera indirecta la curva $\Delta S_M(T)$ es a partir de la medición de un conjunto de isothermas de magnetización $M(\mu_0 H)$ entorno a la T_C . Con este fin se hace una integración numérica a la relación de Maxwell [4]:

$$\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H) = \mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_H dH \quad 1.6$$

El área entre dos isothermas continuas es proporcional a la variación de entropía magnética ΔS_M del material a esa temperatura y variación de campo magnético [4]. Este es el método de medición más empleado en la literatura para caracterizar el EMC de un

material, ya que las mediciones magnetización son las más fáciles de realizar si se comparan con las mediciones directas y las mediciones de $c_p(T)$. Además de lo anterior, es importante tomar en cuenta ciertos aspectos importantes para llevar a cabo una buena medición, como por ejemplo considerar el campo desmagnetizante, poner a cero el campo del equipo antes de iniciar la medición de cada isoterma y utilizar el protocolo térmico adecuado antes de medir una isoterma a cada temperatura.

1.2 Propiedades estructurales, magnéticas y magnetotérmicas del compuesto intermetálico DyNi₅.

1.2.1 Estructura cristalina y propiedades magnéticas.

En la [Figura 1.5](#) se presenta el diagrama binario de fases de Dy-Ni. El compuesto intermetálico DyNi₅ es un compuesto de línea, siendo térmicamente estable hasta llegar a 1352 °C que es cercana su temperatura de fundición (1396 °C).

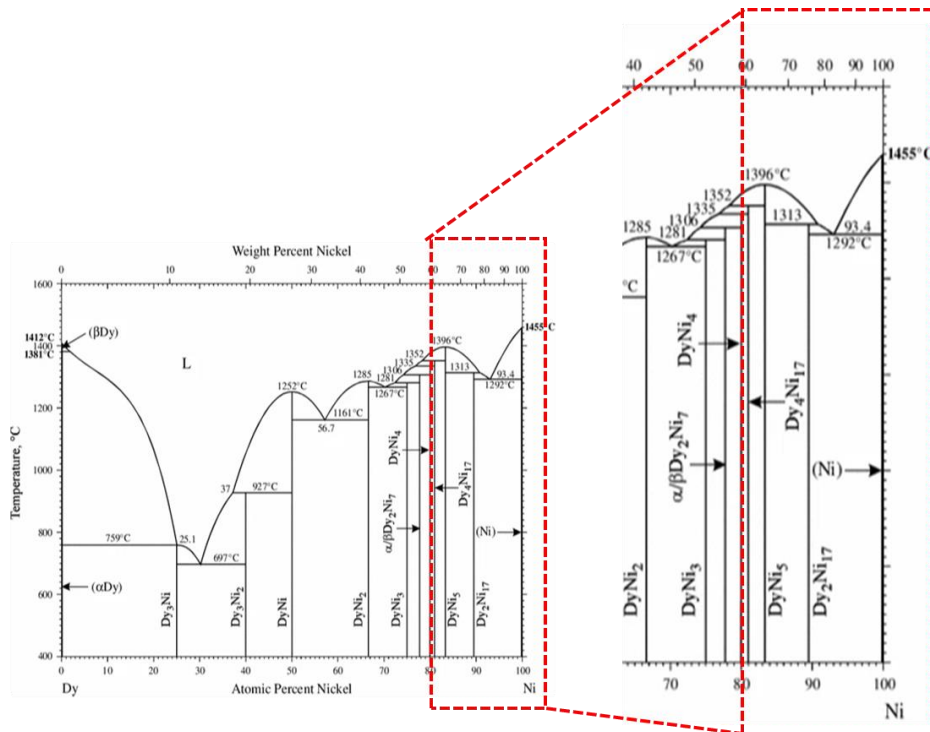


Figura 1.5. Diagrama binario de fases Dy-Ni; a la derecha se magnifica el diagrama para mostrar las fases vecinas del DyNi₅.

El DyNi_5 posee una estructura cristalina hexagonal del tipo CaCu_5 con grupo espacial $P6/mmm$. [5] (Figura 1.6). Dado su valor de $T_C=11.6$ K [6], como material magnetocalórico es de interés para la licuefacción de gases como He (4.2 K). Desde 1974 Bechman y colaboradores observaron que dentro de los compuestos RNi_5 , el DyNi_5 presentaba la mayor capacidad calorífica si se compara con aquellos con $R= \text{Ho, Er, La y Dy}$ [7,8].

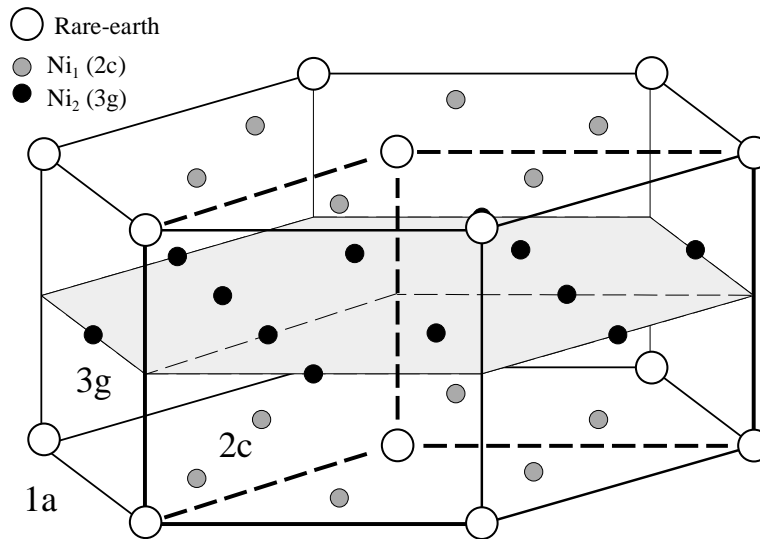


Figura 1.6. Estructura cristalina del DyNi_5 . Su estructura hexagonal es del tipo CaCu_5 (grupo espacial $P6/mmm$).

Este compuesto presenta una elevada anisotropía magnetocristalina. Cuando se mide su magnetización para un monocristal en diferentes direcciones se obtienen las curvas que se muestran en la Figura 1.7. La dirección $[120]$ es la de fácil magnetización y la $[001]$ es de difícil magnetización [6]. En la figura 1.8 se pueden visualizar ambas direcciones en la estructura hexagonal. Nótese el elevado valor de la magnetización de saturación M_s según la dirección b (fácil, $[120]$), mientras que según la dirección a (intermedia, $[100]$) el valor de M_s es también elevado.

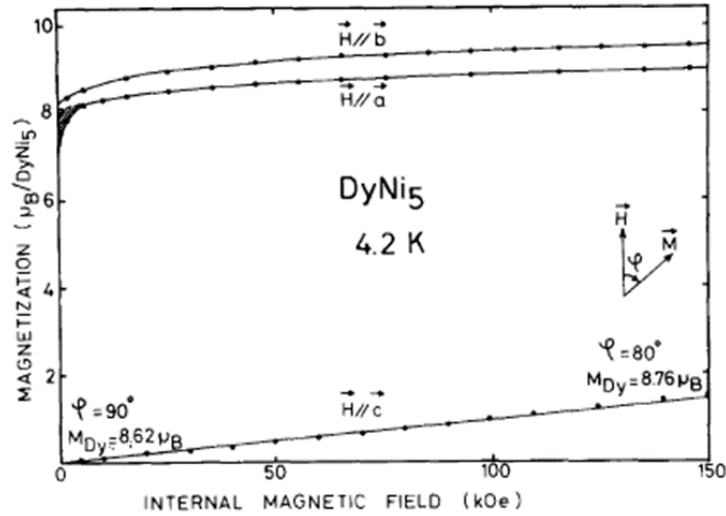


Figura 1.7. Curvas de magnetización para un monocristal de DyNi₅ sobre las direcciones cristalográficas notables. La dirección de fácil magnetización se encuentra sobre el eje b, mientras que la de difícil magnetización se encuentra sobre el eje c. Tomado de [6].

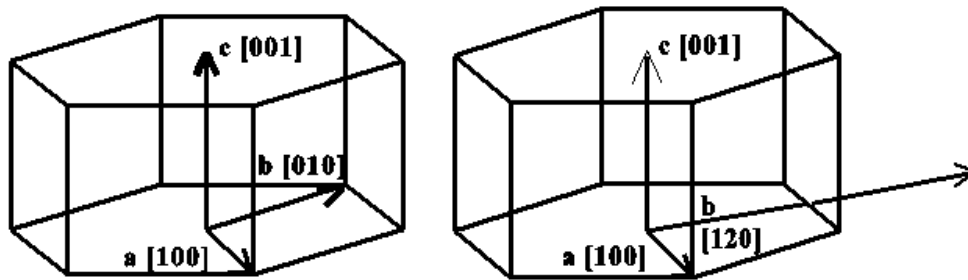


Figura 1.8. Direcciones cristalográficas notables para el compuesto DyNi₅.

1.2.2 Estudios realizados sobre el efecto magnetocalórico.

Los estudios realizados sobre el efecto magnetocalórico para el compuesto DyNi₅ son solo dos. En 2004 Von Ranke y colaboradores estudiaron el EMC en muestras policristalinas de compuestos RNi₅ con R= Gd, Dy, Ho, Nd, Er, Tb y Pr. En este trabajo se reportan las curvas de $\Delta S_M(T)$ y de $\Delta T_{ad}(T)$ (Figura 1.9) para una muestra en bulto de DyNi₅ obtenidas a un $\mu_0 \Delta H$ de 5T alcanzando un valor de variación de entropía magnética

máxima $|\Delta S_M|^{\max}$ de $15.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Estos autores obtienen dichas curvas también de manera teórica (dadas por las líneas continuas en las figuras).

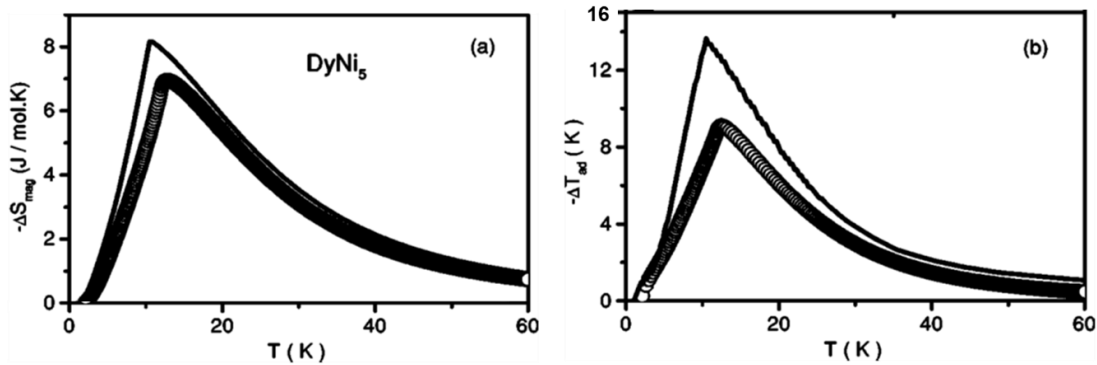


Figura 1.9. Curvas $\Delta S_M(T)$ (a) y de $\Delta T_{ad}(T)$ (b) para una variación de campo de 5T para el compuesto intermetálico DyNi_5 : resultados teóricos (línea sólida) y resultados experimentales (círculos abiertos) [9].

Por otro lado, en 2017 se reportó un trabajo teórico en el que se predice elevado MCE rotacional en monocristales de DyNi_5 [9]. En este caso se reportan las curvas de $\Delta S_M^{\text{rot}}(T)$ y de $\Delta T_{ad}^{\text{rot}}(T)$ experimentales y calculadas para el compuesto DyNi_5 , así como otros compuestos RNi_5 a un $\mu_0 \Delta H$ de 1T (Figura 1.10) al hacer rotar el monocristal de la dirección de fácil a la de difícil magnetización o viceversa.

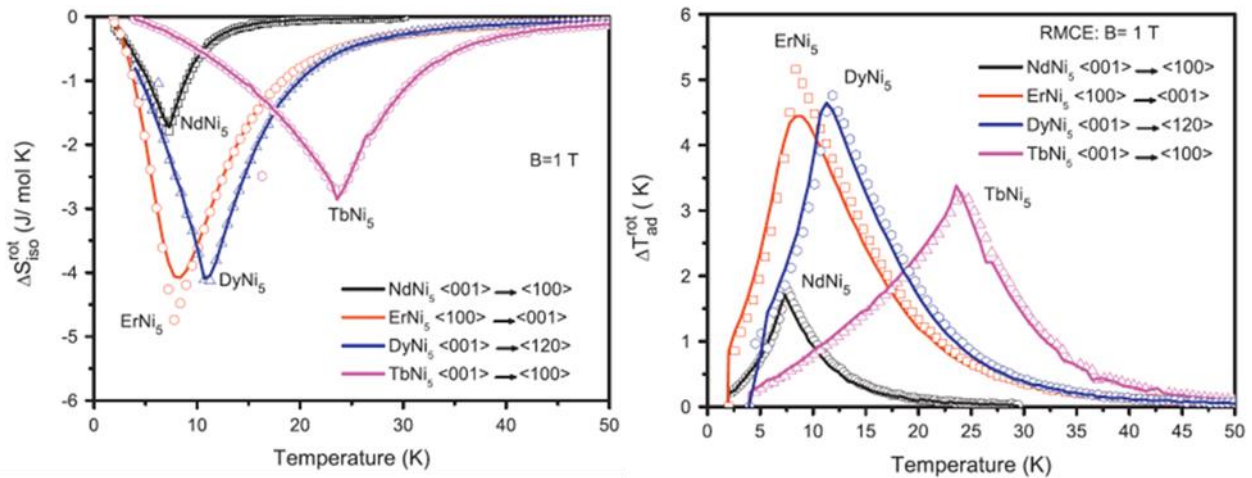


Figura 1.10. Curvas de $\Delta S_M^{\text{rot}}(T)$ y de $\Delta T_{ad}^{\text{rot}}(T)$ a una variación de campo de 1 T para varios compuestos de tipo RNi_5 . Resultados teóricos al rotar el monocristal de la dirección de fácil a la de difícil magnetización (línea sólida) y resultados experimentales (círculos abiertos) [9].

