



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“ALEACIONES PARA REFRIGERACIÓN MAGNÉTICA: SINTESIS, CARACTERIZACIÓN Y DESEMPEÑO FUNCIONAL”

T E S I S

QUE PARA OPTAR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A :

M. I. RAFAEL GUILLERMO SUÁREZ NÁJERA

TUTOR PRINCIPAL

DR. J. ISRAEL BETANCOURT REYES
IIM-UNAM

COMITÉ TUTORAL

DR. IGNACIO A. FIGUEROA VARGAS
IIM-UNAM

DRA. M. HERLINDA MONTIEL SÁNCHEZ
ICAT-UNAM

CIUDAD DE MÉXICO

ENERO 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

“... lo hice porque lo necesitaban, no por dinero...” Mario Suárez Jiménez

“...mientras dios me de permiso...” María de Jesus Nájera Villarroel

“...mi libro favorito lo escribió Antoine de Saint-Exúpery...” Luis Cesar Vázquez Segovia

Agradecimientos

El presente estudio se consolidó mediante la participación de diversos individuos e instituciones, lo cual me motiva a expresar mi profundo agradecimiento a cada uno.

Al Doctor José Israel Betancourt Reyes (IIM-UNAM), por su apoyo y dirección para realizar el trabajo presente. Le agradezco la oportunidad que me brindó para realizar mis estudios doctorales. De igual forma agradezco los apoyos otorgados para asistir al XXX International Materials Research Congress (IMRC) y en las estancias realizadas.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada a lo largo de mis estudios de doctorado (CVU 557326).

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) y a todo su personal, por permitieron emplear la infraestructura para poder realizar mis estudios y la investigación del mí trabajo de tesis.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la Dirección General de Asuntos al Personal Académico (DGAPA) perteneciente a la UNAM, por su apoyo recibido en el proyecto titulado “*Aleaciones de Heusler nanoestructurados con efecto magnetocalórico: procesamiento, caracterización y realización de prototipos*” (IN104023).

Al Programa de apoyo a los estudios de posgrado (PAEP), por los apoyos empleados en la asistencia y la presentación del tema de tesis en el XXX International Materials Research Congress (IMRC), así como la adquisición de diversos consumibles para llevar a cabo el desarrollo del proyecto doctoral.

Al Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas (IIM-UNAM), por su invaluable guía, apoyo y participación en activo a lo largo del desarrollo de la presente tesis como miembro del comité tutorial.

A la Dra. María Herlinda Montiel Sanchez (ICAT-UNAM), por su asesoría continua como miembro del comité tutorial y su esmero como profesora a pesar de los inconvenientes presentados por la contingencia sanitaria provocada por el COVID.

Al Dr. José Andrés Matutes Aquino (CIMAV, S.C.) por permitirme convivir con su grupo de trabajo y la caracterización de diferentes propiedades magnéticas dentro de las instalaciones del CIMAV S.C., unidad Chihuahua.

Al M. en C. Carlos Santillán Rodríguez (CIMAV, S.C.) por sus atenciones al realizar las mediciones magnéticas de mis materiales y la agradable convivencia que me brindó.

Al Dr. Guillermo Manuel Herrera Pérez por la experiencia de una estancia en el Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados (CIMAV, S.C.), unidad Chihuahua. Además de las largas pláticas que para mí son memorables.

Al Dr. José Luis Sanchez Llamazares por brindarme la oportunidad de una estancia de investigación doctoral en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT A.C.), además de varias caracterizaciones magnéticas imprescindibles en mi trabajo.

Agradecimientos

Al equipo de trabajo del Laboratorio de tratamientos térmicos y arco eléctrico de la división de materiales avanzados del IPICYT A.C.; en especial al M. en C. Mauricio López Cruz por su invaluable colaboración.

Al Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre (IF-UNAM), quien ayudo y colaboró al realizar la medición de las isothermas de algunas de mis aleaciones.

Al Dr. José Trinidad Elizalde Galindo del Departamento de Física y Matemáticas de la Universidad Autónoma de la Ciudad de Juárez (UACJ), por la medición de algunas curvas de histéresis.

Al Dr. Jonathan Zamora Mendieta (IPICYT, A.C.) por su invaluable apoyo e instrucción en mi formación a lo largo de mi estancia doctoral.

Al Dr. Armando Reyes Montero (IIM-UNAM) por sus enseñanzas que me iniciaron en las prácticas de refinamiento Rietveld.

Al Dr. Federico Gonzales García de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), unidad Iztapalapa por la caracterización de rayos x de algunas de cintas.

Al Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez (IIM-UNAM) y al Dr. José Gonzalo Gonzales Reyes (IIM-UNAM), por su apoyo y consejos.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz (IIM-UNAM) por excelentes explicaciones y las caracterizaciones de XRD.

Al M. en C. Carlos Flores Morales (IIM-UNAM) por enseñarme los principios prácticos de la microscopia electrónica.

Al M. en C. Eliezer Hernández Mecinas (IIM-UNAM), por su apoyo y consejos a lo largo de mi estancia.

A la Dra. Lourdes Soledad Bazán Diaz y al Dr. Omar Novelo Peralta (IIM-UNAM), debido a sus diversas sesiones de microscopia electrónica de barrido y sus divertidas platicas.

A la Ing. Karla Erizeth Reyes Morales (IIM-UNAM), por algunas caracterizaciones térmicas de mis materiales.

A mis formadores, académicos e investigadores.

A mis compañeros; Marco Antonio Camacho Peralta, Israel Alfonso Tapia Núñez, Graciela Edith López Velazco y Aida Guadalupe Miranda Cordero.

A mis amigos; Jonas, Huachi, Marquito, Mau y Salitas.

Por último, pero no menos importante a todas aquellas personas que de una u otra forma me apoyaron y contribuyeron en la realización de este trabajo.

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Resumen | 4 |
| Objetivo general | 5 |
| Objetivos particulares | 5 |
| Capítulo 1. Introducción | 6 |
| Capítulo 2. Marco teórico | 12 |
| 2.1. Efecto magnetocalórico y materiales | 12 |
| 2.2. Comportamiento crítico | 13 |
| 2.3. Materiales con efecto magnetocalórico | 15 |
| 2.4. Aplicaciones del efecto magnetocalórico y sus limitantes. | 20 |
| 2.5. Ciclos de refrigeración por EMC y el ciclo de refrigeración por compresión de vapor. | 23 |
| 2.6. Parámetros operaciones de los materiales para RM | 26 |
| Capítulo 3. Propiedades magnéticas de los materiales | 28 |
| 3.1. El origen del momento magnético | 28 |
| 3.2. Susceptibilidad y permeabilidad magnética | 30 |
| 3.3. Clasificación de materiales magnéticos | 31 |
| 3.4. Campo molecular e interacción de intercambio. | 32 |
| 3.5. Anisotropía magnética | 33 |
| 3.5.1. Anisotropía magnetocristalina | 34 |
| 3.5.2. Anisotropía inducida | 35 |
| 3.5.3. Anisotropía de forma | 35 |
| 3.6. Dominios magnéticos | 37 |
| 3.7. La curva de histéresis y los mecanismos de magnetización. | 38 |
| Capítulo 4. Técnicas experimentales | 45 |
| 4.1. Cálculo del porcentaje de masa para las aleaciones | 45 |
| 4.2. Fundición de los lingotes | 47 |
| 4.3. Obtención de cintas mediante “melt-spinning” | 48 |
| 4.4. Tratamientos térmicos de las aleaciones | 50 |
| 4.5. Difracción de rayos X | 51 |
| 4.6. Refinamiento Rietveld | 52 |
| 4.7. Microscopia electrónica de barrido | 53 |
| 4.8. Análisis térmicos | 56 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.9. Magnetometría de muestra Vibrante | 58 |
| Capítulo 5. Resultados experimentales..... | 61 |
| 5.1. Aleación $Mn_{0.98}CoGe$ en cinta metálica (proceso “melt-spinning”) | 61 |
| 5.1.1. Caracterización microestructural..... | 61 |
| 5.1.2. Difracción de rayos X..... | 61 |
| 5.1.3. Refinamiento Rietveld | 63 |
| 5.1.4. Microscopía electrónica de barrido | 67 |
| 5.1.5. Análisis químicos y mapeo elemental..... | 70 |
| 5.1.6. Transiciones estructurales | 72 |
| 5.1.7. Propiedades magnéticas..... | 74 |
| 5.1.8. Temperatura de Curie..... | 74 |
| 5.1.9. Curvas de histéresis..... | 78 |
| 5.1.10. Desempeño del efecto magnetocalórico | 79 |
| 5.1.11. Cálculo de la curva de capacidad de refrigeración..... | 83 |
| 5.2. Aleación $MnCoSi$ en cinta metálica (proceso “melt-spinning”)..... | 84 |
| 5.2.1. Difracción de rayos X..... | 84 |
| 5.2.2. Análisis químicos y mapeo elemental..... | 86 |
| 5.2.3. Transiciones estructural y magnética | 87 |
| 5.2.4. Curva de histéresis | 89 |
| 5.2.5. Efecto magnetocalórico..... | 90 |
| 5.2.6. Cálculo de la curva de capacidad de refrigeración | 93 |
| 5.3. Aleaciones $MnCoGe$ en bulto | 94 |
| 5.3.1. Difracción de rayos X..... | 95 |
| 5.3.2. Refinamiento Rietveld | 96 |
| 5.3.3. Microscopía electrónica de barrido. | 101 |
| 5.3.4. Análisis químicos y mapeo elemental..... | 103 |
| 5.3.5. Transiciones estructurales | 105 |
| 5.3.6. Propiedades magnéticas..... | 107 |
| 5.3.7. Curvas de histéresis..... | 108 |
| 5.3.8. Transiciones magnéticas | 109 |
| 5.3.9. Comparativa de las transiciones magnéticas y estructurales..... | 111 |
| 5.3.10. Efecto magnetocalórico..... | 113 |
| 5.3.11. Cálculo de la curva de capacidad de refrigeración..... | 122 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.4. Compósitos de MnCoGe | 124 |
| 5.4.1. Difracción de rayos X | 125 |
| 5.4.2. Refinamiento Rietveld | 126 |
| 5.4.3. Transiciones estructurales | 132 |
| 5.4.4. Propiedades magnéticas | 133 |
| 5.4.5. Transiciones magnéticas de las aleaciones precursoras | 134 |
| 5.4.6. Curva de histéresis de las aleaciones precursoras | 135 |
| 5.4.7. Comparativa de las transiciones magnéticas y estructurales | 137 |
| 5.4.8. Efecto magnetocalórico de las aleaciones precursoras | 138 |
| 5.4.9. Cálculo de las curvas de refrigeración de las aleaciones precursoras | 143 |
| 5.5. Material compósito | 144 |
| 5.5.1. Temperaturas de transición de los compósitos | 144 |
| 5.5.2. Efecto magnetocalórico de los compósitos | 147 |
| 5.5.3. Cálculo de las curvas de capacidad de refrigeración de los compósitos | 150 |
| 5.6. Discusión general | 152 |
| 5.6.1. Aleaciones en cinta | 152 |
| 5.6.2. Aleaciones en bulto | 154 |
| 5.6.3. Materiales compósitos | 158 |
| 6. Conclusiones | 161 |
| 7. Referencias bibliográficas | 162 |
| 8. Trabajos presentados | 168 |
| 9. Comprobantes | 169 |

Resumen

El efecto magnetocalórico ha llamado la atención por su capacidad de ser empleado para sustituir la refrigeración por compresión de vapor, la cual es la tecnología comercial actual empleada en refrigeradores y sistemas de aire acondicionado. Entre las diversas ventajas para buscar el cambio tecnológico; el EMC resalta por una mejor eficiencia comparada con las aleaciones actuales y por otro lado el uso de un material en estado sólido evita el uso de gases basados en clorofluorocarbono que promueven el efecto invernadero.

El origen del fenómeno magnetocalórico radica en las propiedades del material; estos materiales se caracterizan por ser ferromagnéticos suaves. De los diversos materiales que pueden ser empleados para la refrigeración magnética se han elegido las aleaciones de MnCo (Ge, Si).

Las aleaciones de MnCo (Ge, Si) se caracterizan por ser aleaciones con buenos valores de ΔS_m que oscilan entre 6 a 32 J K⁻¹ Kg⁻¹. Mientras que los diversos reportes señalan la T_C en valores que varían desde 160 hasta 380 K. Esta familia de aleaciones presenta un aumento del EMC denominado por el adjetivo gigante, el cual es debido a un acoplamiento de las transiciones magnética y transición estructural.

En este trabajo se presentan y debaten las cualidades de la fabricación, caracterización estructural, caracterización magnética y caracterización magnetocalórica de una selección de soluciones solidas pertenecientes a la familia MnCo (Ge, Si). Las cuales son fabricadas por procesos de horno de arco y solidificación ultrarrápida por melt spinning.

Las caracterizaciones estructurales son realizadas por medio de las técnicas de difracción de rayos X, refinamiento Rietveld, microscopia electrónica de barrido y la espectroscopia de energía de dispersión de rayos X. Las transiciones estructurales se estudian por medio de la calorimetría diferencial de barrido y la transición magnética empleando curvas de termo magnetización. Las propiedades magnéticas se determinan mediante las curvas de histéresis magnética a temperatura ambiente. El desempeño del EMC se estudia por medio de las curvas isotermas, curvas de Arrot, curvas ΔS_m -T y las curvas de capacidad de refrigeración.

Objetivo general

- ✓ Desarrollar aleaciones base Mn con efecto magnetocalórico modulado para a temperatura ambiente

Objetivos particulares

- ✓ Establecer las condiciones óptimas para el procesamiento de aleaciones MnCoGe por métodos de colada en molde frío y enfriamiento ultrarrápido (técnica “melt-spinning”).
- ✓ Determinar las características microestructurales de aleaciones de MnCoGe.
- ✓ Determinar las propiedades magnéticas de aleaciones MnCoGe.
- ✓ Evaluar la modulación de las temperaturas de transición magnética y temperatura de transición estructural de aleaciones MnCoGe mediante sustituciones parciales de elementos, introducción de vacancias, microelemento y solidificación rápida.
- ✓ Establecer la correlación de fases cristalinas y su transición estructural con los procesos de modulación.
- ✓ Evaluar el desempeño magnetocalórico de aleaciones MnCo (Ge, B, Ga, Si) por medio de curvas de entropía magnética y capacidad de refrigeración.
- ✓ Desarrollar un material compuesto con desempeño magnético optimizado.

Capítulo 1. Introducción

La ciencia e ingeniería de materiales han moldeado el desarrollo de la humanidad de forma directa e indirecta a lo largo de la historia hasta integrar la sociedad actual. La importancia de los materiales sobre nuestra historia es tal que han sido empleados para denominar periodos de tiempo se han hecho usos materiales como piedra, hierro, bronce, entre otros. Actualmente podemos ver los avances de la ciencia e ingeniería de materiales en una gran cantidad de ejemplos diarios; como lo ilustran nuestros diversos bienes y posesiones.

Como ejemplos se encuentran las prendas de ropa donde la investigación de la óptica de materiales ha permitido crear telas que reflejen las luces incidentes para la seguridad de los usuarios; el caso de diversos bienes electrónicos como las televisiones y celulares han mostrado una disminución drástica en sus volúmenes a través del estudio de los semiconductores y además de la integración de pantallas táctiles por medio de materiales eléctricos. Accesorios como lentes de sol y anteojos han cambiado su peso con el estudio de aleaciones metálicas, también el uso de polímeros ha permitido cambiar el vidrio por policarbonato en el uso de las lentes y de esta forma disminuyendo el costo de tales objetos. En el aspecto médico la investigación de materiales tiene múltiples ejemplos que pueden citarse; como pueden ser el uso de la biocompatibilidad de materiales para creación de prótesis, también como el fenómeno de “memoria de forma” usado en diversos tratamientos ortodóncicos; entre muchos otros.

La investigación de los materiales también se enfoca en el campo energético y sustentable donde existen múltiples posibilidades, los sistemas de refrigeración son una de las diversas áreas de oportunidad. Actualmente hay una problemática por el crecimiento de los sistemas de refrigeración basados en compresión de vapor como la principal técnica usada por parte de las diferentes economías mundiales en las áreas industriales y domésticas; las exigencias energéticas y de cantidad tanto de refrigeradores como aires acondicionados ha aumentado de forma alarmante.

Introducción

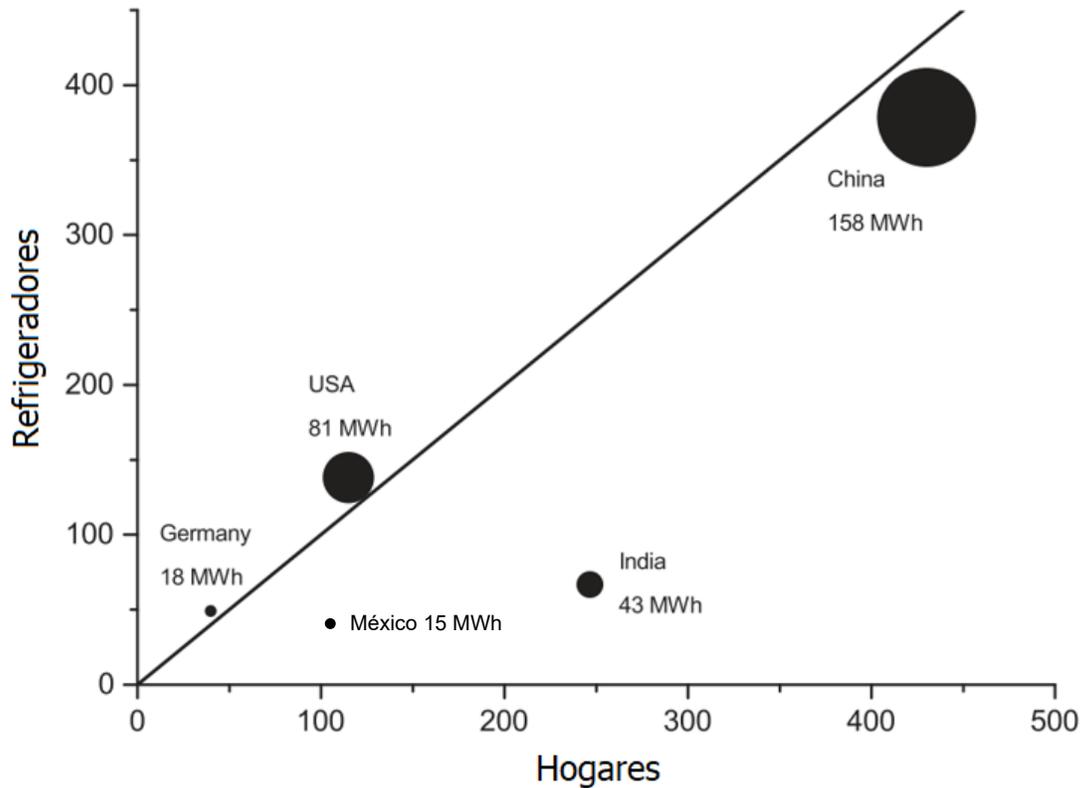


Figura 1.1. Relación de la cantidad de Refrigeradores por cantidad de hogares en diferentes países. Cada país muestra su respectiva demanda energética solo para los refrigeradores entre los años 2013 -2015. (adaptado de Gauß et al., 2016). Los datos de Mexico se obtuvieron con información del INEGI del año 2019.

La figura 1 muestra la relación de refrigeradores por hogar para Alemania, USA, México, India y China; la tendencia general es que exista por lo menos un refrigerador por hogar. También se puede observar que el círculo asociado a cada nación muestra la demanda energética de estos refrigeradores y su tamaño aumenta conforme la demanda energética crece; la cual ronda entre 15 a 158 MWh por nación.

Existe la posibilidad de crear refrigeradores, congeladores y sistemas de aire acondicionado a partir de materiales metálicos; por lo cual esta línea de investigación se ha vuelto atractiva en la sociedad actual. Entre los beneficios que sobresalen de este desarrollo tecnológico se encuentran; una mayor eficiencia con respecto a la tecnología comercial y la protección a la capa de ozono, ya que el uso de materiales sólidos evita la degradación de dicha capa. Con base a esta ventaja, el desarrollo e investigación de estas tecnologías se ha vuelto de gran interés en años recientes (Law & Franco, 2022)

Estas tecnologías se basan en fenómenos “calóricos”. Existen tres fenómenos calóricos referidos en la literatura: fenómeno barocalórico, fenómeno elastocalórico y fenómeno magnetocalórico (EMC, por sus siglas). Tales fenómenos tienen sus respectivas ventajas como desventajas; sin embargo, algunos estudios realizados por el departamento de energía de E.U. apuntan al fenómeno magnetocalórico como el más viable para remplazar el ciclo de compresión de vapor (Brown et al., 2012).

Introducción

Como lo menciona Anders Smith (Smith, 2013), el fenómeno magnetocalórico no corresponde a un descubrimiento actual. Los indicios del fenómeno se encuentran en trabajos relacionados con William Thomson (1860), quien deduce consideraciones termodinámicas generales relacionado la temperatura con la magnetización de un material ferromagnético. El trabajo de Lord Kelvin no logro medir o estimar el tamaño de tal fenómeno pues represento un reto tecnológico para su época; el acero muestra una variación de pocos grados a 770 °C ante un campo magnético de 1 Tesla. Sin embargo, comprendió que tal fenomenología tiene sus máximos valores cuanto los sólidos magnéticos pierden su comportamiento ferromagnético (Temperatura de Curie, T_c).

En 1881 Emil Warburg presenta un artículo de nombre “*On some effects of the coercive force*”, donde define la fuerza coercitiva como la causa una parte de la magnetización de hierro manteniendo tal fuerza aun cuando la magnetización ha cesado. Los experimentos de Walburg sobre un alambre de hierro que son magnetizados y desmagnetizado de forma continua muestran una variación de las curvas M-H; este fenómeno es nombrado histéresis. En su escrito Walburg estima el trabajo desarrollado en el alambre de hierro para el ciclo de magnetización, mostrando que se termina en el mismo estado magnético. Por lo cual se concluye que el trabajo magnético es disipado como calor en el cuerpo de hierro; enunciando así la ley de Warburg, la cual establece que la histéresis es una fuente de perdida de calor de una cantidad de calor igual al área encerrada por el diagrama de histéresis del cuerpo ferroso.

El trabajo de Walburg hace referencia a mediciones de calor y en un trabajo de magnetización siguiente (1882) distingue tres elementos que contribuyen a la respuesta térmica del cuerpo expuesto a un campo variante en tiempo. Estas son:

- 1.-El calor por histéresis
- 2.-El calor por corrientes Eddy inducidas por el campo magnético
- 3.-El calor reversible producido por la misma dependencia de la temperatura con la magnetización.

Joshep Stefan (1871) aprovecha estas ideas para descripción de un motor termomagnético o piromagnético. El principio fundamental de estos sistemas es realizar un trabajo de eje mediante una fuerza magnética intermitente provocado en un sólido ferromagnético, el cual varía entre estados de ferromagnético y paramagnético debido a la variación de temperatura alrededor de la temperatura de Curie.

La descripción de J. Stefan atrae la atención de grandes personajes como Thomas Alba Edison y Nicola Testa; quienes toman el principio de operación para diseñar y patentar versiones de motores, en 1888 y 1889 respectivamente. Tales diseños no fueron materializados.

En 1905 P. Langevin propone una teoría para los gases paramagnéticos, en la cual las moléculas tienen asociado un momento magnético independiente originado por sus electrones. Esta idea permite explicar la relación de proporcionalidad inversa entre la temperatura y la susceptibilidad magnética; es decir que permite explicar la denominada ley de Curie.

Introducción

Pierre Weiss extiende la teoría de Langevin y la desarrolla para los materiales ferromagnéticos; para lo cual considera la existencia de un campo magnético interno. Tal conceptualización aclara la desaparición del magnetismo en la temperatura de Curie, debido a la transición entre un estado ferromagnético a un estado paramagnético.

Las investigaciones de Weiss se desarrollan de forma experimental en 1917, colaborando con August Piccard. Una de sus investigaciones desarrolladas sobre muestras de níquel muestra un proceso de calentamiento reversible en una temperatura de aproximadamente 354 °C con un aumento de la temperatura de 0.7 °C con la aplicación de 1.5 T. Weiss y Piccard denominan su descubrimiento como “*novel magnetocaloric effect*”, del cual toma el nombre actual de tal fenomenología “fenómeno magnetocalórico”. Sus diferentes experimentos muestran que el fenómeno magnetocalórico es reversible y muestra su máximo valor en la temperatura de transición magnética.

El efecto magnetocalórico puede ser aplicado como lo mostraron en 1933 Giaque y MacDougall. Mediante la magnetización-desmagnetización de sales paramagnéticas en contacto con helio liquido lograron disminuir su temperatura por debajo de 1 K.

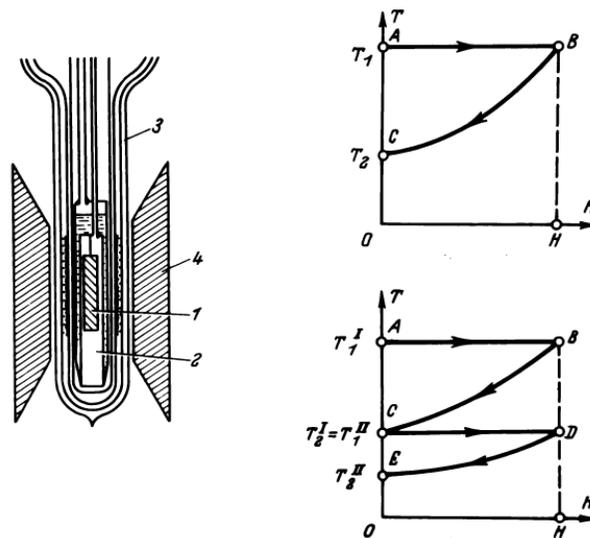


Figura 1.2. Esquema del prototipo y de los ciclos T-H usados por Giaque y McDougall. El esquema del prototipo muestra la ubicación de las sales paramagnéticas (1) los cuales están contenidos en un vaso de Dewar (2). El vaso de Dewar es enfriado por la circulación de helio (3) y el cual se encuentra entre los polos de un electroimán (4). Los diagramas T-H, muestra los procesos de aplicación campo magnético y aumento de temperatura (A-B), el cual es seguido de un proceso de extracción de calor y disminución de campo (B-C). En el diagrama T-H de la parte inferior se muestra como estos procesos se repitieron nuevamente (C-D-E) para alcanzar una temperatura mucho menor. (adaptado de Sychev, 1973)

El descubrimiento del gadolinio en 1935 por parte de Urbain, Weiss y Trombe, muestra un estado ferromagnético con transición a paramagnético a temperatura cercana del ambiente. Tal descubrimiento permite generar sistemas de refrigeración basados en el EMC a

Introducción

temperatura ambiente. En 1976 G. Brown muestra que mediante el uso del gadolinio en un dispositivo se puede hacer variaciones entre 46 °C hasta -1 °C.

Este es un punto de inflexión para el estudio aplicado del fenómeno magnetocalórico mediante la creación de diversos prototipos funcionales, con la intención de explorar la refrigeración magnética del estado sólido. En la figura 3 se encuentra un conteo de algunos prototipos reportados entre los años 1987 a 2009 a lo largo del mundo entre los años 1976 al 2019. En esta fig. 3 se puede observar el aumento de investigaciones de dicha tecnología, cabe mencionar que entre las naciones que reportan tales productos están E.U., Japón, Francia, China, Canadá, primordialmente.

El comportamiento de la fig. 3 muestra un aumento de los prototipos funcionales a partir del año de 1997, mostrando que las inversiones en investigaciones para la disminución de la huella de CO₂ y el aumento de la eficiencia energética son antecedidos por el protocolo de Kioto. Lo cual demuestra el alto valor de los estudios relacionados con el efecto magnetocalórico, tanto en ciencia básica como en ingeniería aplicada. Reto al cual se agrega el trabajo presente

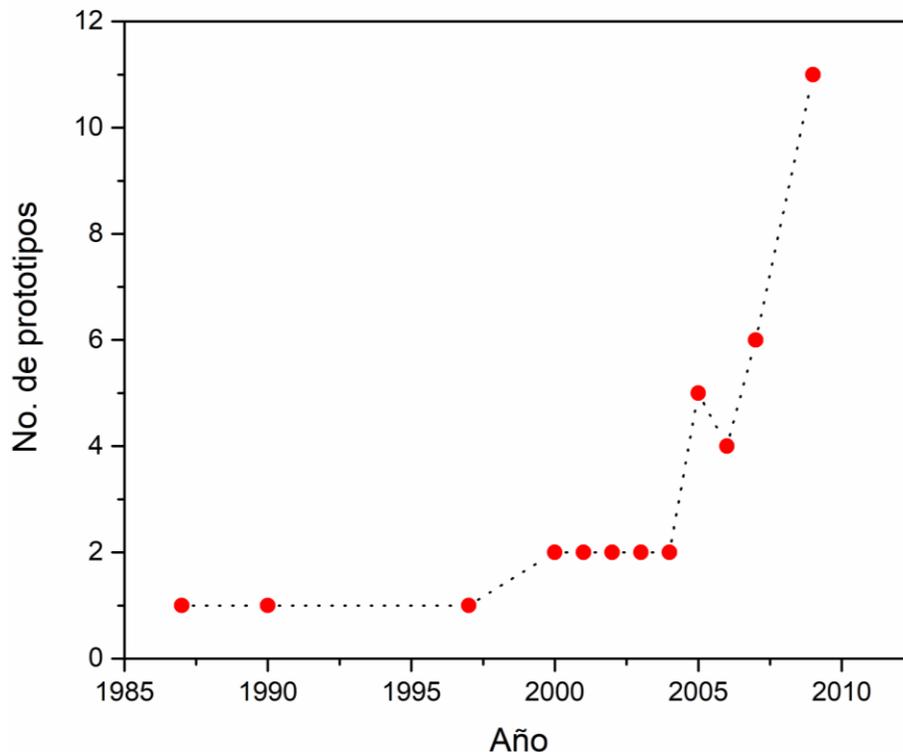


Figura 1.3. Relación de numero prototipos de bombas de calor y refrigeradores magnéticos basados en EMC reportado entre 1973 al 2009.(Engelbrecht et al., 2010; Huang et al., 2019; Tura & Rowe, 2010; B. Yu et al., 2010)

El aumento en el interés en los prototipos de refrigeración de estado sólido empleando el efecto EMC ha mostrado una variedad de mejoras con respecto al prototipo de Brown en 1976. Entre los diversos prototipos se ha observado una potencia máxima alcanzada de 600

Introducción

W por un equipo de USA en Ames Ast. Corp. En el 2011 el grupo de trabajo de la Universidad de Victoria en Canadá alcanzó la diferencia de temperatura adiabática 59 K, este ha sido el máximo valor de diferencia de temperatura registrado del año 1986 al 2019.

La ciencia y la ingeniería avanzaron en el desarrollo de estos sistemas generando un nuevo tipo de prototipo denominado de segunda generación o rotatorio, con una mucho mejor respuesta y eficiencia. Permitiendo disminuir la cantidad de material de trabajo y el campo magnético empleado. El campo magnético de los prototipos de primera generación o recíprocos llegaron a alcanzar 7 Teslas, en contra parte en la década de 2010 a 2020 los prototipos recíprocos emplean un campo magnético que oscila entre 0.9 a 1.5 T. Es importante mencionar que dicho campo se alcanza mediante el empleo de imanes permanentes y electroimanes; a diferencia del uso de superconductores para alcanzar los 7 Teslas previamente mencionados.

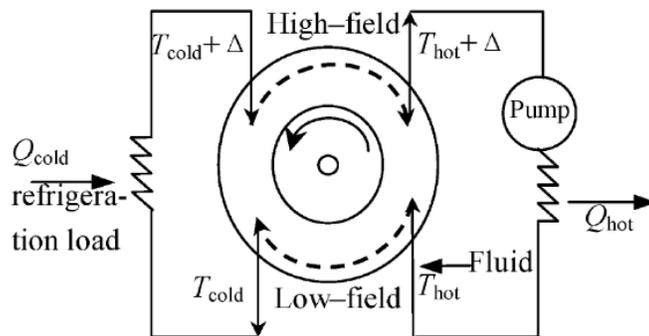


Figura 1.4. Bosquejo del principio fundamental del desarrollo de un sistema de refrigeración magnética con arquitectura rotatoria (modificado de (B. F. Yu et al., 2003)). El círculo central indica el soporte sobre el cual se coloca el MMC el cual se desplaza sobre una circunferencia, magnetizándose y desmagnetizándose constantemente ante la presencia de área de alto y bajo campo. La variación de temperatura es aprovechada por el flujo constante de algún fluido, el cual es enviado a los intercambiadores por medio de bombas. En los intercambiadores se hace fluir el calor en diferentes direcciones y uno de estos es aprovechado para el proceso de refrigeración.

Capítulo 2. Marco teórico

2.1. Efecto magnetocalórico y materiales

En los materiales magnéticos se observa un cambio de la temperatura al ser expuestos a un campo magnético generado por una fuente externa (en condiciones adiabáticas). Este cambio de temperatura se conoce como “efecto magnetocalórico” (EMC). El EMC se puede explicar mediante la entropía del material (S_t), la cual tiene tres contribuciones principales: la entropía de la red cristalina (S_l), la entropía del electrón (S_e) y la entropía magnética (S_m) debida a los momentos magnéticos asociados a la red cristalina (A.M. Tishin, 2016).

$$S_t = S_e + S_l + S_m \dots 2.1$$

Cuando el sólido se encuentra a temperatura ambiente (298 K aproximadamente) el efecto a de la entropía del electrón es muy reducida, por lo que, para fines prácticos puede descartarse:

$$S_t = S_l + S_m \dots 2.2$$

En caso de que el material sea expuesto a un campo magnético externo, los momentos magnéticos de la red cristalina se alinean en la dirección de dicho campo; promoviendo así una variación de la entropía magnética. Al estar en condiciones adiabáticas, el cambio de entropía total del sólido debe permanecer constante, y, por tanto, la entropía de red debe compensar el cambio.

$$\Delta S_t = \Delta S_l + \Delta S_m \dots 2.3$$

La variación de la entropía de la red cristalina está asociada a las vibraciones en la red, por lo cual uno de sus efectos macroscópicos es el cambio de la temperatura del material.

El EMC se puede describir mediante un modelado termodinámico aplicando el potencial de Gibbs y la energía interna (Balli et al., 2017; Franco & Bl, 2012), ambas considerando un proceso magnético de trabajo. Cabe recalcar que la introducción del potencial de Gibbs radica en hacer uso de un proceso isobárico ante variaciones de temperatura debida a cambios del campo magnético. Para considerar el proceso magnético se debe de aplicar la inserción de dos variables una intensiva y otra extensiva de naturaleza magnética, las cuales son: campo magnético \mathbf{H} y magnetización del material \mathbf{M} . El trabajo de origen magnético es entonces: $[dW = H\mu_0 dm]$. A partir de las consideraciones anteriores, la diferencial de energía interna $U(S, V, m)$ es la siguiente:

$$dU = TdS - pdV + H\mu_0 dM \dots 2.4$$

Por otro lado, el potencial de Gibbs se puede describir mediante la ecuación 2:

$$G(T, p, H) = U - TS - pV - M\mu_0 H \dots 2.5$$

Ante lo cual su respectiva diferencial resulta ser:

$$dG = dU - TdS - Sdt - pdV - Vdp - M\mu_0 dH - \mu_0 HdM \dots 2.6$$

Marco Teórico

Al relacionar las diferenciales 4 y 6 se obtiene la siguiente relación:

$$dG = Vdp - SdT - M\mu_0 dH \dots 2.7$$

Para continuar se recuerda que es un proceso isobárico por lo cual el primer sumando es nulo, ante esto se puede relacionar tanto la entropía como el momento magnético con las siguientes derivadas parciales:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,H} \dots 2.8$$

$$-M\mu_0 = \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{p,T} \dots 2.9$$

Mediante la segunda derivada se llega a una relación de Maxwell descriptiva del proceso magnetocalórico.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p,T} = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} \dots 2.10$$

El cambio de entropía (ΔS) de un material magnético tras la aplicación de un campo magnético (H) se relaciona con el de la magnetización (M) con respecto a la temperatura (T) a través de la relación termodinámica de Maxwell (ecuación 10), es decir:

$$dS = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH \dots 2.11$$

Por tanto, el cambio de entropía magnética se puede calcular como sigue:

$$\Delta S_M(T, H) = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \dots 2.9$$

2.2. Comportamiento crítico

Los materiales en general pueden presentar tres fases comúnmente; fase sólida, fase gaseosa y fase líquida. Un mismo material puede presentar las tres fases dependiendo de las condiciones de presión y temperatura; en el medio natural la presión resulta ser entendida como un valor constante. Es por esta razón que la temperatura es la variable de mayor importancia para presentar la fase de la materia; por ejemplo, el Mn se observa como un sólido a temperaturas menores a 1579 K, en el intervalo de 1579 K hasta 2334 K se observa en su estado líquido y a temperaturas mayores de 2334 K se encontrará en fase gaseosa.

Es evidente que las propiedades físicas de los materiales dependen de la fase que presenten; es decir, el cambio de sus propiedades presenta su variación en la temperatura de transición de fase (también denominadas temperaturas críticas). En el caso del Manganese sus temperaturas críticas son 1579 K y 2234 K para las fases sólido-líquido y las fases líquido-gaseoso respectivamente.

Se conoce como comportamiento crítico a la evolución de las propiedades físicas cercanas a la temperatura crítica, una de las teorías más extendidas para su modelado es la de los

Marco Teórico

exponentes críticos. La idea fundamental se basa en modelar los cambios abruptos de propiedades mediante leyes de potencias, las cuales se estructuran como:

$$M = Cm^p \dots 2.10$$

Donde:

M es la magnitud dependiente

C es una constante de proporcionalidad

m es la magnitud independiente

p es el valor del exponente critico

Los materiales magnéticos tienen sus propias fases las cuales son antiferromagnética, diamagnéticas, ferromagnéticas y paramagnéticas principalmente. La temperatura crítica en una transición antiferromagnética-paramagnética se conoce como la temperatura de Neél; la respectiva a la transición ferromagnética-paramagnética se conoce como temperatura de Curie. El parámetro empleado como magnitud independiente se conoce como temperatura reducida, la cual se calcula según la ecuación 11.

$$\varepsilon = \left| \frac{T - T_{cri}}{T_{cri}} \right| \dots 2.11$$

La tabla 2.1 muestra la relación entre propiedades físicas de un cambio de fase magnético y su respectivo coeficiente crítico. El calor específico entre las fases magnéticas se modela con el exponente crítico alfa (α), magnetización del material en vecindad de la transición disminuye conforme lo dicta el coeficiente crítico beta (β). La susceptibilidad inicial hace referencia al comportamiento de la magnetización conforme se presentan campos magnéticos H bajos, lo cual está modelado por el coeficiente crítico gamma(γ). Finalmente, para modelar la isoterma justo en la temperatura crítica se usa el coeficiente crítico delta(δ).

| Variable física | Ley de exponentes |
|-------------------------|-------------------------------------|
| Calor específico | $C_H \sim \varepsilon ^{-\alpha}$ |
| Magnetización | $M \sim (-\varepsilon)^{-\beta}$ |
| Susceptibilidad inicial | $\chi_0 \sim \varepsilon^{-\gamma}$ |
| Isoterma crítica | $M \sim H^{\frac{1}{\delta}}$ |

Tabla 2.1. Variables físicas empleadas en los sistemas magnéticos y su respectivo exponente crítico.