1.3 Bibliografía del capítulo 1.

- [1] P. Weiss, A. Piccard, A.P. Le, Le phénomène magnétocalorique, *J. Phys. Theor. Appl.* 7 (1917) 103–109. <https://doi.org/10.1051/jphystap:019170070010300i>.
- [2] J. Lyubina, Magnetocaloric materials for energy efficient cooling, *J. Phys. D: App. Phys.* 50 (2017) 053002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/5/053002>.
- [3] P.J. von Ranke, M.A. Mota, D.F. Grangeia, A.M.G. Carvalho, F.C.G. Gandra, A.A. Coelho, A. Caldas, N.A. de Oliveira, S. Gama, Magnetocaloric effect in the RNi₅ (R = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) series, *Phys Rev. B.* 70 (2004) 134428. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.134428>.
- [4] V. Franco, J.S. Blázquez, J.J. Ipus, J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramírez, A. Conde, Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices, *Prog. Mater Sci.* 93 (2018) 112–232. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005>.
- [5] J.H. Wernick, S. Geller, Transition element-rare earth compounds with Cu₅Ca structure, *Acta Cryst.* 12 (1959) 662–665. <https://doi.org/10.1107/S0365110X59001955>.
- [6] G. Aubert, D. Gignoux, B. Hennion, A.N. Saada, Bulk magnetization study of a DyNi₅ single crystal, *Solid State Commun.* 37 (1980) 741–743. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)91090-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)91090-5).
- [7] C.A. Bechman, W.E. Wallace, R.S. Craig, Low temperature heat capacities of DyNi₅, HoNi₅ and ErNi₅, *J. Phys. Chem. Solids.* 3 (1974) 463–464.
- [8] S.G. Sankar, D.A. Keller, R.S. Craig, W.E. Wallace, V.U.S. Rao, Heat capacities and related thermal properties of DyNi₅, HoNi₅ and ErNi₅ between 5 and 300 K, *J. Solid State Chem.* 9 (1974) 78–84. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90057-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90057-7).
- [9] N.A. de Oliveira, Giant rotating magnetocaloric effect in RNi₅ single crystals, *J. Phys. Chem. Solids* 103 (2017) 13–15. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.11.030>.

CAPITULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA LA FABRICACIÓN DE MUESTRAS Y SU CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL, ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICA.

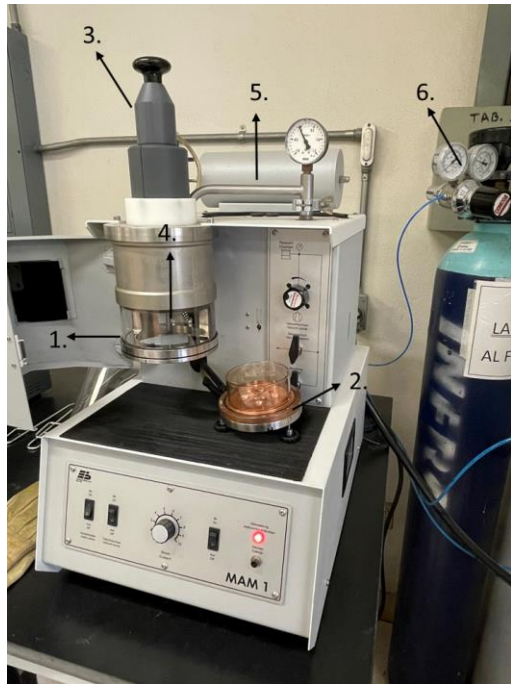
En el presente capítulo se dan a conocer las técnicas experimentales de síntesis y caracterización utilizadas para la realización del presente proyecto. Se dan las condiciones específicas que se utilizaron y se explican algunas de las técnicas de caracterización empleadas y los equipos utilizados.

2.1 Fabricación de aleaciones en bulto y cinta mediante las técnicas de fundición por arco eléctrico y solidificación rápida por temple rotatorio.

2.1.1 Preparación de aleaciones en bulto mediante fundición por arco eléctrico.

Para la síntesis de las aleaciones masivas, o en bulto, del compuesto intermetálico DyNi₅ se utilizó la técnica de fundición por arco eléctrico en atmósfera controlada de Argón de alta pureza (99.999%). Se utilizaron como componentes de partida Dy de pureza 99.99% (Aldrich), y Ni de pureza 99.99% (Alfa Aesar). Previo a la fundición los elementos utilizados se limpiaron mecánicamente utilizando una navaja para retirar cualquier capa de oxidación superficial. Una vez limpias y pesadas, las aleaciones se fundieron tres veces cambiando en cada fundición la cara que estaba en contacto con la base de Cu con la finalidad de asegurar homogeneidad química. Con este fin se empleó el horno de arco modelo MAM-1 de la firma Edmund Bühler GmbH. Cabe destacar que previo a cada fundición se realizaron 6 purgas con gas Ar de ultra alta pureza (99.999%) para garantizar una atmósfera inerte.

En la [Figura 2.1](#) se muestra el horno de arco eléctrico utilizado donde se especifican algunas de las partes que lo conforman. Durante el proceso de fundición se utiliza una perlita de Ti (99.99 % puro), la cual es fundida previamente a la aleación con el propósito de que absorba cualquier remanente de oxígeno al interior de la cámara.



- 1.- Cámara de fundición.
- 2.- Base de Cu.
- 3.- Controlador de electrodo.
- 4.- Electrodo de tungsteno.
- 5.- Reserva de vacío.
- 6.- Fuente de gas Ar.
- 7.- Entrada/salida de agua.



Figura 2.1. Foto y partes principales del horno de arco eléctrico modelo MAM-1 de la firma alemana Edmund Bülher GmbH utilizado para producir las aleaciones en bulto.

El proceso de fundición por arco eléctrico ocurre en unos cuantos segundos ya que el plasma generado es capaz de alcanzar temperaturas muy elevadas ($> 2000^{\circ}\text{C}$). Como regla las masas de las muestras suelen ser pequeñas (3-5 gramos), razón por la cual el extender los tiempos de fundición puede resultar en la evaporación de los elementos y por ende en una alteración de la composición de la aleación.

Una vez fundidas las aleaciones se determinó su masa en una balanza analítica de la firma "Ohaus" (modelo Discovery; sensibilidad 0.01 mg), para conocer la pérdida de masa durante el proceso de fundición (lo que podría resultar en una alteración en la composición deseada). En promedio, se determinó una pérdida de masa de alrededor del $\sim 0.3\%$, lo que se atribuyó, principalmente, a la pérdida de Dy ya es el que posee mayor tensión de vapor [1]. Por lo tanto, se adicionó un excedente de 5-10 mg de Dy para compensar dicha pérdida.

2.1.2. Obtención de cintas por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio.

La técnica de temple rotatorio es una técnica con la cual es posible licuar una aleación para posteriormente ser enfriada en tiempos sumamente cortos, siendo conocida como una técnica de enfriamiento ultrarrápido. En la misma, se pueden alcanzar velocidades de enfriamiento de 10^5 K/s o mayores [2]. Esta técnica fue creada ante la necesidad de obtener materiales típicamente metálicos, pero con la estructura de un vidrio, es decir una estructura amorfa. Fue así como a estos materiales se les asignó el nombre de “vidrios metálicos” [3]. Desde su creación esta técnica ha sido la técnica de enfriamiento ultrarrápido más utilizada debido a que no tiene las limitaciones que tienen otras técnicas [4].

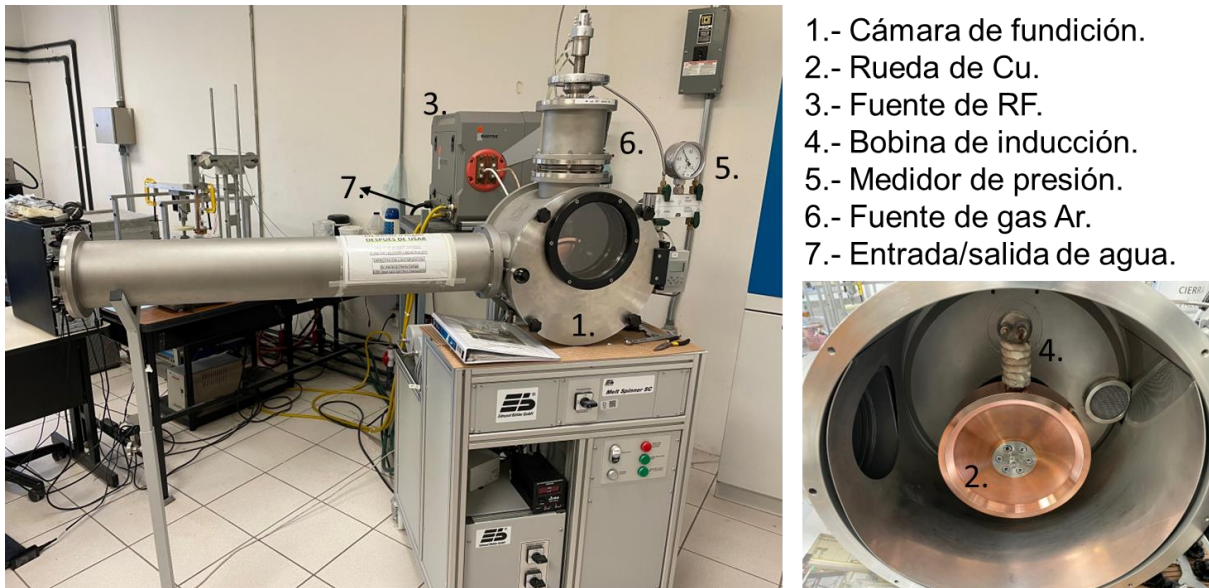


Figura 2.2. Descripción general del equipo de temple rotatorio, o “*melt spinner*”, utilizado para la fabricación de cintas y sus componentes principales.

Las cintas de los compuestos intermetálicos se fabricaron utilizando un sistema de temple rotatorio (en inglés, “*melt spinner*”) de la firma Edmund Bühler GmbH (Figura 2.2). La producción de cintas se llevó a cabo también en atmósfera de argón de alta pureza (99.999 %). Con este fin la aleación precursora en bulto se colocó dentro de un crisol de cuarzo con punta cónica y se fundió por radiofrecuencia. Una vez en estado líquido, la misma fue eyectada aplicando una diferencia de presión (crisol-cámara) con gas Ar para

ser expulsada a través de un orificio de 0.5 mm de diámetro sobre la superficie de la rueda de cobre cuya velocidad tangencial de giro varió entre 10, 15 y 20 ms^{-1} . La distancia entre el extremo del crisol y la rueda de cobre fue de 1.5 mm.

El líquido fundido es instantáneamente solidificado al entrar en contacto con la rueda de Cu. Cabe destacar que la velocidad de enfriamiento es proporcional a la velocidad tangencial de la rueda, donde a mayor velocidad tangencial mayor es la velocidad de enfriamiento. De esta forma se puede controlar la micro o nanoestructura deseada para aleaciones que cristalizan.

Por otra parte, es posible variar otros parámetros como anchura, longitud y espesor de las cintas, haciendo modificaciones en los parámetros de lanzamiento. Sin embargo, esta técnica resulta ser muy empírica, dificultándose predecir los resultados que se van a obtener. En la [Tabla 2.1](#) se registran los parámetros de lanzamiento de las cintas del compuesto intermetálico estudiado. Para facilitar el manejo de datos, las muestras realizadas se etiquetaron como series M0, M1, M2, M3 y M4, cintas que fueron obtenidas a velocidades tangenciales de la rueda de cobre entre 10 y 20 ms^{-1} . Sin embargo, **se seleccionó la serie M3 obtenida a 20 ms^{-1} para desarrollar la tesis.**

Las cintas obtenidas de DyNi_5 para la serie M3 tuvieron aproximadamente dimensiones de 2 mm de ancho por 4 cm de largo, como se muestra en la [Figura 2.3](#). El grosor de las cintas varía dependiendo de la velocidad tangencial de la rueda de cobre, según se podrá apreciar en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido que se presentan en el capítulo 3, sección 3.1.



Figura 2.3. Dimensiones de las cintas obtenidas de DyNi₅ mediante la técnica de temple rotatorio para la serie M3.

Tabla 2.1. Parámetros utilizados para producir por solidificación rápida las diferentes series de las cintas obtenidas de DyNi₅. En negritas se resalta la serie seleccionada para la caracterización que se presenta en el capítulo 3 de la tesis.

	DyNi ₅				
Serie →	M0	M1	M2	M3	M4
No. fundiciones	3	3	3	3	3
Masa (g)	2.991	2.956	2.993	3.994	3.997
Φ (mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
P _i (%)	70	70	70	70	70
P _f (%)	85	85	90	85	90
T _L (°C)	-	1390	1400	1540	1530
V _t (ms ⁻¹)	15	10	15	20	20

Legenda utilizada: Φ: diámetro agujero del crisol de cuarzo; P_i: potencia inicial de la fuente RF; P_f: potencia inicial de la fuente RF; T_L: temperatura de la masa líquida antes del lanzamiento, y; v_t: velocidad tangencial de la rueda.

2.2 Sinterización por chispa y plasma.

La técnica de sinterización por chispa y plasma es una técnica de sinterización donde se aplica una fuerza uniaxial constante y a la vez una corriente eléctrica pulsada que se

incrementa progresivamente la cual calienta la muestra aumentando la temperatura lo que permite su sinterización.

En dicha técnica se colocan los precursores (polvos, cintas, etc.) a sinterizar dentro de un molde conductor de grafito con dos pistones, también de grafito, los cuales ejercerán una presión sobre la muestra. A través de ellos se hará pasar una corriente pulsada, que aumentará la temperatura por efecto joule y producirá localmente chispas entre las partículas.

En comparación con otras técnicas de sinterización, esta técnica tiene la ventaja de que permite aplicar rampas de calentamiento elevadas (que están en función de la corriente aplicada). Además, dado que los polvos se sinterizan aplicando una presión constante durante el proceso; esto permite que la temperatura y los tiempos de sinterización se vean notablemente reducidos [5]. Como el tiempo de sinterización es corto, la difusión atómica entre las partículas de polvo es mínima, permitiendo conservar propiedades intrínsecas de los precursores tales como estructura y composición química.



Figura 2.4. Equipo de sinterización por chispa y plasma Labox-210 de la firma japonesa Sinter Land Inc. empleado en el presente trabajo.

Cabe destacar que esta técnica permite realizar la sinterización en vacío y en atmósfera controlada. En la presente tesis, todas las sinterizaciones se llevaron a cabo en vacío en

el sistema Labox-210 de la firma japonesa Sinter Land Inc ([Figura 2.4](#)). Previo al proceso de sinterización se realizaron varias purgas en la cámara del equipo con gas Ar de pureza 99.999 %. El sistema registra los datos de temperatura y desplazamiento según la dirección vertical en función del tiempo de sinterización. Para medir la temperatura de la muestra a sinterizar se puede optar por una de las siguientes opciones:

utilizar el termopar el cual viene incluido con el equipo y se encuentra dentro de la cámara de sinterización. No obstante, se recomienda que el termopar no sea sometido a temperaturas mayores de 800 °C. Por otra parte, también se puede utilizar un pirómetro para llevar a cabo la medición de la temperatura, el cual se coloca por fuera de la cámara de sinterización. Cabe mencionar que se debe especificar el método de medición de temperatura, así como su intervalo de medición tanto en la programación del equipo como en el software que recolecta los datos durante la sinterización.

2.3 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) es la técnica por excelencia para el estudio de la estructura cristalina en sólidos. Por medio de esta es posible obtener información sobre las fases cristalinas presentes, distancia entre distintos planos cristalinos, crecimiento preferencial de granos, entre otros aspectos [6].

En esta técnica se hace incidir un haz de rayos X sobre un material sólido. Como la longitud de onda (λ) del haz incidente es del mismo orden de magnitud que las distancias entre los planos atómicos se originará la difracción de los rayos X. Debido a la naturaleza periódica de la estructura en los materiales cristalinos donde estas ondas coincidan en fase aparecerá un máximo en el patrón de difracción del material analizado.

Las interferencias (constructivas o destructivas) producidas son explicadas mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde: n = número entero.

λ = longitud de onda del haz incidente.

d = distancia entre los planos de la red cristalina.

θ = ángulo formado entre el haz incidente y el plano de la red cristalina.

Los análisis de difracción por rayos X fueron realizados a temperatura ambiente en el Difractómetro Rigaku SmartLab, con radiación $\text{CuK}\alpha_1$ (1.540598 Å) (Figura 2.5). Las muestras fueron analizadas en forma de cintas haciendo incidir el haz por la cara de no contacto con la rueda (NCS, en inglés non contact side), polvos obtenidos al pulverizar las cintas o los consolidados obtenidos por SPS en un mortero de ágata, y por la cara horizontal de los consolidados. El tiempo de escaneo por punto fue de 1 segundo con un paso de $2\theta = 0.01^\circ$.



Figura 2.5. Difractómetro Rigaku SmartLab, radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598$ Å).

2.4 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés de Scanning Electron Microscopy), o micrografías, son obtenidas producto de la interacción entre electrones acelerados (de alta energía) con el material. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre la microestructura, topografía, y composición química

elemental. Mediante el procesamiento de las señales de los electrones emitidos detectadas es posible obtener una imagen superficial de la muestra analizada [7]. Cabe destacar que, a diferencia de los microscopios ópticos, las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido no son imágenes reales, sino imágenes virtuales formadas a partir de las interacciones electrón-materia.

Su modo de funcionamiento es producir un haz de electrones acelerados mediante una diferencia de potencial de hasta 30 kV obtenidos principalmente de un filamento de tungsteno o un cristal de hexaboruro de lantano (LaB_6). Estos electrones viajan a través de una columna la cual debe encontrarse en vacío (10^{-4} Pa) y pasan a través de lentes magnéticas que sirven para enfocar y barrer el haz de electrones sobre la muestra. Como resultado, esto es producto de la interacción de los electrones con la muestra, se producen electrones secundarios (SE, secondary electrons por sus siglas en inglés) y retro dispersados (BSE, back scattered electron por sus siglas en inglés). Todas estas señales recogidas son posteriormente procesadas para obtener información de la muestra observada [8]. Los electrones secundarios (SE) proporcionan información sobre la superficie de la muestra. Mientras que los electrones retrodispersados (BSE) permiten obtener también información cualitativa sobre la composición química de la muestra.

La espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS, siglas en inglés que proviene de *Energy Dispersive Spectroscopy*) es un análisis que se puede hacer en un SEM. No obstante, este tipo de análisis se considera como un complemento o aditamento al SEM. Como resultado de las interacciones electrón-materia se emite un fotón de rayos X el cual es captado y por medio de él es posible hacer un análisis semicuantitativo de la composición química elemental de la muestra.

Los análisis EDS y micrografías obtenidas en la presente tesis fueron realizados en el FEI-ESEM-QUANTA 250 (Figura 2.6), equipo perteneciente al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), dentro de las instalaciones del IPICYT. Esto con la finalidad de conocer la composición química elemental de las muestras realizadas, así como la morfología, textura y crecimiento de los granos.



Figura 2.6. Microscopio electrónico de barrido FEI-ESEM-QUANTA 250.

2.5 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría vibracional.

La magnetometría de muestra vibrante (VSM, siglas en inglés provenientes de *Vibrating Sample Magnetometry*) es la técnica magnetométrica más utilizada para caracterizar materiales magnéticos. Los VSM pueden medir las propiedades magnéticas de materiales magnéticamente blandos y duros en sus distintas formas. Esto es, trozos sólidos, polvos, y películas delgadas. Se pueden hacer mediciones a campos magnéticos bajos y altos y desde temperaturas muy bajas hasta muy altas. Obviamente, para esto último es necesario el uso de criostatos u hornos, los cuales deben estar integrados al VSM.

En esta técnica un material magnético vibra (oscila) dentro de un campo magnético uniforme $\mu_0 H$ (en una región específica del espacio) generado por un electroimán como ilustra la [Figura 2.7](#). Esto induce un voltaje en las bobinas de detección colocadas en la misma región a una distancia conveniente. Este voltaje resultante inducido en la

detección bobinas es proporcional al momento magnético de la muestra [9]. En la [Figura 2.7](#) se tiene la representación del modo de operación y algunos componentes de un VSM.

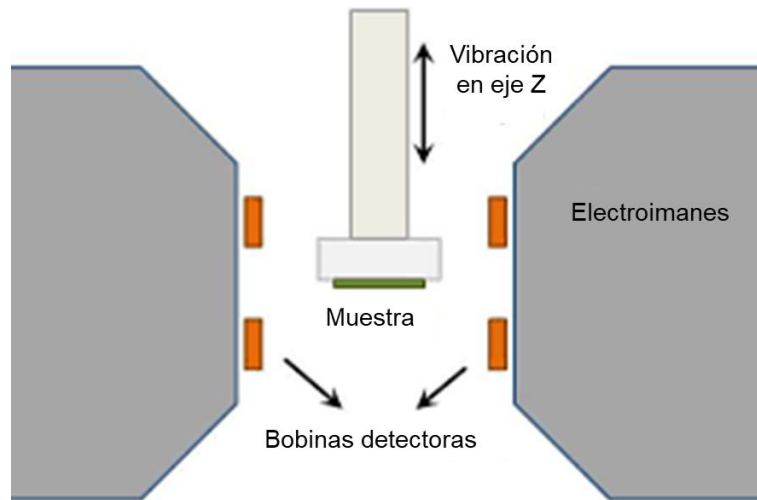


Figura 2.7. Representación esquemática de un magnetómetro a muestra vibrante (VSM) que utiliza un electroimán para generar el campo que se aplica a la muestra.

Para la caracterización magnética, se utilizó un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS, por sus siglas en inglés provenientes de Physical Property Measurement System) de la firma Quantum Design Inc. modelo Dynacool ([Figura 2.8](#)). El mismo es capaz de aplicar un campo magnético de hasta 9 T. Este equipo posee la opción VSM lo que permite hacer mediciones de magnetización.

Las mediciones de magnetización en función de la temperatura $M(T)$ se realizaron bajo campos magnéticos estáticos aplicados de 5 mT y 5 T. Todas las muestras caracterizadas fueron llevadas a dimensiones de aproximadamente $1.5 \times 3.5 \times 1.5 \text{ mm}^3$, con el fin de reducir errores en las mediciones ocasionadas por el campo interno desmagnetizante.



Figura 2.8. Equipo de medición de propiedades físicas (PPMS) modelo Dynacool de la firma Quantum Design Inc.

2.6 Bibliografía del capítulo 2.

- [1] W.M. Haynes, D.R. Lide, T.J. Bruno, Eds., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th ed., CRC Press, 2016. <https://doi.org/10.1201/9781315380476>.
- [2] A.A. Shirzadi, T. Kozieł, G. Cios, P. Bała, Development of auto ejection melt spinning (AEMS) and its application in fabrication of cobalt-based ribbons, J. Mater. Process. Technol. 264 (2019) 377–381. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.09.028>.
- [3] R.C. Budhani, T.C. Goel, K.L. Chopra, Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses, Bull. Mater. Sci. 4 (1982) 549–561. <https://doi.org/10.1007/BF02824962>.
- [4] D. Pavuna, Production of metallic glass ribbons by the chill-block melt-spinning technique in stabilized laboratory conditions, J. Mater. Sci. 16 (1981) 2419–2433. <https://doi.org/10.1007/BF01113578>.
- [5] M. Suarez, A. Fernandez, J.L. Menendez, R. Torrecillas, H. U., J. Hennicke, R. Kirchner, T. Kessel, Challenges and opportunities for Spark Plasma Sintering: A key technology for a new generation of materials, in: Sintering applications, InTech, 2013. 319-339 <https://doi.org/10.5772/53706>.

- [6] A. Chauhan, Powder XRD technique and its applications in science and technology, *J. Anal. Bioanal. Tech.* 5 (2014) 212. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000212>.
- [7] M. Ipohorski, P.B. Bozzano, Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales, *Ciencia e Investigación.* (2013) 43–53.
- [8] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM), in *scanning microscopy for nanotechnology*, Springer New York, New York, NY, 2006: pp. 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [9] V. Franco, B. Dodrill, Eds., *Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization*, Springer International Publishing, Cham, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-70443-8>.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se indicó en la sección 2.1.2, aun cuando se sinterizaron varias series de cintas el estudio que se presenta a continuación corresponde a la serie etiquetada como M3 a partir de la cual se obtuvo un sinterizado por SPS. Sin embargo, en el [Anexo A](#) se presentan resultados de la caracterización microestructural parcial realizada a cintas de las series M0 y M2, respectivamente.

3.1 Caracterización microestructural, estructural y magnética de las cintas y del sinterizado obtenido por SPS.

Las micrografías típicas de la sección transversal de las cintas de DyNi₅ que se utilizaron para hacer el sinterizado por SPS, se muestran en la [Figura 3.1](#). Como se indicó en la [Sección 2.1.2](#), estas cintas fueron obtenidas a una velocidad tangencial de 20 ms⁻¹ y las mismas muestran crecimiento columnar parcial de granos con un grosor que varía desde los 22 a los 55 μm como se puede observar en la [Figura 3.1](#). Estos granos tienden a ser alargados con su eje mayor orientado perpendicularmente a la cara de contacto con la rueda.