Los valores de los exponentes críticos que modelan el comportamiento en la región crítica dependen del tipo de aproximación empleada; estos valores cambian como lo muestra la tabla 2.2.

| Aproximación | α | β | γ | δ |
|---------------|----------|---------|----------|----------|
| Campo medio | 0 | 0.5 | 1 | 3 |
| 3D-Ising | 0.11 | 0.33 | 1.24 | 4.82 |
| X-Y | -0.01 | 0.35 | 1.32 | 4.81 |
| 3D-Heisenberg | -0.13 | 0.37 | 1.33 | 4.8 |

Tabla 2.2. Valores de los exponentes críticos estimados según el modelo de aproximación.

2.3. Materiales con efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico es una propiedad intrínseca de los materiales magnéticos, estudiado principalmente en ferromagnéticos suaves. Los materiales de mayor interés pueden ser clasificados en dos grandes categorías, aquellos basados en tierras raras y aquellos libres de tierras raras (Franco et al., 2018; Franco & Bl, 2012). Sin embargo, los materiales magnetocalóricos (MMC, por sus siglas) son agrupados dentro de una multitud de familias diferentes según la literatura (Franco & Bl, 2012), como lo son:

- **Fases de Laves:** Las denominadas Fases de Laves reciben tal denominación por el cristalógrafo de origen alemán Fritz H. Laves (1906-1978). En su investigación estudio varios elementos con una relación estequiométrica denotada por AB_2 , tal relación estequiométrica se caracteriza por favorecer el empaquetamiento compacto de los átomos esféricos en tres estructuras cristalinas principalmente; cubica tipo del $MgCu_2$ (Fd3m), hexagonal tipo $MgNi_2$ ($P6_3/mmc$) y hexagonal tipo $MgZn_2$ ($P6_3/mmc$); cuya relación de radios atómicos ronda el 1.2:1 aproximadamente.

En el caso de los materiales que presentan EMC pertenecientes a esta categoría se reducen a una determinada cantidad de composiciones, la razón para tal afirmación se encuentra en los elementos constituyentes. Retomando la relación estequiométrica AB_2 en aleaciones con efecto magnetocalórico, los elementos A se reduce a tierras raras como Gd, Hf y Dy entre otros. Para el caso del aleante B, se usan metales de transición primordialmente (Mn, Co, Ni, Ga, Y, etc) aunque se encuentran otros elementos como B, C, Al y otros metaloides (Franco et al., 2018).

Las fases de Laves con composiciones de pseudobinarios presentan estructuras cristalinas correspondientes no solo a las clásicas estructuras si no alguna otra fase diferente (Burrola-Gándara et al., 2012) .

- **Aleaciones base La (Fe, Si):** En el diagrama de fases binario del La y el Fe muestra la inmiscibilidad de ambos aleantes en consecuencia no se genera ningún compuesto intermetálico. Pero la inclusión de pequeñas cantidades de Si o Al pueden conseguir la construcción de estructuras cubicas centradas en las caras del tipo de $NaZn_{13}$. Este tipo de compuestos intermetálicos puede llegar a generar un efecto magnetocalórico gigante (EMCG); por otro lado, la variación del Si permite sintonizar la aleación entre transiciones de orden entre primer y segundo orden. En estos sistemas se han estudiado sustituciones parciales de tierras raras como Ce, Nd, Pr, Gd y Er. Los estudios muestran una disminución de la temperatura de transición de Curie, así como un mejoramiento del EMC.

Los datos recopilados muestran un interés predilecto por el uso de Si como elementos promotores de la síntesis de compuestos entre La y Fe. Esto se debe al interés de sintonizar la transición a temperatura ambientes, pues las aleaciones con composición de aluminio tienen temperaturas de transición entre 150 a 185 K. Además, en los

Marco Teórico

estudios se puede observar que la introducción del Al disminuye en gran medida la entropía.

- **Aleaciones base Gd (Si, Ge):** Familia de intermetálicos que son estudiados por Pecharsky y Gschneidner en los años de 1997 a 2003 con el estudio de $Gd_5Si_2Ge_2$ (A. O. Pecharsky et al., 2002, 2003; V. K. Pecharsky & Gschneidner, 1997), el cual presentó una transición de primer orden constituida por una transición magnética y una estructural entre una celda ortorrómbica del tipo Gd_5Si_4 (grupo espacial $Pnma$) a una monocíclica (grupo espacial $P2_1/a$). Estos sistemas presentan una fuerte relación entre las transiciones magnéticas y estructurales; en consecuencia, es frecuente encontrar el EMCG dados los altos valores de variación entrópica.

En otras palabras, la interacción entre la red magnética y la red atómica los hace materiales sensibles a sufrir las transiciones magneto estructuradas; lo cual se puede promover por la variación de campo magnéticos externo, cambios de la presión o la temperatura.

- **Manganitas ferromagnéticas de lantano ($LaMnO_3$):** Las manganitas perovskitas son estructuras derivadas del $LaMnO_3$, que usualmente poseen una estructura ortorrómbica típica del $CaTiO_3$. El Lantano pueden ser sustituido parcial o completamente por otra RE; por su parte el Mn puede ser sustituido solo de forma parcial por otro metal de transición. Por lo cual, la fórmula estequiométrica se puede modelar mediante la siguiente relación $La_{1-x-y}RE_xA_yMn_{1-z}TM_zO_3$.

El conjunto de compuestos de fórmula $LaMnO_3$ presenta un estado semiconductor y un orden magnético correspondiente al antiferromagnetismo a una temperatura de 150 K, sin embargo, el ferromagnetismo es observado ante la formación de una mezcla de iones de valencia de Mn mediante mecanismo de doble super intercambio entre Mn^{4+} y Mn^{3+} . Para lograr tal estado de mezcla de valencia se usan la introducción parcial de RE no trivalentes, un exceso de oxígeno o también la deficiencia del La.

- **Aleaciones base MnFe (As, P):** Estos sistemas tienen propiedades magnetocalóricas interesantes; su estructura corresponde a un arreglo hexagonal del tipo Fe_2P . Algunas revisiones de este material muestran una TMPO magneto estructural, como ejemplo el sistema $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ se muestra el EMCG con una variación de $\Delta S = -14 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ante un campo de 2 T a 300 K; acompañado de una histéresis térmica por debajo del 1 K.

Estos sistemas muestran la cualidad de sintonizarse para la temperatura de transición mediante la relación de Mn/Fe, el aumento de Mn provoca una disminución de la temperatura de transición. Además, estudios hechos con espectroscopia de Mössbauer muestran que la relación As/P permiten la variación de la temperatura de transición entre 168 K a 332 K con la particularidad de no perder el EMCG.

Marco Teórico

Dentro de la serie $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ se puede encontrar un punto triple magnético (MF-FM-AFM) en concentraciones de $x < 0.35$ en la temperatura de 210 K, así lo muestra el diagrama de fase reportado por Hermann R. P.

- **Aleaciones base MnAs:** El estudio de estas composiciones se reporta desde 1985 (Kuhrt et al., 1985), donde mostraron $\Delta T_{ad} = 0.2$ K a 318 K para la aleación MnAs. El interés en esta agrupación de aleaciones se retoma cuando se reporta la presencia del EMCG en una transición FM a PM con valores notables, $\Delta S = -30$ J Kg⁻¹ K⁻¹ acompañado de $\Delta T_{ad} = 13$ K ante 5 T a 318 K. La existencia de estos resultados se debe a la presencia de una transición magneto estructural entre una estructura FM hexagonal del tipo NiAs a una estructura PM ortorrómbica tipo MnP.

Las substituciones parciales permiten la reducción de la temperatura de transición, por ejemplo, la introducción del aleante Sb por el As en $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$; también lo acompaña la reducción de la histéresis térmica. Esta sustitución también incluye la presencia de cambio de TMPO a TMSO ante un 10% de Sb. Esta serie de compuestos ha tenido un amplio interés por lo que se presentan estudios de correlación de la presión aplicada-transición de temperatura, impacto de la compactación, influencia del dopaje químico en las fases magnéticas. Además, es necesario recalcar la presencia de efecto magnetocalórico gigante en ciertas aleaciones.

- **Aleaciones base Mn (MT, Si, Ge):** Son composiciones similares a las A. de Heusler, padecen de transiciones martensíticas de una estructura ortorrómbicas tipo TiNiSi a hexagonales tipo Ni₂In, tal es el caso del MnCoGe. En las variaciones composicionales se ha reportado variaciones del cambio estructural en diversos estudios y también de la sintonización de temperatura de transición. La sintonización se logra mediante diversas formas como pueden ser la introducción de vacancias (Mn o Co), la introducción de elementos de radio pequeño para ocupar sitios intersticiales (B o C) y también mediante presión o esfuerzos externos o internos.

Son aleaciones que pertenecen a uno de los tanto sistemas o composiciones existentes basados en manganeso, estos sistemas se caracterizan por ser frágiles. Los datos de diversos estudios muestran que son aleaciones con valores de hasta 47 J Kg⁻¹ K⁻¹ para ΔS_m a temperaturas similares al ambiente

- **Aleaciones de Heusler:** Las aleaciones de Heusler son una familia de varias aleaciones que se pueden clasificar en diversas subcategorías; entre las cuales se encuentran aleaciones de Heusler totales o completas (traducido del inglés “full-Heusler alloys”), semi o medias aleaciones de Heusler (traducido del inglés “half-Heusler alloys” o “semi-Heusler alloys”), aleaciones cuaternarias (traducidas del inglés “quaternary Heusler-alloys”) y las aleaciones de Heusler inversas (traducidas del inglés “inverse Heusler-alloys”).

Las cualidades que distinguen entre los diferentes tipos de aleaciones de Heusler están en la formula estequiométrica y en la organización de los átomos en las subredes. Las aleaciones totales, inversas y cuaternarias de Heusler tienen la formula estequiométrica X_2YZ ; por su parte las aleaciones semi-Heusler presentan la formula

estequiométrica XYZ. Además de la clasificación por su fórmula estequiométrica se puede determinar el tipo de aleación de Heusler, por medio del arreglo de los átomos en la celda unitaria. Las aleaciones de Heusler se caracterizan por tener tres subredes con una estructura cubica centrada en las caras típicas del grupo espacial Fm3m.

Son aleaciones ternarias compuestas primordialmente de materiales no magnéticos que presenta propiedades magnéticas al ser aleadas, las cuales son nombradas en honor al científico alemán Friedrich Heusler. Esta naturaleza magnética se debe a las interacciones de intercambio entre los elementos que componen la aleación; los compuestos de la aleación son metales de transición como Ni o Co, usualmente uno de ellos son elementos del nivel electrónico 3d (elemento X). El otro metal de transición usualmente Mn (elemento Y) debido a la formación de interacciones de intercambio y algún elemento del nivel electrónico P (elemento Z) como Ga, In, Sn o Sb.

Hace un par de años se ha empezado a hablar de una clasificación de materiales denominada como aleaciones de alta entropía (AAE, por sus siglas)(Law & Franco, 2021, 2022). Teniendo interés en diversas áreas de aplicación que incluyen desde prótesis hasta aleaciones para refrigeración magnética. Por lo cual se introduce en esta revisión.

- **Aleaciones del Alta entropía:** La alta entropía se refiere a la entropía de mezcla y cuando su valor es $\Delta S_{mez} > 1.51R$ se considera de alta entropía, donde R es la constante de los gases; lo cual se conoce como la definición base de entropía.

Esto se puede lograr con las aleaciones con por lo menos cinco elementos principales cuya composición sea de entre: $5 \% \text{ at.} \leq C_i \leq 35 \% \text{ at.}$ También pueden contener elementos minoritarios con valores de: $0 \% \text{ at.} \leq C_j \leq 5 \% \text{ at.}$ Lo antes mencionado se conoce como la definición de base composición.

Actualmente los reportes han mostrado que las aleaciones de alta entropía tienen transiciones en un intervalo extremadamente amplio dependiendo de su composición, un aspecto muy diferente de las categorías de materiales con EMC antes citados. Aquellas que están compuestas principalmente por tierras raras presentan un intervalo cercano de 10 a 120 K; mientras que las aleaciones que poseen primordialmente diversos metales elevan su intervalo que ronda entre 150 K a 900 K.

Aunado a las ventajas que suelen presentar en propiedades mecánicas y de corrosión, que no poseen otros materiales magnetocalóricos convencionales; son el motivo por el cual siguen siendo materiales aptos para su posible aplicación.

Los materiales que presentan EMC requieren de una variedad de cualidades para ser aplicados de forma generalizada; de las cuales cabe destacar:

1. Libre de elementos dañinos o tóxicos para el ser humano.
2. Temperatura de Curie en el intervalo de trabajo T_C
3. Máximo valor de variación entrópica magnética ΔS_m a bajo campo
4. Máxima variación de la temperatura en condiciones adiabáticas ΔT_{ad}
5. Altas cantidades de calor específico
6. Baja histéresis magnética
7. Mínimo efecto de histéresis térmica

Marco Teórico

Dentro de los diversos reportes de índole científico que han sido revisado, son la ΔS_m y la temperatura de transición usualmente sienta la T_C las características principales para definir al EMC. Estas dos cualidades han sido resumidas en las siguientes figuras.

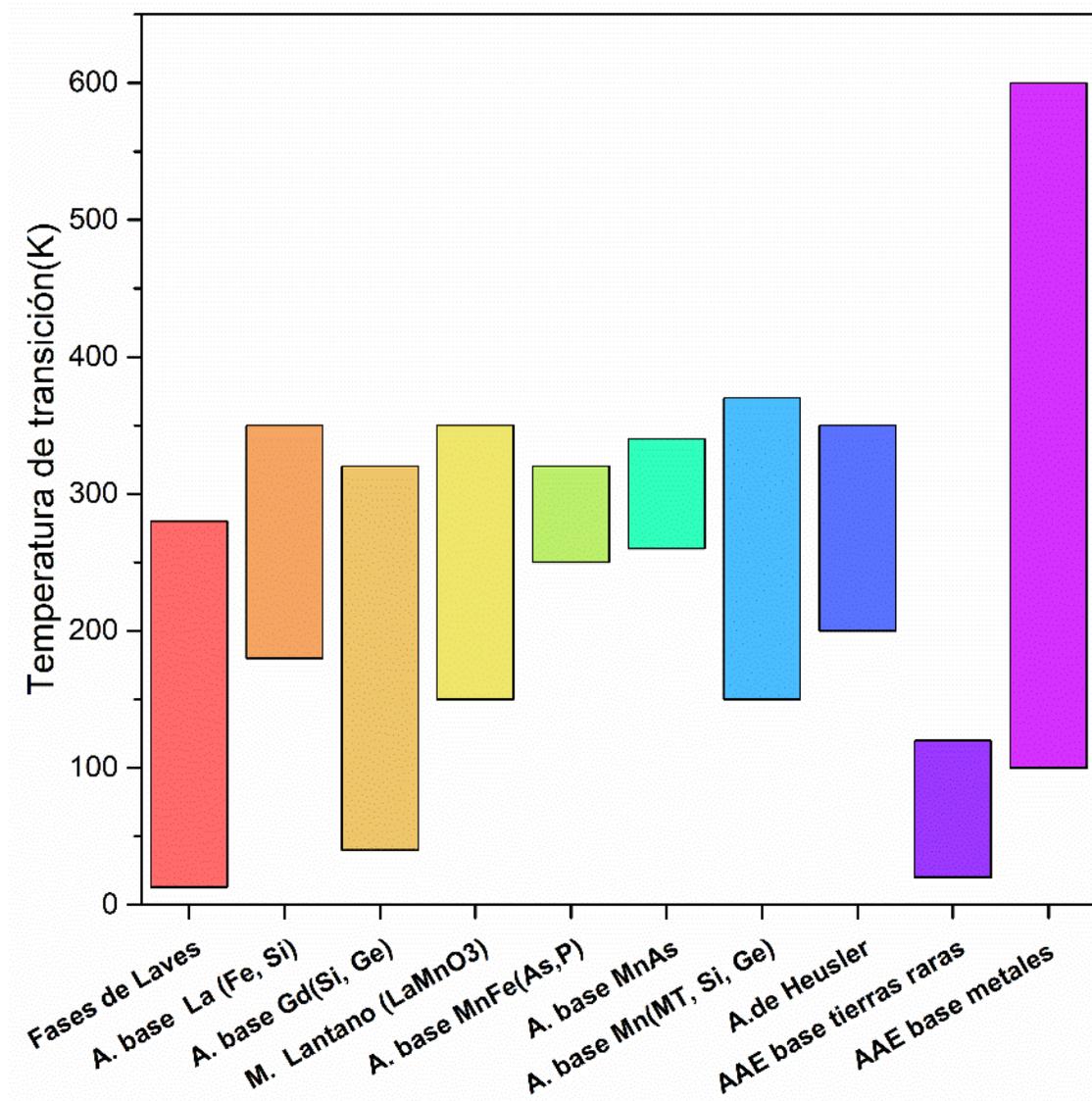


Figura 2.1. Intervalos donde se presenta el máximo valor EMC para diversas familias de materiales.

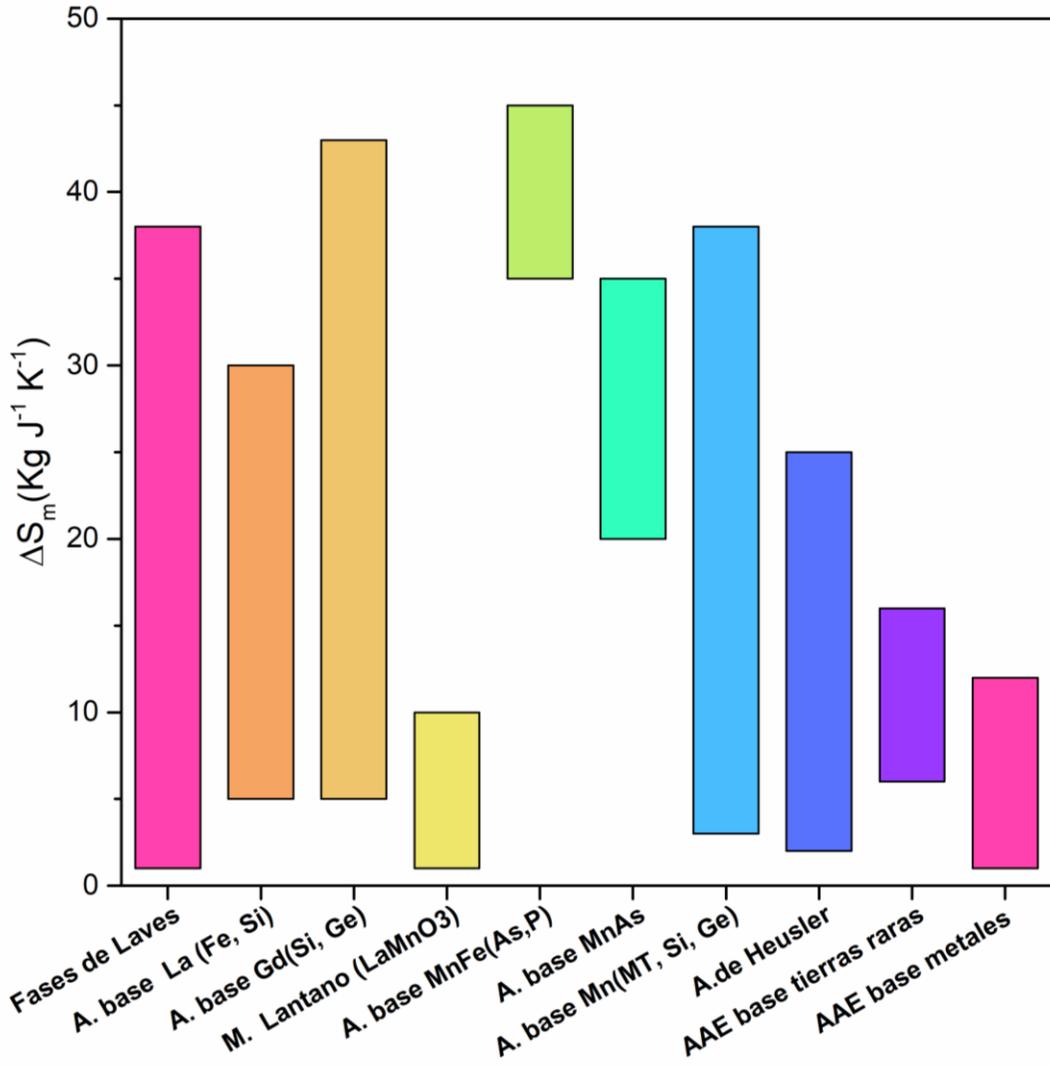


Figura 2.2. Intervalos de ΔS_m para las diversas familias de materiales EMC ante variaciones de campo magnético de 0 a 5 T y de 0 a 2 para aleaciones de alta entropía base metales de transición.

2.4. Aplicaciones del efecto magnetocalórico y sus limitantes.

El EMC es un fenómeno conocido desde 1881 por Emmil Warburg, a pesar de esto su aplicación es mucho más reciente. Las primeras ideas para aplicar este fenómeno son del año de 1887 por Joseph Stephan, el cual establece la idea de usar motores basados en el fenómeno magnetocalórico, sin embargo, estas ideas solo quedaron en el papel.

Es hasta el año de 1933 cuando el fenómeno es aplicado en refrigeración, con el objetivo para encontrar temperaturas extremadamente bajas (debajo de 1 K). Es llevado a cabo por Giauque y MacDougall. En 1976 Brown traslada el uso del EMC de temperaturas bajas a temperatura ambiental con su prototipo de bomba de calor, siendo el primer registro de un prototipo con este objetivo (Smith, 2013).

Marco Teórico

Lo cual muestra que el EMC ha sido pensado primordialmente en el uso de máquinas térmicas, tanto motores como bombas de calor. Actualmente su aplicación se ha enfocado en el área de refrigeración, esto se debe a las diversas cualidades positivas expuestas en la introducción de este trabajo.

Los reportes muestran investigación en tres ámbitos primordiales:

- **Materiales magnéticos con EMC:** El material a utilizar debe presentar procesos de magnetización/ desmagnetización inmediata para las condiciones de operacionales. El material con las mejores propiedades para los prototipos a temperatura ambiente es el Gadolinio (Gd); el cual presenta baja histéresis magnética, temperatura de Curie próxima a la temperatura ambiente. Sin embargo, su escasez relativa como recurso mineral, lo vuelve sumamente caro y su tendencia a la oxidación limita su vida efectiva como componente de trabajo; lo cual se traduce en una difícil apuesta para la aplicación de éste a grado comercial. Por esta razón, la investigación científica y tecnológica busca intensamente aleaciones alternativas al Gd, con elementos que incluyen metales de transición, materiales compuestos, óxidos, etc.
- **Fuentes de campo magnético:** La revisión del estado del arte muestra valores extremadamente altos. El campo magnético utilizado en prototipos de refrigeración magnética ronda un intervalo de 0.8 a 7 T aproximadamente.

Estos valores se han alcanzado mediante el uso de diversas fuentes de campo magnético basados en imanes permanentes, arreglos de electroimanes y electroimanes con materiales superconductores primordialmente. Los arreglos de imanes permanentes corresponden a las denominadas matrices de Halbach, usando principalmente una configuración tipo cilindro de Halbach (Rowe, 2011). Estos son configuraciones de imanes permanentes que mediante la convergencia y divergencia del campo magnético de cada uno de sus elementos concentran el campo magnético en un punto en específico.

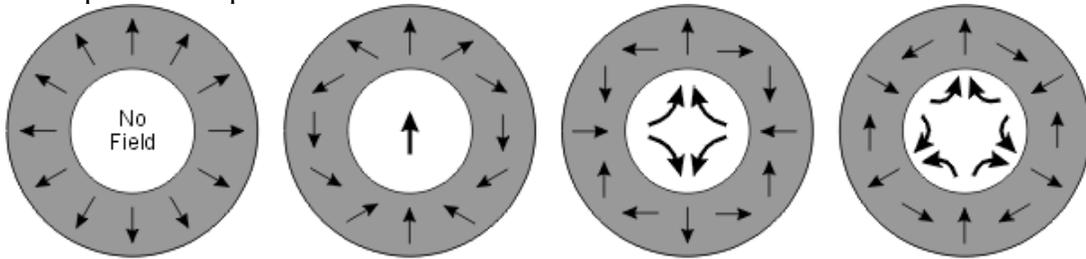


Figura 2.3. Esquema del comportamiento del campo magnético dentro de arreglos de Halbach cilíndricos para diferentes configuraciones. (“Creative commons” por Hiltonj bajo licencia CC BY-SA 3.0)

Una bobina de Helmholtz es un arreglo de electroimanes que concatenan el campo magnético en un área definida. Estas funcionan por medio del flujo de una corriente eléctrica, la cual tiene valores considerables. Sin embargo, pierde eficiencia e integridad por el efecto Joule.

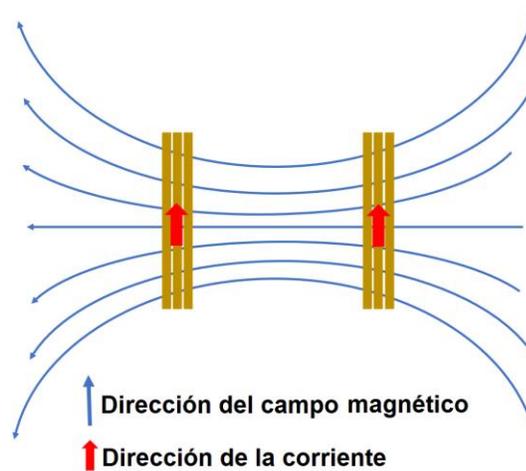


Figura 2.4. Esquema simplificado de un arreglo de bobinas de Helmholtz.

Los imanes superconductores generan campo magnético debido al flujo de una corriente eléctrica sobre el material conductor. La diferencia radica en la cantidad de corriente que puede fluir sobre el alambre superconductor, el cual es mucho mayor a un material convencional.

- Optimización y diseño de prototipos: El desarrollo del prototipo se ha vuelto una competencia tecnológica haciendo uso de refrigeración magnética, en el que se buscan que tanto la arquitectura como el tamaño de los prototipos mejoren. Actualmente existen dos arquitecturas base: la rotatoria y la recíprocante o lineal. La diferencia entre los sistemas mencionados es la disposición de los materiales.

En los prototipos lineales los materiales (figura 6) son fijos en un marco deslizante, donde se expone cambios magnéticos y de transferencia de calor al ser desplazados a lo largo de una línea recta. Los sistemas recíprocos tienen un sistema de movimiento lineal para el material y/o imán. Esta arquitectura se apoya del uso de fluidos de transferencia para fomentar y aumentar el intercambio de energía en forma de calor.

En un sistema rotatorio se tiene al sólido magnético de tal forma que se desplaza sobre un disco. En el caso de los sistemas rotatorios el material se pone en segmentos discretos a lo largo de un disco. Este disco “rota” por regiones de diferente intensidad de campo magnético y además por zonas de intercambio de calor. Para implementar el intercambio de calor se hace uso de soluciones como flujos de fluidos o intercambiadores, primordialmente. Este diseño tiene un parámetro denominado como la frecuencia de operación, la cual se describe como la cantidad de veces por segundo que un bloque de material realiza el ciclo a lo largo de una unidad de tiempo. Estas frecuencias tienen valores bajos que van desde 0.02 a 4 Hz.

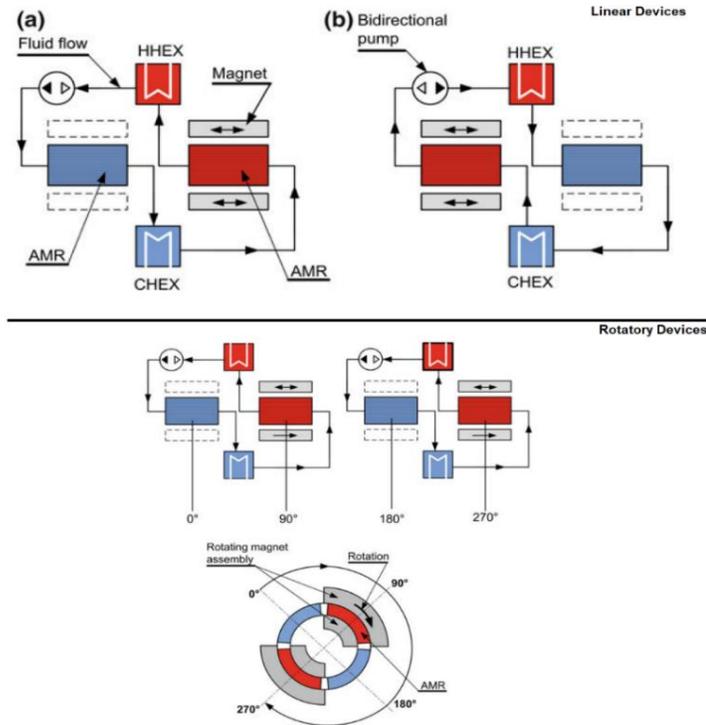


Figura 2.5. Esquemas ilustrados de una disposición rotatoria y una disposición lineal. Las imágenes superiores marcadas como a y b corresponden a sistema reciprocante o lineal. Mientras que las dos imágenes inferiores son una disposición rotatoria.

En pocas palabras los materiales EMC, la fuente de campo magnético y la arquitectura o diseño de los prototipos se han vuelto los tres retos tecnológicos para llevar esta técnica experimental al ámbito comercial.

Lo cual no ha sido impedimento para explorar el EMC por parte de las empresas; como ejemplo se encuentra la empresa Chubu Electric Power, General Electric, Hitachi, etc. Siendo la empresa de origen francés Cooltech aplicación una de las primeras a nivel mundial en ofrecer sistemas de refrigeración magnética de forma comercial a un alto costo. La cual empieza a tener competencia con empresas como Magnoric, una start-up de origen alemán que pretende incursionar en el mundo de la refrigeración comercial

2.5. Ciclos de refrigeración por EMC y el ciclo de refrigeración por compresión de vapor

Los sistemas convencionales y comerciales actuales para la refrigeración se fundamentan en el uso de la compresión de vapor, generando un ciclo termodinámico ilustrado en la figura 2.6.

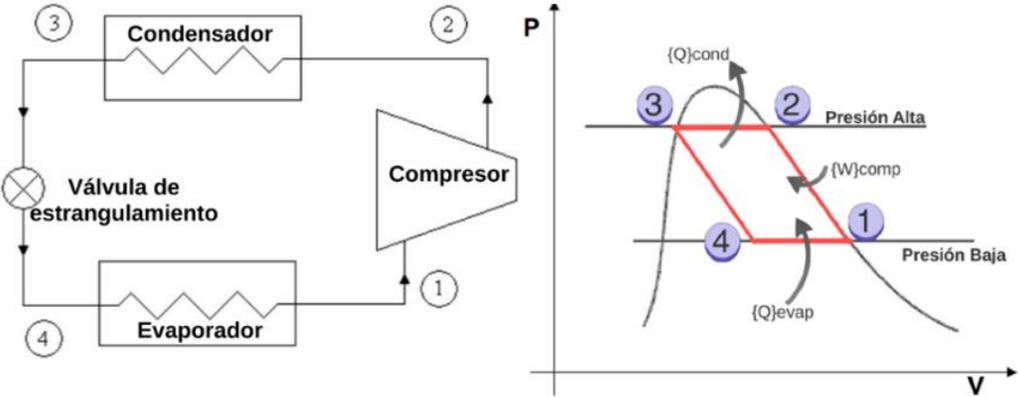
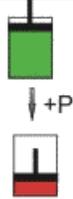
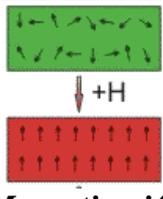
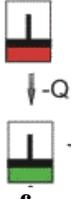
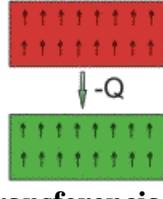


Figura 2.6. Descripción del ciclo de compresión de vapor para la refrigeración convencional

De forma similar al gas en el ciclo de compresión se puede usar un material sólido y realizar el ciclo de refrigeración magnética, en la tabla siguiente se ilustra tal procedimiento junto con su explicación.

| Ciclo de compresión de vapor | | Ciclo de refrigeración por efecto magnetocalórico |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Proceso | Proceso | Descripción |
|  <p>Compresión adiabática</p> |  <p>Magnetización adiabática</p> | <p>El material parte de un estado desordenado magnéticamente, al ser expuesto a un campo externo entra a un estado de mayor orden magnético. Esta transición de orden-desorden está acompañada de un aumento de la temperatura; la razón está en la condición adiabática. Al mantenerse la entropía constante, las aportaciones de entropía magnética y la red deben variar sus magnitudes. Por lo cual, al disminuir la entropía magnética, la entropía de la red aumenta provocando el aumento promedio de la energía cinética de las partículas constituyentes.</p> |
|  <p>Transferencia de calor al ambiente</p> |  <p>Transferencia de calor al ambiente</p> | <p>En el proceso de magnetización se parte de la temperatura ambiente y esta aumenta su nivel. Al tener una diferencia de temperaturas entre el medio que rodea al sólido y el material este promueve una transferencia de energía por medio de calor. La dirección es del sólido al medio y termina cuando el sólido disminuye la temperatura hasta que es igual a la del ambiente.</p> |

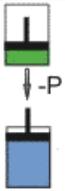
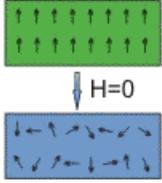
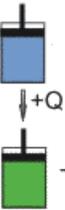
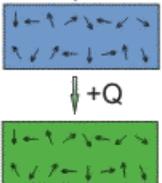
| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>Expansión adiabática</p> |  <p>Desmagnetización adiabática</p> | <p>Cuando el sólido tiene la temperatura ambiente se procede a una desmagnetización adiabática; en consecuencia, el estado ordenado magnético se vuelve estado desordenado magnéticamente.</p> <p>Dado que la entropía magnética aumenta; para mantener la entropía total a un valor constante la entropía de la red disminuye. Con lo anterior el sólido minimiza su temperatura al disminuir la energía cinética promedio de las partículas constituyentes en la red</p> |
|  <p>Transferencia de calor al gas</p> |  <p>Transferencia de calor al solido</p> | <p>Aparece una transferencia de energía por vías no mecánicas, la cual tiene una dirección del ambiente al sólido. La aparición de este calor es el que se usa para realizar la refrigeración, dado que el sólido disminuye la temperatura de los elementos que lo rodean.</p> <p>En el momento que se igualan las temperaturas, el sólido regresa al estado inicial que se tenía al principio de todos los procesos y se puede repetir para realizar el ciclo de refrigeración magnética por efecto magnetocalórico.</p> |

Tabla 2.3.-Comparativa de los procesos del ciclo de refrigeración por compresión de vapor y ciclo de refrigeración (imagen adaptada de Yuriy Mozharivskyj bajo licencia de dominio público) por efecto magnetocalórico.(Franco et al., 2012)

Sí el procedimiento anterior se realiza de manera cíclica, se tendría como resultado un sistema de refrigeración magnética (Franco et al., 2012). Mediante diversos procesos tanto la tecnología convencional como la tecnología magnética pueden volverse un ciclo. La descripción de la tabla 2.3 corresponde al ciclo Brayton Magnético (figura 2.7).

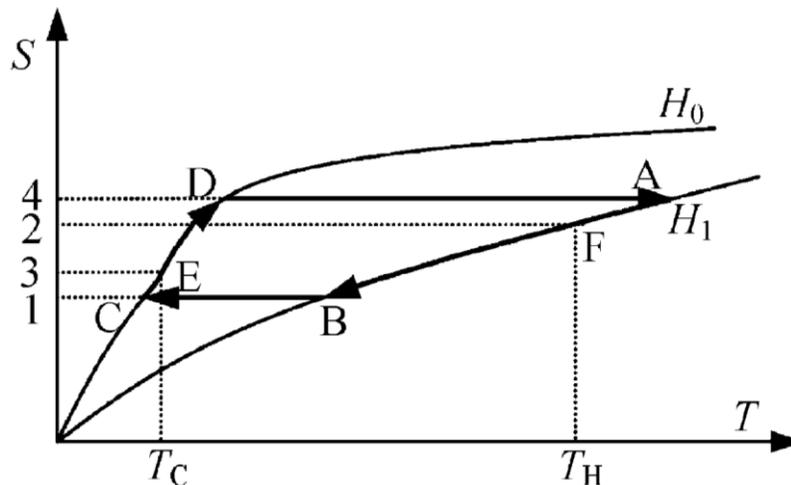


Figura 2.8. Ciclo Brayton Magnético diagrama S-T (adaptada de B. F. Yu et al., 2003)

Partiendo del punto D como punto de inicio se tiene el siguiente desglose de procesos:

Marco Teórico

- Proceso de magnetización adiabática (D→ A), tomando como inicio D se aplica un trabajo de magnetización sobre el material. El cual aumenta la temperatura hasta el valor T_H .
- Proceso de enfriamiento a campo constante (A → B), se disminuye la temperatura manteniendo la intensidad de campo magnético H_1 . A un punto de temperatura previa a la T_c .
- Proceso de desmagnetización adiabática (B→ C), se desmagnetiza el bloque de material, permitiéndole llegar a la temperatura T_c .
- Proceso de calentamiento a campo constante (C→ D), sobre la línea de campo magnético constante se eleva la temperatura mediante el flujo de un calor al sistema.

2.6. Parámetros operaciones de los materiales para RM

El efecto magnetocalórico tiene el potencial para ser empleado en sistemas de refrigeración, el material que presenta el efecto magnetocalórico se vuelve el punto clave para llevar a cabo este objetivo. Sin embargo, este debe cumplir diversas propiedades de las cuales las de mayor impacto en la operación del dispositivo son:

- Cambio de Temperatura adiabática (ΔT_{ad}): Este es el parámetro de mayor importancia para llevar a cabo la refrigeración; ante la presencia de un campo magnético externo el MMC sufre un cambio de su temperatura. Esta variación es clave para la refrigeración, ya que su magnitud está directamente relacionada con la capacidad de refrigeración de estado sólido. Sin embargo, la medición in vitro de ΔT_{ad} es complicada técnicamente, por lo cual se realiza de forma indirecta mediante la ecuación 10:

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_0^H \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \dots 2.12$$

- Cambio de entropía magnética (ΔS_m): Considerado como el cambio entre estados de orden-desorden de las fases magnéticas del material, promovidos por la presencia de un campo magnético externo. Esta propiedad está directamente relacionada con la variación de temperatura adiabática (ΔT_{ad}). Por esta razón sus valores deben ser los más altos en el material con una mínima presencia de campo magnético, esta se calcula mediante la ecuación no 2.9.
- Temperatura pico (T_p): El fenómeno magnetocalórico presenta una correlación con la temperatura para observar sus efectos, existiendo una temperatura particular en la cual alcanza su máximo valor denominada como temperatura pico. Esta temperatura es la mayoría de las veces coincidente con la temperatura de Curie, temperatura donde se da la transición de estado ferromagnético a paramagnético.
- Altos valores de resistividad Eléctrica: Considerando que los MMC usados en refrigeración están sujetos a un campo magnético variable con el tiempo, es normal considerar la aparición de la inducción magnética. Por esta razón la aparición de la corriente Eddy es posible, para evitar su aparición y su efecto contraproducente en el EMC se busca que los materiales tengan altos valores de resistividad eléctrica.

Marco Teórico

Existen parámetros que están directamente relacionados al diseño del prototipo; uno de los más importantes para el MMC es a geometría. La geometría en la cual se moldean los materiales influye en la transferencia de calor, por esta razón se busca tener configuraciones donde el área sea mayor. En la literatura se prefieren hacer uso de geometrías planas, esféricas y cilíndricas.

Propiedades magnéticas de los materiales

Capítulo 3. Propiedades magnéticas de los materiales

3.1. El origen del momento magnético

Consideremos la corriente que genera un electrón orbitando alrededor del núcleo, como se ilustra en la Figura 3.1 siguiente.

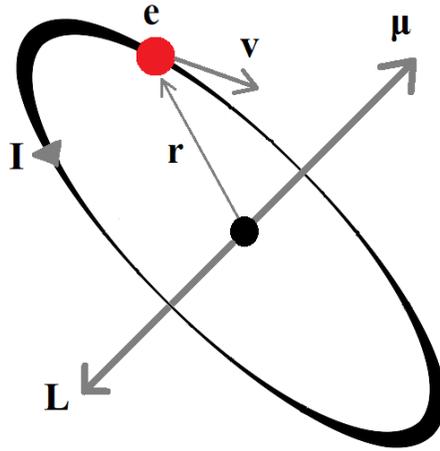


Figura 3.1. Dipolo magnético (μ) debido a un electrón circulando alrededor de la órbita de su núcleo formando una corriente (I).

Esta corriente de giro produce un momento dipolar magnético en el átomo. Este momento magnético atómico se representa con μ , tal valor se puede determinar por el producto de la corriente I por el área A encerrada por el circuito que recorre el electrón (ley de Ampere).

$$\mu = I A \dots 3.1$$

Con el giro del electrón, se produce también un momento angular L; su magnitud está determinada por la masa (m) de la partícula que rota en un círculo de determinado radio (r) a una cierta velocidad (v). Es decir:

$$|L| = m v r \dots 3.2$$

La velocidad se puede calcular como:

$$v = \frac{\text{Perimetro del circulo}}{\text{Tiempo}} = \frac{2\pi r}{T} \dots 3.3$$

Propiedades magnéticas de los materiales

Por lo cual:

$$|L| = m \frac{2\pi r}{T} r = \frac{2m \pi r^2}{T} = \frac{2m A}{T} \dots 3.4$$

Observe que el producto πr^2 representa el área A que encierra el electrón. Es decir:

$$\frac{A}{T} = \frac{|L|}{2m_e} \dots 3.5$$

La relación anterior nos permite determinar el momento magnético dependiendo de propiedades del electrón, recordando que la corriente se define como la cantidad de carga desplazándose por unidad de tiempo.

$$\mu = I A = \frac{e^-}{T} A = e^- \frac{A}{T} = \frac{e^- |L|}{2m_e} = \frac{e^-}{2m_e} |L| \dots 3.6$$

De aquí se deducen varios conceptos, el primero es el denominado “razón giro magnética”, que está dada por el cociente de la carga del electrón entre dos veces su respectiva masa. Por otro lado, el momento angular L de un átomo con orbital 1s a nivel electrónico resulta ser la constante reducida de Planck, de tal manera que:

$$\mu = \frac{e^-}{2m_e} \hbar \dots 3.7$$

El momento dipolar de un átomo está conformado por múltiplos de las constantes anteriores, con esta idea se puede establecer que el momento dipolar esta cuantizado. A esta unidad se le denomina el magnetón de Bohr. La estimación del momento magnético de átomos más complejos se obtiene al multiplicar por una constante, la cual es el número cuántico magnético (m_l).

$$\mu_{ml} = \frac{e^- \hbar}{2m_e} m_l \dots 3.8$$

El modelo anterior permite determinar el momento magnético debido a la órbita del electrón, con la aparición del número cuántico spin s el momento magnético debe ser completado con su aportación.

En muchas ocasiones los átomos simples tienen un momento dipolar magnético neto. En presencia de iguales o diferentes átomos se promueve la generación de moléculas; donde los electrones interactúan y generan un momento dipolar neto o igual a cero. Los átomos con capas de electrones incompletas, como son los elementos de transición, tierras raras y actínidos, presentan un momento magnético resultante.

Por su parte, el electrón en sí mismo presenta un movimiento de rotación (espín). Además de esta contribución magnética existe un momento magnético nuclear, pero este se desprecia

Propiedades magnéticas de los materiales

pues su magnitud es del orden de 10^{-3} del magnetón de Bohr. En resumen, el momento dipolar magnético total tiene dos contribuciones: una a originada por la órbita del electrón y otra debida al espín del electrón. Considerando la existencia del momento dipolar magnético total por cada átomo, el efecto neto de la suma de todos los momentos magnéticos atómicos presentes en un pedazo de material se denomina magnetización M y estará dada por.

$$M = \frac{\sum \mu}{v} \dots 3.9$$

3.2. Susceptibilidad y permeabilidad magnética

En cualquier material expuesto a un campo magnético externo los momentos magnéticos dipolares netos del material ejercen una respuesta por las interacciones magnetostáticas. Dicha respuesta es directamente proporcional al campo magnético externo.

$$M \propto H \dots 3.10$$

La constante de proporcionalidad χ_m es nombrada susceptibilidad magnética. La susceptibilidad magnética es la razón de la magnetización del material entre el campo magnético externo aplicado, es decir, que indica la reacción del material ante el campo magnético externo (H).

$$\chi_m = \frac{M}{H} \dots 3.11$$

Con el objeto de definir la permeabilidad magnética, se hará la suposición de un solenoide con un núcleo metálico en su interior (figura 3.2). Dicho solenoide tiene dos embobinados, el embobinado primario (izquierda de la figura) y el embobinado secundario (derecha de la figura). Al instante que una corriente I circula por el embobinado primario este producirá un campo magnético que magnetiza al núcleo material.

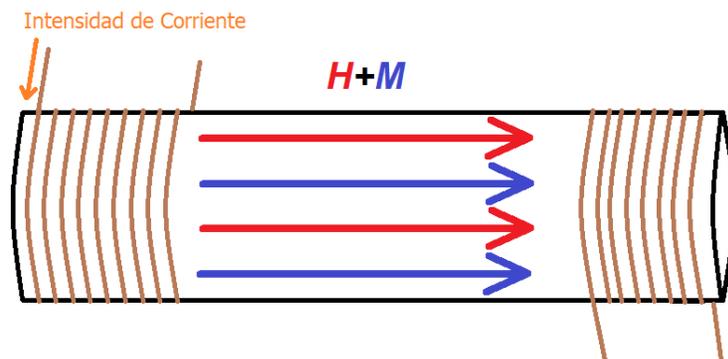


Figura 3.2. Campo de inducción magnética promovido por el campo magnético (H) de la bobina primaria y la magnetización del núcleo magnético (M).

Propiedades magnéticas de los materiales

El embobinado secundario se verá afectado por dos contribuciones, una correspondiente al campo magnético H que produce la corriente que circula por el embobinado primario y la segunda debido al efecto de los dipolos magnéticos en el material magnético, es decir la magnetización (M).

Ambas contribuciones darán origen a una inducción magnética (B). El campo de inducción magnética B depende de la capacidad de M y H para atravesar el núcleo material, esta capacidad está definida por la permeabilidad magnética. Considerando un núcleo vacío el campo B se relaciona con M y H de la siguiente forma:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \dots 3.12$$

Donde la constante μ_0 es denominada como la permeabilidad magnética del vacío, con un valor estimado de $4\pi \times 10^{-7}$ H/m.

Haciendo uso de la ecuación 3.11 en la ecuación 3.12, se obtiene:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 \chi_m H = \mu_0 H (1 + \chi_m) \dots 3.13$$

La permeabilidad relativa (μ_r) es el nombre que recibe la constante $(1 + \chi_m)$, obtenida en la ecuación 3.13. Por tanto

$$\mu_r = 1 + \chi_m = \frac{\mu}{\mu_0} \dots 3.14$$

3.3. Clasificación de materiales magnéticos

El comportamiento de la susceptibilidad permite clasificar tres estados magnéticos: diamagnético, paramagnético y ferromagnético. Los materiales diamagnéticos se caracterizan por átomos con niveles electrónicos ocupados, valores de susceptibilidad negativos en un intervalo típico $-10^{-6} \leq \chi < 0$ e independiente de la temperatura. La respuesta del material del diamagnético presenta una susceptibilidad negativa y, debido a este hecho, las sustancias diamagnéticas son repelidas de las cercanías de un polo magnético de con alto campo externo. El Cloruro de sodio (NaCl), Oxido de Cobre (CuO) y la molécula de hidrogeno (H_2) son algunas ejemplificaciones de materiales diamagnéticos.

En el caso de los materiales paramagnéticos, éstos presentan al menos un electrón desapareado en los últimos niveles electrónicos de los átomos. Lo que promueve una susceptibilidad magnética positiva muy reducida, típicamente en el intervalo $10^5 \leq \chi \leq 10^3$. Se produce un momento dipolar magnético permanente débil que interactúa con un magnético externo y que depende también de la temperatura. El aumento de la energía cinética promedio de las partículas al aumentar la temperatura anula el efecto de alineación de los momentos dipolares magnéticos con el campo externo hasta el punto de perder tal orden. La relación susceptibilidad - temperatura esta modelada por la ley de Curie.

Propiedades magnéticas de los materiales

$$\chi = \frac{C}{T} \dots 3.15$$

Donde C representa la constante de Curie particular del material y T la temperatura absoluta. El aluminio (Al), litio (Li) y el sodio (Na) son materiales con el particular comportamiento paramagnético.

La susceptibilidad magnética de un orden mucho mayor a 1 (típicamente superior a $10^3 - 10^5$) es una de las características principales de los materiales ferromagnéticos. Estos materiales cuentan con las capas de electrones semi-ocupadas; lo cual genera un ordenamiento espontaneo de los momentos magnéticos atómicos produciendo. El efecto de alinear los momentos presenta una magnetización de igual manera que el paramagnetismo, el ferromagnetismo se ve afectado por el aumento de temperatura. Es decir, que la magnetización del material es dependiente del valor de temperatura al cual se realiza el experimento. Este fenómeno es modelado por la ley de Curie-Weiss.

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \dots 3.16$$

Donde T_c es la temperatura de Curie.

Los elementos metálicos como el Hierro (Fe), Cobalto (Co) y el Níquel (Ni) son ejemplos de materiales ferromagnéticos.

3.4. Campo molecular e interacción de intercambio.

Para el año de 1908 se publicaron dos artículos bajo la autoría de Pierre Weiss (1865-1910) (Gauß et al., 2016) ; en dichos escritos se postuló la existencia de una alineación de los espines en una determinada substancia. Tal efecto debería ser producido por la existencia de un campo magnético interno de alta intensidad, al cual se refirió Weiss como “campo molecular”. Para el año de 1928 Heisenberg (1901-1976)(Soshin Chikazumi, 1997), planteo que los momentos magnéticos originados por el espín son los promotores del campo molecular.

El campo molecular indica que los momentos magnéticos vecinos interactúan entre sí y que dicha interacción tiene dependencia con el espín. Estas evidencias sugieren la existencia de una fuerza y una energía denominadas fuerza y energía de intercambio respectivamente. Esta interacción de intercambio permite describir el estado de mínima energía que posee el material ferromagnético con espines paralelos

En 1981 Heisenberg muestra que la energía de intercambio E_{ex} entre dos momentos magnéticos de espín s_i y s_j está dada por

$$E_{ex} = -2 J_{ij} s_i s_j = -2 J_{ij} s_i s_j \cos(\theta) \dots 3.17$$

Donde J_{ij} es la constante de intercambio.

Propiedades magnéticas de los materiales

La constante de intercambio determina a través de su signo la orientación de los espines; si los espines son paralelos su valor es $J > 0$ y en caso de ser antiparalelos su valor es $J < 0$.

La energía de intercambio (J) será positiva cuando la distancia interatómica es mayor comparada con el radio de la órbita del electrón responsable del momento atómico. Esta idea se propone en 1933 por el físico Hans Albrecht Bethe (1906-2005) (JILES, 2015; Raul, n.d.). Con la colaboración de John Clark Slater (1900-1976); quien fue un físico y químico reconocido por el cálculo de funciones matemáticas que describen orbitales atómicos. Entre ambos formularon una aproximación gráfica de la energía de intercambio para metales de transición en función de la distancia interatómica y el radio del electrón de la capa 3d, la cual se denomina “curva de Bethe-Slater”, la cual se muestra en la figura 3.3

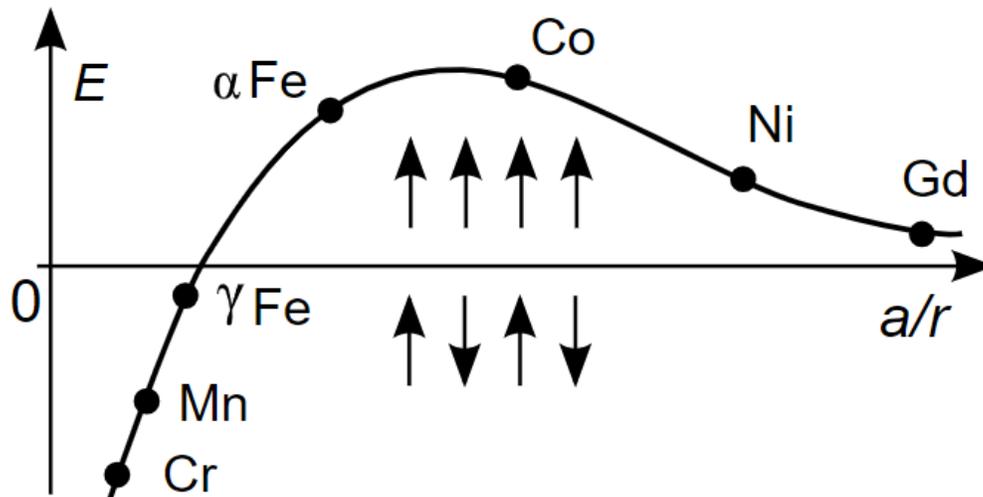


Figura 3.3. Curva descriptiva de los valores de la energía de Intercambio (E) en función de la relación del radio del electrón del nivel 3d (r) y la distancia interatómica (a). Conforme el resultado del cociente es más positivo la energía de intercambio forma un ordenamiento de espines paralelos. (“Creative Common” por Zureks bajo licencia CC0)

3.5. Anisotropía magnética

Las propiedades magnéticas no son constantes en todas las direcciones de un material; esta idea define el concepto base de anisotropía magnética. Existen diversos orígenes de la anisotropía magnética. Algunos son intrínsecos, es decir, que dependen del material o pueden ser extrínsecos, como resultado de diferentes procesos externos. La anisotropía magnética tiene tres tipos principales: anisotropía magnetocristalina, la anisotropía inducida y la anisotropía de forma. A continuación, se describen cada uno de estos tipos.

Propiedades magnéticas de los materiales

3.5.1. Anisotropía magnetocristalina

La anisotropía magnetocristalina se presenta por la dependencia entre la estructura de un cristal y de la orientación o dirección del campo de magnetización. Es decir que existen direcciones particulares en el cristal donde la energía se minimiza para magnetizarlo y otras direcciones donde la energía debe ser mayor para magnetizarlo; por lo cual aparecen los denominados ejes cristalográficos de “fácil magnetización” y “difícil magnetización” respectivamente. Las propiedades magnéticas que puede presentar un monocristal son típicamente anisotrópicas, es decir que dependen de la dirección en la cual se miden. La fig. 3.4 muestra las curvas de magnetización de un cristal hexagonal compacto de cobalto. El cristal de cobalto muestra dos ejes de magnetización, el de color verde corresponde al de fácil magnetización (0001) y el de color guinda presenta el eje de difícil magnetización (1010). En ambas curvas se puede observar que convergen en el mismo valor de magnetización, sin embargo, la de fácil magnetización converge al valor límite con menor campo en comparación del eje de difícil magnetización; lo cual indica una menor cantidad de energía para magnetizar el cristal en función del eje cristalográfico coincidente con el campo de magnetización.

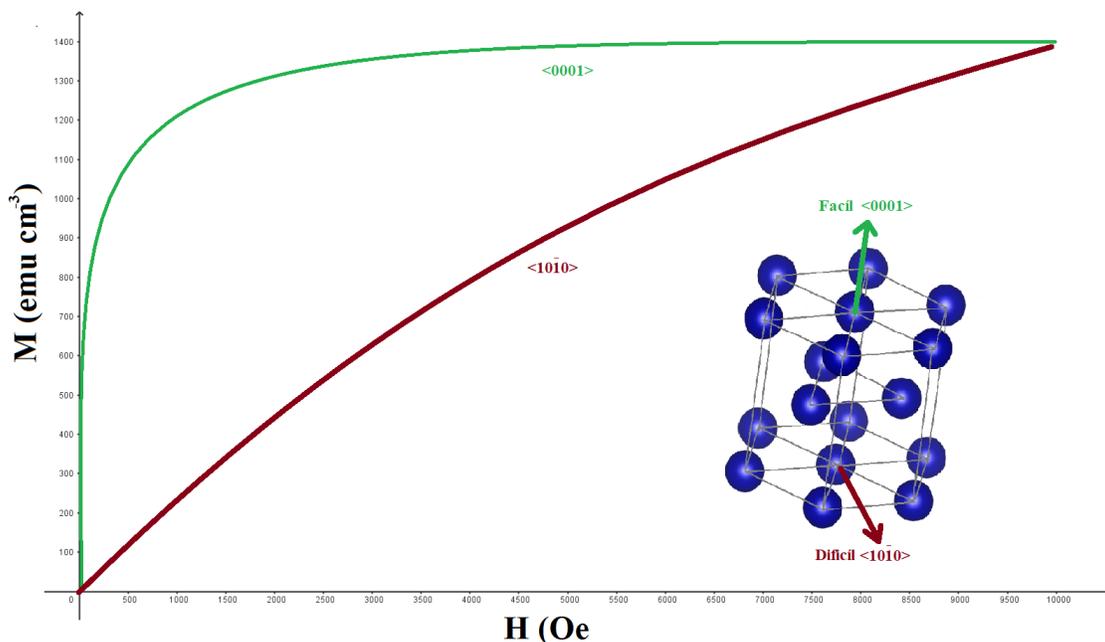


Figura 3.4. Curva de magnetización obtenida en diferentes ejes cristalográficos para un cristal de cobalto HCP (Derecha). Se observan las direcciones de fácil (verde) y difícil (rojo) magnetización del cristal.

En 1929 Nikolay Sergeyevich Akulov (1900-1976) físico de origen ruso propuso un modelo de energía anisotrópica cristalina (Cullity B. D.; Graham C. D., n.d.; Soshin Chikazumi, 1997), dicho modelo considera los denominados cosenos directores ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) los cuales están relacionados con el ángulo formado con los ejes cristalográficos, la dirección de magnetización y la simetría del cristal. Por su parte las constantes de anisotropía magnetocristalina (K_0, K_1, K_2) están relacionadas con el material particular a una

Propiedades magnéticas de los materiales

determinada temperatura. Los modelos para las estructuras cúbicas (ec. 3.18) y hexagonales (ec. 3.19) respectivamente son:

$$E = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad 3.18$$

$$E = K_0 + K_1\sin^2(\theta) + K_2\sin^4(\theta) + K_3\sin^6(\theta) \dots \quad 3.19$$

La anisotropía magneto cristalina tiene su origen en la interacción espín-orbita. Esta interacción espín-orbita surge debido a que los orbitales atómicos quedan ligados a la red cristalina por medio del campo cristalino y el espín sufre entonces de la influencia a través de la interacción espín-orbita. Los momentos dipolares magnéticos tienen orientaciones preferenciales dentro del cristal, los cuales son correspondientes a las direcciones de fácil magnetización. En cambio, cuando el espín se desvía de su dirección de fácil magnetización el acoplamiento espín-orbita tiende a rotar la órbita, lo que implica que es necesaria una mayor cantidad de energía para producir la reorientación del momento dipolar magnético. La dirección de difícil magnetización coincide con la orientación que requiere mayor energía para rotar la órbita del momento dipolar.

3.5.2. Anisotropía inducida

La anisotropía inducida es un efecto extrínseco al material, ya que es el producto de procesos externos en su fabricación que definen una direccionalidad de la magnetización. Uno de estos procesos es el recocido magnético, en el cual el material está expuesto a un campo magnético externo durante dicho tratamiento, lo que modifica la respuesta del material ante un campo magnético en una dirección particular. Otro proceso de fabricación que puede inducir una variación de las propiedades magnéticas es el laminado en frío de aleaciones metálicas. Como ejemplo se puede mencionar la aleación Fe50Ni50 al ser laminada en frío. Posterior al proceso de recristalización, el laminado posterior reduce el espesor a un 50%, lo cual crea una anisotropía uniaxial grande con el eje de fácil magnetización en el plano de la lámina y perpendicular a la dirección de laminación. Este mecanismo para inducir la anisotropía es nombrado “anisotropía laminar”.

3.5.3. Anisotropía de forma

Los materiales policristalinos sin orientación preferencial de sus granos no presentan un efecto macroscópico de la anisotropía cristalina general, pero si presenta una dependencia con la forma macroscópica de la muestra. Por ejemplo, una esfera se magnetiza de igual manera en cualquiera de sus direcciones. Cuando el material no es esférico, se presentará al menos una dirección de fácil magnetización a lo largo de su eje longitudinal. Este comportamiento se define como anisotropía de forma y está relacionado con el comportamiento del campo de desmagnetización. El campo de desmagnetización requiere de una mayor intensidad en el eje corto con respecto al eje longitudinal. En la figura no 3.5 se presenta un material en forma elipsoidal con campo aplicado sobre dirección arbitraria.

Propiedades magnéticas de los materiales

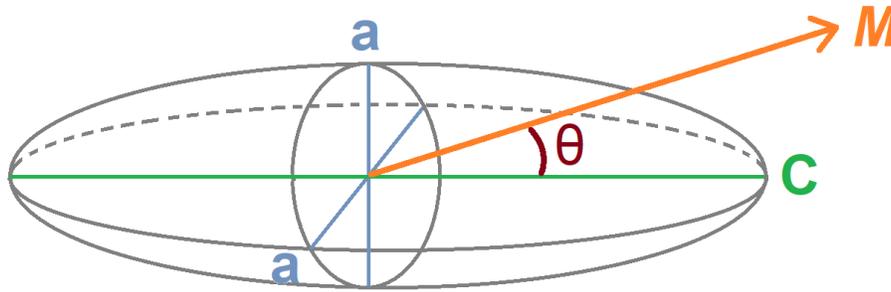


Figura 3.5. Esquema de un material elipsoidal indicando el campo de magnetización (M) sobre el eje corto (a) y eje largo (c).

La cuantificación de la energía magnetostática o auto energía puede observarse en la ecuación no. 3.20, la cual depende del campo magnético aplicado y la magnetización del material;

$$E_m = \frac{1}{2} HM \dots 3.20$$

Dado a que el campo magnético aplicado puede ser descrito por la relación $H = NM$ donde N es el factor de desmagnetización.

$$E_m = \frac{1}{2} NM^2 \dots 3.21$$

Considerando que el campo aplicado sobre un material de forma elipsoide en una dirección arbitraria, este puede ser proyectado en los semiejes a (eje corto) y semieje c (eje longitudinal). Cada uno de los semiejes a y c tienen un coeficiente de desmagnetización, es decir:

$$E_m = \frac{1}{2} [N_c M^2 \cos^2(\theta) + N_a M^2 \sin^2(\theta)] \dots 3.22$$

Rescribiendo la ecuación:

$$E_m = \frac{1}{2} [(N_c - N_a) M^2 \cos^2(\theta) + N_a M^2] \dots 3.24$$

Dado a que $\cos(\theta) > 0$ en $0 \leq \theta < \pi/2$, se concluye $N_c > N_a$.

Propiedades magnéticas de los materiales

3.6. Dominios magnéticos

En los materiales ferromagnéticos, los dipolos magnéticos no se encuentran orientados en la misma dirección dentro de su volumen. Existen múltiples regiones de orientación particular conocidas como “dominios magnéticos”. Estos dominios magnéticos son el resultado de la interacción de la energía magnetostática, la energía de intercambio y la energía de anisotropía. Estas energías interactúan y no se favorecen entre sí; en consecuencia, el estado de mínima energía genera un estado de equilibrio entre dichas fuerzas y como consecuencia, forman regiones de magnetización uniforme conocidas como “dominios magnéticos”, como se ilustra en la figura 3.5.

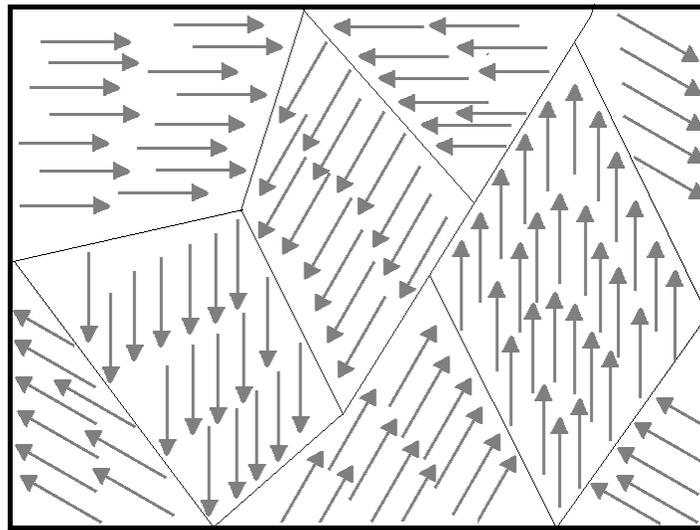


Figura 3.6. La figura muestra las regiones de dipolos magnéticos alineados, dichos espacio son nombrado dominios magnéticos.

La energía contenida en un dominio está dada por las sumas de la energía magnetostática, energía de anisotropía y la energía de intercambio, como lo muestra la siguiente ecuación:

$$E_{Tot} = E_{mag} + E_{ex} + E_a \dots 3.25$$

Donde E_{Tot} representa la energía total del dominio, E_{mag} es la energía magnetostática, E_a representa la energía de anisotropía y E_{ex} la energía de intercambio. Al reducir la energía magnetostática la distribución de los espines paralelos se modifica; esta modificación incrementa la energía de intercambio y la energía de anisotropía.

La interfaz presente en límites de las regiones que forman los dominios magnéticos se denomina “pared de dominio”, y se clasifican como pared de Bloch o pared de Néel. A lo largo de la pared de dominio los momentos del espín cambian su orientación de forma gradual, lo que permite que se orienten las diferentes regiones. La longitud de dicho límite tiene un espesor de algunos nanómetros como se observa en la tabla siguiente:

Propiedades magnéticas de los materiales

| Elementos | Espesor de la pared de dominio (nm) |
|--------------|-------------------------------------|
| Hierro (Fe) | 40 |
| Cobalto (Co) | 15 |
| Níquel (Ni) | 100 |

Tabla 3.1. Espesor de la pared de dominio de algunos elementos metálicos (Hierro, Cobalto y Níquel)

La distinción entre las paredes de Bloch y las paredes de Néel es la dirección en la cual giran los espines; cuando se rota en dirección perpendicular al plano que aloja los espines de ambos dominios se presenta una pared de Bloch (Fig. 3.6 a) y cuando se rota en dirección coincidente al plano que aloja los espines de ambas regiones se observa una pared de Néel (Fig. 3.6 b).

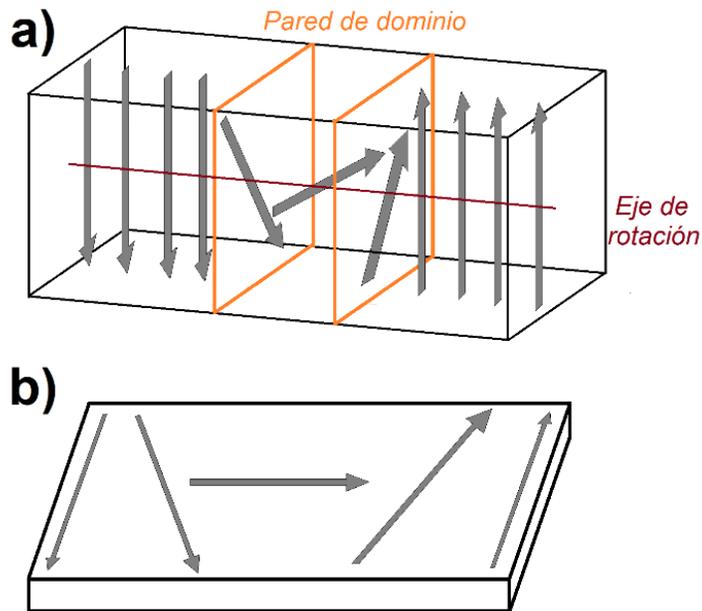


Figura 3.7. Mecanismo de orientación para la Pared de Bloch (a) y la Pared de Néel (B)

3.7. La curva de histéresis y los mecanismos de magnetización.

Los dominios magnéticos se ven afectados ante la aplicación de un campo magnético externo H . Estas regiones sufren cambios de orientación debido a su interacción con dicho campo H . Tales mecanismos fueron explicados en 1972 por A. Globus (Globus & Guyot, 1972). Su modelo considera un volumen esférico que representa un grano en el cual coexisten dos dominios en direcciones opuestas separados por una pared de Bloch en la interfaz de ambos dominios, tal como lo ilustra la figura 3.8.

Propiedades magnéticas de los materiales

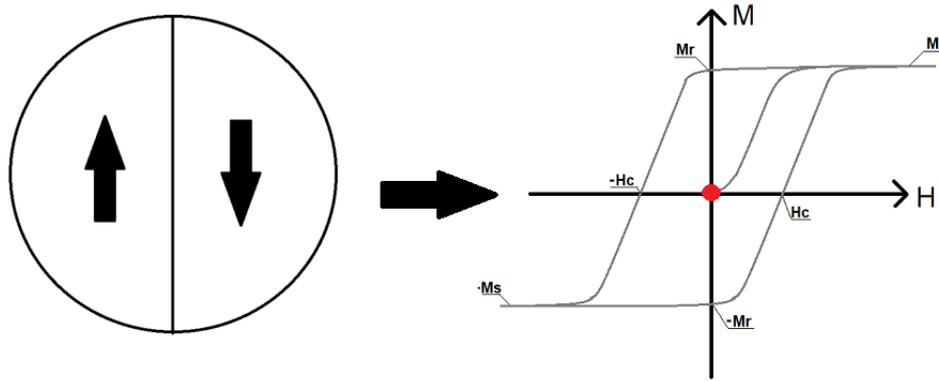


Figura 3. 8.Diagrama del modelo de Globus (1972) para dos dominios magnéticos dentro de un grano ideal.

En la figura 3.9 se observa el efecto de la presencia de un campo magnético externo, el cual genera una deformación de los volúmenes de la pared de Bloch favoreciendo el dominio cuyo momento magnético es coincidente con H. El aumento del volumen favorecido corresponde a la deformación de la pared, el cual se conoce como abombamiento. Este proceso se caracteriza por ser lineal y reversible, describiendo lo que se conoce como la curva inicial de magnetización. La distorsión de la pared se lleva a cabo en un intervalo definido por $0 \leq H \leq H_{cr}$ (Campo crítico); la pendiente constante de este proceso se conoce como la permeabilidad inicial.

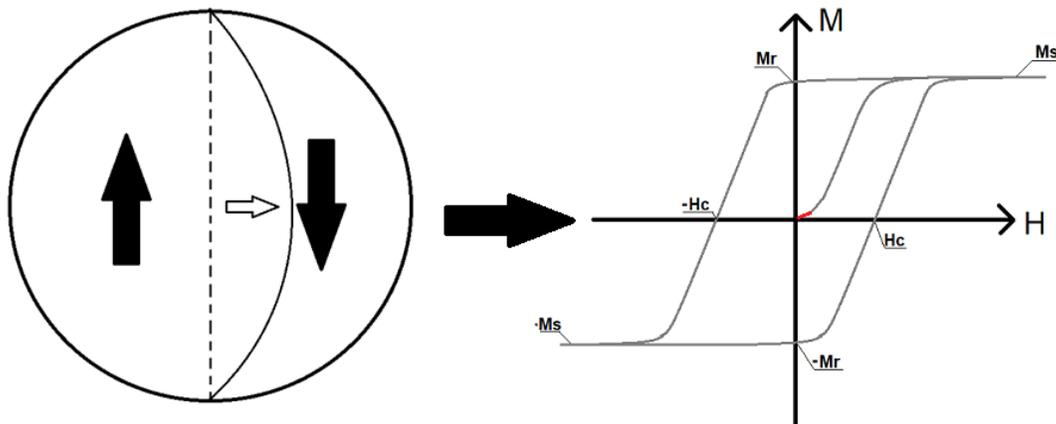


Figura 3.9. Diagrama del modelo de Globus (1972) indicando del abombamiento de la pared de dominio.

En el momento en el cual el campo externo aplicado supera el valor del campo crítico la pared deformada previamente ha alcanzado el límite de su deformación. La pared se encuentra fija en sus extremos denominados puntos de anclaje, ante la fuerza del campo

Propiedades magnéticas de los materiales

externo H deja de sujetarse de los puntos de anclaje para ser desplazada y aumentar el volumen del dominio favorecido. La migración de la pared se realiza hasta encontrar nuevos puntos de anclaje, como se observa en la fig. 3.10. Este proceso no es lineal ni tampoco es reversible, por lo cual la curva presenta un cambio de la pendiente en la gráfica M - H . La pendiente asociada al máximo valor alcanzado determina la permeabilidad máxima de la curva.

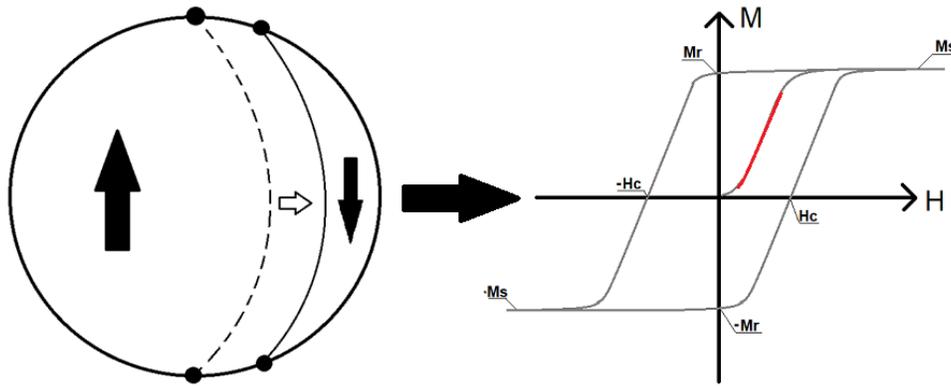


Figura 3.10. Diagrama del modelo de Globus (1972) mostrando el desplazamiento de la pared de dominio.

El último mecanismo presenta en la rotación del espín; este proceso permite minimizar la energía del grano al rotar los espines del dominio no favorecido por el campo, situación que se ilustra en la fig. 3.11. Mantener el dominio inverso corresponde una alta inversión energética debido al momento generados por el campo y el momento de los espines; por lo cual se genera un desvío del momento de los espines cambiando la dirección a una dirección paralela a la del campo aplicado. Este proceso lleva a la curva disminuir la pendiente hasta ser aparentemente horizontal, en este punto se alcanza la denominada saturación magnética. Ante un campo máximo aplicado los dominios se alinean con dicha perturbación, llevando el material a orientar todos los momentos a lo largo de todo el volumen de la muestra lo cual determina el máximo valor de magnetización del material, la magnetización de saturación.

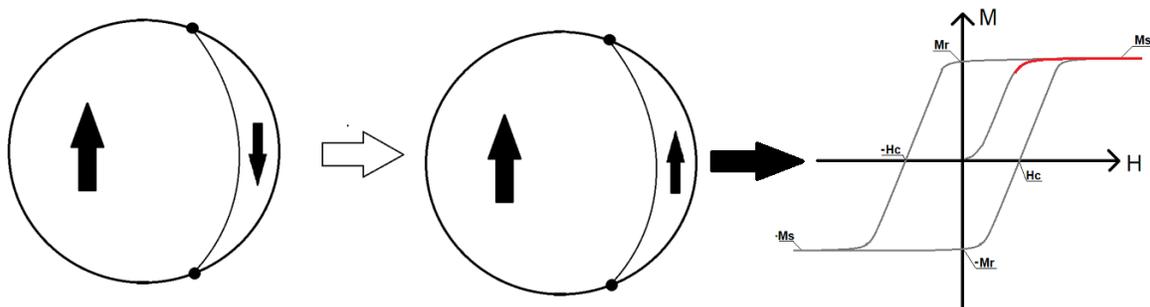


Figura 3.11. Diagrama del modelo de Globus (1972) mostrando la rotación de los espines para generar un mono dominio.

Propiedades magnéticas de los materiales

La ilustración de la figura 3.12 indica el efecto de minimizar el campo magnético aplicado hasta un valor nulo; se observa que los dominios no regresan al estado inicial. El dominio favorecido mantiene un mayor volumen que su contraparte, por lo cual presenta una magnetización de remanencia (M_R). En otras palabras, el material externa un campo magnético.

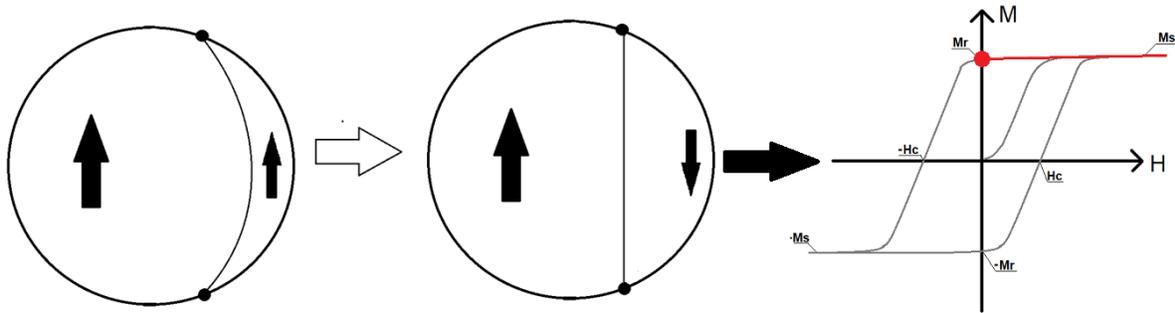


Figura 3.12. Diagrama del modelo de Globus (1972) indicando el efecto de no reversibilidad ante los mecanismos de desplazamiento de pared.

Para regresar al estado inicial al grano esférico en el cual los volúmenes de los dominios son equivalentes es necesario deformar y desplazar nuevamente la pared, pero en dirección contraria. La fuerza que promueve dicho cambio es un campo magnético aplicado en dirección opuesta al dominio favorecido. La magnitud del campo magnético externo que logra dicha tarea se conoce como campo coercitivo (H_c), véase figura 3.13.

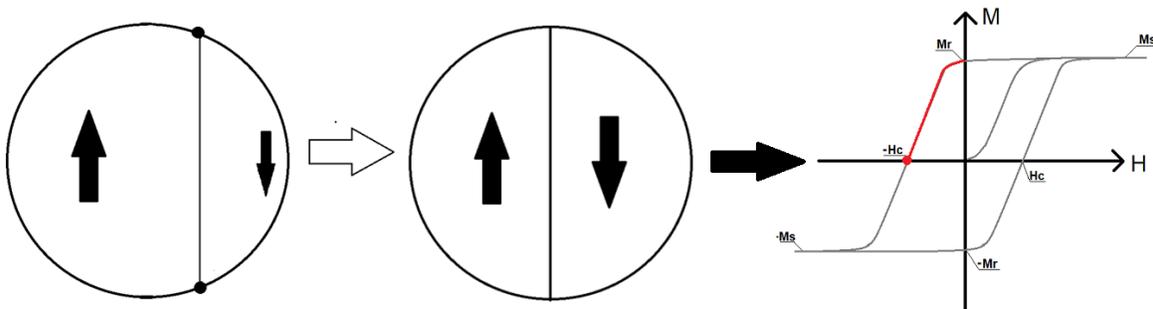


Figura 3.13. Diagrama del modelo de Globus (1972) indicando el efecto del campo coercitivo para el desplazamiento de pared.