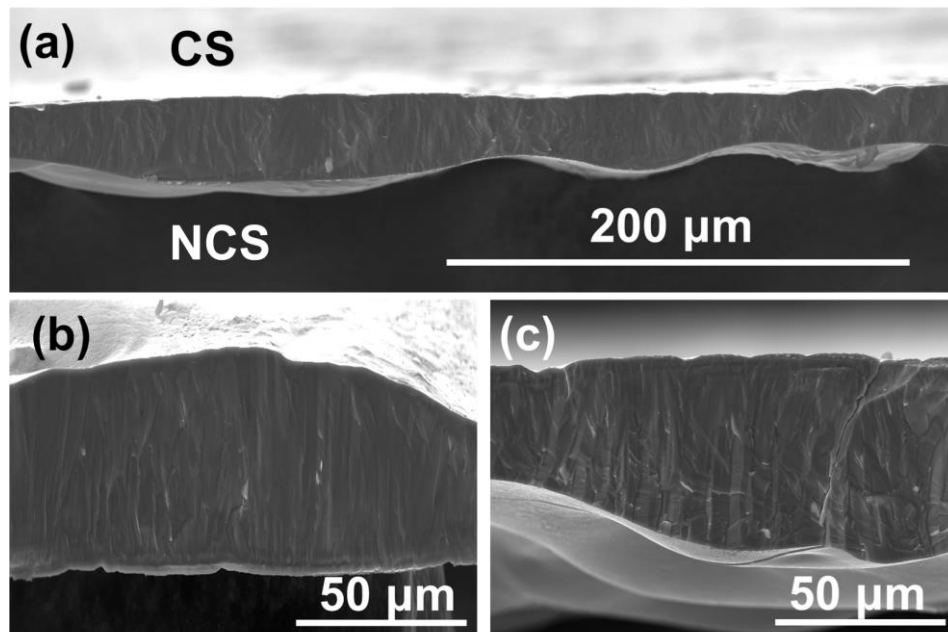


Figura 3.1. Micrografías de la sección transversal de las cintas de la serie M3 a menor (a), y mayor aumento [(b) y (c)] en las que se muestra el crecimiento columnar de los granos. La cara más plana de las cintas es la que está en contacto con la rueda (CS), mientras que la cara con ondulaciones es la de no contacto con la rueda (NCS).

Si se comparan las caras de no contacto (NCS) y contacto con la rueda (CS) ([Figura 3.2](#)), se puede apreciar para la primera granos de mayor tamaño con respecto a la cara CS. Esto es producto de que en la cara CS la aleación se enfría más rápido no permitiendo que los granos crezcan.

Para conocer la composición química elemental se realizaron análisis por EDS. Los análisis EDS se realizaron en diferentes zonas de las cintas para así tener un resultado representativo. El espectro EDS característico se muestra en la [Figura 3.3](#) mientras que los resultados obtenidos se enlistan en la [Tabla 3.1](#) (donde se recoge la media y la desviación estándar de los elementos presentes). Nótese que la composición elemental en % at. es congruente a la composición del compuesto intermetálico (16.7 de Dy y 83.3 de Ni en % at.). El espectro típico del análisis EDS ([Figura 3.3](#)) muestra un pequeño pico de C el cual corresponde a la cinta de carbono en donde fueron montadas las muestras, por lo que dicha señal no se considera en la determinación de la composición.

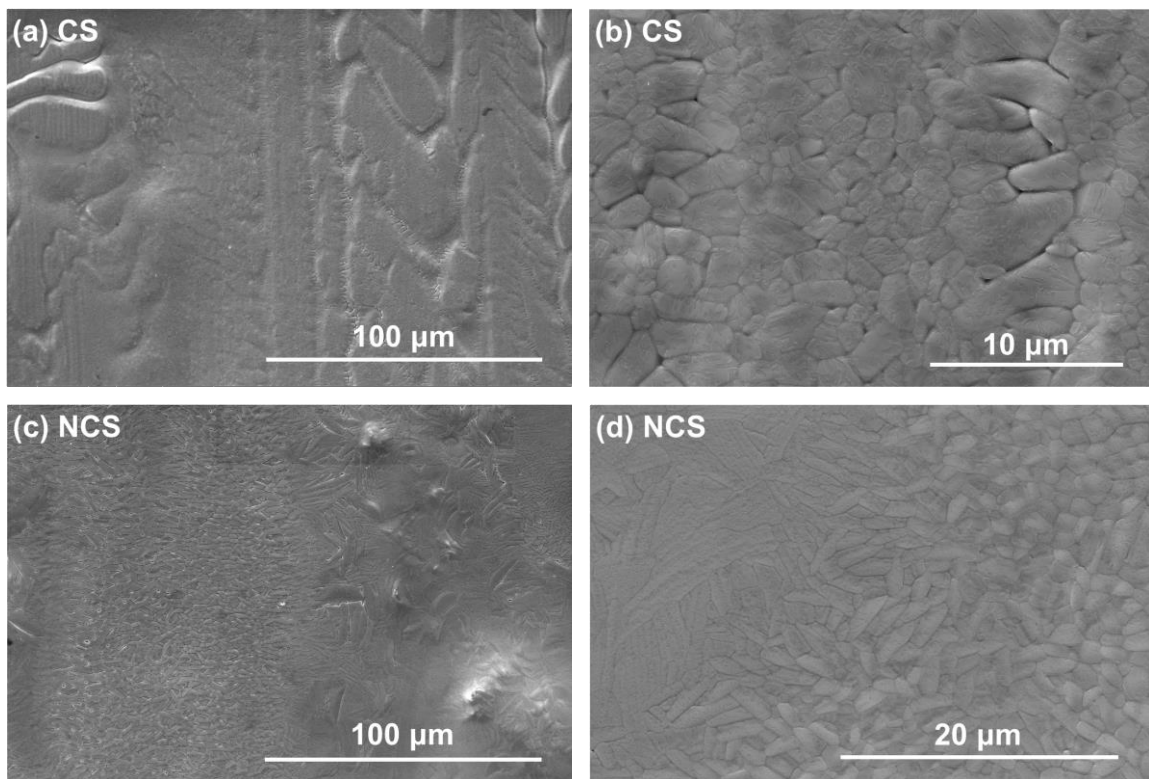


Figura 3.2. Micrografías de las cintas de la cara CS (a), (b), y la cara NCS (c), (d), tomadas a diferentes magnificaciones donde se puede observar un cambio en el tamaño de grano.

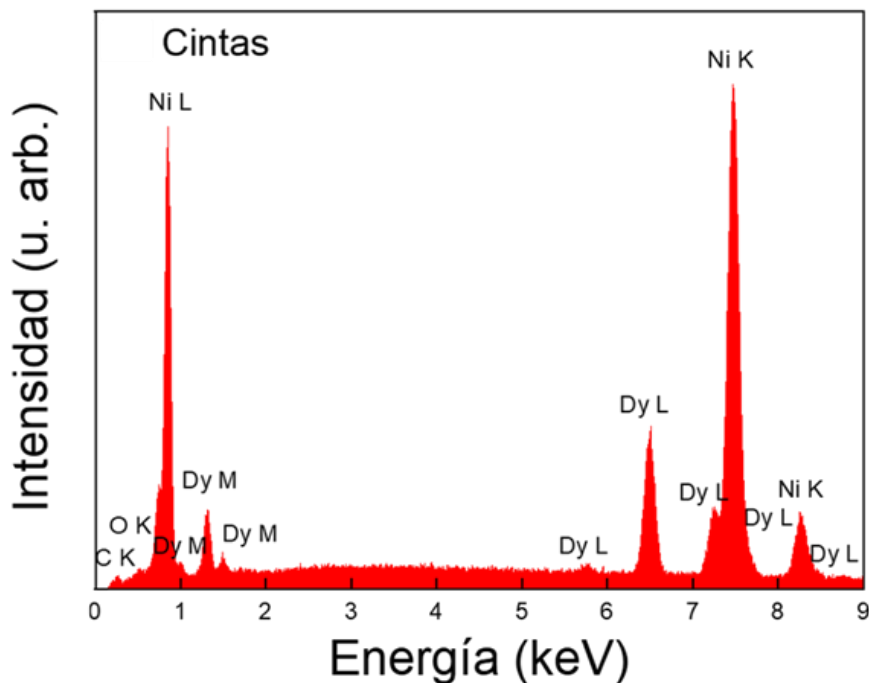


Figura 3.3. Espectro EDS característico obtenido para las cintas de DyNi₅ de la serie M3 recién solidificadas.

Tabla 3.1. Composición química elemental determinada para las cintas recién solidificadas de DyNi₅ correspondientes a los análisis de composición elemental por EDS.

Cintas	Elemento	Composición nominal (%at.)	Composición media (% at.)	Desviación estándar (% at.)
Serie M3	Dy	15.6	15.5	± 0.3
	Ni	84.4	84.4	± 0.4

Una vez caracterizadas la microestructura y composición química de las cintas, se procedió a realizar la sinterización del consolidado. Para esto las cintas fueron previamente fracturadas hasta alcanzar dimensiones de entre 3 y 5 mm de largo para ser colocadas dentro de un molde de grafito de 1 cm de diámetro. Se procuró que las cintas estuvieran acomodadas unas sobre otras sin que quedaran cintas verticalmente orientadas.

Para la sinterización se obtuvo el gráfico de temperatura y desplazamiento vertical en función del tiempo (Figura 3.4), donde se observa que el proceso de sinterización se llevó a cabo en minutos. En particular, desde que las cintas alcanzaron su punto máximo de

dilatación hasta la mayor compresión alcanzada transcurrieron ~ 6.7 min. Este es un tiempo muy corto si se compara con un proceso de sinterización convencional.

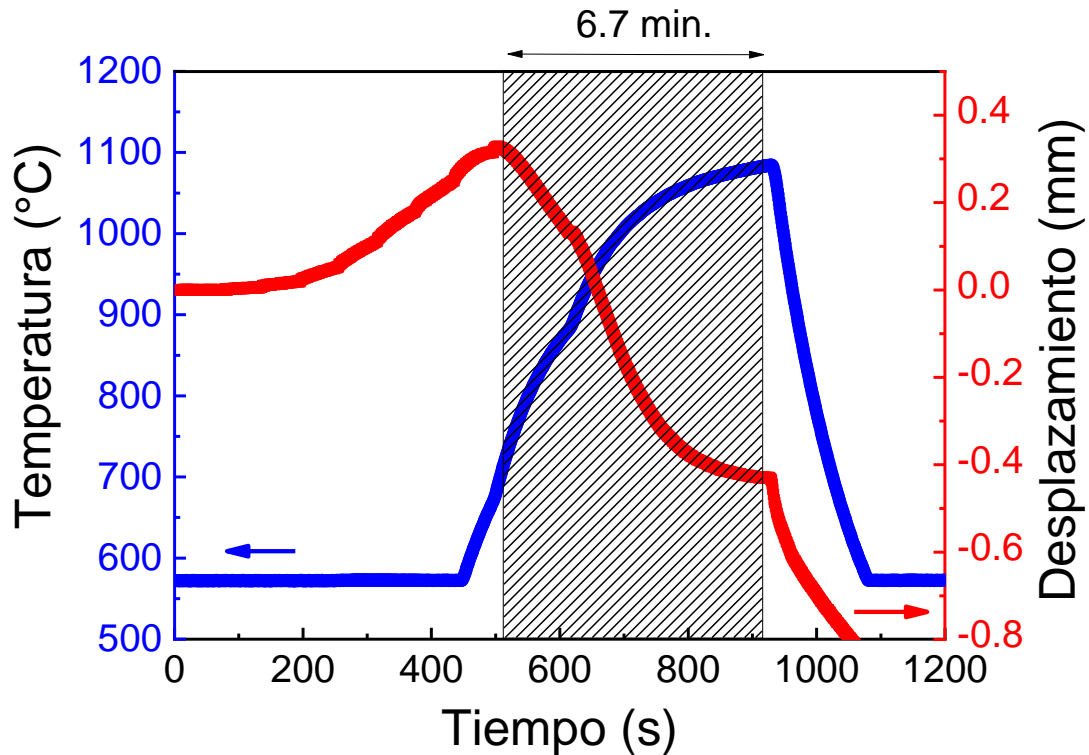


Figura 3.4. Temperatura y desplazamiento vertical en función del tiempo para la sinterización por SPS de las cintas de DyNi₅. El gráfico fue obtenido mediante el software del equipo Labox-210.

Una vez obtenido el consolidado se prosiguió a calcular su densidad ρ , para esto se limpiaron y pulieron ambas caras circulares del consolidado, así como su sección circular perimetral. Esto se hizo para obtener una superficie plana y lisa, además de asegurarse de eliminar cualquier residuo de C que pudiera haber sobre la superficie del consolidado. Una vez pulido el consolidado se prosiguió a medir las dimensiones y masa. 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. Después de realizar varias mediciones y obtener el promedio de estas, se hicieron los cálculos pertinentes para obtener la densidad del sinterizado.

El sinterizado obtuvo una densidad (ρ) de $8.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ que al compararse con la densidad de $9.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ obtenida de las tarjetas cristalográficas ρ_x [03-065-9073] y [04-003-1108], corresponde a una densidad relativa $\rho/\rho_x (\times 100)$ del 95.5 %.