La curva de histéresis magnética se divide en dos curvas; la de magnetización inicial y la curva de histéresis. La figura 3.14 muestra la curva inicial de magnetización dividida en los procesos de abombamiento de paredes, desplazamiento y rotación de espines. Los mecanismos descritos por Globus se presentan en los cambios de la pendiente de esta curva; el abombamiento de paredes se encuentra en la recta con cuya pendiente es $\mu_{inicial}$, la variación progresiva de la pendiente de la curva entre $\mu_{inicial}$ a μ_{maxima} está relacionada con el

Propiedades magnéticas de los materiales

desplazamiento de la pared de dominio y la convergencia con la paralela horizontal representa la rotación de los espines.

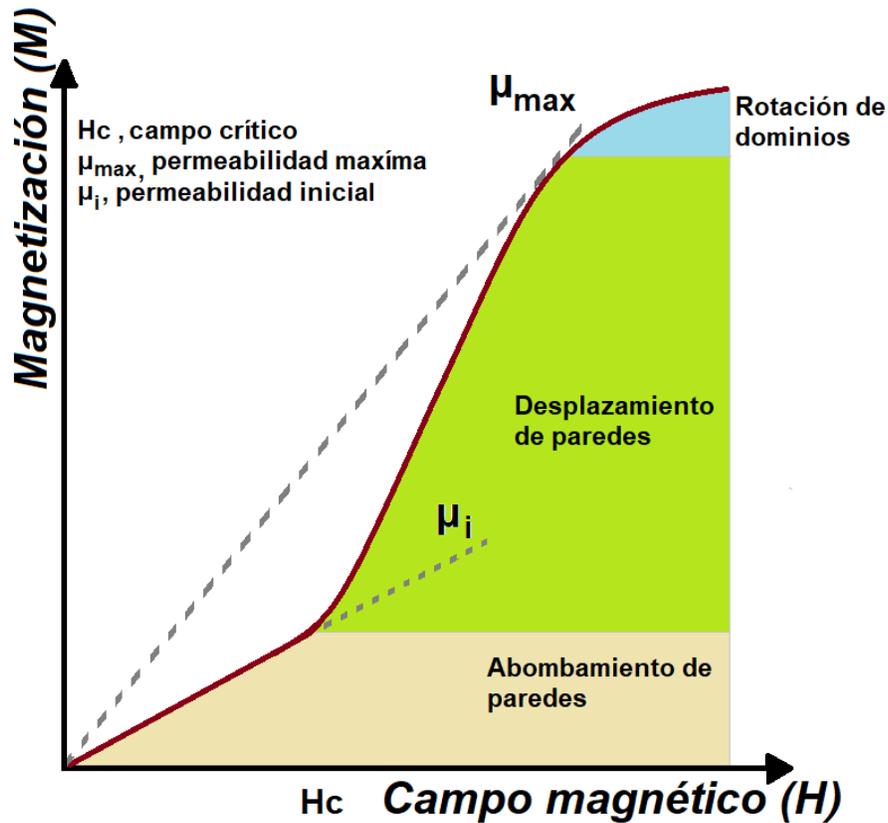


Figura 3.14. Curva inicial de magnetización. Dentro de esta curva se presentan cambios de su pendiente; los cuales corresponden a los tres mecanismos de magnetización de un material ferromagnético.

En la imagen 3.15 se presenta la curva de histéresis magnética, en la cual se aplican campos en diferentes direcciones y observar las variaciones de las propiedades de saturación, magnetización de remanencia y campo coercitivo. La magnetización de saturación está relacionada con la rotación de los espines del dominio, que describe Globus. La irreversibilidad del desplazamiento de las paredes genera la propiedad de magnetización de remanencia, al fomentar una orientación mayoritaria de los dominios. Finalmente; la energía requerida para regresar al estado balanceado de dos dominios opuestos cuya energía externa sea nula, está relacionada con el campo coercitivo (H_c). El estudio de la histéresis ferromagnética no solo incluye una dirección de magnetización, si no que introduce la inversión de dicho campo. La inversión de campo magnético externo de forma simétrica idealmente debería producir una imagen tipo espejo sobre la función mostrada en la figura 3.15.

Propiedades magnéticas de los materiales

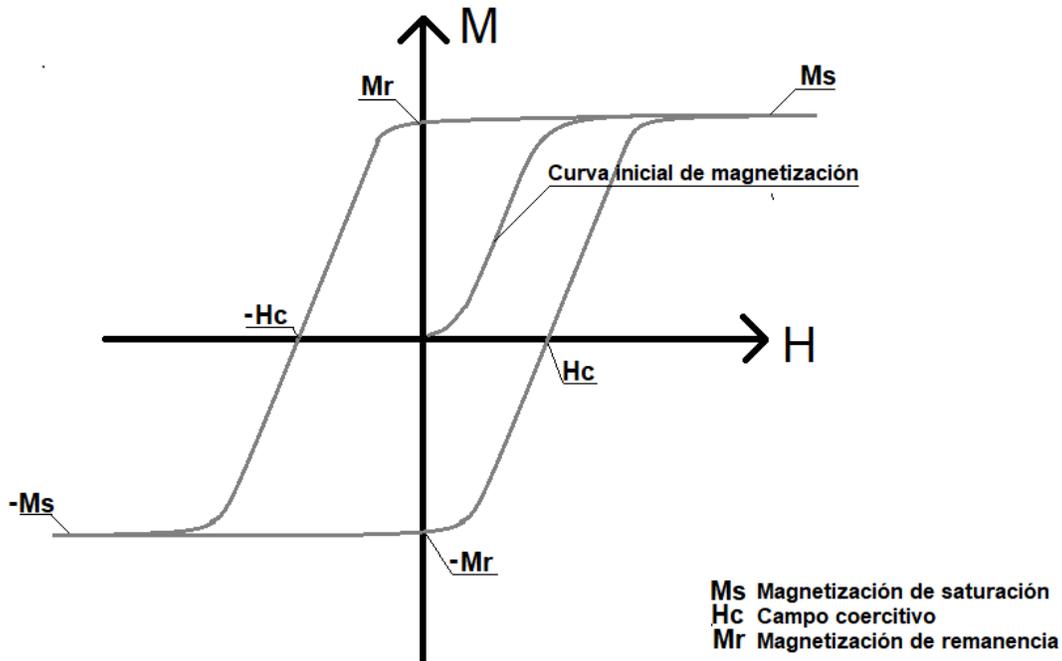


Figura 3.15. Descripción del comportamiento ferromagnético típico entre la magnetización del material y el campo magnético H. Dentro de la curva se puede observar la curva de magnetización inicial y una variación denominada como histéresis magnética.

Los materiales ferromagnéticos se pueden clasificar con base en sus curvas de histéresis como: ferromagnéticos “suaves” y “duros” dependiendo de los valores de magnetización de remanencia y campo coercitivo que presenten dichas curvas de histéresis. Los materiales ferromagnéticos suaves presentan un campo coercitivo que suele estar por debajo de 100 Oe, mientras que los ferromagnéticos duros presentan un campo coercitivo superior a 1000 Oe.

Los materiales ferromagnéticos suaves presentan un ciclo de histéresis con un área encerrada pequeña, debido al bajo valor de campo coercitivo que caracteriza a este tipo de materiales (figura 3.16). Por esta razón son empleados mayoritariamente en núcleos de transformadores, motores, generadores, etc. Por su parte, los materiales ferromagnéticos duros presentan una magnetización de remanencia alta, así como un alto campo coercitivo (típicamente mayor a 1000 Oe), lo que permite que almacenen una alta cantidad de energía, la cual se refleja en el área encerrada en la curva de histéresis (figura 3.16). Su aplicación principal se da en el diseño de imanes permanentes; los cuales a su vez se usan para diversos aparatos como motores eléctricos, bocinas y otros más.

Propiedades magnéticas de los materiales

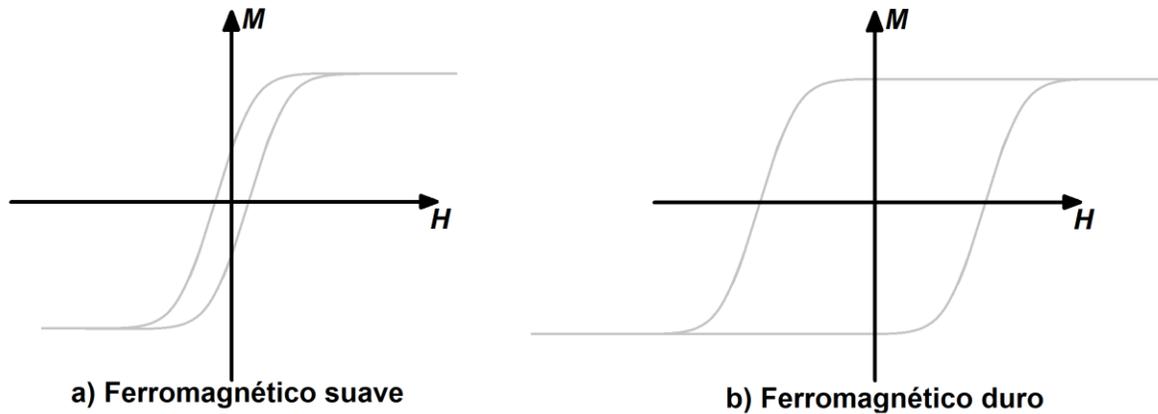


Figura 3.16. Curvas de histéresis asociadas a los materiales ferromagnéticos suaves y duros. La curva del lado izquierdo representa el comportamiento de un material suave, el cual se caracteriza por sus bajos valores de campo coercitivo. El lado derecho muestra el comportamiento de un material ferromagnético duro, dentro del cual se observa una mucho mayor área que un material suave debido a su campo coercitivo considerablemente mayor. (adaptada de Herrera, G. M., 2005)

Capítulo 4. Técnicas experimentales

4.1. Cálculo del porcentaje de masa para las aleaciones

Los cálculos de los porcentajes de peso de las diversas aleaciones que se estudiaron en esta tesis se llevaron a cabo con base en la siguiente relación:

$$\% M_i = \frac{F_i M A_i}{\sum F_i M A_i} * 100 \dots 4.1$$

Donde

%M_i representa el porcentaje de masa del elemento i para la fundición

F_i es la fracción estequiométrica del elemento i

MA_i es la masa atómica del elemento i

Considerando esta relación, los porcentajes obtenidos se usaron para determinar la masa requerida de cada uno de los elementos para en cada una de las fundiciones. Estos valores se muestran en las tablas 4.1 a 4.6 para obtener un lingote de 4 gramos. Los elementos empleados a lo largo de este proceso de fabricación presentan una alta pureza (>99.9%); los cuales son distribuidos por Sigma Aldrich y Alfa Aesar. Se empleo una balanza analítica de la marca OHAUS modelo EO2140, para determinar la masa de los elementos.

| Aleación Mn_{0.98}CoGe | | | |
|---------------------------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|
| Elemento | Estequiometria | % masa | Masa para 4 gr |
| Mn | 0.98 | 29.0375 | 1.1615 |
| Co | 1 | 31.7848 | 1.2713 |
| Ge | 1 | 39.1777 | 1.5671 |

Tabla 4.1.- Relación de porcentaje de masa por elemento y su respectiva masa para fundir lingotes de 4 gramos, para la aleación Mn_{0.98}CoGe.

| Aleación MnCoGeB_{0.02} | | | |
|----------------------------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|
| Elemento | Estequiometria | % masa | Masa para 4 gr |
| Mn | 1 | 29.4215 | 1.1769 |
| Co | 1 | 31.5610 | 1.2624 |
| Ge | 1 | 38.9016 | 1.5561 |
| B | 0.2 | 0.1158 | 0.0046 |

Tabla 4.2.- Relación de porcentaje de masa por elemento y su respectiva masa para fundir lingotes de 4 gramos, para la aleación MnCoGeB_{0.02}

Técnicas experimentales

| Aleación MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06} | | | |
|--------------------------------------------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|
| Elemento | Estequiometria | % masa | Masa para 4 gr |
| Mn | 1 | 25.58537 | 1.02341 |
| Co | 1 | 23.94833 | 0.95793 |
| Ge | 0.94 | 48.64269 | 1.94571 |
| Ga | 0.06 | 1.82360 | 0.07294 |

Tabla 4.3.- Relación de porcentaje de masa por elemento y su respectiva masa para fundir lingotes de 4 gramos, para la aleación MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}.

| Aleación MnCoGe_{0.943}Ga_{0.057} | | | |
|----------------------------------------------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|
| Elemento | Estequiometria | % masa | Masa para 4 gr |
| Mn | 1 | 29.4819 | 1.1793 |
| Co | 1 | 31.6259 | 1.2650 |
| Ge | 0.943 | 36.7557 | 1.4702 |
| Ga | 0.057 | 2.1365 | 0.0855 |

Tabla 4.4.- Relación de porcentaje de masa por elemento y su respectiva masa para fundir lingotes de 4 gramos, para la aleación MnCoGe_{0.943}Ga_{0.057}

| Aleación MnCoGe_{0.946}Ga_{0.054} | | | |
|----------------------------------------------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|
| Elemento | Estequiometria | % masa | Masa para 4 gr |
| Mn | 1 | 29.4808 | 1.1792 |
| Co | 1 | 31.6246 | 1.2650 |
| Ge | 0.946 | 36.8517 | 1.4741 |
| Ga | 0.054 | 2.0428 | 0.0817 |

Tabla 4.5.- Relación de porcentaje de masa por elemento y su respectiva masa para fundir lingotes de 4 gramos, para la aleación MnCoGe_{0.946}Ga_{0.054}

| Aleación MnCoSi | | | |
|------------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|
| Elemento | Estequiometria | % masa | Masa para 4 gr |
| Mn | 1 | 38.7006 | 1.5480 |
| Co | 1 | 41.5149 | 1.6606 |
| Si | 1 | 19.7846 | 0.7914 |

Tabla 4.6.- Relación de porcentaje de masa por elemento y su respectiva masa para fundir lingotes de 4 gramos, para la aleación MnCoSi.

Técnicas experimentales

4.2. Fundición de los lingotes

La etapa inicial consiste en la obtención de un lingote de las aleaciones metálicas por medio de fundición en horno de arco eléctrico. El principio físico que describe la fundición en arco eléctrico es el efecto Joule. La técnica consiste en introducir los elementos aleantes dentro de una cámara, donde se produce una corriente eléctrica que ronda un intervalo de 10 a 180 A, que aumenta la temperatura del material hasta elevarlos por arriba de la temperatura de fusión. Este aumento de temperatura fomenta los mecanismos de difusión de los elementos metálicos; acompañado de corrientes convectivas que alean los componentes para fomentar la formación de soluciones solidas. Para realizar dicho proceso se hace uso de un equipo de la marca Edmund Bühler GmbH modelo MAM 1(fig 4.1) para obtener lingotes iniciales o botones. La intensidad de corriente empleada se encuentra en el intervalo de 10 a 50 A.

El equipo de fundición por horno de arco cuenta con una platina de cobre que se encuentran espacios para colocar los elementos a fundir y un botón de Ti. La platina se sujeta mecánicamente en la parte inferior de la cámara sellada y se inicia el protocolo de vacío, el cual se controla por la válvula de vacío (perilla circular). Posterior al proceso de vacío, se prepara el proceso de fundición colocando la cubierta de protección, introduciendo la atmosfera inerte empleando la válvula de admisión (palancas laterales) y se activa el flujo de agua. Se procede a activar la corriente eléctrica empleando la unidad de control (unidad de color azul) y se controla la dirección de la corriente por medio de la palanca de mando ubicada en la parte superior de la cámara sellada.

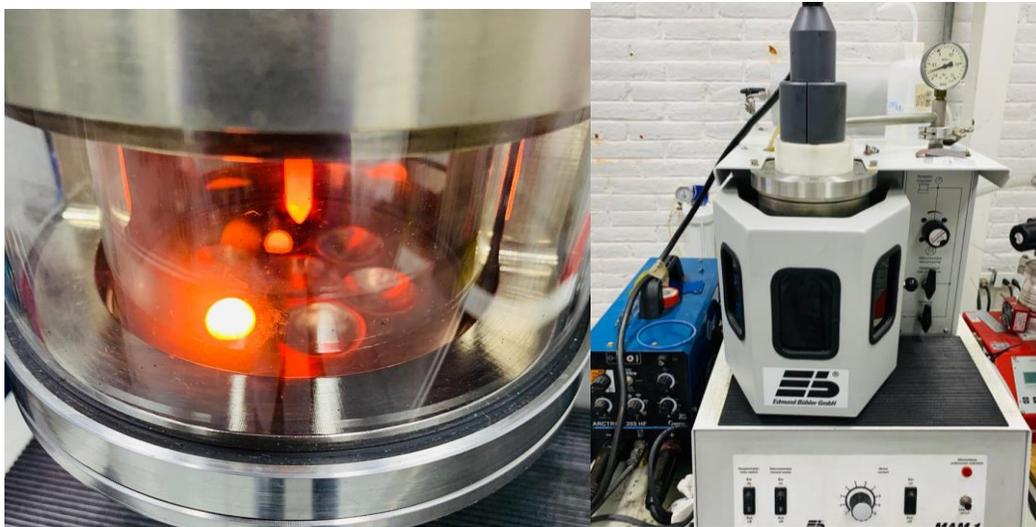


Figura 4.1. Horno de arco empleado de la marca Edmund Bühler. Se aprecia el crisol para fundición (izquierda) donde se depositan los elementos al momento de fundir. Este es cubierto por cristal de sombras (derecha) para proteger la vista del usuario al momento de la fundición. (adaptada de Camacho M. A., 2021)

Previo al proceso de fundición de los elementos base, se realiza una disminución considerable de la presencia del oxígeno mediante una serie de purgas con gas Argón; dicha disminución se garantiza con la fundición previa de un botón de Ti como material

Técnicas experimentales

de sacrificio. Con este procedimiento se previene la oxidación de la aleación mediante la disminución considerable del oxígeno presente en la cámara. Para completar la homogeneidad de las aleaciones, se funden 4 veces completas con el mismo proceso. Todas las fundiciones de hacen a una presión atmosférica de gas Ar.

4.3. Obtención de cintas mediante “melt-spinning”

Con la intención de obtener cintas metálicas de las aleaciones propuestas, se hace uso del proceso de temple rotatorio o “melt-spinning”. El equipo empleado en dicho proceso es de la marca Edmund Bühler GmbH modelo “Melt spinner SC” (fig. 4.2). El dispositivo cuenta con una cámara sellada conectada a una sección tubular lateral, ambas cuentan con aberturas para acceder a sus respectivos espacios. La cámara sellada permite el acceso a la rueda de cobre, la bobina de inducción y un sistema para colocar el crisol. El crisol de cuarzo cuenta con un orificio de 0.7 mm de diámetro y en su interior contiene el lingote a procesar. La cámara en forma tubular tiene el objetivo de alojar el material fabricado, el cual será arrojado por la rueda de cobre en su dirección. En la parte superior de la cámara principal se encuentra el control de altura del crisol de cuarzo, el cual cambia la distancia entre la punta del crisol y la rueda de cobre. Al lado derecho de la cámara principal se encuentra el controlador de velocidad de giro de la rueda y las válvulas que controlan el proceso de vacío e introducción de gas; en la parte inferior se encuentra el sistema de encendido del sistema y el sistema de vacío de la cámara.



Figura 4.2. Sistema de temple rotatorio de la marca Edmund Bühler GmbH modelo “melt spinner SC”.

La figura 4.3. representa una descripción gráfica del proceso de “melt-spinning”: posterior a un protocolo de vacío e introducción de atmosfera de gas inerte, el lingote de

Técnicas experimentales

la aleación ubicado en el interior del crisol de cuarzo aumenta su temperatura mediante un proceso de inducción magnética provocado por una bobina que rodea al crisol de cuarzo. El aumento de la temperatura del lingote lleva al material al estado líquido. A continuación, se inyecta gas a presión a través del crisol por medio de la activación de una válvula de flujo de gas y se expulsa el material fundido hacia una rueda de cobre colocada justo debajo de la punta del crisol. Esta rueda gira muy rápidamente, proyectando la cinta fabricada en dirección de la sección tubular. El intercambio de energía térmica -cinética entre la muestra fundida y la rueda de cobre permite alcanzar velocidades de enfriamiento del orden de 10^4 - 10^7 K s⁻¹.

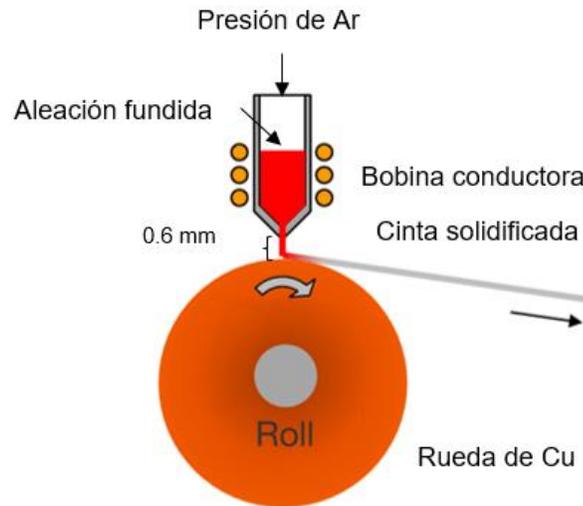


Figura 4.3. Diagrama de la técnica de temple rotatorio o melt spinning (adaptada de Zamora J., 2017).

La tasa de transferencia de calor depende de la velocidad tangencial de la rueda y dependiendo de la ductilidad de la aleación, se puede producir una cinta continua o segmentada. La velocidad de enfriamiento dT/dt promedio en la técnica de temple rotatorio (Cantor et al., 1991; Froes, 1987) y su relación con la velocidad de la rueda está definida por la ecuación 4.2.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{V_r (C \Delta T + L)}{l \rho C} \dots 4.2$$

Donde

V_r representa la velocidad tangencial de la rueda

C es la capacidad térmica específica del material fundido

ΔT es la diferencia de temperatura entre el material fundido y la rueda de cobre

L es el calor latente de fusión de la aleación

l es la distancia entre el material fundido

ρ es la densidad de la aleación.

4.4. Tratamientos térmicos de las aleaciones.

Kohei N. et al (2020) muestran que la aleación de la familia MnCoGe requiere de un tratamiento térmico para producir la fase metaestable y responsable de la transformación estructural (Noguchi et al., 2020). Para aumentar el efecto magnetocalórico es necesario promover una transición estructural cerca de la temperatura de transición magnética. Las aleaciones base MnCoGe se caracterizan por efectuar dicha transición entre las fases ortorrómbica y hexagonal. Las condiciones de tratamiento térmico usadas en este trabajo de tesis son las siguientes: temple por 168 horas a una temperatura de 1125 K para el $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$. Estas condiciones se han reportado en aleaciones similares (Dincer et al., 2014; Lin et al., 2006; Noguchi et al., 2020; Trung et al., 2010).

Para evitar la degradación por oxidación de las muestras se emplea un proceso de encapsulamiento en atmosfera inerte, el cual se lleva a cabo en una encapsuladora desarrollada en el Laboratorio de Materiales Metálicos Avanzados del Instituto de Investigaciones en Materiales. Mediante la figura 4.4 se ilustra el sistema de encapsulado, a la izquierda se encuentra un tubo flexible el cual se conecta al tubo de cuarzo. En la ilustración se pueden ver tres válvulas ubicadas en la izquierda, parte inferior media y derecha de la imagen; estas válvulas corresponden a controlar el flujo al tubo de cuarzo, activación del vacío y control del flujo de gas Ar. El vacuómetro permite visualizar la presión a la cual se encuentra la muestra encapsulada. Posterior al proceso de vacío e introducción de gas se enciende un sistema de soldadura de oxido acetileno y mediante la flama generada se realiza el sellado del tubo de cuarzo.

Para los tratamientos térmicos se emplean muflas de la marca Fischer Scientific; se realiza el templado por medio de agua enfriada con hielo.



Figura 4.4. Sistema de vacío empleado en el encapsulado de las muestras.

4.5. Difracción de rayos X

Mediante la incidencia de rayos x sobre la superficie de un material es posible obtener un patrón específico de difracción o difractograma, el cual consiste en una gráfica de picos (que indican interferencia constructiva) en función del ángulo de incidencia. La respuesta de la difracción depende de la ley de Bragg.

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin(\theta)} \dots 4.4$$

Donde:

d_{hkl} : Distancia entre planos.

$n\lambda$: Longitud de onda de rayos X.

θ : Angulo de incidencia.

Considerando la variación del ángulo de incidencia en un determinado intervalo, se puede obtener las posiciones particulares de difracción de un sólido cristalino. Lo anterior da lugar a un patrón de difracción, una representación gráfica de la respuesta entre la incidencia-difracción.

Para emplear la técnica existe la instrumentación de un emisor y receptor de rayos x móvil a lo largo de segmento de arco en cuyo centro se coloca la muestra de interés. Esto se conoce como difractómetro y para llevar a cabo estos análisis se hace uso de dos diferentes equipos; uno de la marca Brucker modelo Advance y el segundo de la marca Siemens modelo D5000.

La configuración en ambos equipos de difracción corresponde a la denominada como Bragg-Brentano (figura 4.5), en dicha configuración se mantiene la muestra fija en el centro y al mismo tiempo gira al emisor de rayos x y el receptor o detector de rayos x. El emisor de rayos x, ubicado al lado izquierdo de la imagen, genera las ondas electromagnéticas que inciden en el material o la muestra. Mientras que el detector realiza la interpretación de las difracciones para cuantificar la intensidad y relacionarla con la posición. Por su parte la sección que corresponde al porta muestras, además de alojar al material puede estar fijo en el proceso de detección o puede estar girando.

Técnicas experimentales

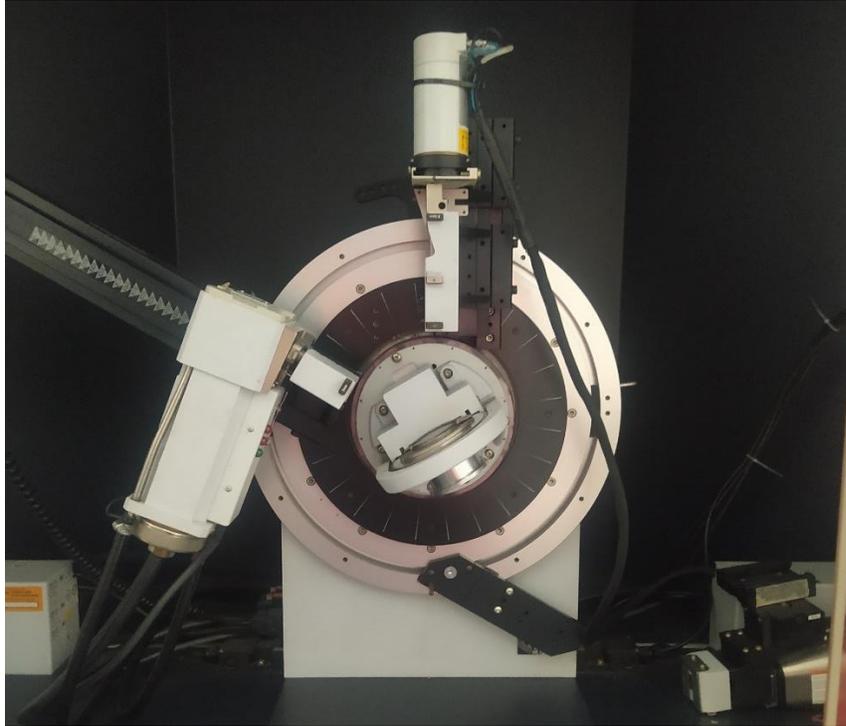


Figura 4.5. Fotografía de la arquitectura Bragg Brentano implementada en los difractómetros Bruker D8 Advance. A la izquierda se encuentra el emisor de rayos x y al extremo izquierdo el receptor.

Para realizar el estudio en las diferentes muestras se empleó una fuente de Cu con una radiación característica de Cu-K α cuya longitud de onda es de 1.549 Å, para las muestras en bulto y las cintas base Mn_{0.98}CoGe. Mientras que en las cintas de MnCoSi se empleó una lámpara de Cr con una longitud de onda de 2.289 Å.

El intervalo seleccionado en los lingotes y las cintas de Mn_{0.98}CoGe fue de 20° a 80°; por su parte las aleaciones con Si han sido estudiados en un intervalo de 30° a 130°. Estos estudios se hacen mediante la técnica de polvos para mantener la estadística de la estructura cristalina.

4.6. Refinamiento Rietveld

En los años 60 Hugo Rietveld propuso una metodología de estudio de la difracción de rayos X en muestras cristalinas considerando que el patrón de difracción resultante es el resultado de la superposición de diversas intensidades (Cobas, 2004). El método de refinamiento Rietveld corresponde a una aproximación punto por punto de un patrón de difracción en un intervalo “amplio” de 2θ . La esencia del refinamiento establece que la colección de las intensidades en el intervalo está en función de un conjunto de factores físicos de los cuales, los de mayor importancia son: la estructura cristalina (geometría de la celda elemental, posiciones atómicas, vibraciones térmicas), las características de la muestra (tamaño de cristalito, micro tensiones textura, mezcla de fases) y las condiciones del instrumento (foco,

Técnicas experimentales

centralización, absorción). Es decir, que el problema depende de múltiples variables que deben ser tomadas en cuenta para tener una aproximación ideal.

Conociendo el grupo espacial y los parámetros de la red se genera teóricamente la colección de picos que conforman el patrón de difracción. Las intensidades de los picos se ajustan a partir de los factores de estructura principalmente. Los cálculos de las intensidades están dados por la relación:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \dots 4.5.$$

Donde

y_{ci} es la intensidad del patrón

s es un factor de escala

L_k es un agrupación de los factores de Lorentz

F_k es el factor estructura

ϕ es la función de forma de los picos

P_k describe la textura

A es el factor de absorción

y_{bi} es la intensidad del fondo en una posición particular.

La validez de la estadística se realiza mediante los indicadores R , los cuales validan la aproximación de la medición mientras se aproximan a un valor unitario.

Los refinamientos de las aleaciones estudiadas en esta tesis se realizaron por medio del software libre “Fullprof suite”, el cual es un software de acceso libre y Topas el cual corresponde a un software comercializado por la compañía Brucker.

4.7. Microscopia electrónica de barrido

El primer microscopio electrónico de transmisión se construyó en 1931 por los investigadores Ernst Ruska y Max Knoll (Faraldos & Goberna, 2011). La diferencia primordial que existe entre la microscopia óptica y la microscopia electrónica es la fuente de “iluminación” del objeto; mientras un microscopio óptico hace uso de una luz natural o artificial, la microscopia electrónica hace uso de un haz de electrones como fuente de iluminación. Aun con esta diferencia crucial los conceptos de amplificación (aumentos), profundidad de campo, resolución y aberraciones son empleados con las mismas definiciones en ambos campos de la microscopia.

En la microscopia electrónica de barrido, emplea una fuente de electrones o cañón de electrones para emitir un haz continuo de electrones por medio de una diferencia de potencial. Dicho flujo de electrones pasa a través un grupo de elementos que interfieren en su

Técnicas experimentales

concentración y dirección; el primero de ellos son las lentes condensadoras o lentes de condensador. Como su nombre lo indica tiene por objetivo hacer una convergencia (condensación) del haz de electrones; a diferencia de la constitución de una lente tradicional la lente en un microscopio electrónico es un enrollamiento de alambres conductores que mediante interacciones electromagnéticas permite direccionar el haz de electrones.

La siguiente etapa consiste en la apertura o diafragma, cuyo propósito es definir el ángulo del haz de electrones que se permite continuar, su elección se presenta un efecto directo en la profundidad de campo observado. Las bobinas de escaneo, barrido o deflectoras hacen un proceso de “barrido” punto a punto a lo largo del área de interés de la muestra; el proceso de barrido es un desplazamiento del haz puntual de electrones a lo largo del espacio enfocado de la muestra con el objetivo de reconstruir la imagen.

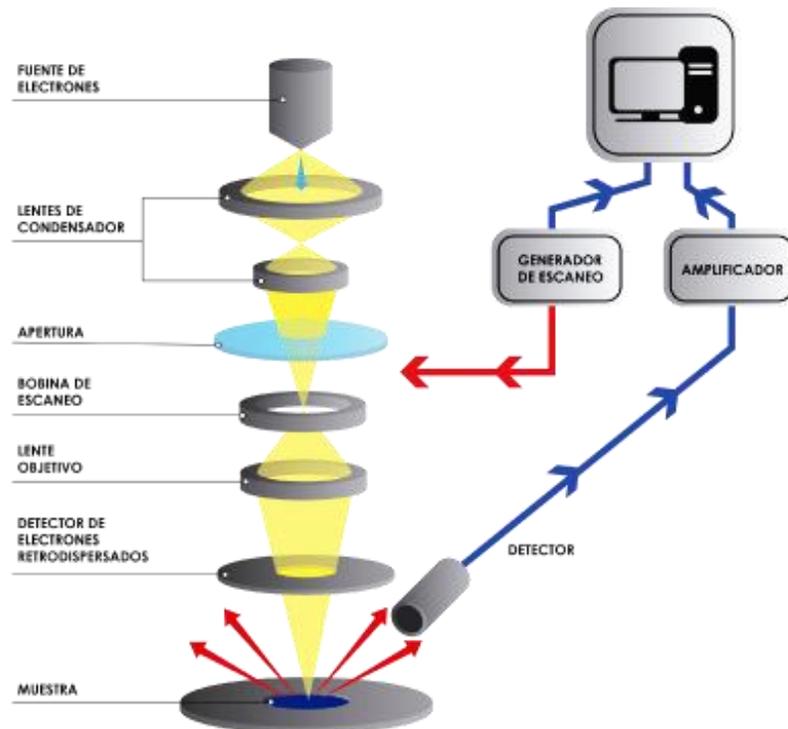


Figura 4.6. Ilustración descriptiva de los componentes empleados en SEM.

Cuando el flujo de electrones impacta con el material se presentan interacciones inelásticas, produciendo diversas señales de electrones con diferentes niveles energéticos. En la microscopía electrónica de barrido tres señales tienen un mayor peso; electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X.

Técnicas experimentales

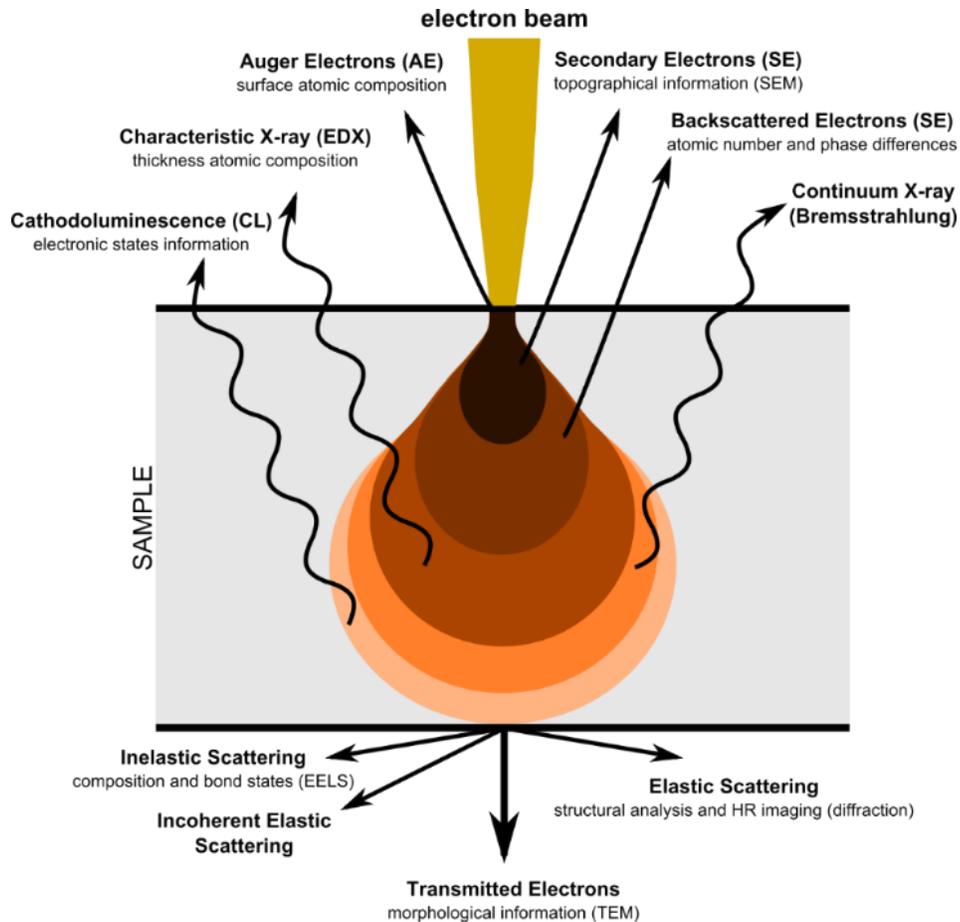


Figura 4.7. Pera o volumen de interacción de un haz de electrones sobre la muestra.

Existen detectores especializados para cada una de estas señales, la razón radica en la información particular que cada señal proporciona. Los electrones secundarios permiten de la construcción de una imagen topológica, mientras que los electrones retro dispersados (backscattering) revelan información de la composición mediante la diferencia de la variación de tonos presentes en la micrografía. La señal ocasionada por la emisión de los rayos x emitidos permite caracterizaciones químicas del material mediante dispersión de energía de rayos x (EDS, por sus siglas en inglés) y el mapeo elemental. Ambas son pruebas no destructivas; el primero determina de forma semicuantitativa la presencia de los elementos mediante la emisión de los rayos x característicos de la muestra. Mientras que el segundo permite definir la homogeneidad del sólido cristalino mediante una superposición de puntos de color para cada elemento en la imagen; cada color representa la emisión de un espectro característico del átomo elemental del material en cada ubicación del barrido.

Técnicas experimentales

En este trabajo de tesis se emplearon los siguientes equipos de microscopía electrónica: Equipo JEOL modelo J7600F y J600, marca Hitachi modelo SU8230 y marca LEICA modelo 400 para SEM y análisis químicos.

4.8. Análisis térmicos

Los análisis térmicos son un conjunto de procedimientos que registran de forma continua una variable del material (Porcentaje de masa, calor absorbido, etc.) con respecto a un cambio progresivo y continuo de temperatura. Por esta razón es necesario conocer la propiedad física de interés, la relación con la temperatura y la señal de interés que debe medirse. Existen diferentes técnicas de medición en esta categoría cada una se puede correlacionar directa o indirectamente con diferentes propiedades físicas, la tabla 4.1. muestra un resumen de la conexión entre técnicas-propiedades:

| Propiedad Física | Técnica | Señal |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Variación de Masa | Termogravimetría (TGA, por sus siglas en ingles) Determinación isobárica del cambio de masa | Peso |
| Temperatura/Entalpía | Análisis Térmico Diferencial (DTA, por sus siglas en ingles) Calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en ingles) | $\Delta T (T_s - T_p)$ Flujo de calor (dh/dt) |
| Propiedades elásticas | Termo dilatometría | |
| Propiedades mecánicas | Análisis termo mecánico (TMA, por sus siglas en ingles) Análisis mecánico dinámico (DMA) | Volumen o longitud Frecuencia |
| Propiedades acústicas | Termosonimetría Acústica térmica | Sonido |
| Propiedades ópticas | Termo optometría | Emisión de luz Reflectancia |
| Propiedades eléctricas | Termo electrometría | Corriente o resistencia eléctrica Constante dieléctrica |
| Propiedades magnéticas | Termo magnetometría | Peso |
| Técnicas Combinadas | Análisis de los gases desprendidos (EGA) Detección de los gases desprendidos (EDG) | Conductividad térmica |

Tabla 4.7. Técnicas de análisis térmico y su relación con las propiedades físicas

El propósito de emplear esta técnica en la investigación es determinar la temperatura a la cual ocurre la transición entre estructuras cristalinas del material, por esta razón se hace uso de la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en ingles). La técnica DSC permite determinar las diferencias de calor absorbido o emitido entre una sustancia y una de referencia en función de la temperatura cuando ambas son sometidas a un calentamiento a rampa constante. El equipo se compone de una celda donde se produce el fenómeno térmico y un segundo bloque que rodea dicha celda, lo anterior compone un calorímetro. Las señales

Técnicas experimentales

de interés son instrumentadas y estimadas mediante ecuaciones que modelan el flujo de calor; uno de los primeros modelos que se empleó en técnicas calorimétricas fue desarrollado por Speil (Faraldos & Goberna, 2011) .

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt = \frac{m \Delta H}{g k} \dots 4.6$$

Donde:

ΔT es la temperatura diferencial

t_i los límites de integración entre dos temperaturas

m es la masa de la muestra

ΔH calor relacionado en el proceso

k representa la conductividad térmica

g es una constante de índole geométrico que depende del equipo

El equipo de DSC indicado en la figura 4.8, contiene un carrusel de muestras (lado derecho) y un calorímetro (lado izquierdo de la imagen). Dentro del calorímetro se encuentra un sistema de termopares que mide la temperatura de la muestra y el espacio a su alrededor, las diferencias de calor son directamente proporcionales a la diferencia de temperatura medidas por los termopares. Mediante la instrumentación y control del equipo estas señales cuantifican la transferencia de calor de la muestra.



Figura 4.8. Fotografía de un DSC de la marca TA Instruments modelo DSC2000.

Las curvas obtenidas en los análisis DSC se caracterizan por presentar mesetas o picos, los cuales representan reacciones endotérmicas o exotérmicas dependiendo de su dirección. La liberación o absorción abrupta de esta energía indica la presencia de diferentes fenómenos que están tomando lugar en la muestra; uno de estos procesos son los cambios de fase. Dichas curvas permiten determinar la temperatura en la cual se lleva a cabo la transición de fase y si

Técnicas experimentales

se presenta algún tipo de histéresis ante un proceso de aumento o disminución de temperatura. En este trabajo de tesis se usó un equipo DSC de la marca TA instruments modelo DSC2000, empleando una rampa de temperatura de 5 °C /min en un intervalo de -50 a 200 °C aproximadamente.

4.9. Magnetometría de muestra Vibrante

Las propiedades magnéticas de los materiales como magnetización de saturación, campo coercitivo, magnetización de remanencia, temperatura de transición y curva de histéresis pueden ser determinadas mediante técnicas como magnetometría de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés) o dispositivos superconductores de interferencia cuántica (SQUID, por sus siglas en inglés). La magnetometría es una técnica que permiten hacer mediciones de gran precisión del momento magnético de muestras con dimensiones pequeñas e incluir la variable de temperatura por medio de hornos o criostatos.

Simon Foner del laboratorio Lincon del Instituto Tecnológico de Massachusetts (Massachusetts Institute of Technology, MIT) patenta la tecnología de la muestra vibrante (Franco & Dodrill, 2021). Este método emplea un campo magnético uniforme producido por un electroimán, generado por un arreglo de bobinas de Helmholtz. La muestra montada en un porta muestras de gran longitud usualmente hecho de cuarzo, es introducido a un espacio de temperatura controlada. Mediante un sistema electromecánico el porta muestras se pone a oscilar en el eje vertical. Esta variación produce un fenómeno de inducción, que es detectado por una bobina sensor. La corriente eléctrica inducida es directamente proporcional al momento magnético que presenta la muestra.

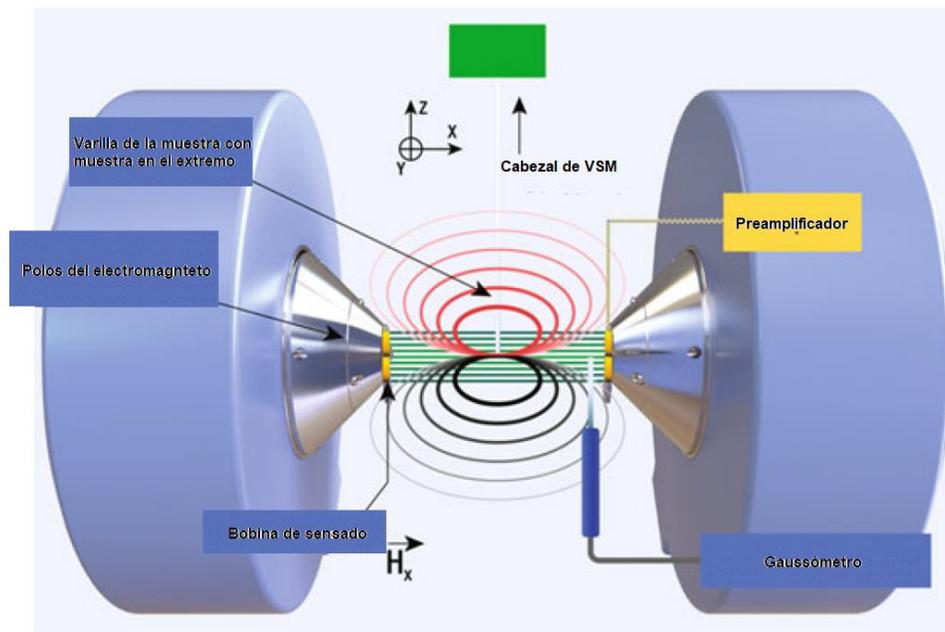


Figura 4.9. Esquema descriptivo de la estructura interna de un magnetómetro de muestra vibrante. (adaptada de Franco & Dodrill, 2021)

Técnicas experimentales

La magnitud del campo magnético externo es controlada por la corriente que fluye en las bobinas, con el objetivo de mantener el control del campo magnético se usa una punta de efecto Hall de un Gaussómetro.

Al extremo del cabezal se encuentra la muestra ubicada en el espacio entre los polos del electroimán y las bobinas sensoras. La muestra vibra mediante un movimiento vertical generado por el cabezal del magnetómetro, la frecuencia de vibración es controlada y se produce a un valor particular. Este desplazamiento promueve un fenómeno de inducción, el cual es detectado por medio de un voltaje mediante las bobinas sensoras.

Esta señal eléctrica es captada al momento por un amplificador del tipo Lock-in., con el propósito de diferenciar la débil interacción eléctrica de la bobina sensor de todo el ruido generado y magnificarla para su posterior análisis. Posteriormente se realiza una comparación con respecto a una señal de referencia que tiene la misma característica de frecuencia; así se extrae una componente proporcional al momento magnético de la muestra. El modelo que describe este proceso es el siguiente:

$$V_{emf} = m A f S \dots 4.7$$

Donde:

V_{emf} es el voltaje inducido

m es el momento magnético

A es la amplitud de la vibración

f es la frecuencia de vibración

S es una función que describe la sensibilidad de las bobinas detectoras

En este trabajo de tesis se determinaron las propiedades magnéticas de las aleaciones estudiadas mediante un equipo PPMS de la marca Quantum Design, véase la figura 3.19. La imagen ilustra el sistema de control por medio de una computadora personal extremo derecho, el sistema de control de flujo de helio líquido para el control de temperatura al extremo izquierdo y en la parte central se ubican las partes ilustradas en la figura 4.9.

Mediante este equipo se realizaron mediciones magnéticas empleando una intensidad de campo magnético aplicado de entre 2 y 5 Teslas, usando temperaturas en un intervalo de 260 a 360K.

Técnicas experimentales

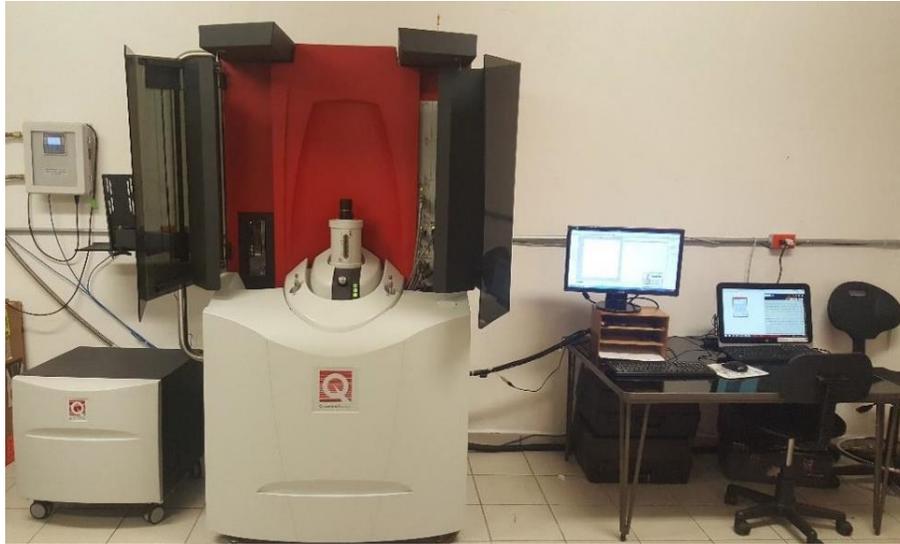


Figura 4.10. Equipo PPMS comercializado por la marca Quantum Design.

Resultados experimentales

Capítulo 5. Resultados experimentales

5.1. Aleación $Mn_{0.98}CoGe$ en cinta metálica (proceso “melt-spinning”)

5.1.1. Caracterización microestructural

Se obtuvieron cintas metálicas de la familia de aleaciones MnCo (Ge, Si) mediante el proceso “melt-spinning”. La microestructura característica de las aleaciones de la familia MnCo (Ge, Si) está asociada a dos estructuras cristalinas, una con celda unitaria de tipo ortorrómbica y otra celda de tipo hexagonal. Las microestructuras formadas por tales celdas cristalinas corresponden a las que forman las martensita y austenita respectivamente. Los datos de la estructura han sido estudiados desde 1975 (Jeitschko, 1975) , para su posterior recopilación en fichas ICDD con números 00-029-0477 y 01-077-7496 (Tabla 5.1).

| Tipo de celda cristalina | Ortorrómbica | Hexagonal |
|------------------------------------|--------------|--------------------|
| Nombre de la fase microestructural | Martensita | Austenita |
| Estructura tipo | TiNiSi | Ni ₂ In |
| Grupo espacial | Pnma | P63/mmc |
| No de grupo | 62 | 194 |
| Parámetros de red | | |
| a [Å] | 5.947 | 4.087 |
| b [Å] | 3.826 | 4.087 |
| c [Å] | 7.051 | 5.316 |
| V [Å ³] | 160.43 | 76.9 |

Tabla 5.1- Datos cristalográficos de las celdas ortorrómbica y hexagonal para la aleación MnCoGe, de acuerdo con las fichas ICDD 00-029-0477 y 01-077-7496.

A continuación, se presentarán y discutirán los resultados de la caracterización microestructural para aleaciones $Mn_{0.98}CoGe$ que se obtuvieron a tres velocidades tangenciales distintas en la técnica “melt-spinning”: 10 m/s, 15 m/s y 20 m/s).

5.1.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X tiene el objetivo de determinar la presencia de fases cristalina en las cintas fabricadas por la técnica melt-spinning. Los patrones de difracción de cintas $Mn_{0.98}CoGe$ a diferentes velocidades tangenciales (10 ms^{-1} , 15 ms^{-1} , 20 ms^{-1}) se pueden observar en la Figura 5.1. Dichos difractogramas muestran la presencia de las fases hexagonal y ortorrómbica, de acuerdo con las fichas ICDD 00-029-0477 y 01-077-7496. Sin embargo,

Resultados experimentales

en todos los resultados se puede observar una mayor intensidad en los picos asociados a los planos (102) y (110), los cuales corresponden a la fase hexagonal. Por su parte los picos correspondientes a la fase ortorrómbica presentan una disminución considerable en comparación a los picos de la fase hexagonal, lo cual sugiere una variación significativa en la proporción porcentual de las fases hexagonal/ortorrómbica. Lo antes mencionado apunta que la proporción existente de la fase ortorrómbica presente es menor a la hexagonal. Al mismo tiempo, los picos de los planos (111) y (112) que corresponden a la fase ortorrómbica muestran una variación de su intensidad en las diferentes velocidades de rueda; este hecho indica una aparente relación entre la velocidad tangencial de la rueda y la proporción de fases.

La cinta fabricada con una velocidad de 10ms^{-1} tiene una curva con menor ruido y una mejor línea base con respecto a los resultados de las cintas fabricadas a 15ms^{-1} y 20ms^{-1} . La disminución del ruido favorece la intensidad del pico asociado al plano (223), este pico corresponde a la fase ortorrómbica y se suaviza en las demás curvas, lo cual refuerza la idea de una variación en la cantidad de fase en función de la rapidez de fabricación. Por su parte, el ancho de los picos en las cintas fabricadas a 15ms^{-1} y 20ms^{-1} muestran una anchura mayor a diferencia de la de 10ms^{-1} . Este hecho puede ser explicado considerando un cambio en el tamaño del grano. El aumento de su FWHM indica claramente un menor tamaño de grano. Por su parte, el pico del plano (102) tiene una mayor intensidad en la cinta de 20ms^{-1} y dicha intensidad disminuye conforme la velocidad de fabricación se reduce, lo cual puede ser resultado de alguna orientación preferencial en el proceso de solidificación.

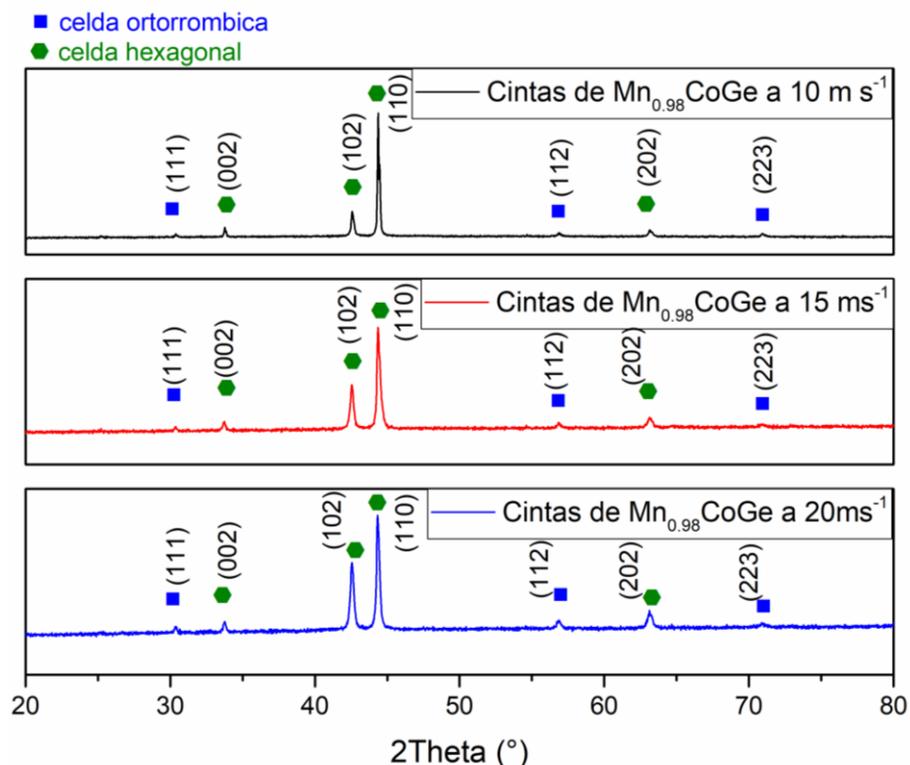


Figura 5.1- Patrón de difracción de rayos x para las cintas del sistema $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ a 10 , 15 y 20ms^{-1} como velocidad tangencial en el proceso de fabricación. Los picos son identificados mediante un hexágono para la celda hexagonal y un cuadrado para la celda ortorrómbica.

Resultados experimentales

5.1.3. Refinamiento Rietveld

Con el objetivo de cuantificar las proporciones de fase cristalinas en las cintas de $Mn_{0.98}CoGe$ se empleó la técnica de refinamiento Rietveld. Esta técnica se especializa en ajustar patrones de difracción de microestructuras policristalinas. La aproximación de los patrones de difracción de rayos x se presentas en las figuras 5.2 a 5.4, en las cuales se pueden apreciar los patrones calculados, experimentales y la diferencia entre estos. La fiabilidad de la aproximación del modelo se determina por medio del coeficiente Rwp, los cuales quedaron con valores de entre 2.4 y 5.2 (Tabla5.2).

La diferencia de los patrones en cada uno de los refinamientos muestra una recta horizontal, lo cual es indicativo de la calidad del refinamiento. Sin embargo, los picos de mayor intensidad de la fase hexagonal presentan una variación con respecto al patrón experimental y tal diferencia es constante en los refinamientos de cada una de las cintas. Esta situación corresponde a una limitante del refinamiento; como aproximación matemática presenta un error de aproximación. A pesar de tal error, la aproximación es representativa de las propiedades cristalográficas del material. El refinamiento de la cinta a 10 ms^{-1} presenta un coeficiente Rwp de 5.19, por lo cual se puede considerar una aproximación apropiada de ser reportada. Entre los diferentes resultados la fracción de las celdas cristalinas tiene un interés particular en este trabajo de tesis; el refinamiento Rietveld apunta una presencia de 84.62 % de la fase hexagonal y un 15.39 % de la fase ortorrómbica. El coeficiente Rwp resultado del proceso de Rietveld de la cinta a 15ms^{-1} es de 3.18, siendo un valor apto para ser empleado en la investigación. La fracción estimada de la celda hexagonal es de 86.52 por ciento y la fracción porcentual de la celda ortorrómbica es de 13.48 %. Finalmente, el Rwp del refinamiento correspondiente a la cinta de 20ms^{-1} alcanzo el valor 2.44, siendo el mejor de los valores de refinamiento para las cintas de $Mn_{0.98}CoGe$. La estimación de las fracciones porcentuales corresponde al 94.04 % y al 6.96 % de la celda hexagonal y la celda ortorrómbica respectivamente.

Resultados experimentales

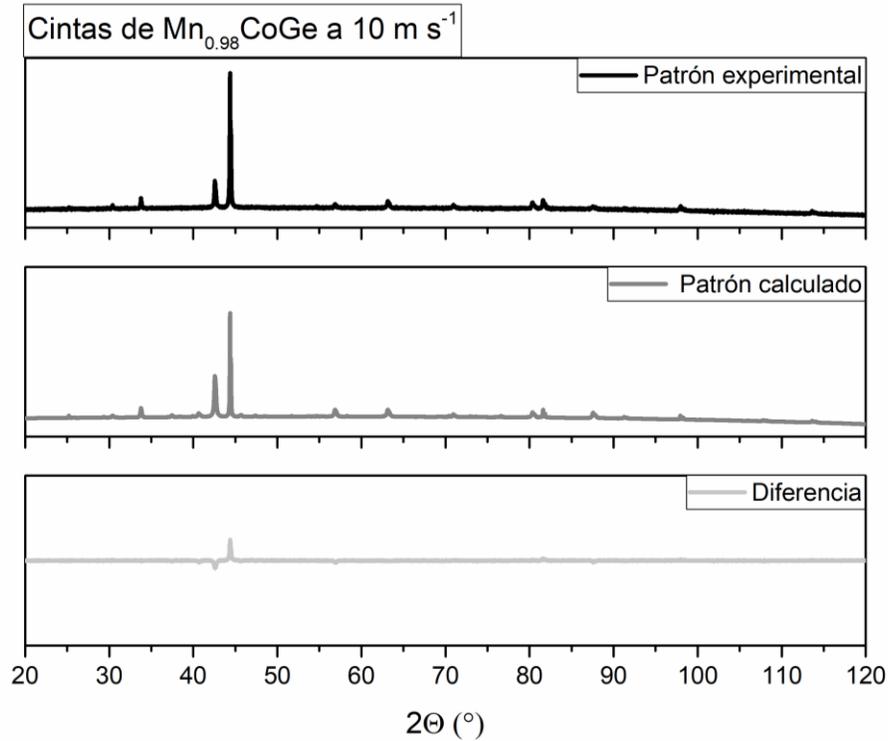
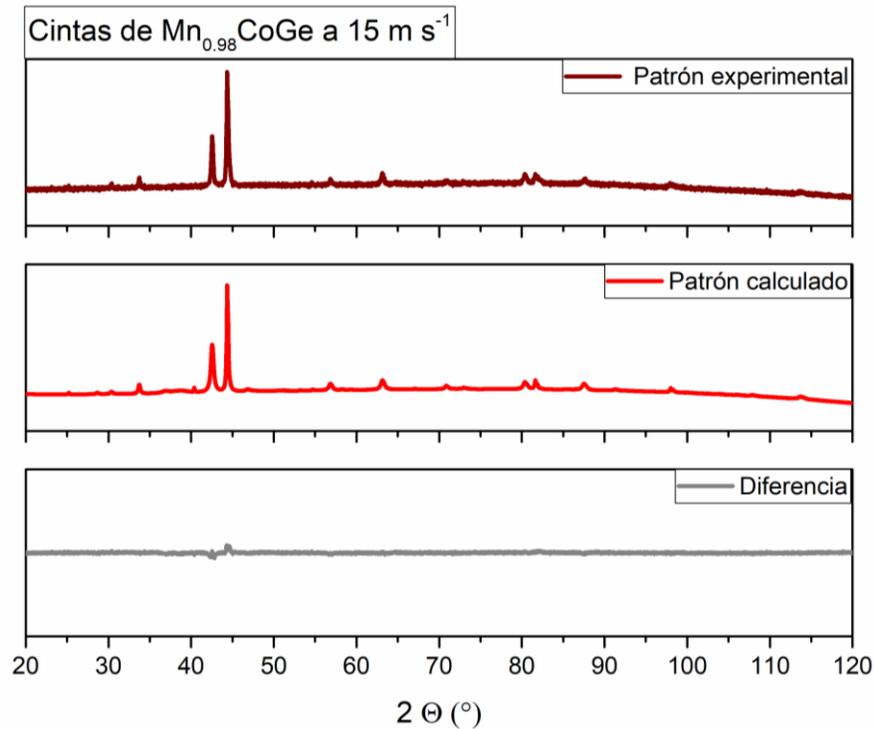


Figura 5.2- Comparativa de los resultados del refinamiento Rietveld para la cinta de $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ a 10 m s^{-1} ; se observa la curva calculada (color negro), la curva experimental (color gris fuerte) y la diferencia de ambas curvas (color gris tenue).



Resultados experimentales

Figura 5.3- Comparativa de los resultados del refinamiento Rietveld para la cinta de $Mn_{0.98}CoGe$ a 15 m s^{-1} ; se observa la curva calculada (color vino), la curva experimental (color rojo) y la diferencia de ambas curvas (color gris).

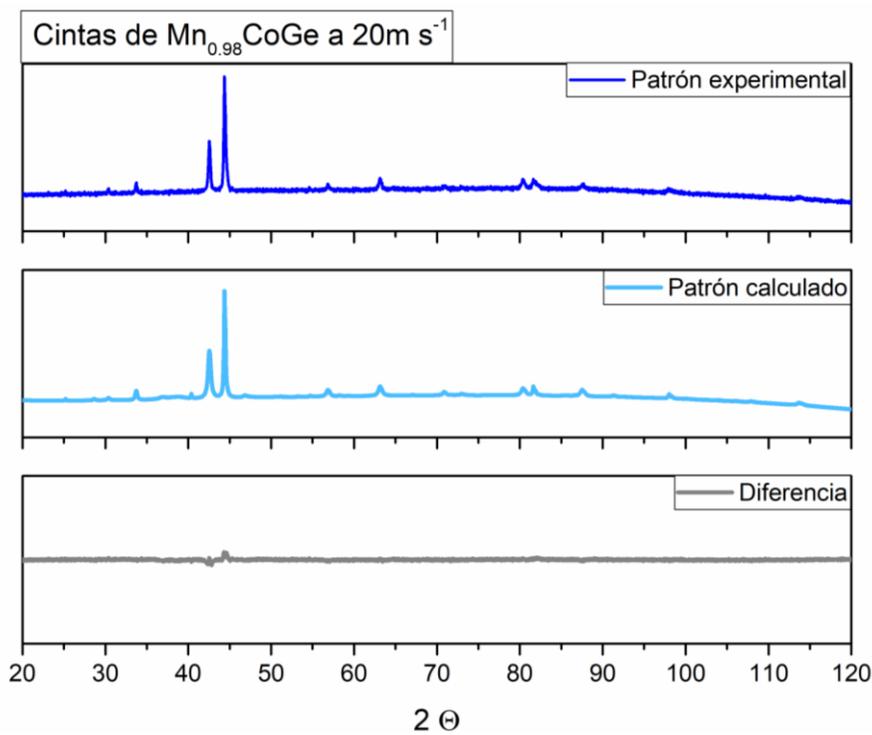


Figura 5.4- Comparativa de los resultados del refinamiento Rietveld para la cinta de $Mn_{0.98}CoGe$ a 20 m s^{-1} ; se observa la curva calculada (color azul marino), la curva experimental (color azul) y la diferencia de ambas curvas (color gris).

| | Cinta a 10 ms^{-1} | Cinta a 15 ms^{-1} | Cinta a 20 ms^{-1} |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| R_{wp} | 5.19 | 3.18 | 2.44 |

Tabla 5.2- Tablas del índice R_{wp} resultado de los refinamientos Rietveld para las cintas de $Mn_{0.98}CoGe$.

Los resultados de estos refinamientos evidencian una relación de la cantidad porcentual de las celdas cristalinas con respecto a la velocidad tangencial de la rueda. Dicho comportamiento muestra una correspondencia directamente proporcional entre la fase hexagonal y el aumento de la velocidad de la rueda. Por su parte la curva del porcentaje de la celda ortorrómbica y la velocidad de la rueda es inversamente proporcional. Lo antes mencionado se observa en la gráfica 5.4. Mediante una regresión lineal se estimó la variación promedio mediante la pendiente, empleando los resultados mostrados en la fig. 5.4, se estimó una pendiente promedio de $0.94\text{ (\% de fase / m s}^{-1}\text{)}$ para la fracción porcentual de la celda hexagonal en función de la velocidad de rueda. Este hecho señala que la variación estimada de las fases fabricadas en el Melt Spinner es de 1 por ciento al aumentar un metro sobre segundo la velocidad tangencial, en un intervalo de 85 a 94 % de la fracción hexagonal.

Resultados experimentales

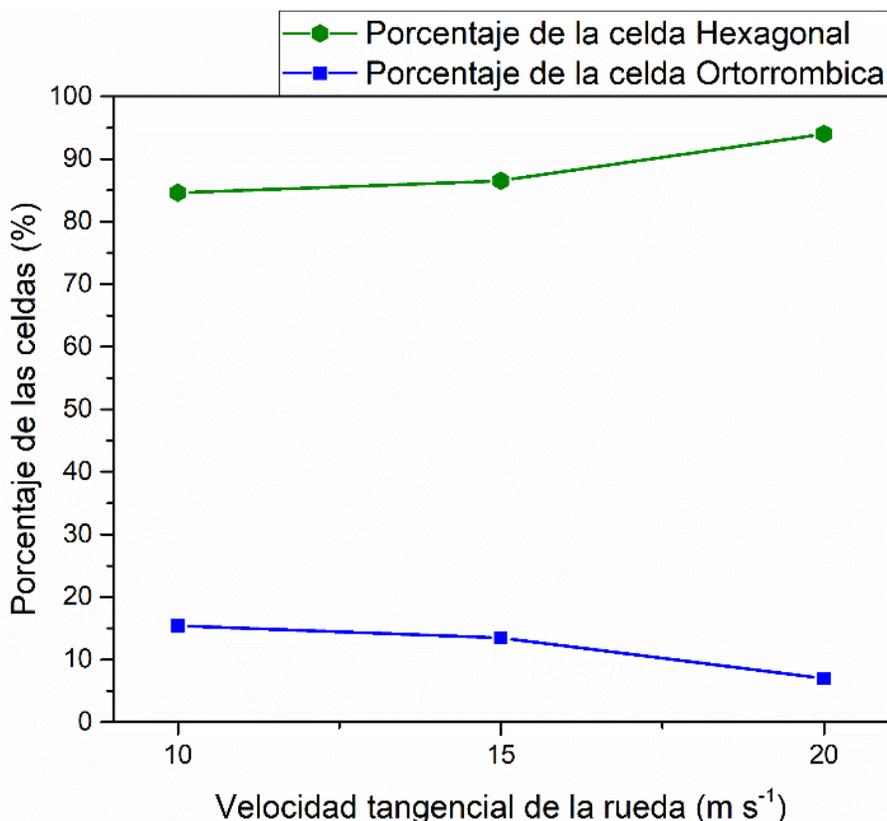


Figura 5.5- Relación de la porción porcentual de la fase ortorrómbica y hexagonal de las cintas del sistema $Mn_{0.98}CoGe$ a 10, 15 y 20 m s⁻¹ de velocidad tangencial de la rueda. Se identifica el porcentaje de la celda ortorrómbica en color azul y el color verde identifica el porcentaje de la celda hexagonal.

Además de la porción de fase se obtuvieron los parámetros de la celda cristalina; estos resultados están resumidos en la tabla 5.3. Los datos arrojados por el refinamiento Rietveld de las diferentes muestras indican que los parámetros de red varían en ordenes de decimas de Armstrong para la celda ortorrómbica; la celda hexagonal presenta diferencias mucho menores alcanzando variaciones de milésimas de Armstrong. Las longitudes de los parámetros de la red ortorrómbica varían en los siguientes intervalos; 5.831-6.065 Å, 3.797-3.964 Å y 7.117-7.181 Å para los parámetros a, b y c respectivamente. Los intervalos de las longitudes de los parámetros de red de la celda hexagonal se encuentran en 4.08-4.083 Å y 5.311-5.314 Å para las aristas a y c. Las diferencias en las distancias de los parámetros de la red de ambas fases no presentan una relación directa con la rapidez de fabricación.

Al comparar los resultados de los refinamientos Rietveld de las diferentes cintas (tabla 5.3) con los datos de las fichas cristalográficas (tabla 5.1), se observa que los parámetros de red a y b de la fase ortorrómbica indicados en las fichas ICDD se encuentran en el intervalo marcado por los resultados de los refinamientos. Pero al mismo tiempo, la longitud del eje C indicada en la ficha ICDD es de 7.051 Å, mientras que los valores del mismo parámetro en los refinamientos resultan ser de una décima por arriba de tal valor aproximadamente. Evidentemente esto genera que los volúmenes estimados con los datos de las aproximaciones sean mayores al de la ficha ICDD, el cual aumenta en no más de un 3.67% con respecto a lo

Resultados experimentales

reportado por la ICDD. La comparativa entre los parámetros de red obtenidos al realizar las aproximaciones de Rietveld y la ficha ICDD para la celda hexagonal muestran una disminución de los parámetros de red en las cintas fabricadas a diversas velocidades. De igual manera, esta desigualdad promueve la disminución del volumen de la celda. La disminución de los parámetros de la celda es del orden de algunas milésimas de Armstrong y la reducción del volumen alcanza menos de 3 décimas de \AA^3 . Lo cual corresponde a una disminución de un máximo de 0.35 % con respecto a lo reportado en la ficha especificada anteriormente.

| | Cintas a 10 ms ⁻¹ | Cintas a 15 ms ⁻¹ | Cintas a 20 ms ⁻¹ |
|----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Celda ortorrómbica | | | |
| a (Å) | 5.8311 | 6.0651 | 5.9507 |
| b(Å) | 3.9648 | 3.7971 | 3.9267 |
| c(Å) | 7.1644 | 7.1807 | 7.117 |
| Vol(Å ³) | 165.635 | 165.37 | 166.3 |
| Celda hexagonal | | | |
| a (Å) | 4.0832 | 4.0804 | 4.0828 |
| b(Å) | 4.0832 | 4.0804 | 4.0828 |
| c(Å) | 5.3115 | 5.3147 | 5.3125 |
| Vol(Å ³) | 76.691 | 76.632 | 76.691 |

Tabla 5.3- Comparativa de los parámetros de red obtenidos por la técnica de refinamiento Rietveld de las cintas Mn_{0.98}CoGe a diferentes velocidades de enfriamiento.

5.1.4. Microscopía electrónica de barrido

Mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), se estudiaron las características microestructurales de las aleaciones Mn_{0.98}CoGe. En las Figuras 5.4-5.6 se muestra una micrografía de la aleación Mn_{0.98}CoGe a 10 m/s, en las cuales se observa una estructura relativamente homogénea, compuesta de granos equiaxiales orientados de forma aleatoria. Las grietas de color negro marcadas en las micrografías corresponden a fracturas de la muestra; la aleación MnCoGe se caracteriza por ser mecánicamente frágil. El uso de detectores de electrones retro dispersados muestra la variación de las proporciones de los elementos en función de las tonalidades de grises; esta idea indica la homogeneidad de las cintas en las muestras 10 ms⁻¹ y 15 ms⁻¹. En general se observa una distribución de granos finos de menos de 1 micra, junto a algunos granos más grandes. De acuerdo con el histograma de distribución que se incluye dentro de la Figura 5.5, se puede verificar que la distribución del tamaño de grano es aproximadamente de forma Gaussiana, con un promedio de 657 ± 14 nm. Para obtener esta distribución se contaron un total de 517 granos.

Resultados experimentales

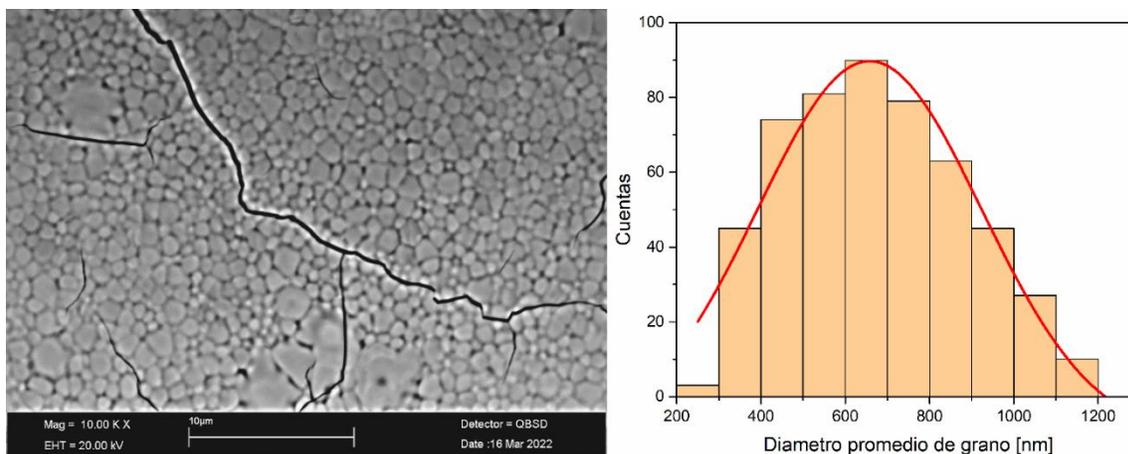


Figura 5.6- Micrografías electrónica de las cintas de la aleación $Mn_{0.98}CoGe$ a 10ms^{-1} velocidades tangenciales de la rueda. tomada por un equipo Leica modelo.

La fig. 5.6 presenta una proporción de granos principalmente finos en la mayor parte de la micrografía, los cuales presentan un tamaño menor a $1\mu\text{m}$. Al mismo tiempo, se presentan algunos granos de un diámetro mucho mayor, que rondan las 3 micras aparentemente. Para la cuantificación del histograma se contaron 411 granos, mostrando una distribución Gaussiana. Los resultados de esta estadística indican que la media del diámetro promedio es de $616.65 \pm 17\text{ nm}$, siendo un valor menor al diámetro promedio de grano de la cinta de 10ms^{-1} . La banda de la desviación estándar muestra ser mayor a diferencia de las demás muestras. Lo cual tiene origen en una mayor presencia de granos de mayor tamaño a comparación de las micrografías observadas en la Fig 5.5 y 5.7.

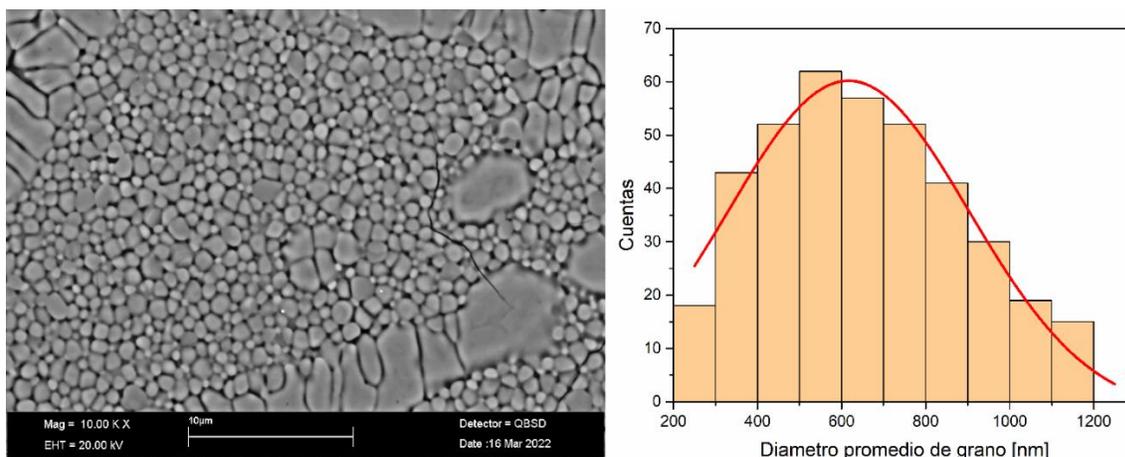


Figura 5.7- Micrografías electrónica de las cintas de la aleación $Mn_{0.98}CoGe$ a 20ms^{-1} velocidades tangenciales de la rueda tomada por un equipo Leica modelo.

La micrografía electrónica por la técnica de SEM muestra las características de la microestructura en la cinta de 20ms^{-1} . En la imagen se puede ver la predominancia de granos finos, con un diámetro menor a 1 micra, acompañada de algunos granos mayores con un

Resultados experimentales

diámetro promedio de 2 a 3 μm . El histograma presenta una tendencia estadística cercana a la Gaussiana, para el cual se contaron 402 granos. Los resultados muestran un valor medio de $510 \pm 15 \text{ nm}$, el cual es menor a la cinta de 15 ms^{-1} .