Para analizar la microestructura del consolidado se realizó un corte al mismo, obteniendo así dos caras a observar: una vertical (V) y otra horizontal (H) según se muestra en la Figura 3.5. Ambas caras fueron pulidas hasta llegar a un pulido espejo

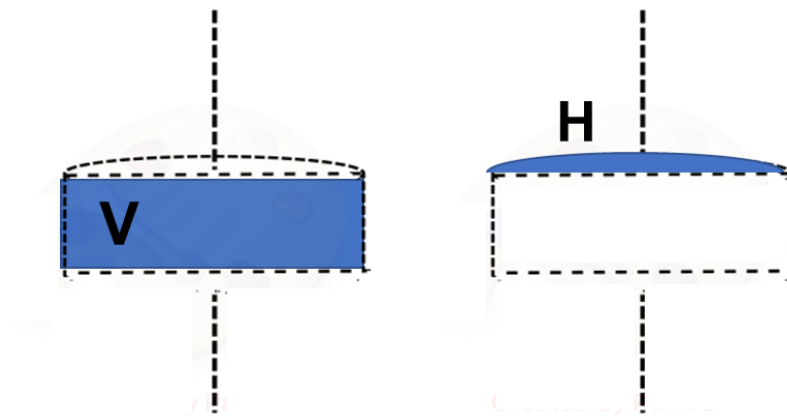


Figura 3.5. Preparación de las caras vertical V y horizontal H del consolidado obtenido por SPS de DyNi₅ a partir de las cintas de la serie M3. La preparación de ambas caras se hizo con el fin de hacer los análisis microestructurales por SEM y de composición química elemental por EDS.

Las imágenes obtenidas por microscopía óptica para la sección transversal del consolidado (cara V) muestra que las cintas quedan apiladas una sobre otra (Figura 3.6) con su plano perpendicular a la dirección del prensado. Las mismas fueron obtenidas en un microscopio óptico metalográfico marca Nikon modelo MA 200. Cabe destacar que ambas caras del consolidado fueron pulidas y atacadas químicamente durante 8 s con nital al 10 % en volumen para revelar las fronteras entre ellas.

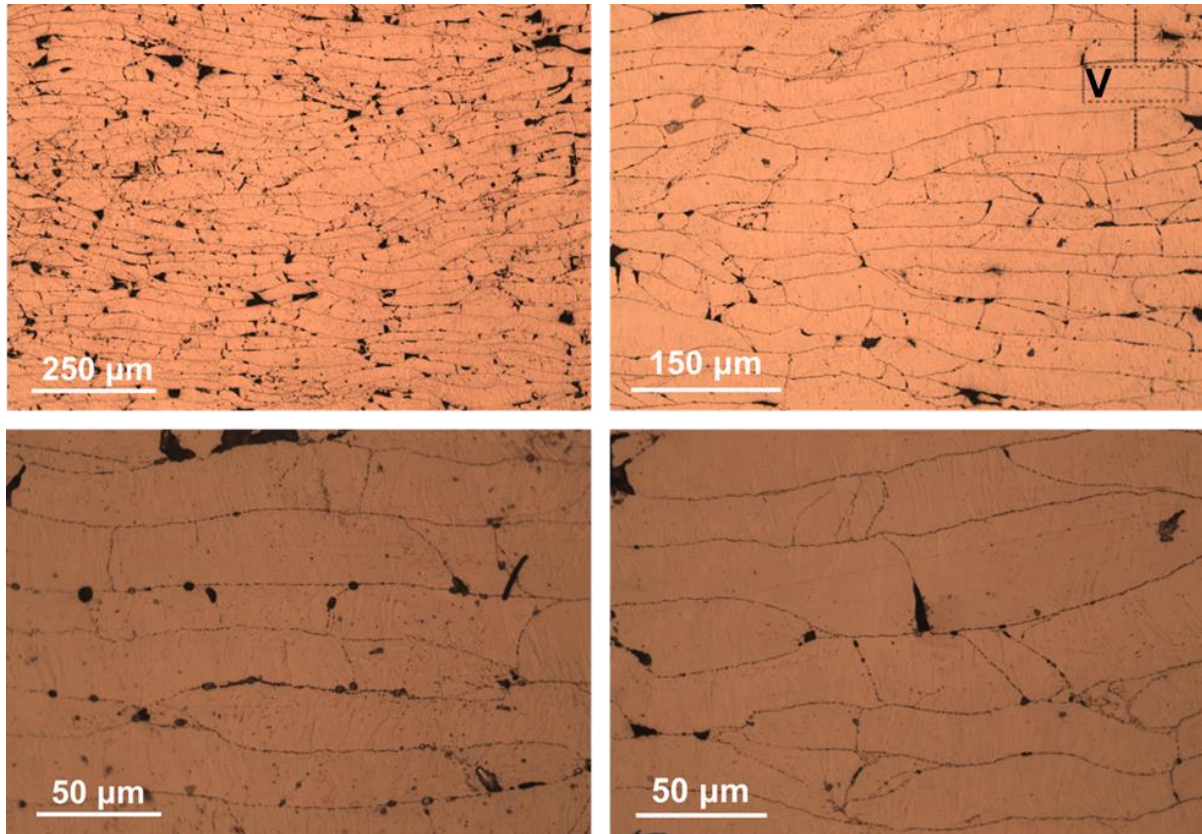


Figura 3.6. Imágenes obtenidas del microscopio metalográfico del consolidado hecho mediante las cintas M3 de la cara vertical, o cara V, del consolidado.

Por su parte, la cara circular, o cara H, del consolidado muestra la unión de trozos de cintas (**Figura 3.7**) ya que las cintas se fracturan al estar sometidas a presión constante durante el proceso SPS. A partir de las imágenes también se puede observar que la unión de las cintas por sinterización se hace justamente en los límites o fronteras de las mismas.

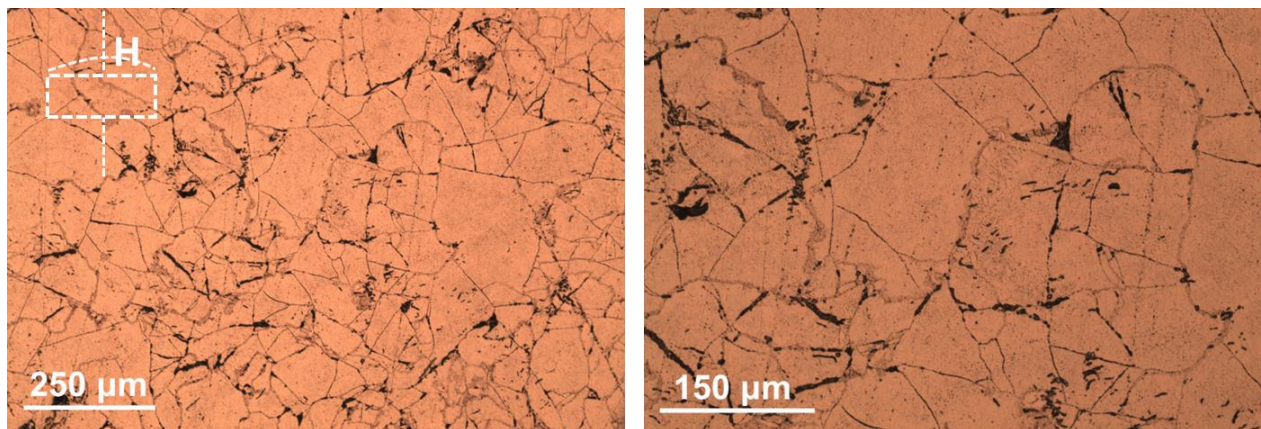


Figura 3.7. Imágenes obtenidas en el microscopio metalográfico del consolidado hecho mediante las cintas M3 de la cara horizontal, o cara H, del consolidado.

En el espectro EDS del consolidado (Figura 3.8) se detectan los elementos Dy y Ni. A diferencia del EDS de las cintas las líneas de C y O se ven notablemente reducidas quedándose únicamente las de Dy y Ni. La composición química elemental obtenida se muestra en la Tabla 3.2.

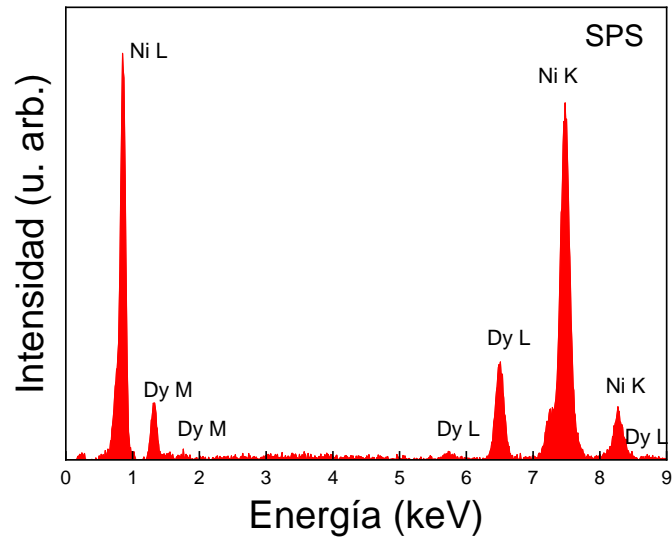


Figura 3.8. Espectro EDS característico obtenido para el consolidado obtenido por SPS.

Para conocer la distribución de los elementos en el consolidado se realizó un mapeo sobre sus caras. El objetivo fue identificar si los elementos Dy y Ni estaban homogéneamente distribuidos. Los mapeos obtenidos mediante el uso del SEM (Figura 3.9) muestran que los elementos están homogéneamente distribuidos por ambas caras del consolidado.

Tabla 3.2. Composición química elemental determinada para el consolidado derivadas de los análisis de composición química elemental por EDS.

Consolidado SPS	Elemento	Composición nominal (% at.)	Composición media (% at.)	Desviación estándar (% at.)
M3	Dy	15.1	14.9	± 0.2
Cara V	Ni	84.9	85.1	± 0.3

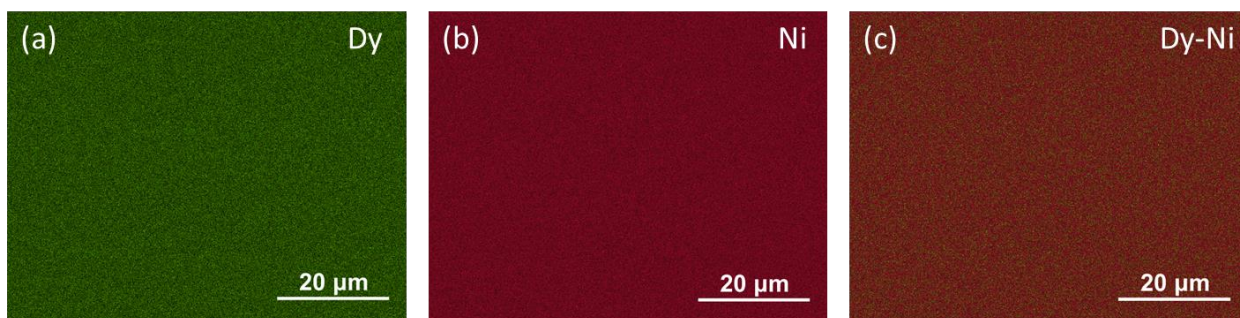


Figura 3.9. Imágenes obtenidas por EDS en el microscopio electrónico de barrido del mapeo realizado sobre la cara V de la muestra obtenida por SPS para determinar la distribución del Dy (a), Ni (b) y Dy+Ni.

Para saber si tanto en las cintas como en el consolidado obtenido se tenía una sola fase y si ambos presentaban cierta textura se determinaron para ambos los difractogramas en forma de polvos y haciendo incidir el haz de rayos X sobre la cara NCS para las cintas y H para el consolidado SPS (que designaremos como RX-NCS y RX-H, respectivamente). La **Figura 3.10** muestra como se hizo incidir el haz de rayos X en este último caso. Estos se midieron en un intervalo 2θ de 20° a 90° .

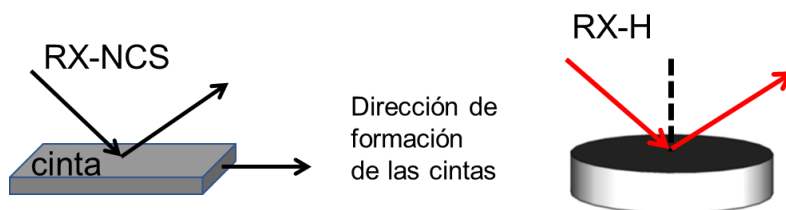


Figura 3.10. Esquemización de cómo se obtuvieron los difractogramas (a) y (d) de la **Figura 3.10** para las cintas y el consolidado obtenido a partir de las mismas (que se designan como RX-NCS y RX-H, respectivamente).

Como se puede observar en la **Figura 3.11** los difractogramas (b) (cintas pulverizadas) y (e) (SPS polvos) son semejantes en cuanto a la posición e intensidad de las líneas si se comparan con el difractograma de la tarjeta cristalográfica que corresponde a una muestra isotrópica. Esto indica que ambas muestras son monofásicas. Los parámetros de celda determinados mediante una búsqueda por patrón (en inglés, *pattern matching*) para muestra pulverizadas fueron: (a) cintas $a = 4.88949(3) \text{ \AA}$ y $c = 3.95851(4) \text{ \AA}$ y; (b) SPS-H $a = 4.88867(4) \text{ \AA}$ y $c = 3.97050(5) \text{ \AA}$. Estos valores concuerdan con lo reportado por otros autores ($a = 4.882 \text{ \AA}$, $c = 3.951 \text{ \AA}$) [1] y con la carta cristalográfica PDF No. 03-065-9073.

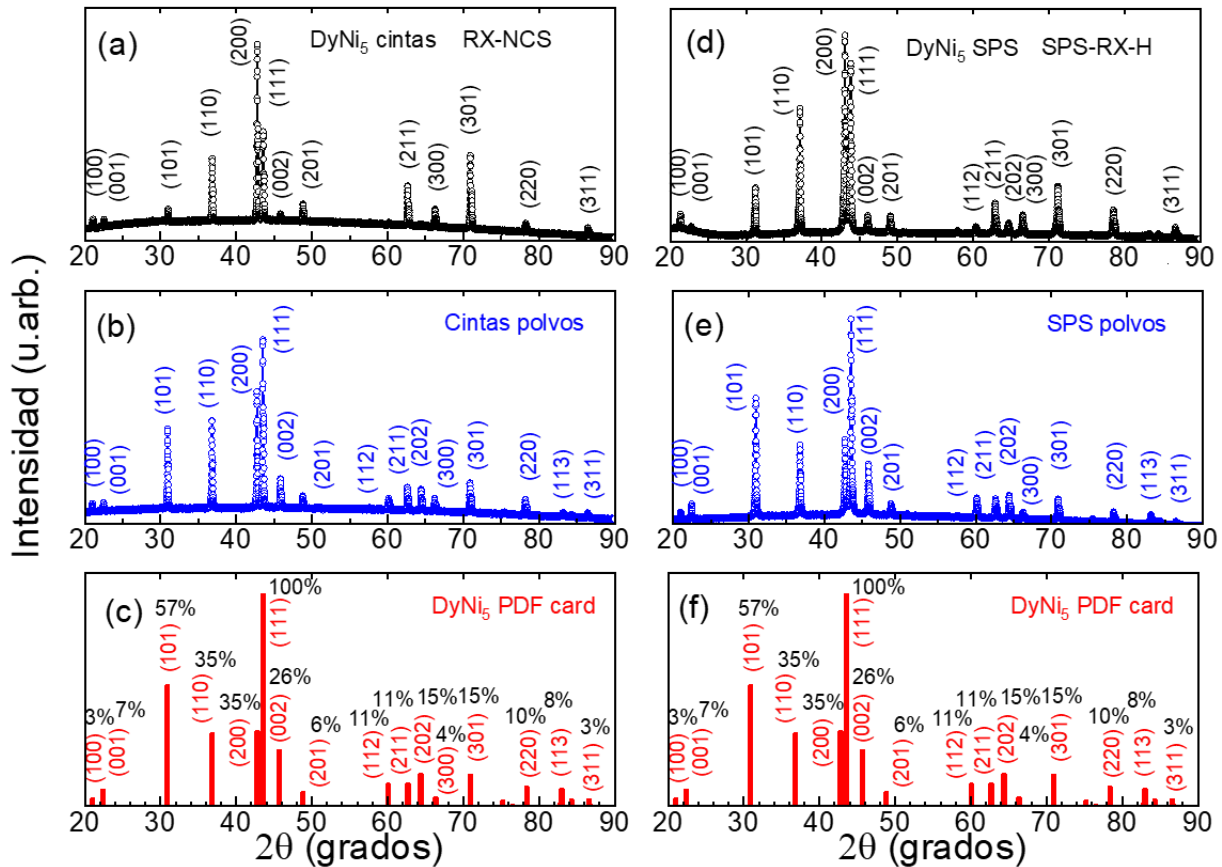


Figura 3.11. Comparativa de los difractogramas obtenidos para las cintas [(a) y (b)] y consolidado SPS [(d) y (e)] y del patrón obtenido de la carta cristalográfica que corresponde a polvos [carta No. 03-065-9073] [(c) y (f)].

No obstante, al comparar los difractogramas (a) (RX-NCS) y (d) (SPS RX-H) con el de la carta cristalográfica [(c) y (f)] en la Figura 3.11 se puede observar una modificación notable en las intensidades de los picos principales, por lo que se puede concluir que las muestras presentan textura cristalográfica parcial. Esto concuerda con la orientación parcial de los granos en las cintas y el apilado que estas presentan en el consolidado, aspectos que fueron previamente mostrados en las Figuras 3.1 y 3.6. **El análisis definitivo de los difractogramas está en este momento en curso como parte de la colaboración con el profesor Dr. Pablo Álvarez Alonso, del Dpto. de Física, Universidad de Oviedo. Debido a la textura existente, se requiere el manejo de programas avanzados de análisis de los patrones de difracción que rebasa los límites de la presente tesis.** Sin embargo, a continuación, se mostrará que a partir de las mediciones de magnetización es posible obtener información sobre el efecto de la orientación parcial de los granos en la anisotropía de la magnetización en el sinterizado obtenido por SPS.

Para caracterizar las propiedades magnéticas de las cintas y el consolidado SPS, primeramente, se cortaron dos paralelepípedos de dimensiones similares ($3 \times 1.5 \times 1.5 \text{ mm}^3$) uno con su eje mayor según la dirección del prensado y otro perpendicular a ésta (que referiremos por las letras V y H, respectivamente). Las mismas se ilustran en la [Figura 3.12](#). En la figura se muestra también como fue, en cada caso, la orientación del campo magnético aplicado en las mediciones de magnetización. Para las cintas, el campo se aplicó según la dirección de formación de las mismas (que se muestra en la [Figura 3.9\(a\)](#)).

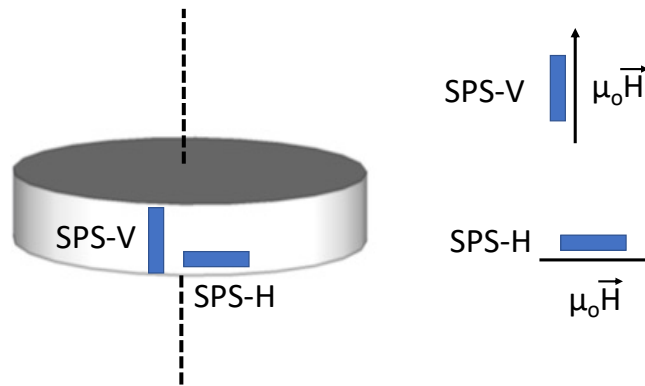


Figura 3.12. Representación esquemática de las muestras SPS-H y SPS-V cortadas del sinterizado SPS que fueron utilizadas para las mediciones magnéticas, así como la orientación del campo magnético aplicado en cada caso para las mediciones de magnetización.

La [Figura 3.13](#) muestra las curvas de magnetización en función de la temperatura medidas para un campo magnético constante de 5 mT durante el calentamiento y enfriamiento [$M(T)^{5\text{mT}}$]. A 5 T las curvas $M(T)$ medidas en calentamiento se muestran en la [Figura 3.14](#) [$M(T)^{5\text{T}}$]. La temperatura de Curie T_C , o de transición del estado ferromagnético (FM) al paramagnético (PM), se estimó a partir del punto de inflexión de la curva $M(T)^{5\text{mT}}$ medida en régimen FC. Esto es, a partir del mínimo de la curva dM/dT en función de la temperatura (que aparece en el [Anexo B](#)). La temperatura de transición magnética determinada fue de 11.8 K, lo que concuerda bien con lo reportado en la literatura [2]. En la [Figura 3.13](#) se presentan las curvas $M(T)^{5\text{mT}}$ de las cintas, y consolidado SPS-H y SPS-V. Estas curvas presentan un comportamiento similar unas con otras, teniendo una caída principal, lo cual corresponde a la presencia de una fase magnética mayoritaria. No obstante, al acercarse en la región donde la magnetización decae a cero, casi al final se puede observar un pequeño escalón que revela la presencia de una segunda fase magnética (ver Anexo B, [Figura B.1](#)), que, por su señal

considerablemente más pequeña, y por los difractogramas obtenidos previamente, se puede decir que corresponde a un porcentaje muy pequeño con respecto a la fase mayoritaria observada (Anexo B).

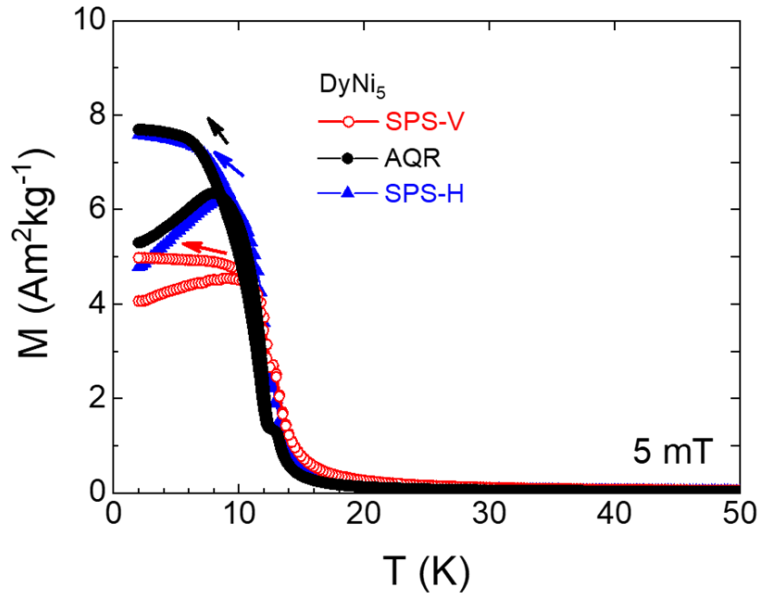


Figura 3.13. Curvas $M(T)^{5mT}$ en régimen de calentamiento (ZFC) y enfriamiento (FC) para las cintas y las muestras SPS-V y SPS-H del sinterizado.

En la [Figura 3.14](#) se observa una clara diferencia en la magnetización de saturación entre la muestra SPS-V y SPS-H, indicando que el consolidado presenta anisotropía magnética. La diferencia en la magnetización que se observa entre las cintas y la muestra SPS-H a 2 K y 5 T es de $10 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ y la asociamos al tratamiento térmico que sufren las cintas durante el proceso de sinterización. La diferencia en el valor de M_s entre las muestras SPS-H y SPS-V es de $23 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ y se asocia a la orientación preferencial de los granos columnares en el sinterizado y a las características anisotrópicas del compuesto DyNi_5 . Sin embargo, sólo el análisis de la textura y la determinación de cuál es la dirección de crecimiento de los granos, que es la que está preferentemente orientada según la dirección axial del prensado (V), permitirá conocer si la diferencia de magnetización es entre el plano basal y el eje b o al eje a (o una mezcla de ellos).

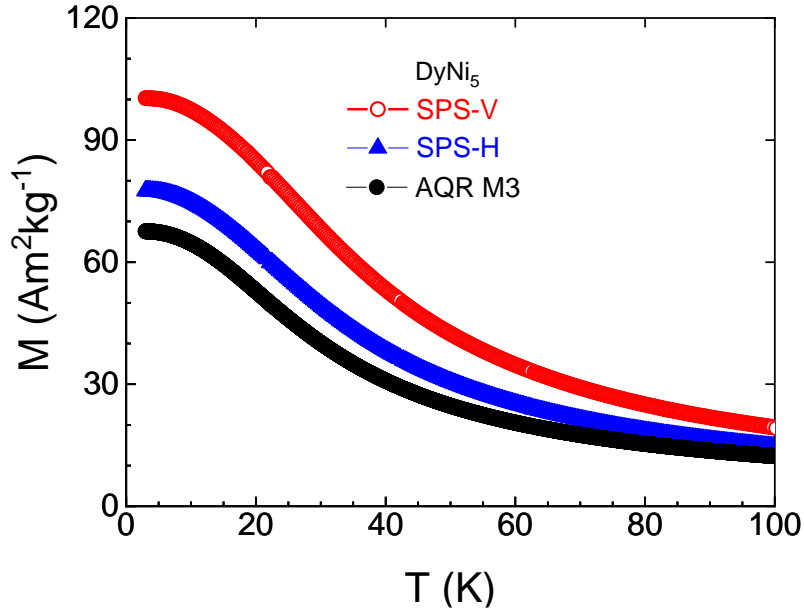


Figura 3.14. Curvas $M(T)^{5T}$ en régimen de calentamiento para las cintas y las muestras SPS-V y SPS-H del sinterizado.

En las Figuras 3.15(a) y (b) se presentan las isotermas de magnetización medidas hasta 5 T para $T = 2$ K, así como su comparación normalizadas al valor de magnetización de saturación M_s a 5 T. Las curvas $M(T)^{5T}$ reproducen la diferencia en la magnetización entre las muestras (de $23 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ entre la muestra SPS-V y SPS-H; y de $10 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ entre las cintas y la muestra SPS-H, respectivamente).