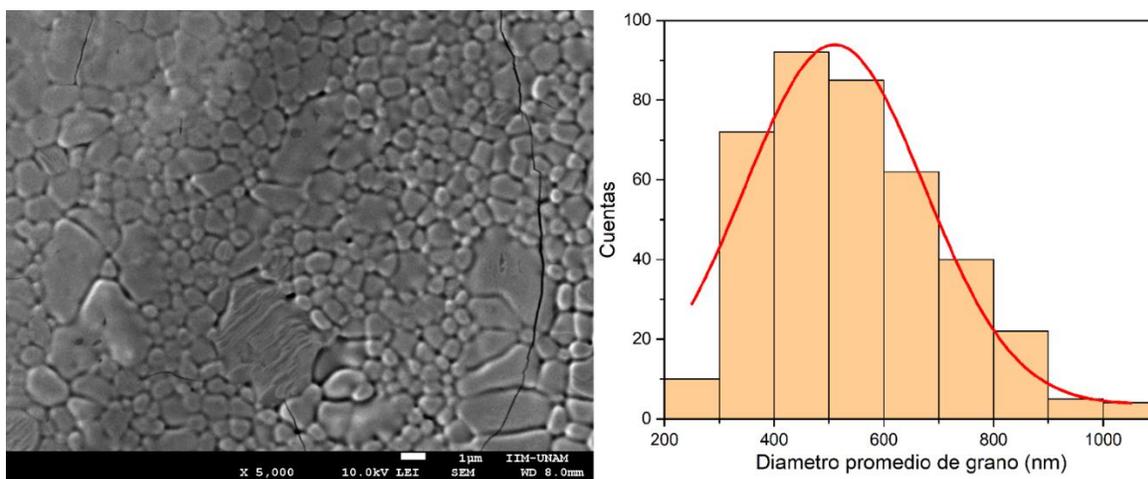


Figura 5.8- Micrografías electrónica de las cintas de la aleación $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ a 10 ms^{-1} velocidades tangenciales de la rueda tomada por una marca JEOL modelo 7600F.

Con base a las observaciones anteriores, conforme aumenta la velocidad tangencial el diámetro promedio de los granos va disminuyendo, como se puede verificar en la fig. 5.8 y la tabla 5.4. Para poder explicar el comportamiento entre el diámetro de grano y la velocidad de rueda, se recurre a las ecuaciones 4.2. Este modelo aparece en el capítulo 4 relacionado a las técnicas de experimentales, en el apartado que describe la técnica de melt spinning. El modelo apunta a una relación directa entre la rapidez de enfriamiento y la velocidad tangencial de la rueda de cobre empleada en la técnica de fabricación. El efecto del aumento de la velocidad de la rueda provoca una mayor tasa de enfriamiento de la aleación. Al aumentar la rapidez de enfriamiento el periodo de transición entre la fase líquida a la fase sólida se ve disminuido en la solidificación de la aleación; este cambio de fases incluye el crecimiento del volumen del grano. Por ende, el tiempo de crecimiento para el grano se ve mermado; lo cual ocasiona que el diámetro promedio del grano va aminorado conforme aumenta la velocidad de la rueda aplicada en el proceso de elaboración de las cintas.

Resultados experimentales

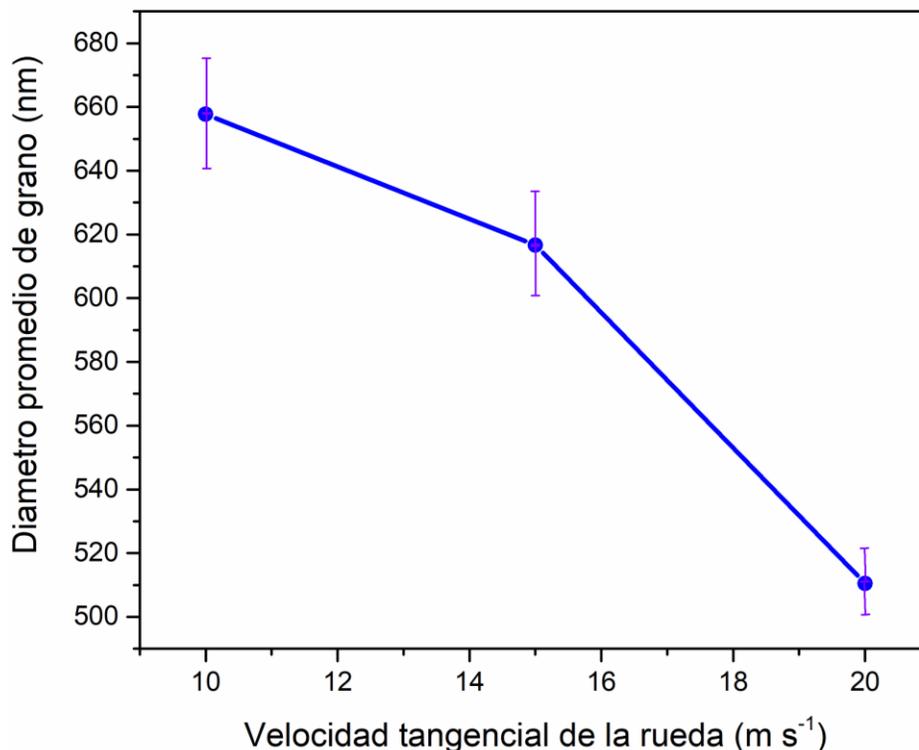


Figura 5.9- Grafica mostrando la relación entre la velocidad tangencial de la rueda de cobre y el grano promedio obtenido en la aleación $Mn_{0.98}CoGe$.

| Velocidad tangencial de la rueda (ms^{-1}) | Diámetro promedio de grano (nm) | Desviación estándar (nm) |
|------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| 10 | 657.73 | 14.69 |
| 15 | 616.65 | 17.09 |
| 20 | 510.47 | 15.23 |

Tabla 5.4- Relación entre la velocidad tangencial de la rueda de cobre, el grano promedio y su respectiva de desviación estándar obtenido en las cintas de la aleación $Mn_{0.98}CoGe$.

5.1.5. Análisis químicos y mapeo elemental

Para determinar la homogeneidad química de las muestras fabricadas se realizó un mapeo elemental y mediante análisis de espectroscopia de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) se determinó de forma semicuantitativa el porcentaje de masa de cada elemento. Los resultados del EDS se comparan con la estequiometría de la aleación, con el fin de comparar la variación de los elementos promovida a lo largo del proceso de fabricación.

Los resultados de los mapeos elementales de cada una de las cintas de $Mn_{0.98}CoGe$ se observan en la figura 5.9, presentan una distribución homogénea de los átomos elementales. La columna del extremo izquierdo corresponde a la cinta fabricada a $10ms^{-1}$, en la cual se puede observar una distribución no localizada de los átomos elementales de Mn, Co y Ge mediante los puntos de color rojo, azul y verde respectivamente. Dado que los átomos de

Resultados experimentales

cada elemento aparecen de forma arbitraria a lo largo de la superficie de la muestra, se indica una distribución homogénea de los componentes de la aleación. La hilera vertical mostrada al centro corresponde a la cinta fabricada a 15 ms^{-1} ; en las imágenes correspondientes al mapeo elemental se puede observar cómo los puntos de color rojo (Mn), azul (Co) y verde (Ge) se distribuyen de forma aleatoria en toda el área de la muestra. En consecuencia, se determina que la cinta fabricada a 15 ms^{-1} presenta una distribución uniforme de los elementos que la forman. Finalmente, la aleación empleada en la cinta de 20 ms^{-1} se ubica en la columna del extremo derecho de la figura 5.9. Los puntos que representan al Manganese (rojo), al Cobalto (azul) y al Germanio (verde), no muestran tendencia alguna a localizarse en ciertos sitios de la superficie analizada. Esta observación confirma la homogeneidad de los elementos usados en la fabricación de la cinta elaborada a la máxima velocidad usada.

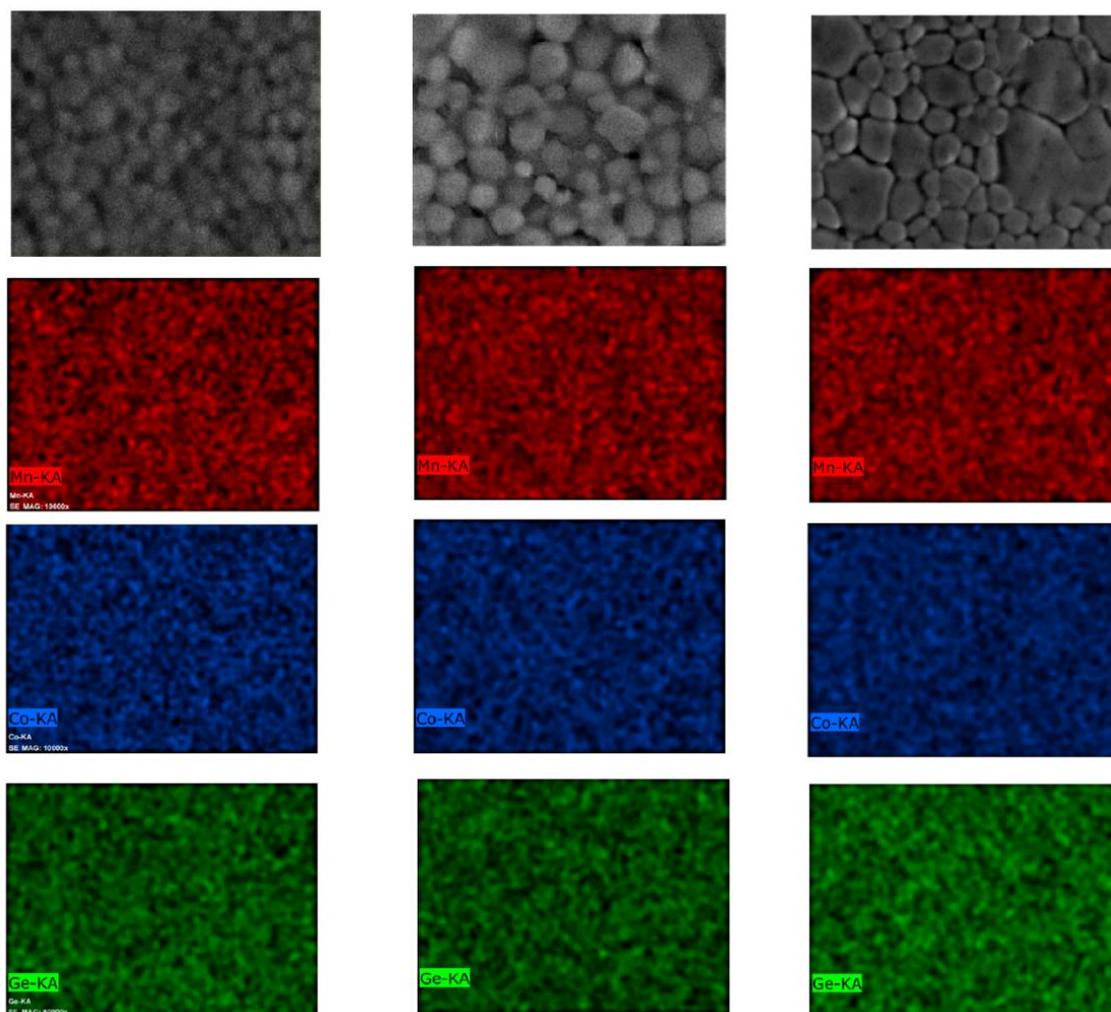


Figura 5.10- Mapeos elementales para las cintas de $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ a 10 ms^{-1} (izquierda), 15 ms^{-1} (centro) y 20 ms^{-1} (derecha). Realizada a 500 aumentos con un detector de electrones dispersados en un equipo HITACHI modelo SU8230. El Manganese se indica en color rojo, el Cobalto en color azul, el Germanio en color verde

Resultados experimentales

Por su parte el resultado de los espectros EDS se encuentran resumidos en la tabla 5.5; de forma general se perciben variaciones elementales del orden de algunas unidades como máximo entre las diferentes cintas y la masa porcentual deducida de la estequiometría ideal. La segunda columna de izquierda a derecha corresponde a los resultados del espectro de la cinta de 10 ms⁻¹. Al comparar estos resultados con la estequiometría teórica, se observa que las diferencias rondan el intervalo de 0.4 a 1.13 % de diferencia entre masas elementales. De forma detallada, el Mn presentó una variación de 0.4 %, por su parte el porcentaje de la masa de Co presentó una variación de 0.75% y el Ge tiene una variación de 1.13% de la masa elemental.

A su vez, los resultados de la cinta fabricada a una rapidez de 15 ms⁻¹ (tercera columna) indican que el Manganeseo presenta una variación de 0.8 % del porcentaje de masa, el Cobalto muestra una variación de 3.16 % y el Germanio tiene una disminución del 3.94 % de la masa del elemento. En consecuencia, la diferencia del porcentaje de masa elemental entre los resultados experimentales y las masas elementales calculadas ronda entre 0.8 a 3.94 %. Los resultados obtenidos para la cinta fabricada a 20 ms⁻¹ (cuarta columna) indican que el intervalo de variación de las masas elementales ronda entre 0.13-2.01 % entre los diversos elementos. La variación de los porcentajes de las masas elementales del Mn, el Co y el Ge son de 0.13%, 2.01% y 1.05%, respectivamente, en contraste con los resultados teóricos.

| Elemento | % Masa experimental (10 ms ⁻¹) | % Masa experimental (15 ms ⁻¹) | % Masa experimental (20 ms ⁻¹) | % Masa Teórica |
|----------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------|
| Mn | 29.43 | 29.83 | 28.9 | 29.03 |
| Co | 32.53 | 34.94 | 33.79 | 31.78 |
| Ge | 38.04 | 35.23 | 38.12 | 39.17 |

Tabla 5.5- Comparativa de los resultados del escaneo de dispersión de energía para la determinación porcentual de masas experimentales y las masas teóricas de las cintas de Mn_{0.98}CoGe.

5.1.6. Transiciones estructurales

La temperatura de transición de la celda ortorrómbica a hexagonal y viceversa se lleva a cabo a 458 K y 398 K respectivamente, en la aleación MnCoGe (Jeitschko, 1975). Para el estudio de estas transiciones, se realizan estudios de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés). Estas curvas de calorimetría indican procesos exotérmicos y procesos endotérmicos en función de la temperatura, los cuales pueden asociarse a las transformaciones estructurales. Cuando aumenta la temperatura, se produce una absorción de energía que produce la transición de una celda ortorrómbica a una celda hexagonal. Por su parte, al disminuir la temperatura, se produce una liberación de energía que produce la transición de la estructura hexagonal a ortorrómbica. La presencia de estas transiciones y su intervalo de temperatura son cruciales para promover un aumento del EMC mediante el acoplamiento de las transiciones magnética y estructural. En el caso particular de las cintas de Mn_{0.98}CoGe a diferentes velocidades, se llevaron a cabo mediciones DSC para caracterizar

Resultados experimentales

la transición estructural ortorrómbica-hexagonal en el intervalo de 260 a 360 K. Los resultados de estas mediciones se describen a continuación.

La cinta obtenida a mayor velocidad (20 m s^{-1}) no muestra una transición en el intervalo de temperaturas considerado, como se puede observar en la Fig. 5.10, lo cual se debe a la mínima cantidad de fase ortorrómbica presente en dicha muestra, de menos de 5%, según los resultados del Refinamiento Rietveld de la sección anterior. Por su parte, para las cintas fabricadas a 10 y 15 m s^{-1} , se alcanza a observar una leve transición en el intervalo 270 a 280 K . Si bien no está definida del todo dicha transición, el cambio de curvatura de los termogramas es congruente con las temperaturas de transición reportadas en la literatura (Y. Liu et al., 2015; Quintana-Nedelcos et al., 2015). La razón por la cual se percibe débilmente la temperatura de transición estructural tiene origen en la fracción presente de la celda ortorrómbica en las cintas, la cual alcanza cuando mucho un 15% por ciento en la cinta de 10 m s^{-1} . Al mismo tiempo, la rampa de variación de temperatura tiene un intervalo de 5 K min^{-1} , lo cual es una rampa muy alta para detectar los cambios del flujo de calor en un intervalo tan estrecho. Ambos factores contribuyen para aminorar la variación en las curvas que indican las transiciones estructurales ante los procesos de aumento y disminución de temperatura.

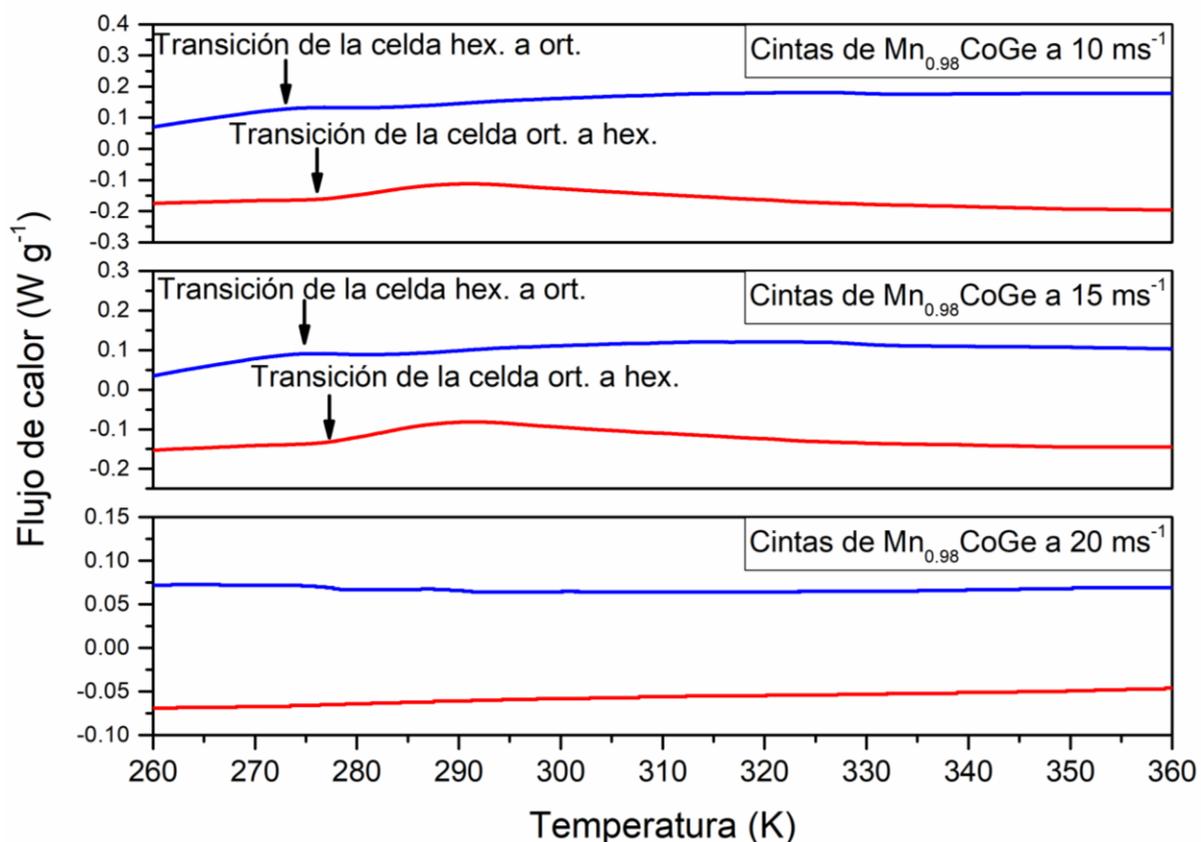


Figura 5.11- Curvas calorimétricas para las cintas de $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ a diferentes velocidades. Se presenta el aumento de temperatura (color rojo) y una disminución de temperatura (color azul).

Resultados experimentales

5.1.7. Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de las aleaciones en estudio tienen dependencia directa con las fases cristalinas presentes. Tanto la celda ortorrómbica como la celda hexagonal presentan una magnetización de saturación y una temperatura de Curie característica de cada fase cristalina. Yao Liu et al (2015) reporta los valores característicos de las celdas cristalinas para la aleación MnCoGe como se indica en la Tabla 5.6.

| Tipo de celda cristalina | Ortorrómbica | Hexagonal |
|---------------------------------------|--------------|-----------|
| fase microestructural | Martensita | Austenita |
| Momento de saturación (μ_B) | 4.13 | 2.76 |
| Magnetización (emu g^{-1}) | 30.9 | 41.3 |
| Temperatura de Curie (K) | 355 | 265 |

Tabla 5.6- Datos magnéticos de las celdas ortorrómbica y hexagonal respectivas a la aleación MnCoGe.

5.1.8. Temperatura de Curie

Las transiciones de Curie (T_C) para las aleaciones $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ se muestran en las curvas termomagnéticas siguientes (Figs. 5.11, 5.12 y 5.13). La grafica alcanza sus máximos valores de magnetización a las temperaturas más bajas del intervalo del experimento; lo cual indica que el material se encuentra en estado ferromagnético. Conforme aumenta la temperatura los valores de magnetización inician una disminución, lo cual corresponde a una transición de un estado ordenado (ferromagnético) a un estado desordenado magnéticamente (paramagnético) debido al efecto de la agitación térmica en las celdas cristalinas. El estudio de esta pendiente permite determinar la temperatura de Curie, lo cual se realiza por medio de la derivada. Mediante la ubicación del punto mínimo de la derivada (que corresponde al punto de inflexión de la curva M-T) se determina la temperatura a la cual se presenta la T_C .

La curva de termo magnetización mostrada en la fig. 5.11 corresponde a la cinta fabricada a 10 ms^{-1} . En esta curva se observa un máximo valor de magnetización de 16 emu g^{-1} a 260 K y de menos de 1 emu g^{-1} a 340 K . El cambio de pendiente, que indica el inicio de la transición, empieza aproximadamente en 270 K y termina a 290 K . La grafica de la derivada muestra un mínimo a 281 K , la cual corresponde a la temperatura de Curie detectada.

Resultados experimentales

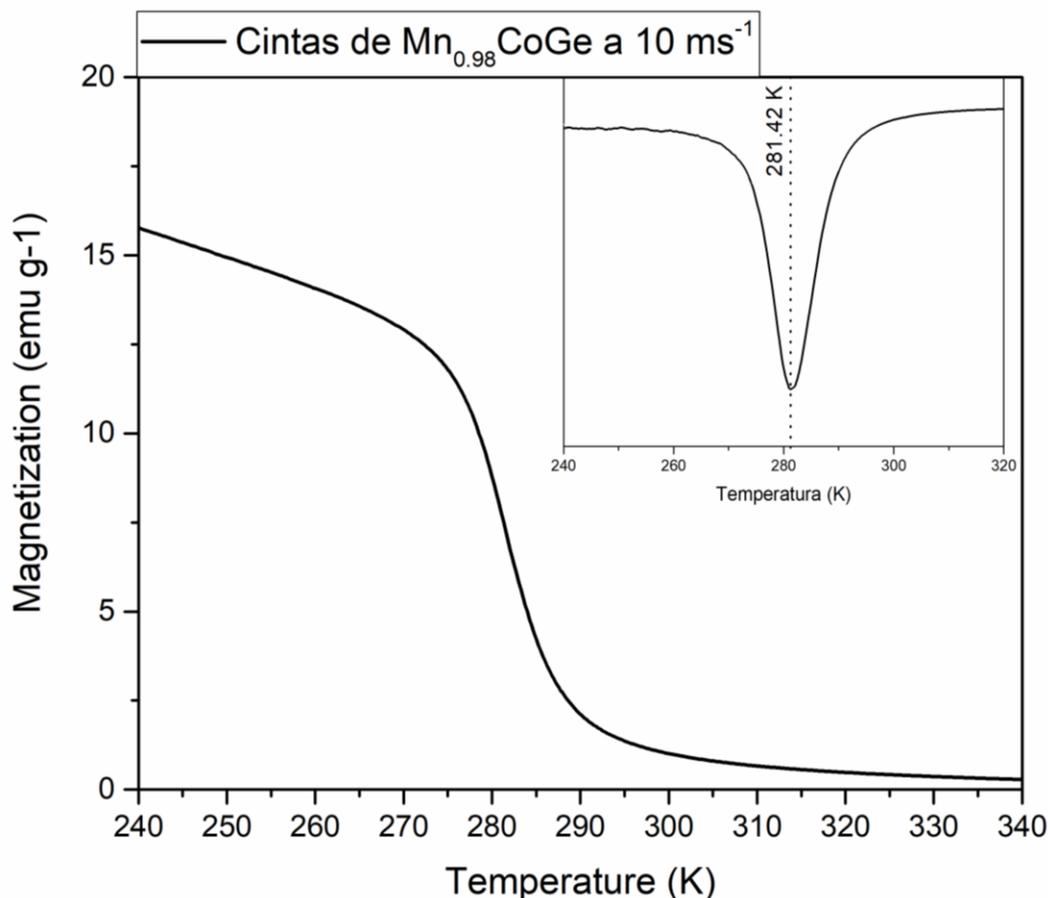


Figura 5.12- Curvas de termomagnetización para la cinta Mn_{0.98}CoGe a 10 ms⁻¹ (color negro). Se muestra también como imagen anexa, la derivada de la curva, la cual identifica la temperatura de Curie en su punto mínimo.

La siguiente imagen (fig. 5.12) corresponde a la gráfica que relaciona la magnetización con el aumento de la temperatura. Los resultados muestran que una magnetización máxima de aproximadamente 27 emu g⁻¹ y mínima de un estimado de 7 emu g⁻¹. El inicio de la pendiente que determina cambio de fases magnéticas se presenta sobre los 265 K y se asienta cerca de 295 K. El estudio de la derivada numérica indica que el punto crítico se encuentra en 279 K. En comparación del estudio de la curva de 10 ms⁻¹, se puede observar una leve disminución de la temperatura de Curie.

Resultados experimentales

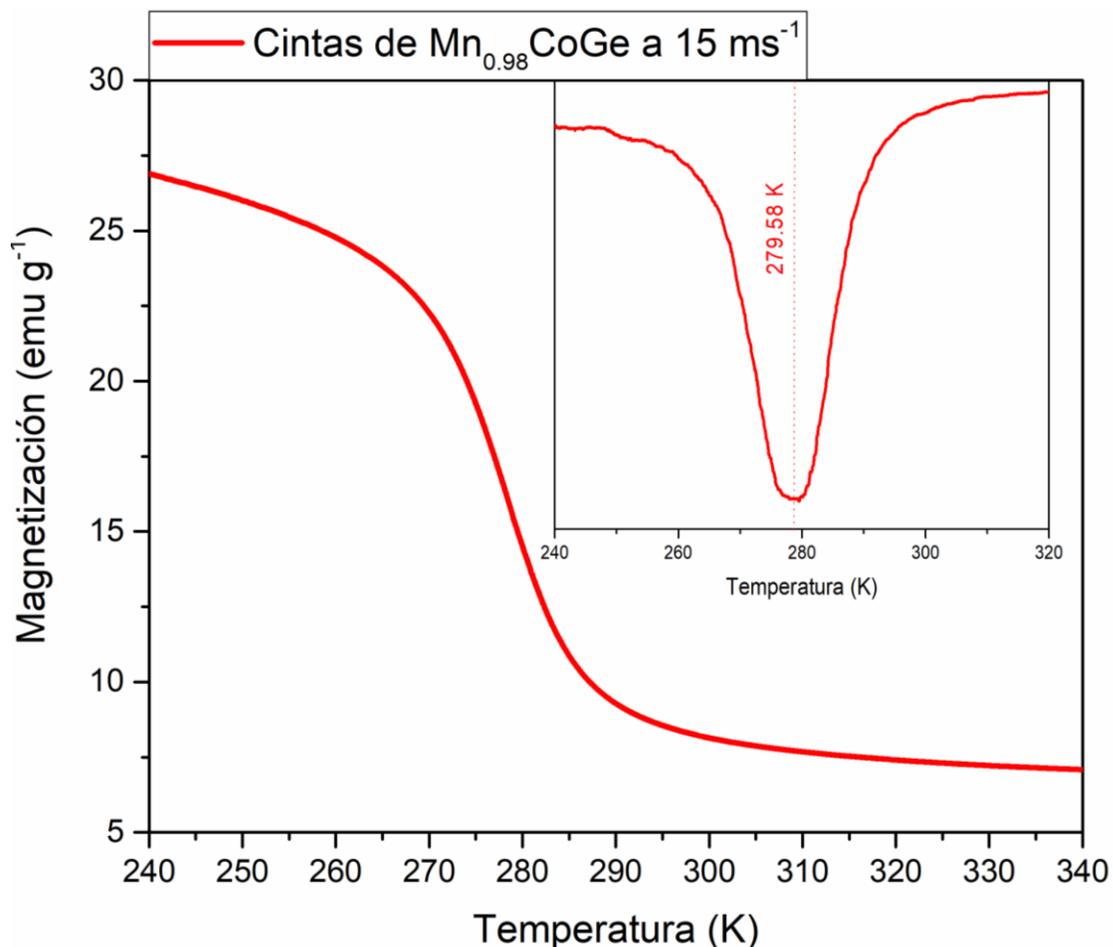


Figura 5.13- Curvas de termo magnetización para la cinta Mn_{0.98}CoGe a 15 ms⁻¹ (color rojo). En cada una de dichas graficas se observa la derivada de la curva, la cual identifica la temperatura de Curie por medio de su punto mínimo.

La siguiente curva de termo magnetización corresponde a la muestra de 20 ms⁻¹, figura 5.13. Esta curva indica que el valor de magnetización a 240 K y 340 K está en 11 emu g⁻¹ y 1 emu g⁻¹ respectivamente. El principio de la transformación magnética se presenta aproximadamente a 255 K y termina en 295 K; por medio de la derivada se ubica el punto mínimo a una temperatura de 274 K. Esta temperatura se considera la TC de la muestra de Mn_{0.98}CoGe fabricada a 20 ms⁻¹.

Resultados experimentales

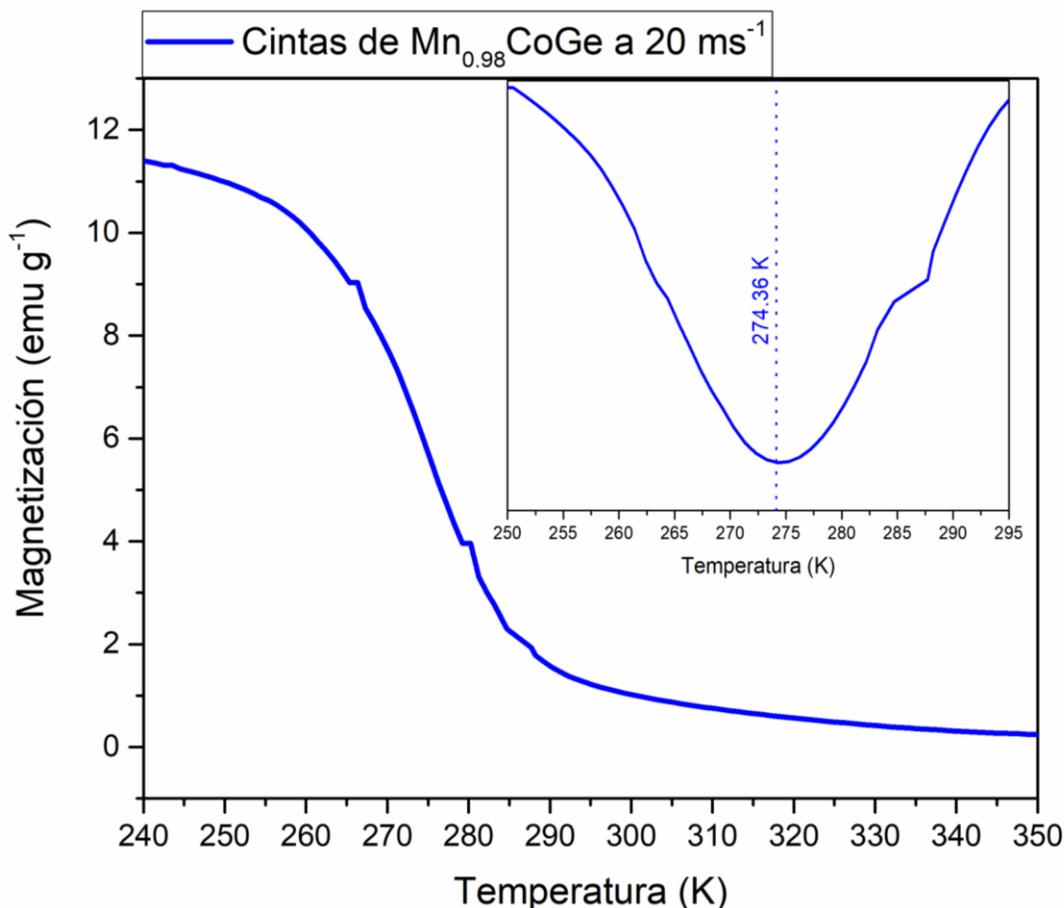


Figura 5.14- Curvas de termo magnetización para la cinta Mn_{0.98}CoGe a 20 ms⁻¹ (color azul). En cada una de dichas graficas se observa la derivada de la curva, la cual identifica la temperatura de Curie por medio de su punto mínimo.

Se observa una variación de la temperatura de Curie con el cambio de la velocidad de fabricación, la tendencia muestra la disminución de la T_C con el aumento de la velocidad de fabricación, lo cual está representado en la fig. 5.15. La grafica que relaciona la T_C con la rapidez de fabricación de las cintas apuntan a una relación inversamente proporcional entre las variables. Considerando los resultados de las fracciones porcentuales de las celdas estimados por las aproximaciones de Rietveld, el efecto antes mencionado tiene origen en la porción de la fracción hexagonal. La grafica 5.8 muestra el aumento de la fracción de fase hexagonal conforme la rapidez de la rueda progresa. Considerando que la temperatura de Curie de dicha fase es de 265 K, es de esperarse que, al aumentar la presencia de dicha fase, la temperatura de transición de la cinta se aproxime a la T_C de esta celda.

Resultados experimentales

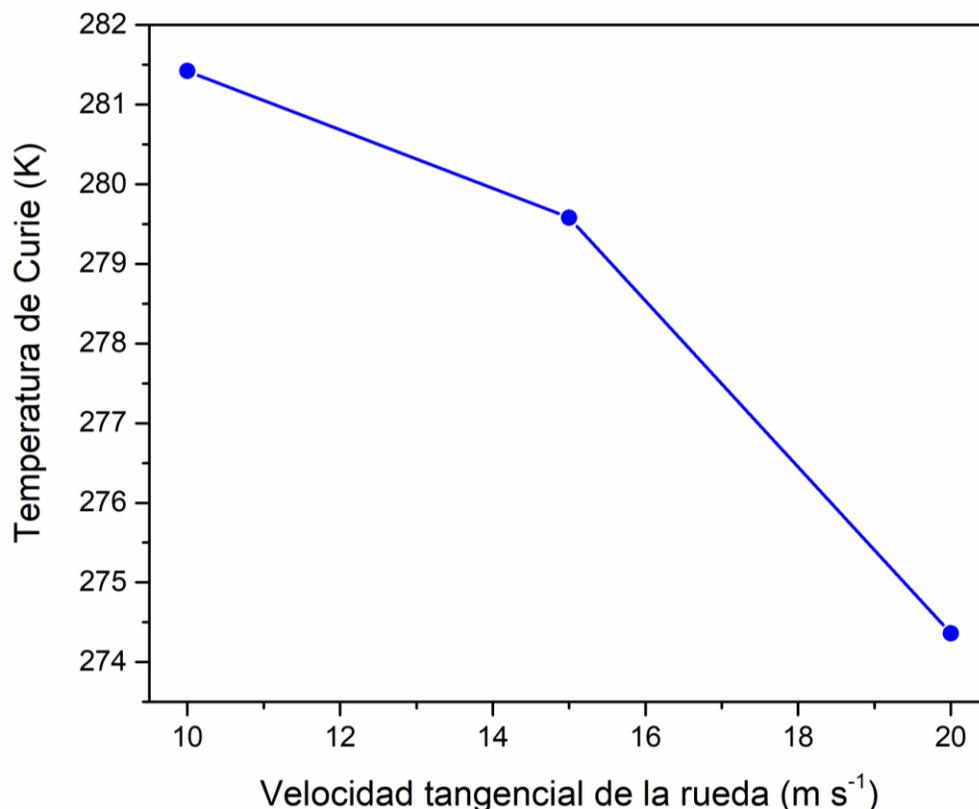


Figura 5.15- Relación de la velocidad tangencial de la rueda en el proceso de fabricación por melt spinning y la temperatura de Curie.

5.1.9. Curvas de histéresis

El estudio de las propiedades magnéticas de las cintas incluye medición de curvas de histéresis, las cuales se realizaron a temperatura ambiente. Las curvas de histéresis de las muestras $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ obtenidas a diferentes velocidades se presentan en la figura 5.14, en la cual se puede observar una respuesta que indica comportamiento ferromagnético y paramagnético. El ferromagnetismo mostrado corresponde a la categoría de suave, por sus bajos valores de magnetización de remanencia (M_s) y campo coercitivo (H_c), como se mencionó en el capítulo de “Propiedades magnéticas de materiales”.

La curva de histéresis de la cinta fabricada a 10 ms^{-1} , muestra un comportamiento ferromagnético suave. Mediante una ampliación de la curva cerca del origen se determinó que su magnetización de remanencia, después de un proceso de magnetización, presenta un valor de aproximadamente 2.9 emu g^{-1} . Al mismo tiempo, su campo coercitivo es de 0.008 T (80 Oe). Estos valores confirman el comportamiento ferromagnético suave. El máximo valor de magnetización alcanzado a 2.0 T de campo aplicado fue de 28 emu g^{-1} .

La grafica de color rojo, representa la curva de histéresis de la muestra fabricada a 15 ms^{-1} . Dada la forma de la curva, muy parecida a una recta, se puede decir que la respuesta de la muestra es mayoritariamente paramagnética. La máxima magnetización alcanzada fue de 26

Resultados experimentales

emu g⁻¹. Por último, la curva de histéresis magnética de la muestra a 20 ms⁻¹ se indica en color azul. La curva indica igualmente un comportamiento primordialmente paramagnético, lo cual se observa en la forma prácticamente lineal de la curva. La máxima magnetización alcanzada a 2.0 T de campo aplicado fue de 15 emu g⁻¹.

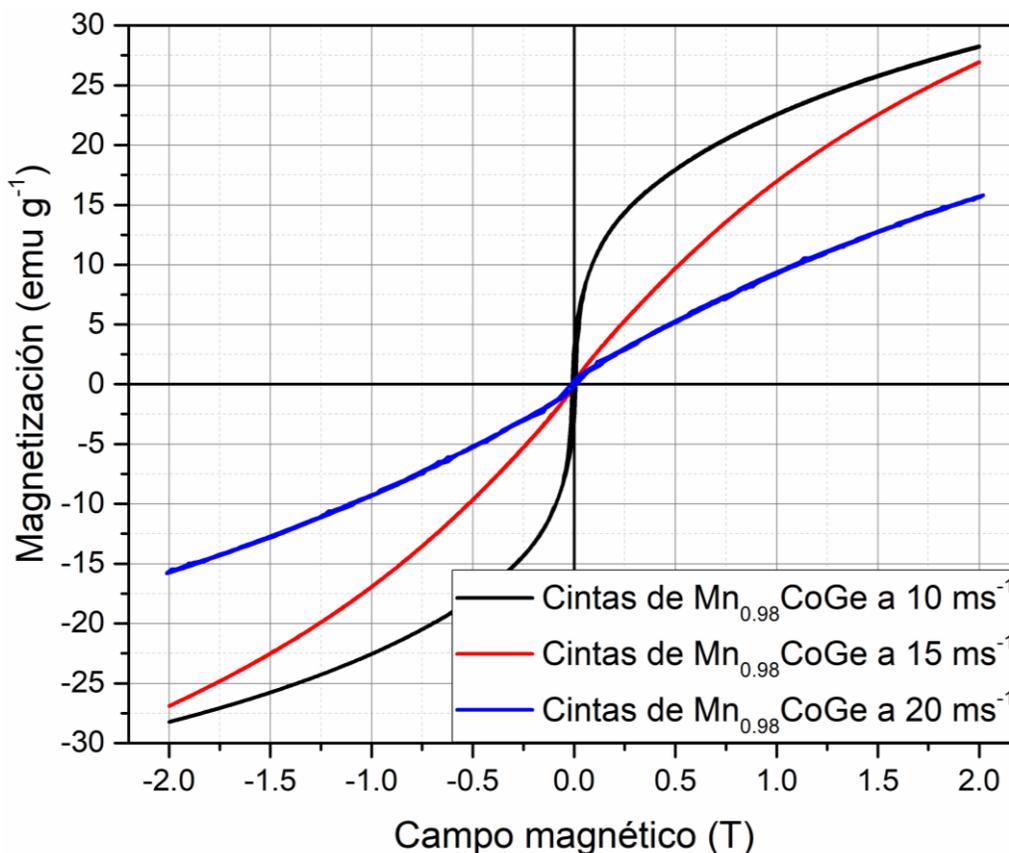


Figura 5.16- Curvas de histéresis para cintas fabricadas con la aleación Mn_{0.98}CoGe a 10 m s⁻¹ (color negro), 15 m s⁻¹ (color rojo) y 20 m s⁻¹ (color azul).