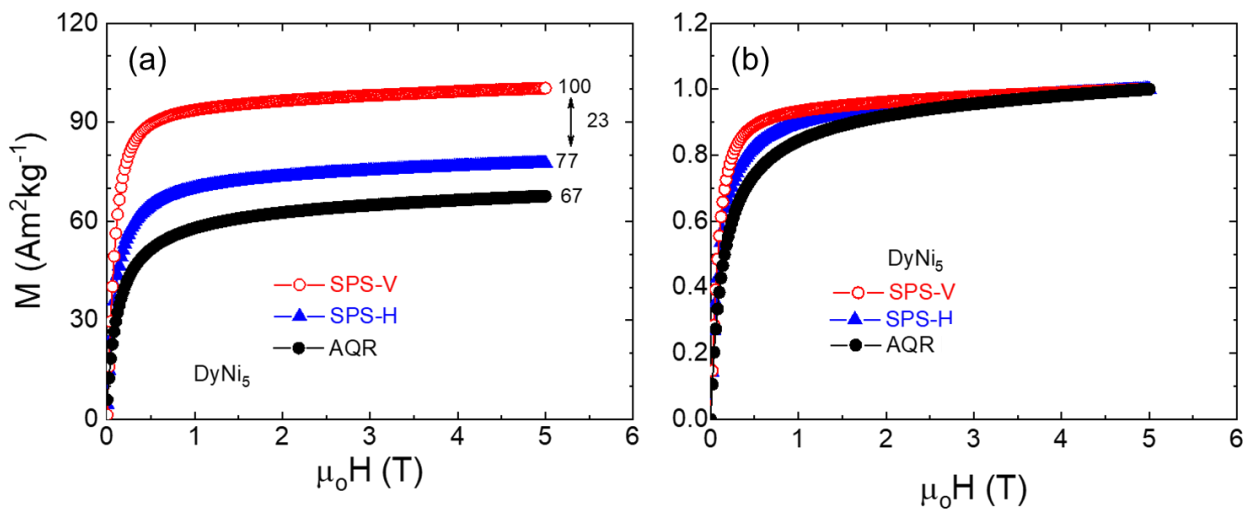


Figura 3.15. (a) Curvas $M(\mu_0H)$ a 2 K para las cintas y las muestras SPS-V y SPS-H del consolidado. (b) Comparación de las curvas normalizadas al valor de M_s a 5 T de cada muestra.

De las isothermas normalizadas se puede determinar que las cintas y la muestra SPS-H saturan a valores de campo magnético ($\mu_0 H$) algo mayores, por lo que se puede concluir que la dirección perpendicular al prensado para el consolidado y de formación para las cintas en una dirección de difícil magnetización. Por su parte, según la dirección del prensado, esto es para la muestra SPS-V se tiene cierta orientación preferencial ya sea de la dirección fácil ([120]) o la intermedia [110]), o una combinación de ambas.

3.2 Caracterización magnetocalórica.

En la [Figura 3.16](#) se presentan las isothermas de magnetización medidas hasta 5 T para las cintas y las muestras SPS-H y SPS-V del consolidado. Estas se midieron cada 1 K en torno a la T_c . Las isothermas pasan de un comportamiento paramagnético a un ferromagnético entre menor sea la temperatura y más se acerque a la temperatura de transición.

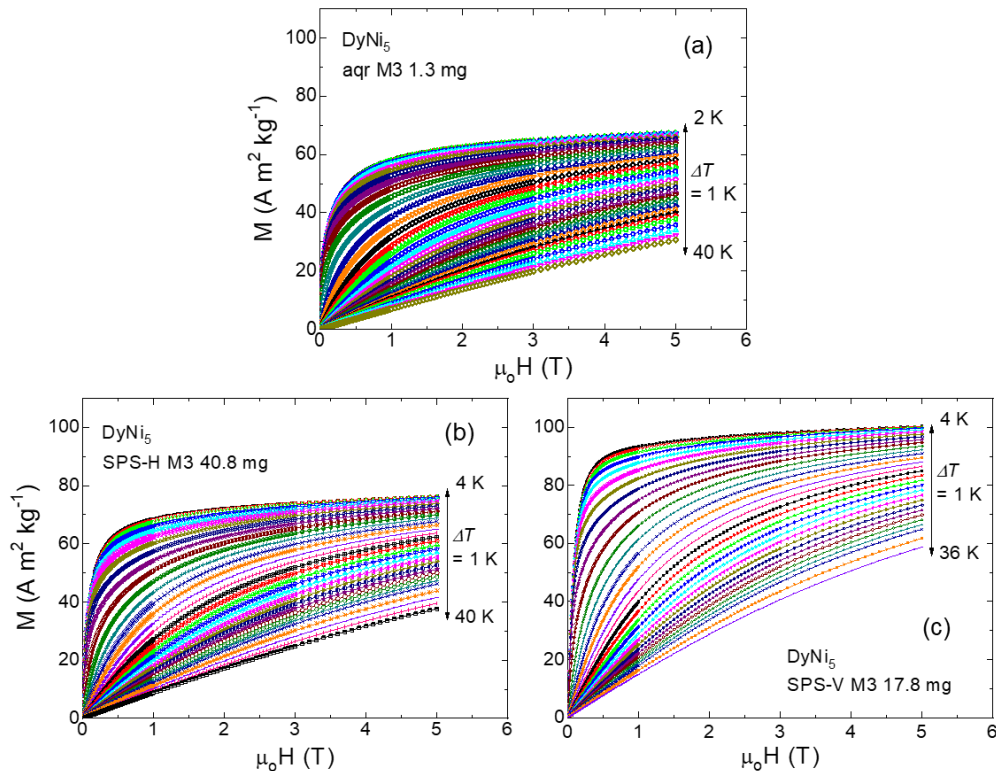


Figura 3.16. Curvas $M(\mu_0 H)$ medidas cada 1 K (en torno a la T_c) para las cintas (a) y las muestras SPS-H (b) y SPS-V (c) del sinterizado.

En la [Figura 3.17](#) se muestran las curvas de Arrott (en inglés, *Arrott plots*) para las muestras SPS-H y SPS-V. Éstas se obtienen a partir de las isothermas mostradas en las [Figuras 3.16\(b\) y \(c\)](#). Con este tipo de curvas se puede determinar de manera cualitativa el orden de la transición magnética [3]. Para materiales ferromagnéticos las curvas poseen concavidad negativa por debajo de la T_c y positiva por encima de la T_c . La forma de las curvas obtenidas confirma que las muestras presentan una transición de segundo orden.

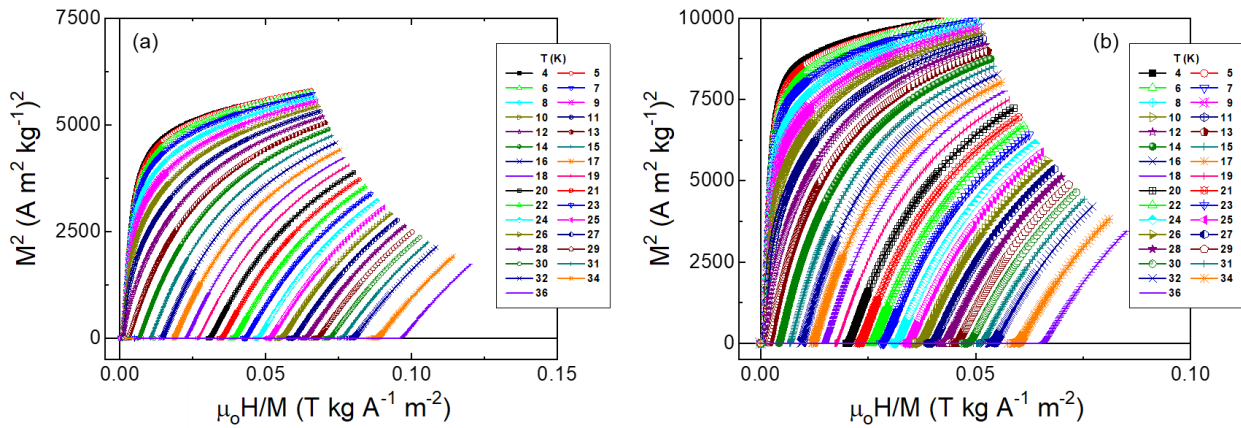


Figura 3.17. Gráficos de Arrott de las muestras SPS-H (a) y SPS-V (b) medidas hasta un $\mu_0 H$ de 5 T.

En la [Figura 3.18](#) se reportan las curvas $\Delta S_M(T)$ en la región de la transición magnética a valores de $\mu_0 \Delta H$ de 2 T y 5 T, respectivamente. Estas curvas se obtuvieron a partir de las isothermas de magnetización de la [Figura 3.16](#) haciendo uso de la expresión de Maxwell:

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

Los valores más altos de $\Delta S_M(T)$ corresponden a la muestra SPS-V, la cual para $\mu_0 \Delta H = 2$ T y 5 T presenta valores de $|\Delta S_M|^{\max} = 10.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $16 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente. El valor a 5 T es ligeramente superior al reportado por von Ranke et al. para un policristal en bulto del mismo compuesto intermetálico [4].

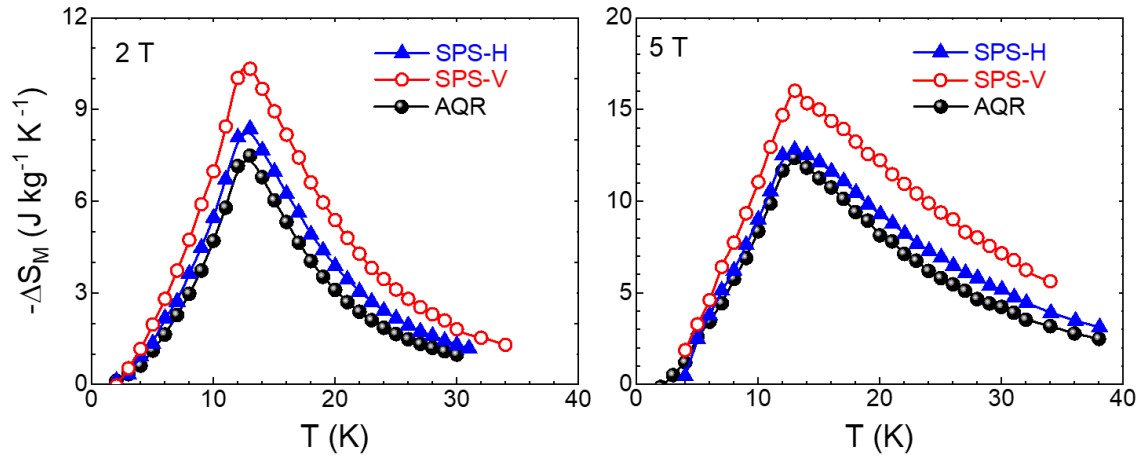


Figura 3.18. Curvas $\Delta S_M(T)$ para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 2 T (a) y 5 T (b) para las cintas recién solidificadas de DyNi₅ y los sinterizados SPS-V y SPS-H.

Los datos de las propiedades magnéticas y magnetocalóricas de las muestras caracterizadas se enlistan en la [Tabla 3.3](#). δT_{FWHM} representa el semi-ancho de la curva $\Delta S_M(T)$ y $RC-1$ es la capacidad de refrigeración calculada como $RC-1 = |\Delta S_M|^{\max} \times \delta T_{FWHM}$.

Tabla 3.3. Comparación de las propiedades magnéticas y magnetocalóricas de las muestras SPS-V, SPS-H y cintas.

Muestras	T_c (K)	2 K M_s (A m ² kg ⁻¹)	$ \Delta S_M ^{\max}$ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)		δT_{FWHM} (K)		$RC-1$ (J kg ⁻¹)	
			2	5	2	5	2	5
$\mu_0\Delta S(T)$	-	5	2	5	2	5	2	5
DyNi ₅ cintas	11.8	68	7.5	12.3	10	16	71	193
DyNi ₅ SPS-H	11.8	78	8.3	12.8	11	18	89.8	231
DyNi ₅ SPS-V	11.9	101	10.3	16	12	20	124	318
Von Ranke et al. [4]	11.6	-	-	15.6	-	-	-	-

La rotación de una partícula magnética altamente anisotrópica (en este caso una barra de consolidado anisotrópica) en un campo magnético estático producirá un cambio en la S_M de origen rotacional $\Delta S_M^{\text{rot}}(T)$ cuando el material rote del eje de fácil magnetización al de difícil magnetización. Esto se debe a que la magnetización variará. Esta variación de la S_M generará a su vez una variación en la temperatura del material. Por lo tanto, para partículas con una fuerte anisotropía magnética, una rotación dentro de un campo magnético estático producirá cambios en la entropía magnética de origen rotacional $\Delta S_M^{\text{rot}}(T)$ que harán que la partícula se caliente o se enfríe. En la [Figura 3.19](#) se muestran las curvas de $\Delta S_M^{\text{rot}}(T)$ obtenidas a partir de las curvas de $\Delta S_M(T)$ de las muestras del consolidado obtenido ([Figura 3.18](#)) para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 2 T (a) y 5 T (b). Los valores se obtuvieron restando punto por punto las curvas $\Delta S_M(T)$ determinadas para las muestras SPS-H y SPS-V.

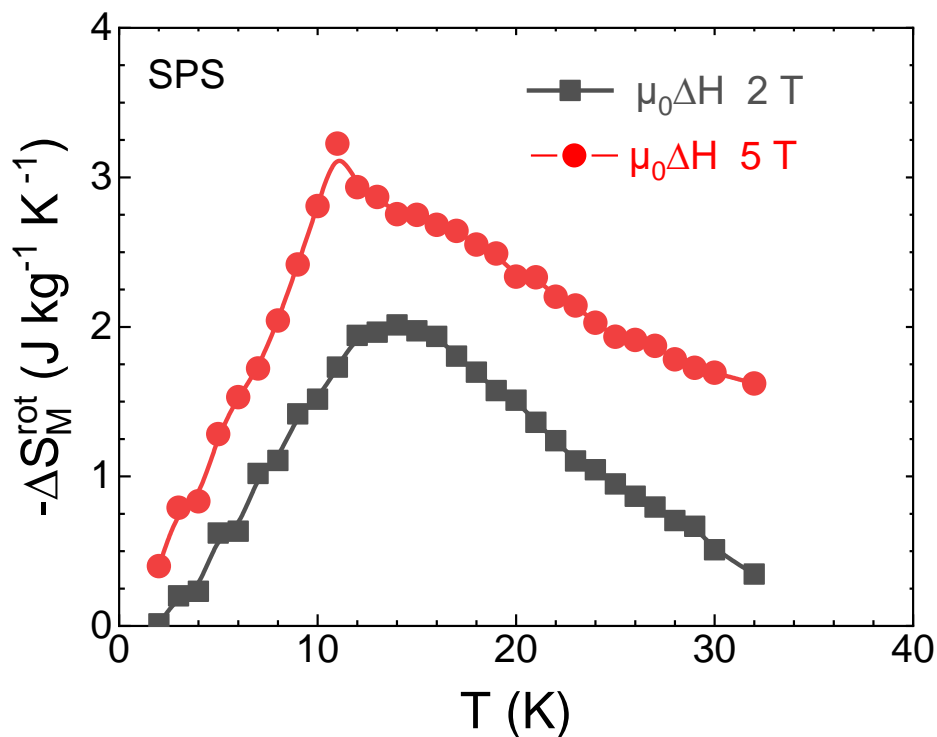


Figura 3.19. Curvas $\Delta S_M^{\text{rot}}(T)$ para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 2 T (cuadrados) y 5 T (círculos) para las muestras del sinterizado SPS-V y SPS-H.