La componente paramagnética tiene origen en la presencia dominante de la fase hexagonal en todas las muestras, la cual va aumentando su proporción conforme la velocidad de la rueda va aumentando (ver sección de refinamiento Rietveld). Teniendo en cuenta que la fase hexagonal posee una T_c de 265 K (es decir, que a 295 K se encuentra en fase paramagnética), el mayor comportamiento paramagnético de las muestras conforme aumenta la presencia de la fase hexagonal es consistente con el incremento de la fase hexagonal paramagnética a temperatura ambiente.

5.1.10. Desempeño del efecto magnetocalórico

La caracterización del efecto Magnetocalórico se realizó a partir de curvas isotérmicas de cada una de las aleaciones y de la integración numérica de las relaciones de Maxwell que se describe en el Capítulo 2. Esta caracterización se llevó a cabo solamente para la muestra

Resultados experimentales

fabricada a 20 ms^{-1} , debido a las restricciones que se tuvieron para realizar mediciones magnéticas.

Las isotermas del sistema $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ fabricadas a 20 ms^{-1} , véase figura 5.17, muestran el comportamiento de la magnetización iniciando con una temperatura de 246 K hasta una temperatura de 336 K y en el cual se realiza el estudio cada 5 K. La isoterma asociada a la temperatura de 246 K muestra un comportamiento ferromagnético, el cual está representado por la tendencia de la curva. La curva alcanza los valores máximos de magnetización, 43 emu g^{-1} , mediante un campo magnético externo menor, de aproximadamente 0.5 T, que las demás líneas. Este comportamiento se repite en las siguientes isotermas, alcanzando cada vez valores más bajos de la magnetización hasta la temperatura de 286 K. Al mismo tiempo, se puede ver progresivamente un cambio en la pendiente hasta volverse similar a una recta y esto se evidencia en las curvas correspondientes a 271 K, 276 K, 281 K, 286 K y 296 K. Este cambio corresponde a un cambio del estado magnético ordenado (ferromagnético) a un estado magnético desordenado (paramagnético) promovido por la temperatura y su efecto las propiedades magnéticas del material; en otras palabras, las curvas antes mencionadas se encuentran cercanas a la TC. Las curvas que presentan una pendiente constante corresponden al estado paramagnético, estas se presentan claramente en la curva 296 K y subsecuentes. La última isoterma correspondiente a la temperatura de 336 K corresponde a un estado completamente paramagnético, en este estado la magnetización de cinta disminuye a poco menos de 5 emu g^{-1} .

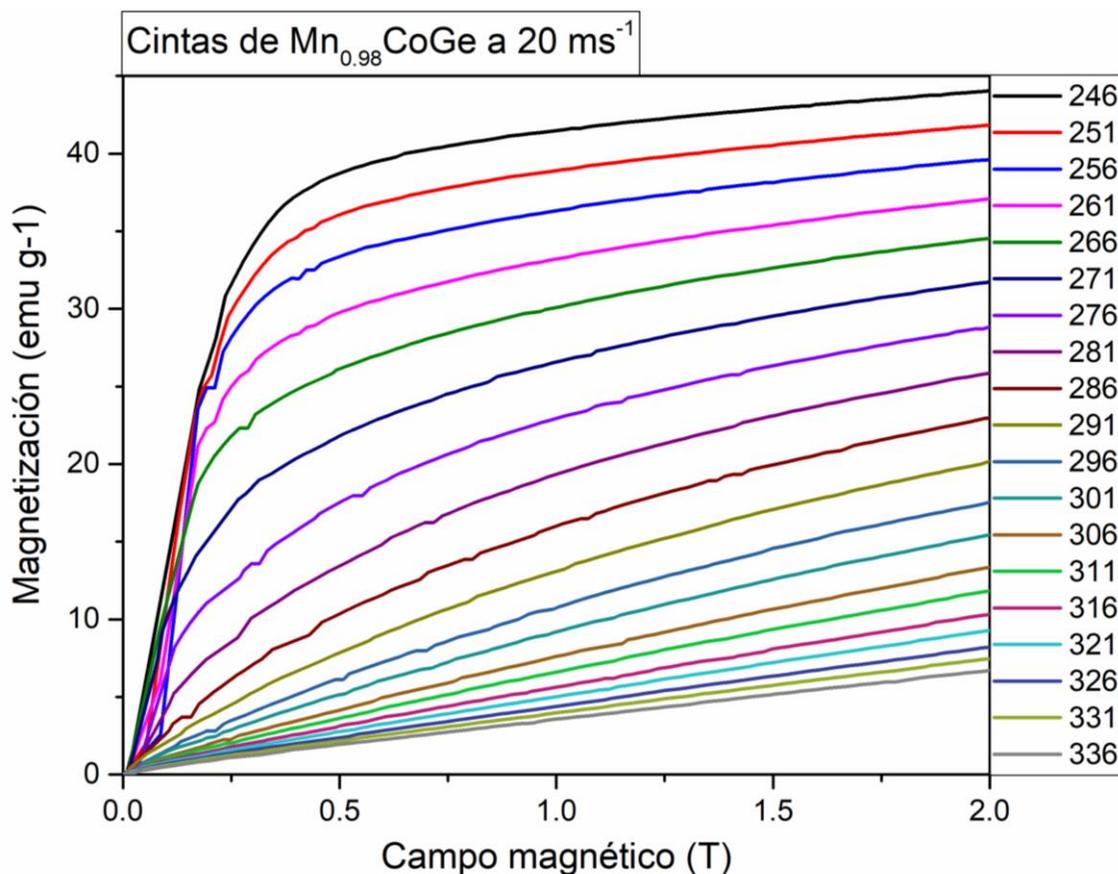


Figura 5.17- Isotermas de las cintas del sistema $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ fabricada a 20 ms^{-1} .

Resultados experimentales

Las curvas de Arrot se emplean para determinar las características del comportamiento crítico entre las transiciones ferromagnéticas y paramagnéticas. Estas curvas se muestran en la Fig.5.16 para la muestra a 20 m/s. Se puede observar que las curvas tienen pendiente negativa conforme aumenta la temperatura de las isotermas, lo cual es indicativo de una transición de segundo orden (Banerjee, 1964). La curva en la cual se presenta el cambio de curvatura y que pasa por el origen, corresponde a la isoterma crítica, la cual a su vez indica la temperatura de Curie. En la Fig. 5.16, la curva de Arrot crítica esta debe presentarse entre 271 a 276 K, lo cual es plenamente consistente con el dato de T_c que resultó de la curva de termo magnetización M-T.

Los cálculos realizados para estimar los exponentes críticos determinaron que los valores de β y γ corresponden a ser 1.34 y 0.5. Los valores estimados por el modelo de campo medio corresponden a ser de 0.5 para γ y 1 para β . El coeficiente γ es el mismo para la cinta de $Mn_{0.98}CoGe$ a 20 ms^{-1} y su correspondiente en la aproximación de campo medio; por su parte el coeficiente β calculado varía con respecto al determinado en la aproximación de campo medio. A pesar de que los resultados del mapeo elemental y EDS muestran una homogeneidad química a lo largo del material; la variación de los coeficientes tiene su origen en las diferencias de estructuras cristalinas observadas en los datos de rayos x y sus respectivos refinamientos Rietveld. La introducción de dos fases cristalinas produce a una variación de las interacciones magnéticas a lo largo del material magnético, lo cual se prevé en la curva de variación de entropía magnética.

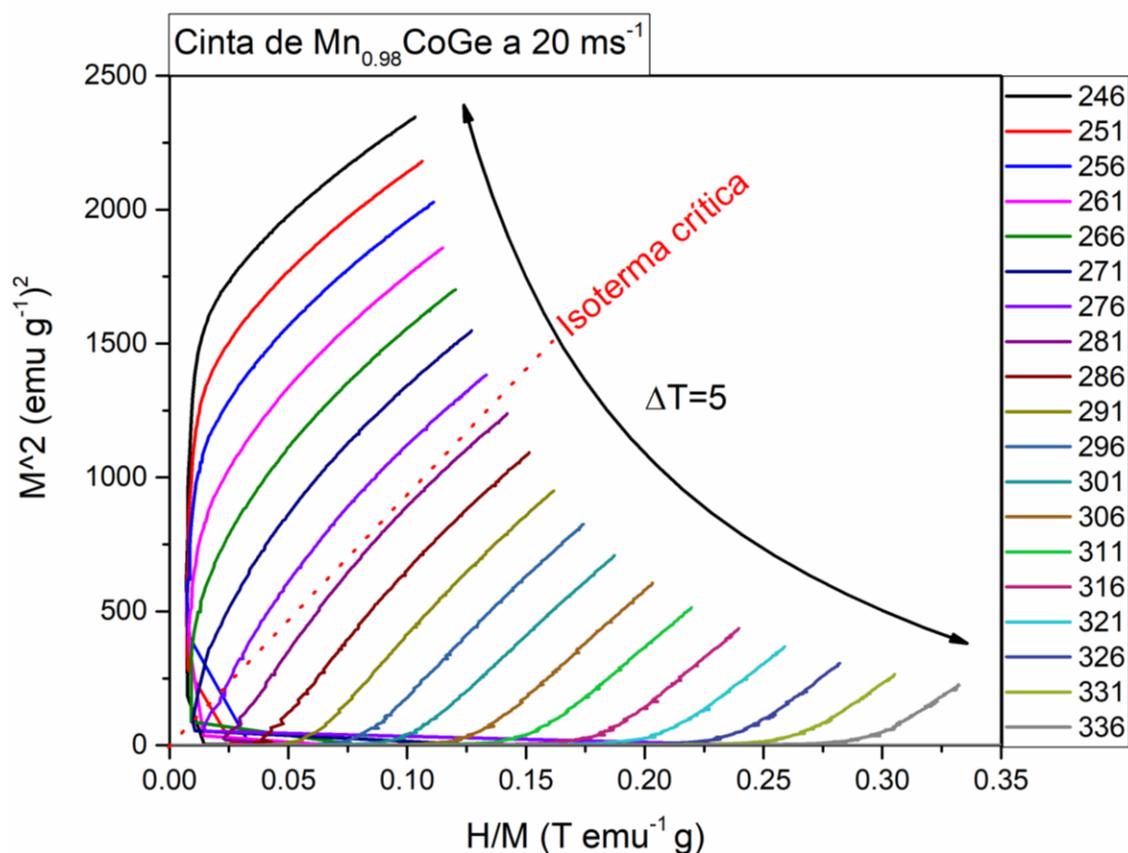


Figura 5.18- Curva de Arrot para las cintas del sistema $Mn_{0.98}CoGe$ fabricado a 20 ms^{-1} .

Resultados experimentales

A partir de los datos experimentales de las isotermas de la Fig.5.15 y la integración numérica de la relación de Maxwell (Ec. 2.9) para una variación de campo aplicado $\Delta H= 0 -1 \text{ T}$ y $0 - 2 \text{ T}$, se obtienen las curvas de ΔS_m -T para la aleación a 20 m/s que se muestran en la Fig. 5.17. La grafica de ΔS_m -T indica una transición de fases magnéticas propias del segundo orden, caracterizada por un intervalo de temperaturas amplio y acompañado por un bajo valor de ΔS_m (Quintana-Nedelcos et al., 2015; Sánchez-Valdéz et al., 2013). La curva muestra que se lograron valores de variación de entropía de $\Delta S_m = 1.0$ y $1.65 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para $\Delta H= 1, 2 \text{ T}$ respectivamente.

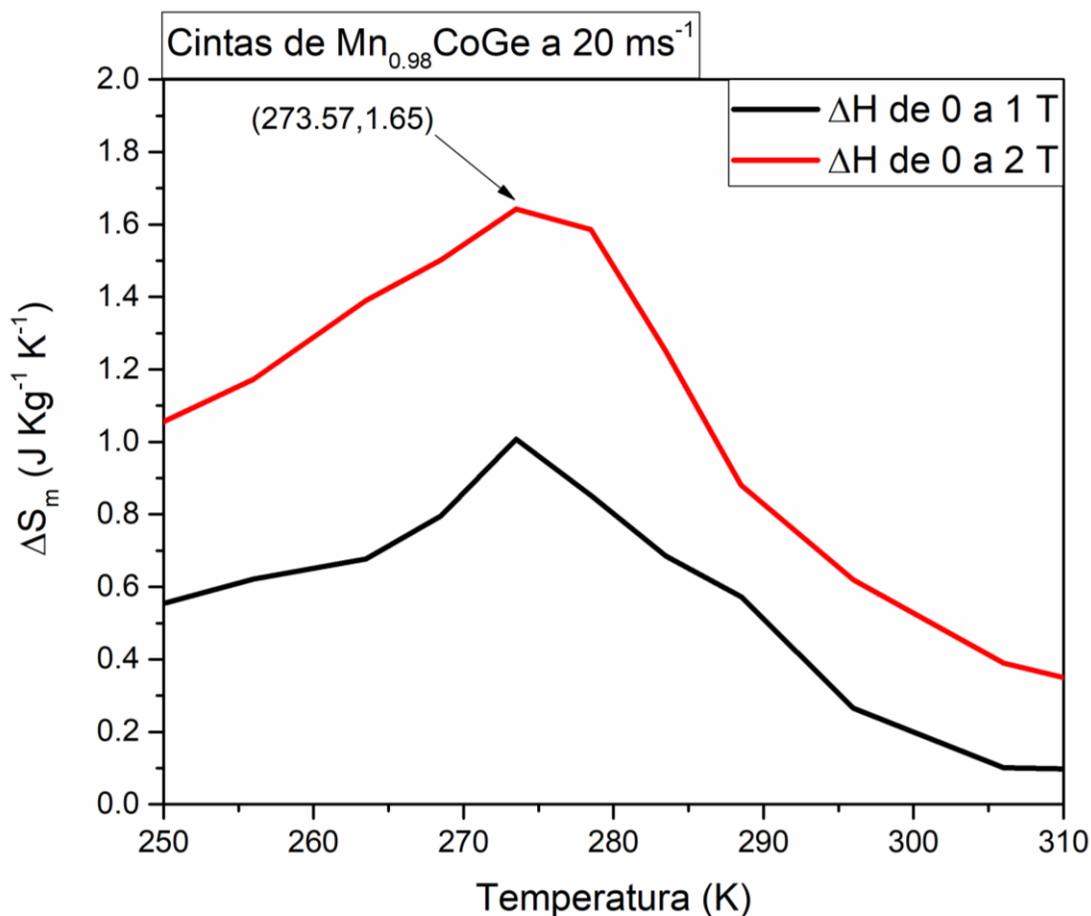


Figura 5.19- Curva de ΔS_m -T de las cintas del sistema $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ a 20 ms^{-1} .

Los resultados de las diferentes técnicas de caracterización: difracción de rayos X, refinamiento Rietveld, micrografías SEM, análisis químicos, curvas de termo magnetización, curvas de histéresis y curva de ΔS_m -T, muestran una relación del proceso de fabricación con la microestructura y las celdas cristalinas presentes. Estas variaciones promueven cambios en las propiedades magnéticas, en particular la temperatura de Curie en un intervalo estrecho (274 a 284 aproximadamente). Por su parte, la proporción observada de fases no contribuye significativamente al EMC debido a que el acoplamiento de las transiciones (estructural y magnética) es prácticamente inexistente.

Resultados experimentales

5.1.11. Cálculo de la curva de capacidad de refrigeración

La capacidad de refrigeración (CR) cuantifica la cantidad de calor que puede ser transferido entre el foco de alta temperatura y el foco de baja temperatura en el proceso calórico, siendo uno de los parámetros que indican el desempeño de la aleación. En este trabajo de tesis se calculó la CR mediante el cálculo del área bajo la curva $\Delta S_m(T)$. Esta estimación está definida por la ecuación 5.1 siguiente:

$$CR_{Area} = \int_{T_{baja}}^{T_{alta}} \Delta S_m(\Delta H, T) dt \dots 5.1$$

Los datos de RC indican que la aleación $Mn_{0.98}CoGe$ puede transferir aproximadamente 55 J por cada kilogramo de material entre 291 K (foco de baja temperatura) y 247 K (foco de alta temperatura), ante una variación de 0 a 2 T de campo magnético aplicado H. Por su parte, al disminuir la variación del campo magnético aplicado a $\Delta H = 1.0$ T, la capacidad de refrigeración alcanzó poco más de 30 J kg^{-1} . Estos valores se pueden observar en la figura 5.20, en la cual se presenta la CR en función de la variación de campo magnético ΔH sobre el material.

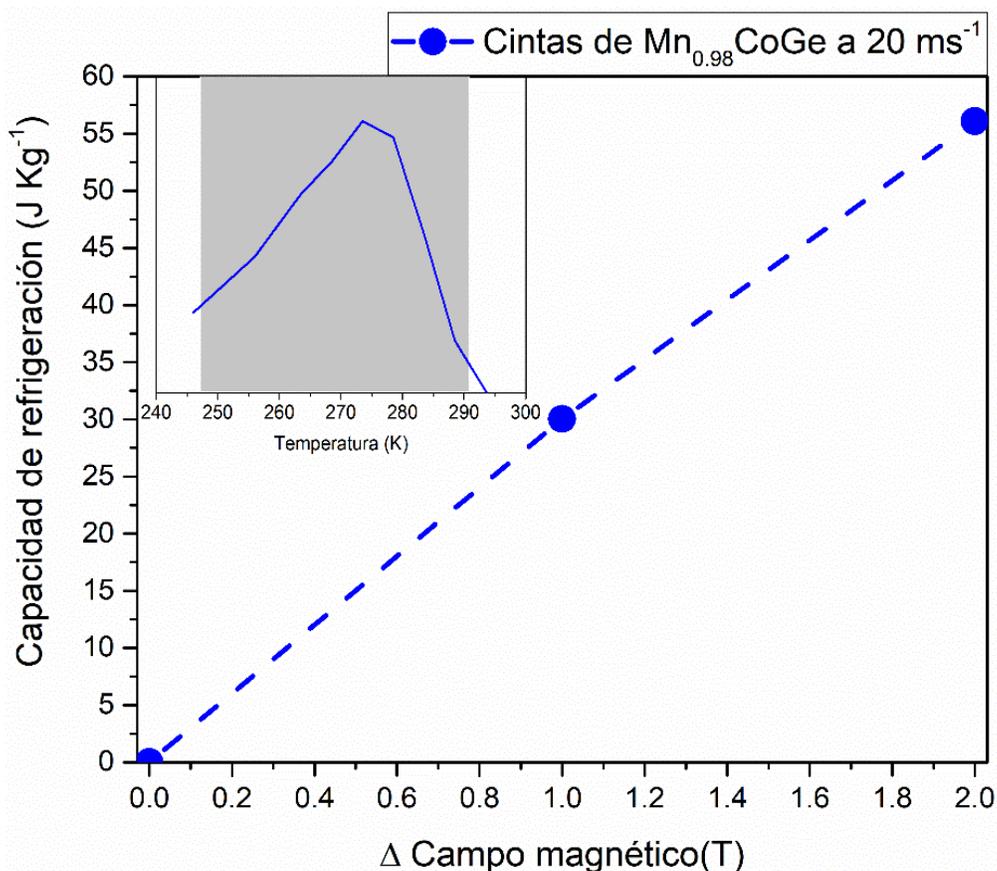


Figura 5.20- Capacidad de refrigeración en función del campo aplicado para la cinta $Mn_{0.98}CoGe$ fabricada a 20 ms^{-1} .

Resultados experimentales

5.2. Aleación MnCoSi en cinta metálica (proceso “melt-spinning”)

En este trabajo de investigación sobre propiedades magnéticas y magnetocalóricas de aleaciones de MnCoGe se propuso explorar la sustitución de Ge por Si para obtener cintas MnCoSi y caracterizarlas. Esta sustitución se propone debido a que el elemento Si es muy próximo a Ge en la tabla periódica, por lo que sus propiedades físicas son similares. Asimismo, Si es mucho más abundante que Ge, por lo que su uso implicaría un costo menor de producción de las aleaciones en estudio.

5.2.1. Difracción de rayos X

De igual manera que la aleación Mn_{0.98}CoGe, la aleación MnCoSi se caracterizan por presentar celdas cristalinas hexagonales y ortorrómbicas. Los patrones de difracción de rayos x permiten discernir entre la presencia de ambas fases. Los resultados de la difracción de rayos x de la muestra MnCoSi se observan en la fig. 5.18. El resultado de la cinta es congruente con la ficha ICDD 00-030-0448, la ficha anterior corresponde a la celda cristalina con geometría ortorrómbica. Se presenta un mayor ancho de los picos en comparación con las cintas de Mn_{0.98}CoGe, Estas percepciones apuntan a un refinamiento de los granos del sistema Mn_{0.98}CoGe.

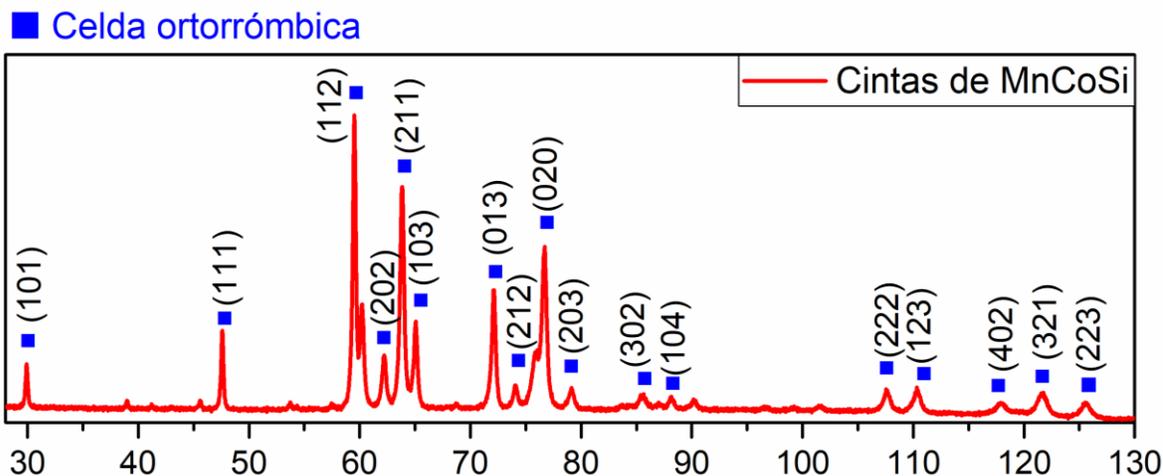


Figura 5.21- Patrón de difracción de rayos x para las cintas de las aleaciones MnCoSi

El refinamiento de Rietveld de la cinta de MnCoSi tiene por objetivo conocer el efecto de la fabricación de las cintas y la celda ortorrómbica. El coeficiente Rwp alcanza 4.14 para la cinta de MnCoSi, esto es indicativo de una aproximación más que aceptable. Los patrones experimental y calculado de las cintas de MnCoSi muestran variaciones en la intensidad de los picos de mayor intensidad; es decir los picos asociados a los planos (112), (211), (013) y

Resultados experimentales

(020) presentan variaciones evidentes en la diferencia de los parámetro calculado y experimental.

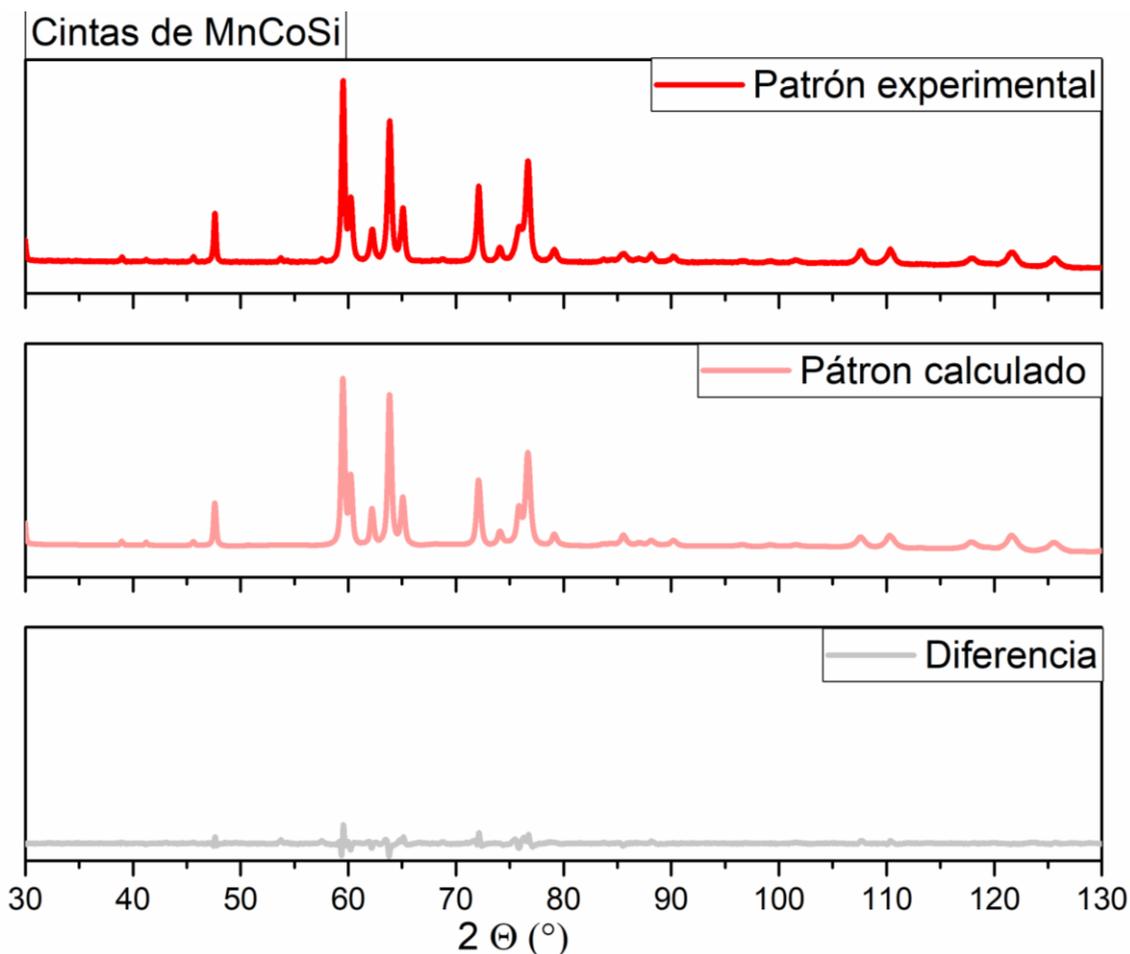


Figura 5.22- Comparativa de los resultados del refinamiento Rietveld para la cinta de MnCoSi; se observa la curva calculada (color rojo), la curva experimental (color rojo tenue) y la diferencia de ambas curvas (color gris).

Los resultados de los parámetros de red se observan en la tabla 5.7, la cual resume los resultados de los parámetros de red para la cinta de MnCoSi y los datos de la ficha ICDD 00-030-0448. La comparativa entre datos entre la cinta de MnCoSi y la ficha ICDD, muestra que las diferencias de los parámetros de red son del orden de centésimas y el volumen son de décimas. La longitud del parámetro de la red correspondiente al eje a muestra una ligera disminución con respecto a lo reportado por la ICDD de 0.011 \AA , mientras que la longitud del parámetro de red correspondiente al eje b aumenta en 0.004 \AA y se presenta una disminución de 0.017 \AA del parámetro c con respecto a lo reportado. El efecto general del volumen corresponde a un aumento de 0.27 \AA^3 .

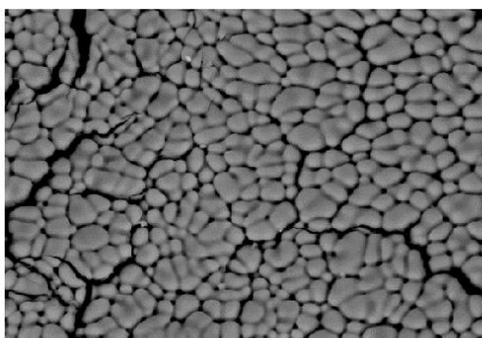
Resultados experimentales

| | Cintas de MnCoSi | ICDD 00-030-0448 |
|----------------------|------------------|------------------|
| a (Å) | 5.808 | 5.819 |
| b(Å) | 3.695 | 3.691 |
| c(Å) | 6.87 | 6.853 |
| Vol(Å ³) | 147.46 | 147.19 |

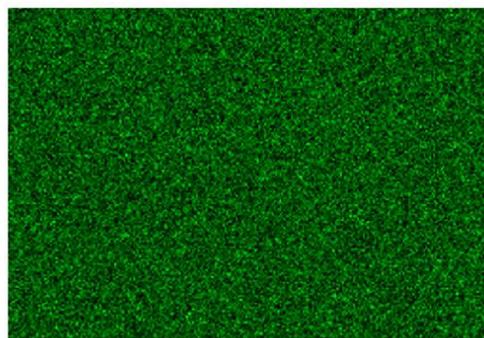
Tabla 5.7- Comparativa de los parámetros de red obtenidos por la técnica de refinamiento Rietveld de las cintas de MnCoSi y los datos reportados por la ICDD.

5.2.2. Análisis químicos y mapeo elemental

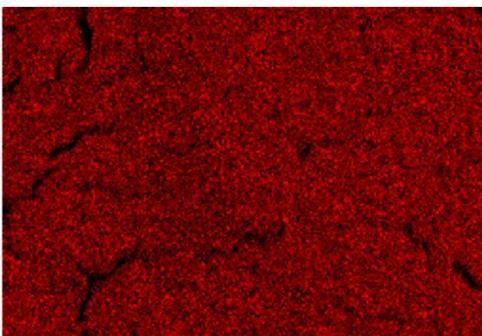
La homogeneidad correspondiente a distribución elemental del Manganese, Cobalto y Silicio se determina mediante las imágenes del mapeo elemental. El uso de EDS tiene por objeto tener la noción de las variaciones estequiométricas provocadas en los diferentes pasos de fabricación. Los resultados de los mapeos elementales se muestran en la figura 5.21. Los puntos mostrados en los mapeos elementales representan los átomos de Manganese (color rojo), los átomos de Cobalto (color verde) y los átomos de Silicio (color azul). La técnica no presenta la sensibilidad para identificar átomos ligeros como el Boro. Los resultados del MnCoSi muestran que los átomos se distribuyen de forma aleatoria a lo largo de la superficie de la muestra; esto es indicativo de una buena homogeneidad de las cintas elaboradas.



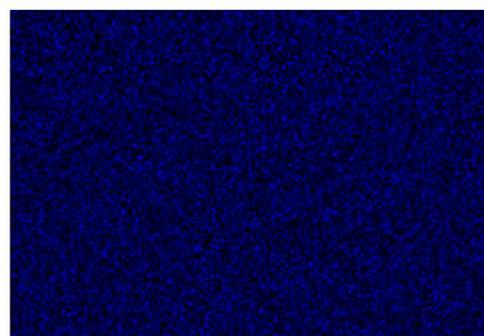
Electron Image 1



Co Ka1



Mn Ka1



Si Ka1

Figura 5.23- Mapeos elementales para las cintas de MnCoSi. Realizada con un detector de electrones dispersados en un equipo marca JEOL modelo 7600F. El Manganese se indica en color rojo, el Cobalto en color verde, el Silicio en color azul.

Resultados experimentales

Los resultados semicuantitativos estimados por los patrones de EDS, se resumen en la tabla 5.8 para las cintas MnCoSi y su comparativa teórica. La comparativa de cinta de MnCoSi y la estequiometría teórica indican que el Manganese varía en menos del 1% de masa elemental, al mismo tiempo que el Cobalto tiene una disminución de 1.4 % con respecto a la masa ideal. El silicio presenta un aumento de 1.09% de masa experimental, estas diferencias son un indicativo de que la variación de la estequiometría ideal y la experimental son aceptables para comparar la aleación.

| Elemento | % Masa experimental | % Masa Teórica |
|----------|---------------------|----------------|
| Mn | 39.02 | 38.7 |
| Co | 40.11 | 41.51 |
| Si | 20.87 | 19.78 |

Tabla 5.8- Comparativa de los resultados del escaneo de dispersión de energía para la determinación porcentual de masas experimentales y las masas teóricas de las cintas de MnCoSi.

5.2.3. Transiciones estructural y magnética

Los estudios de las transiciones estructurales se realizan por medio de la técnica de DSC; ante un ciclo de calentamiento y enfriamiento. El intervalo aplicado para esta técnica corresponde de 260 a 360 K y se empleó una rampa de variación de temperatura de 5 K min⁻¹. La aleación de MnCoSi no presentaron transición alguna en el intervalo de temperatura aplicado, como lo indica la figura 5.24.

Posteriormente, se realizó un estudio complementario para ubicar la temperatura de transición mediante la técnica de análisis térmico diferencial (DTA, por sus siglas en ingles). La Fig.5.24 ubica la temperatura de transición estructural es superior a 1100 K para la cinta MnCoSi. Esta temperatura estructural es muy elevada en comparación con la aleación MnCoGe.

Resultados experimentales

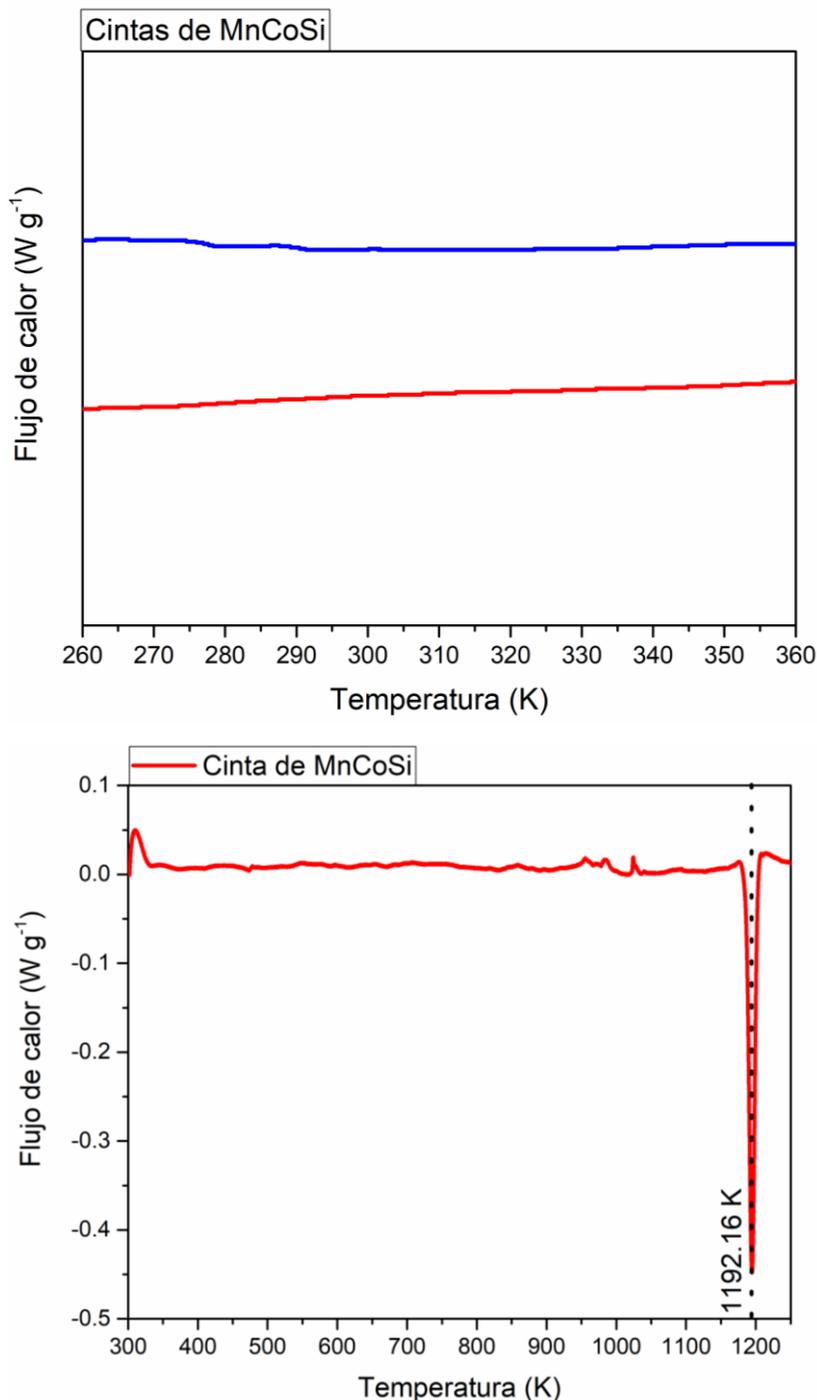


Figura 5.24- Curva calorimétrica resultado del DSC (arriba) y DTA (abajo) para la cinta de MnCoSi. Se presenta el aumento de temperatura (color rojo) y una disminución de temperatura (color azul).

La curva de termo magnetización de las cintas de MnCoSi se obtuvo en un intervalo de 300 a 700 K en función de la temperatura, la cual se muestran en la Fig.5.25. La cinta de MnCoSi muestra una magnetización de 85 emu g⁻¹ y 2 emu g⁻¹ en los límites de temperatura del estudio. La disminución del estado magnético se observa a partir de 300 K con un cambio de

Resultados experimentales

pendiente significativo, la cual termina de asentarse a partir 450 K. Mediante la estimación de la derivada se observó el punto extremo en 399 K, la cual se considera la temperatura de Curie para las cintas de MnCoSi.