3.3 Bibliografía del capítulo 3.

- [1] E. Burzo, S.G. Chiuzbaian, M. Neumann, M. Valeanu, L. Chioncel, I. Creanga, Magnetic and electronic properties of $\text{DyNi}_{5-x}\text{Al}_x$ compounds, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 7362–7368. <https://doi.org/10.1063/1.1521257>.
- [2] G. Aubert, D. Gignoux, B. Hennion, A.N. Saada, Bulk magnetization study of a DyNi_5 single crystal, *Solid State Commun.* 37 (1980) 741–743. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)91090-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)91090-5).
- [3] A. Arrot, Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms” *Phys. Rev.* vol. 108, (1957) 1394. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1394>
- [4] P.J. von Ranke, M.A. Mota, D.F. Grangeia, A.M.G. Carvalho, F.C.G. Gandra, A.A. Coelho, A. Caldas, N.A. de Oliveira, S. Gama, Magnetocaloric effect in the RNi_5 (R = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) series, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 134428. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.134428>.

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones del presente trabajo se pueden enumerar como sigue:

1. La solidificación rápida empleando la técnica de temple rotatorio, o “melt spinning”, resultó ser un método efectivo para:

(a) obtener directamente desde el fundido cintas monofásicas microcristalinas del compuesto intermetálico DyNi₅. Esto evita la necesidad de realizar tratamientos térmicos prolongados para obtener este material monofásico o altamente ordenado como es común en el caso de aleaciones en bulto;

(b) obtener cintas parcialmente texturadas, esto es, con cierto crecimiento preferencial de los granos con respecto a sus caras, lo que permitió disponer de un precursor adecuado para transferir al sinterizado por SPS la anisotropía de la magnetización que caracteriza al compuesto intermetálico y por esta vía mejorar sus propiedades magnetocalóricas en la dirección de fácil magnetización. En tal sentido, la morfología de las cintas es particularmente ventajosa ya que favorece que queden apiladas con sus caras “planas” orientadas perpendicularmente a la dirección del prensado y el eje cristalográfico de los granos

2. La técnica de sinterización por chispa y plasma (SPS) permitió obtener sinterizados con una elevada densidad relativa (~ 95.5%).

3. Los consolidados obtenidos por SPS mostraron una considerable anisotropía de la magnetización lo que quedó evidenciado a partir de la diferencia de la magnetización de saturación medida entre las muestras SPS-H y SPS-V. Nuestros resultados sugieren que hay una orientación preferencial del eje de fácil magnetización según la dirección V lo que coincide con la dirección del eje mayor de crecimiento de los granos.

Los resultados obtenidos en la presente tesis tienen impacto no sólo científico sino también tecnológico. Disponer de los parámetros de síntesis para obtener un precursor con buenas propiedades magnetocalóricas y que sea posible mantener, e incluso mejorar, dichas propiedades en un consolidado obtenido por SPS, sienta las bases para que pueda ser utilizado en la elaboración de un dispositivo.

Por último, los avances obtenidos en el presente trabajo abren la puerta a futuras investigaciones no solo entorno a la obtención de materiales con buenas propiedades magnetocalóricas en el intervalo de las temperaturas criogénicas, sino también hasta el intervalo de la temperatura ambiente. La sinterización por chispa y plasma también puede potencialmente permitir la fabricación de compósitos a partir de dos fases que tengan una T_C cercana entre sí para poder ampliar el intervalo de trabajo en lo que se puede utilizar el material.

ANEXOS

Anexo A. Análisis microestructural de las series de cintas M0, M1 y M2.

Las micrografías típicas de la sección transversal de las cintas de DyNi₅ que se utilizaron para hacer el primer sinterizado por SPS, correspondientes a las cintas M0 se muestran en la [Figura A.1](#). Estas cintas fueron obtenidas a una velocidad tangencial de 15 m/s y las mismas mostraron crecimiento columnar parcial de granos. Su grosor fue de aproximadamente 22 μm como muestra la [Figura A.1](#). Los granos están orientados con su eje mayor perpendicularmente a la cara de contacto con la rueda (CS).

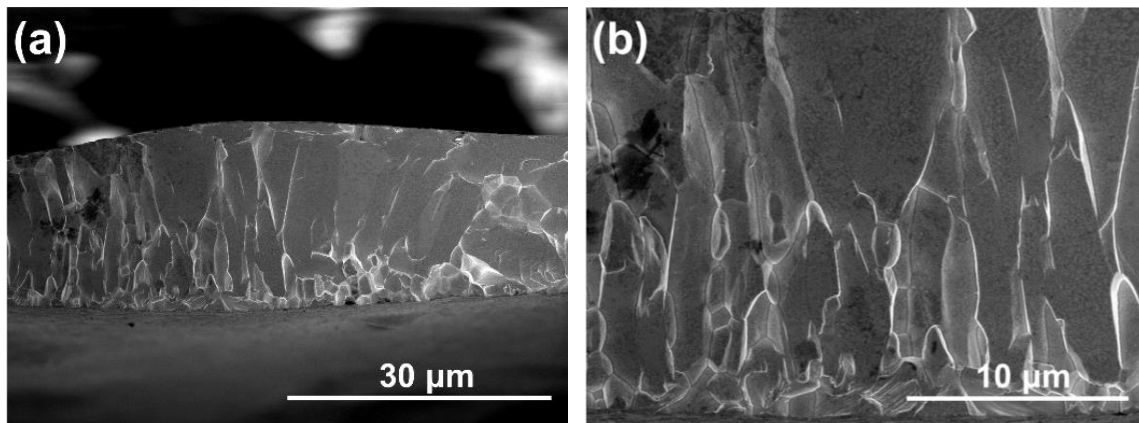


Figura A.1. Micrografías de la sección transversal de las cintas de la serie M0 obtenidas a partir de electrones retrodispersados a distintas magnificaciones (a) 2000x, (b) 5000x. Nótese el crecimiento de los granos columnares con su eje más largo orientado perpendicularmente a las caras de las cintas.

Al comparar las cintas obtenidas a 10 y 15 ms^{-1} de las series M1 y M2, respectivamente, es apreciable el cambio en el crecimiento columnar y grosor de las cintas al ser observadas desde su sección transversal ([Figura A.2](#)). Donde las cintas obtenidas a 10 ms^{-1} tenían un menor crecimiento preferencial menos evidente ([Figura A.2 \(a\)-\(b\)](#)), además de un mayor grosor con respecto a las cintas obtenidas a 15 ms^{-1} ([Figura A.2 \(c\)-\(d\)](#)).

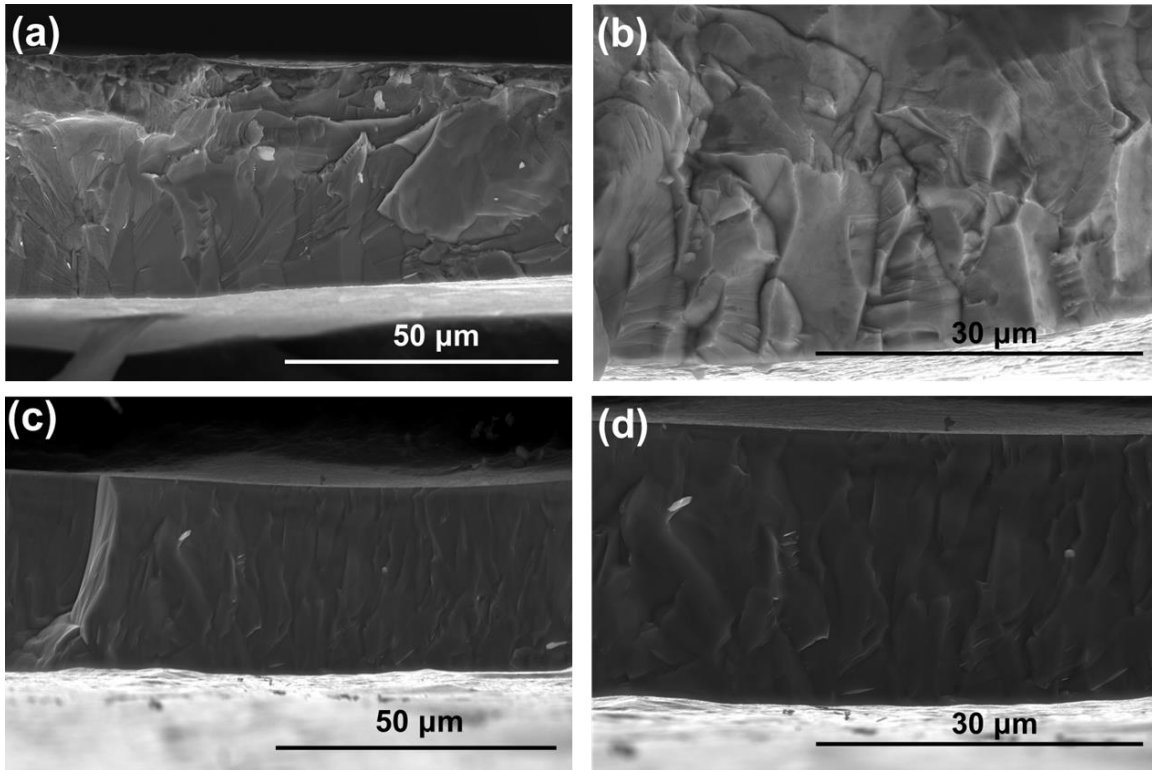


Figura A.2. Micrografías de la sección transversal a distintas magnificaciones para las cintas de las series M1 [(a) y (b)] y M2 [(c) y (d)] obtenidas a través de electrones secundarios.

Anexo B. Análisis detallado de las curvas $M(T)^{5mT}$ para las muestras de la serie M3.

En la [Figura B.1](#) se observa un pequeño escalón en las curvas $M(T)^{5mT}$ para las muestras de la serie M3 en forma de cintas, SPS-H y SPS-V. La curva dM/dT vs T a 5 mT muestra dos picos, indicando la existencia de dos fases magnéticas diferentes. El escalón que se corresponde con la fase mayoritaria ocurre a 11.8 K, mientras que el de la fase magnética minoritaria aparece a 13.1 K. Sin embargo, los difractogramas muestran que las muestras son esencialmente monofásicas con estructura hexagonal de tipo CaCu_5 .

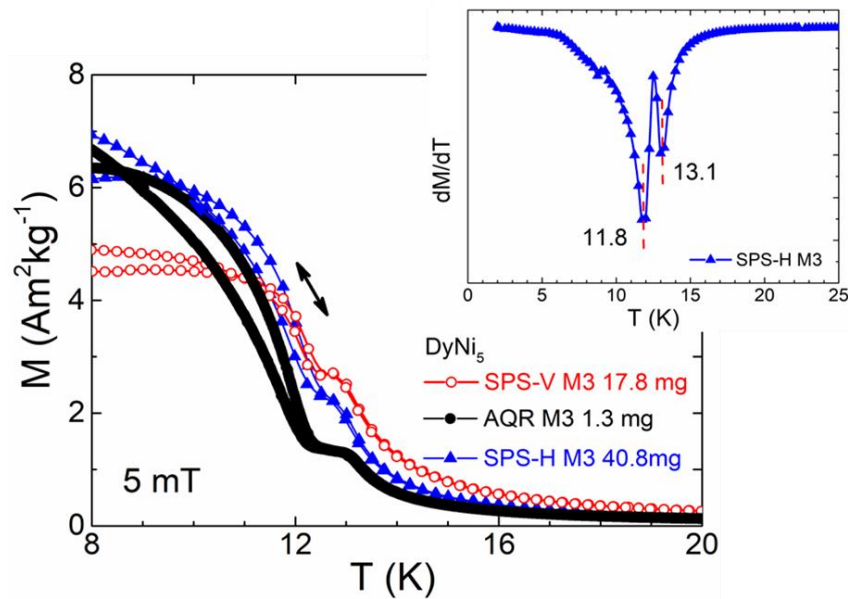


Figura B.1 Curvas $M(T)^{5mT}$ en régimen de enfriamiento ZFC-FC para las cintas como las muestras SPS-V y SPS-H del sinterizado en la región de la segunda fase magnética [Figura insertada](#): curva dM/dT vs T a 5 mT para la muestra SPS-H.