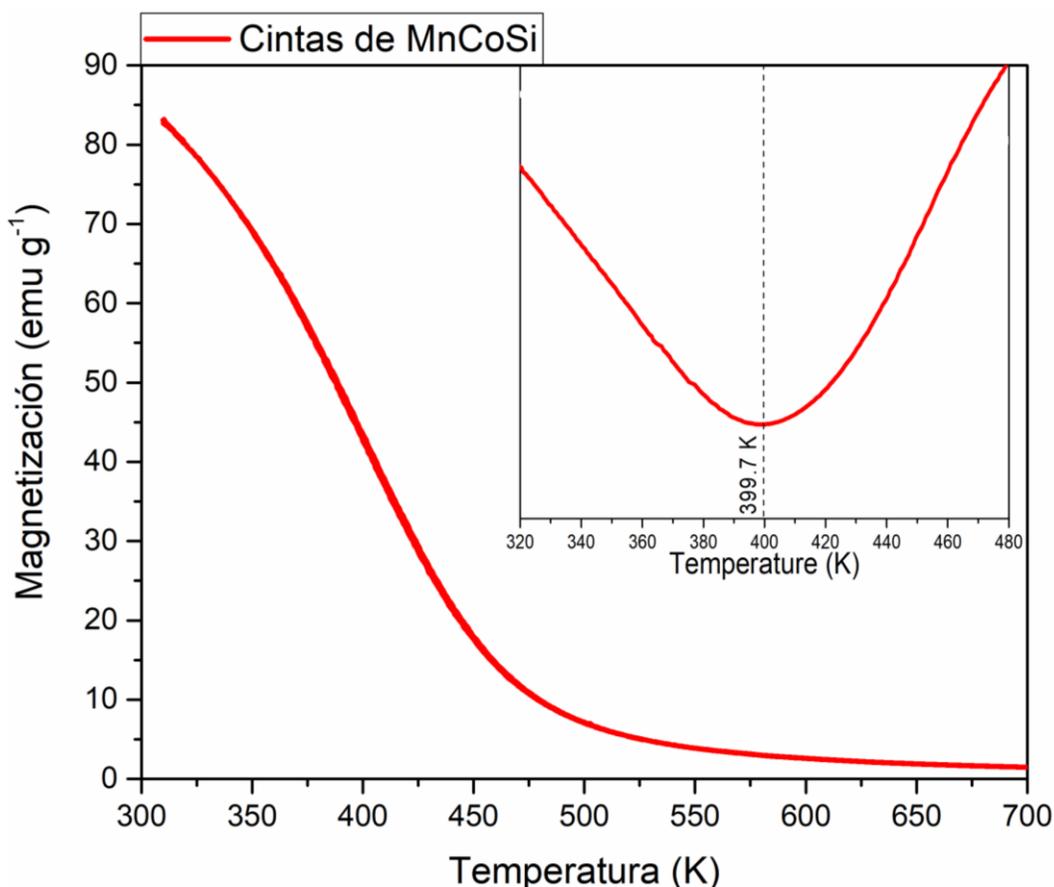


Figura 5.25- Curvas de termo magnetización para las cintas de MnCoSi). En cada una de dichas graficas se observa la derivada de la curva, la cual identifica la temperatura de Curie por medio de su punto mínimo.}

5.2.4. Curva de histéresis

La curva de histéresis de la cinta de MnCoSi a temperatura ambiente se muestra en la figura 5.24, en la cual se observa claramente un comportamiento ferromagnético suave en virtud de sus bajos valores de magnetización remanente y campo coercitivo ($M_r = 0.15 \text{ emu g}^{-1}$ y $H_c = 0.0005 \text{ T (5 Oe)}$). Por su parte, la M_s fue de 81.5 emu g^{-1} .

Resultados experimentales

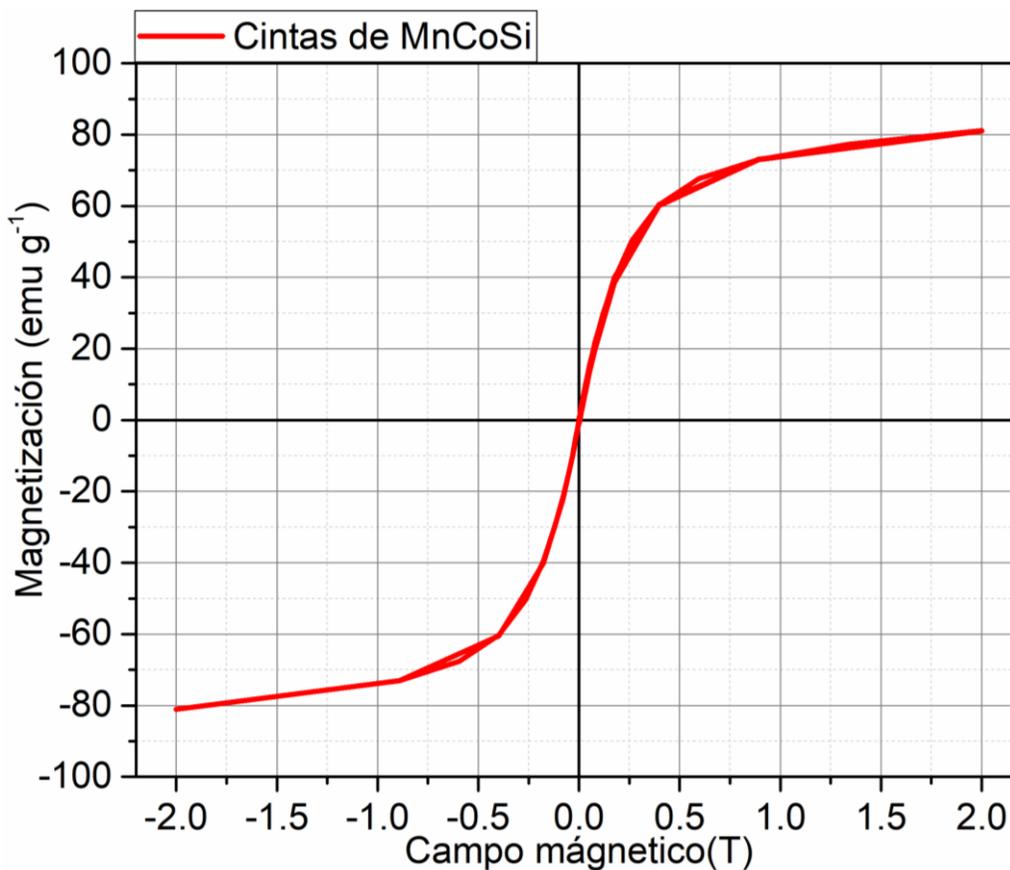


Figura 5.26- Curvas de histéresis para cintas fabricadas con la aleación MnCoSi.

5.2.5. Efecto magnetocalórico

Las isothermas observadas en la figura 5.25 corresponden a la aleación MnCoSi. En dichas curvas se observa una variación progresiva de la magnetización entre las isothermas, la cual alcanza sus cambios más notorios entre la isoterma de 395 K y 400K, lo que indica que en este intervalo de temperatura ocurre la transición ferro-paramagnética

En la figura 5.27 se muestran las isothermas de las cintas de MnCoSi, el intervalo de temperatura para realizar la medición inicia en 320 K hasta una temperatura final de 480 K y una variación entre isothermas de 5 K entre cada una. La primera isoterma corresponde a la temperatura de 320 K y describe un comportamiento ferromagnético, el cual está representado por la tendencia de la curva. La curva alcanza los valores máximos de magnetización, ~80 emu g⁻¹; mediante un campo magnético externo de aproximadamente 0.5 T se alcanza el 90 % de la respuesta final, lo cual es indicativo de su estado magnético ordenado. Este desempeño se desarrolla de forma similar en las siguientes isothermas, caracterizándose por valores más bajos de la magnetización con respecto a la curva anterior. Aproximadamente en la curva relacionada a 390 K se presenta progresivamente un cambio en la pendiente hasta volverse similar a una recta, la cual se presenta a 435 K. Dentro de este intervalo debe presentarse la temperatura de Curie. Este cambio corresponde a una transformación de la fase ferromagnética a una fase paramagnética, promovido por el

Resultados experimentales

desorden de la red magnética ante el aumento de la temperatura. El efecto de este desorden promueve la disminución de la magnetización del material. A partir de 435 K se presentan curvas de una pendiente constante, que representan un estado paramagnético. En la última isoterma ubicada en 480 la magnetización es menor a 10 emu g^{-1} ante la presencia del campo magnético de 2 T.

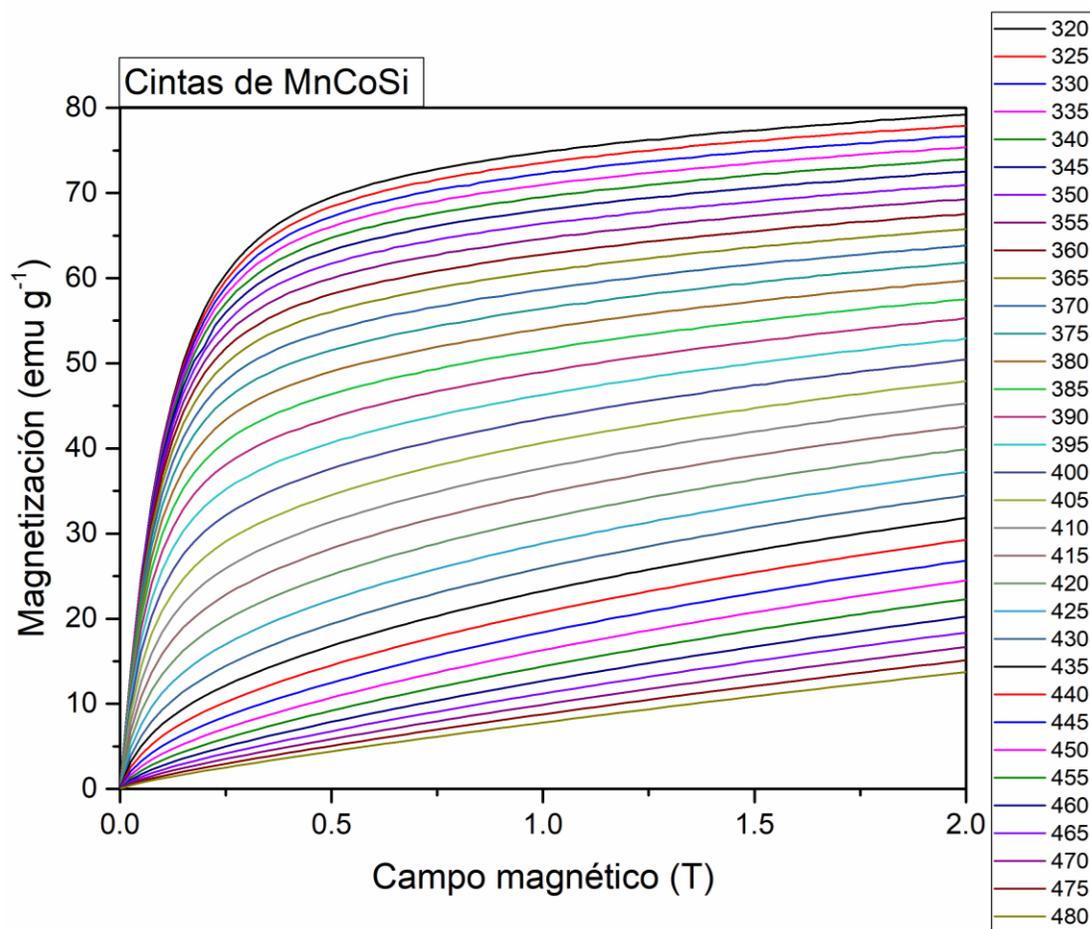


Figura 5.27- Isotermas de las cintas del sistema MnCoSi.

Por su parte, las curvas de Arrot de la aleación MnCoSi se ilustran en la Fig. 5.26. Estas curvas muestran una pendiente negativa, la cual es característica de una transición de segundo orden. Por su parte la isoterma crítica se presenta cerca de la isoterma de 400 K, la cual indica la T_c y resulta completamente consistente con la curva de termo magnetización.

Los exponentes críticos se ubicaron en los valores 0.5 y 1 para β y γ respectivamente; estos valores son los mismo que los establecidos por el modelo de campo medio. Estos resultados son congruentes con los resultados de homogeneidad química, microscopia electrónica, rayos x y su respectivo refinamiento Rietveld. Por lo cual se debe de presentar una transición de segundo orden para las cintas de MnCoSi, lo cual se prevé en la curva de variación de entropía magnética de segundo orden.

Resultados experimentales

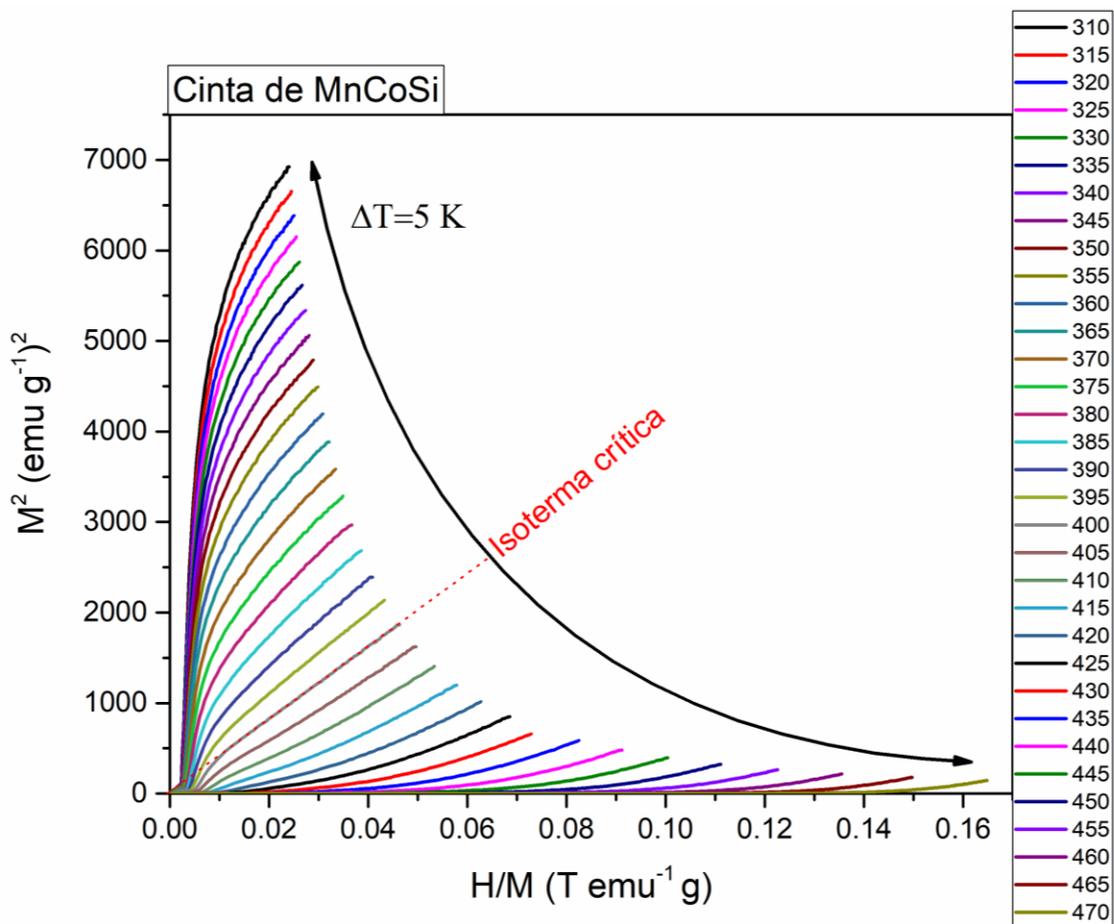


Figura 5.28- Curva de Arrot de las cintas del sistema MnCoSi.

Por su parte, la curva ΔS_m -T para la aleación MnCoSi es consistente con las observaciones mencionadas en las isothermas y las curvas de Arrot. La curva corresponde a una transición de segundo orden en un intervalo muy amplio. Se puede observar que la temperatura pico, asociada al máximo valor de ΔS_m , se encuentra en 397 K. Los máximos valores de ΔS_m son de $1.15 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $0.55 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, para la curva con variación de campo de 0 a 2 T y 0 a 1 T respectivamente.

Resultados experimentales

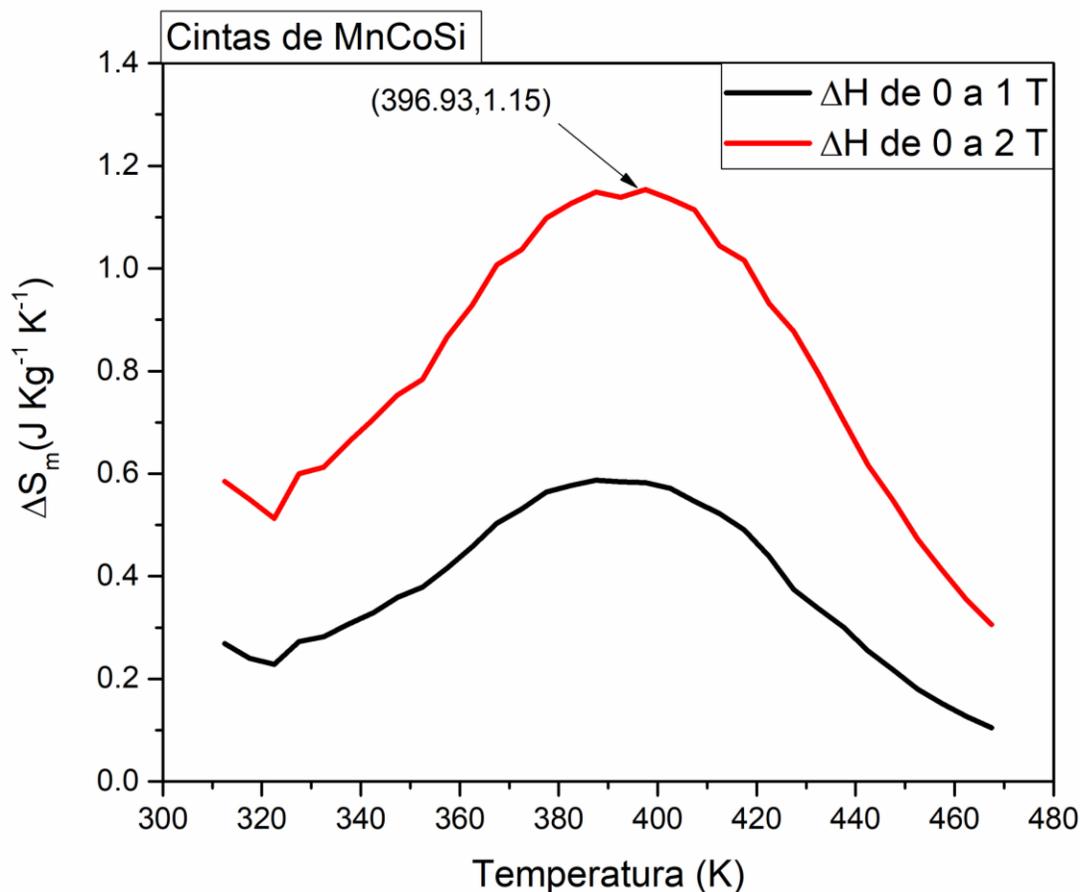


Figura 5.29- Curva de ΔS_m -T de las cintas del sistema MnCoSi. Se muestra en color rojo la variación de 0 a 2 T y en color negro la

5.2.6. Cálculo de la curva de capacidad de refrigeración

La capacidad de refrigeración CR se calculó como ya se indicó en la sección anterior (Ec. 5.1). La CR en función de la temperatura se presenta en la figura 5.30. Los resultados indican que aproximadamente 90 J pueden ser transferidos desde el foco de alta temperatura ubicado en 440 K al foco de baja temperatura ubicado en 346 K empleando un kilogramo de material, con una variación $\Delta H=2$ T de campo magnético. Al disminuir a $\Delta H=1$ T, se presenta una capacidad de refrigeración de poco menos de 45 J Kg⁻¹.

La capacidad de refrigeración refleja que el sistema con contenido de Si tienen una mayor capacidad en refrigeración con la aleación Mn_{0.98}CoGe, la cual presentó valores de aproximadamente la mitad. Las dos aleaciones muestran tener valores similares de ΔS_m ; de 1.5 J Kg⁻¹ K⁻¹ y 1.15 J Kg⁻¹ K⁻¹ para Mn_{0.98}CoGe y MnCoSi, respectivamente. La diferencia crucial que marca la diferencia de la capacidad de refrigeración se encuentra en el intervalo comprendido entre la T_{alta} y T_{baja} entre las muestras. Para la cinta de Mn_{0.98}CoGe se tiene un

Resultados experimentales

intervalo de 35 K aproximadamente, mientras que la aleación con Si tienen un intervalo de 94 K. Esta diferencia marca la notable variación entre las curvas de CR reportadas.

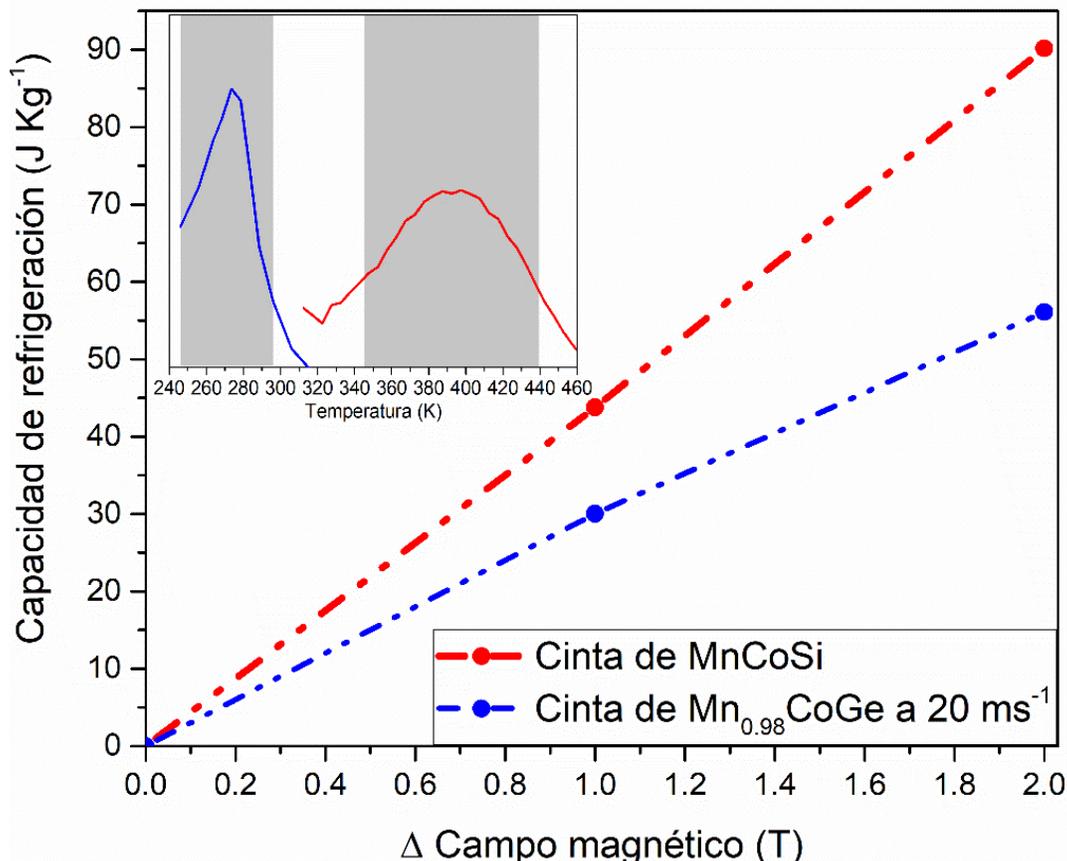


Figura 5.30- Capacidad de refrigeración en función del campo aplicado para las aleaciones MnCoSi y Mn_{0.98}CoGe a 20 ms⁻¹

5.3. Aleaciones MnCoGe en bulto

El estudio de propiedades magnéticas y magnetocalóricas de aleaciones MnCoGe se complementó con la obtención y caracterización de aleaciones Mn_{0.98}CoGe, MnCoGeB_{0.02} y MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06} en bulto, cuyas condiciones de preparación se describieron en el Capítulo de “Técnicas Experimentales”. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

Los lingotes iniciales de las aleaciones MnCo (Ge, B, Ga) se obtuvieron mediante fundición en horno en arco eléctrico. Las celdas cristalinas de estas aleaciones son las mismas que las cintas de Mn_{0.98}CoGe, es decir, celdas de tipo ortorrómbica y hexagonal. Se observa en los estudios comparativos de difracción de rayos x entre las diferentes aleaciones; la misma comparativa se observa en los refinamientos Rietveld. Por su parte se presentan imágenes mediante SEM de las aleaciones; así como los estudios de las transiciones estructurales y magnéticas. Complementando las propiedades magnéticas por medio de la curva de histéresis; para finalizar con las curvas relacionadas al EMC. Las curvas que definen el efecto

Resultados experimentales

magnetocalórico son; la curva H-M (Isotermas), la curva de Arrot, la curva ΔS_m-T y la curva de capacidad de refrigeración.

5.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos x de las muestras en bulto hechas por horno de arco eléctrico es presentada en la figura 5.31 respectivos a las aleaciones MnCo (Ge, B, Ga). Los resultados de los lingotes presentan picos asociados a la estructura hexagonal, la detección de picos se realizó empleando la ficha ICDD 01-077-7496. Al mismo tiempo se detectaron picos asociados a la estructura ortorrómbica, la determinación se realizó empleando la ficha ICDD 00-029-0477.

La aleación $Mn_{0.98}CoGe$ es presentada en la fig. 5.31. por medio de una curva de color negro; dentro del intervalo en el cual se lleva a cabo el estudio de difracción de rayos x aparecen diversos picos, los cuales corresponden con la celda ortorrómbica y la celda hexagonal. La ficha ICDD 00-029-0477 indica que los picos de la celda ortorrómbica corresponden a los planos: (011), (102), (112), (210), (202), (211), (103), (013), (020), (302), (122), (123), (105) y (321). Los picos asociados a (112), (211), (013) y (020) presentan los máximos valores de cuentas respectivas a la estructura ortorrómbica; estos están acompañados por diversos picos con menor cantidad de cuentas asociados a la misma estructura. Al mismo tiempo se puede observar un conjunto de picos identificados con la fase hexagonal mediante la ficha ICDD; los planos cristalográficos que aparecen en el estudio de difracción corresponden a: (101), (002), (102), (110), (200), (201), (202), (004), (211) y (203).

La situación particular de la aleación $MnCoGeB_{0.2}$, indicada en la figura 5.31 mediante la línea de color rojo, muestra la presencia de las fases cristalinas correspondientes a la celda ortorrómbica y hexagonal. El patrón presenta una ausencia e introducción de algunos planos cristalinos con referencia a lo observado en el sistema $Mn_{0.98}CoGe$; en el caso de la celda ortorrómbica se observa la ausencia de los planos (122) y (105), además de la introducción del plano (222). La misma situación se observa en los planos cristalinos de la celda hexagonal; los planos (002), (202) y (004) se encuentran ausentes en el estudio y se observa la introducción del plano (112). Los picos de mayor intensidad corresponden a la celda ortorrómbica, estos se ubican en el plano (013) (45° , aproximadamente) el cual tiene la mayor cantidad de las reflexiones, seguido por los planos (211) y (020) (40° y 47° aproximadamente). Se puede distinguir la disminución considerable en la intensidad de las reflexiones de la fase hexagonal, en comparación con las observadas en el patrón del $Mn_{0.98}CoGe$. Aparentemente la fase ortorrómbica muestra mayor presencia que la porción hexagonal; considerando la disminución de las intensidades de los picos asociados a las celdas hexagonales y el aumento de las intensidades en las reflexiones de los picos correspondientes de la celda ortorrómbica.

Por su parte, el patrón de difracción indicado para la aleación $MnCoGe_{0.94}Ge_{0.06}$ (fig. 31, línea de color verde) muestra la mayor diferencia con relación a los patrones de difracción para las aleaciones en bulto. Los picos de baja intensidad relacionados con la fase ortorrómbica corresponden únicamente a los planos (112), (202), (013), (020) y (122). Al mismo tiempo

Resultados experimentales

se observan picos relacionados a la celda hexagonal correspondientes a los planos cristalográficos siguientes: (101), (002), (102), (110) y (202). En el listado de los planos cristalográficos de la celda hexagonal se encuentran los picos de mayor intensidad del patrón de difracción; estos picos corresponden a los planos (102), ubicado en 42° aproximadamente y el (110) localizado en 45° aproximadamente. La relación de intensidades y área bajo la curva de los picos descritos indican una mayor presencia de la fase hexagonal en la aleación.

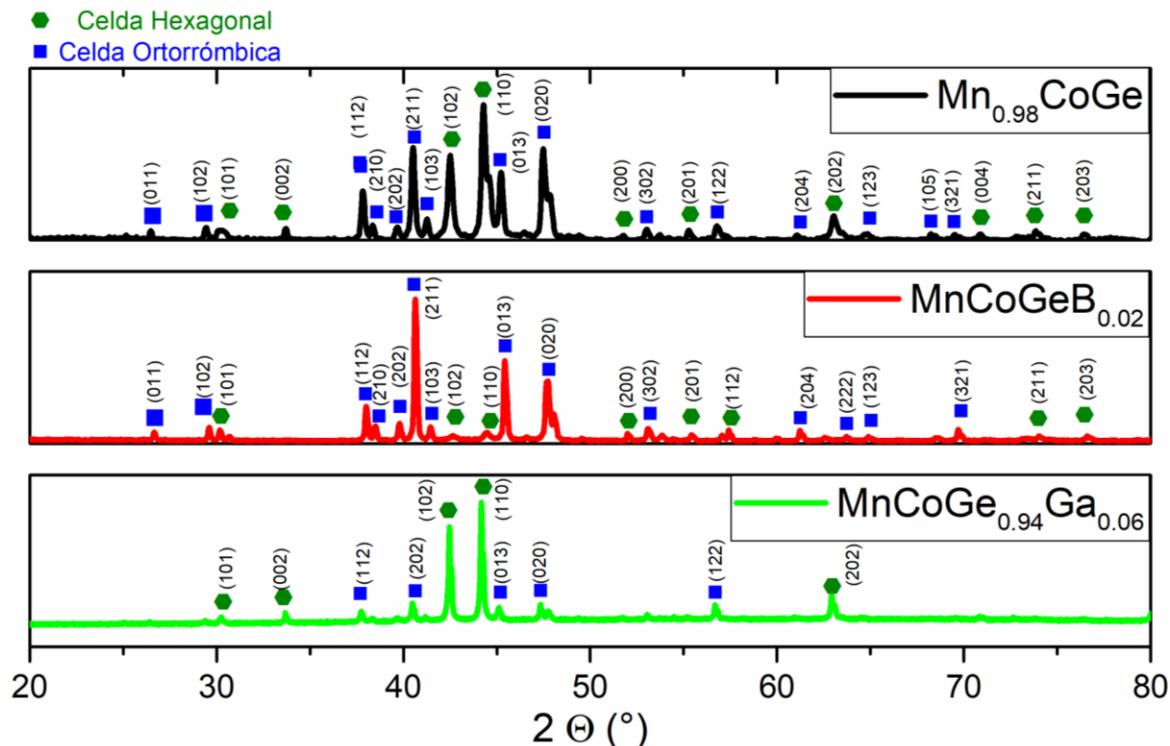


Figura 5.31. Patrón de difracción de rayos x para las muestras $Mn_{0.98}CoGe$, $MnCoGeB_{0.2}$ y $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.6}$ después del tratamiento térmico.

5.3.2. Refinamiento Rietveld

La cuantificación de fases y parámetros cristalinos de la celda se aproximan mediante refinamiento Rietveld para todas las aleaciones, los resultados se presentan en las figuras 5.32 a 5.34 y las tablas 5.9 a 5.11. En las figuras se indican las gráficas del patrón experimental, el patrón calculado y la diferencia entre ellos; mediante esta comparativa se pretende cualificar la calidad de los refinamientos. Por su parte las tablas 5.9 a 5.11 indican los patrones de la celda cristalina, su respectivo volumen y los parámetros de fiabilidad del refinamiento; de forma paralela se indican los datos reportados por las fichas ICDD para realizar la comparación.

El refinamiento realizado para la aleación $Mn_{0.98}CoGe$ se indica en la Fig. 5.32 en la cual se puede observar una buena aproximación tanto en la intensidad de los picos como en la cantidad de ellos. La diferencia entre los valores se evidencia en el intervalo próximo a los picos de máxima intensidad registrada, a pesar de estas diferencias los valores correspondientes de la R_{wp} y X^2 indican una aproximación adecuada para ser comparada.

Resultados experimentales

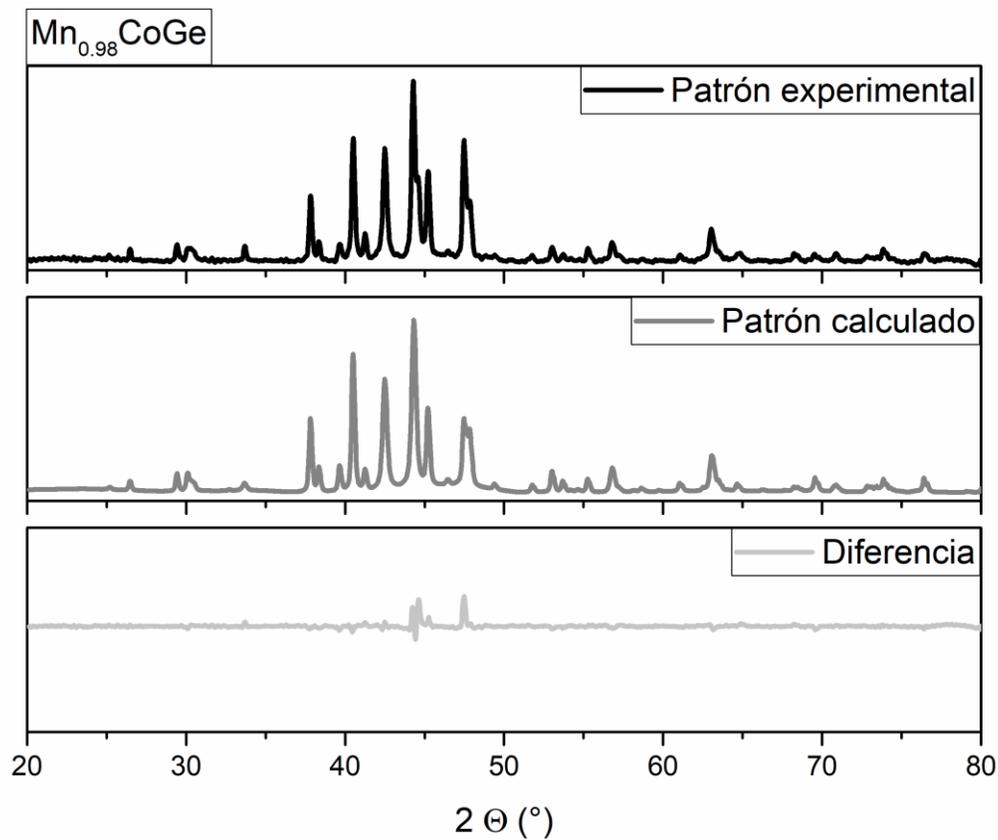


Figura 5.32. Comparativa entre los patrones de difracción del sistema $Mn_{0.98}CoGe$. Se presentan los patrones experimentales (color negro), calculado (gris oscuro) y su respectiva diferencia (gris claro).

Los datos indicados en la tabla 5.9 contienen los parámetros de red, el volumen de la celda y el porcentaje de fase para la aleación $Mn_{0.98}CoGe$; los cuales son estimados por medio de la técnica de refinamiento Rietveld. Los parámetros de red de la celda ortorrómbica indican variaciones de centésimas y milésimas para lo reportado por la ficha ICDD. El volumen indica un leve aumento de aproximadamente 0.05 % en referencia a los datos reportados. Por su parte la celda hexagonal presenta diferencia de milésimas y un aumento de menos de 0.1% para los parámetros de red y el volumen de la celda respectivamente. Los porcentajes de las fases indican una relación casi equitativa en los porcentajes presentes; los datos específicos indican un 48.4 % para la celda ortorrómbica y un 51.6% para la celda hexagonal.

| | $Mn_{0.98}CoGe$ | Ficha ICDD |
|----------------------|-----------------|------------|
| Celda ortorrómbica | | |
| a (Å) | 5.937 | 5.947 |
| b(Å) | 3.828 | 3.826 |
| c(Å) | 7.089 | 7.051 |
| Vol(Å ³) | 160.495 | 160.43 |
| % de fase | 48.4 | |

Resultados experimentales

| Celda hexagonal | | |
|----------------------|--------|-------|
| a (Å) | 4.086 | 4.087 |
| b(Å) | 4.086 | 4.087 |
| c(Å) | 5.32 | 5.316 |
| Vol(Å ³) | 76.967 | 76.9 |
| % de fase | 51.6 | |
| Coeficientes | | |
| Rwp | 11.4 | |
| Chi2 | 9.8 | |

Tabla 5.9. Resultados obtenidos por medio del refinamiento Rietveld del bulto de Mn_{0.98}CoGe y referencias de las fichas ICDD. Se resumen los parámetros de red de las celdas cristalinas, el porcentaje de fase presente y sus coeficientes de fiabilidad.

La Fig. 5.33 muestra los resultados gráficos del refinamiento para la aleación MnCoGeB_{0.02}; el patrón experimental y el patrón calculado presentan una diferencia entre los picos de mayor intensidad, lo cual es evidentes en la gráfica de la diferencia. La curva de la diferencia indica mayormente una línea horizontal constante, lo cual es indicativo de un adecuado refinamiento Rietveld. Esta sospecha se confirma con los valores de 5.41 y 10.1 para Rwp y X² respectivamente.

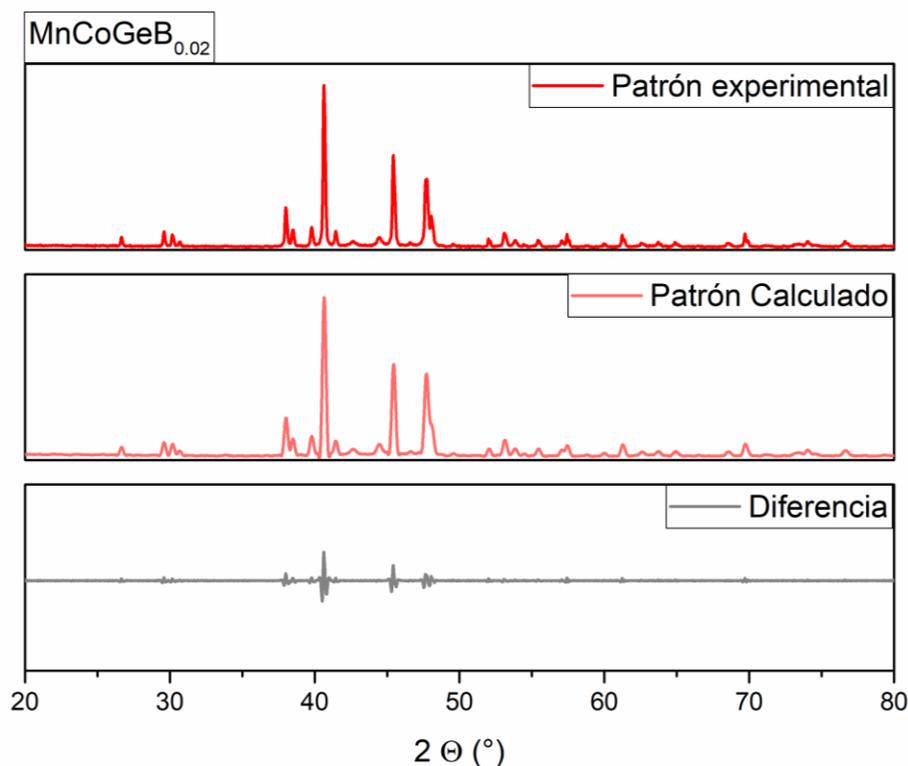


Figura 5.33. Comparativa entre los patrones de difracción del sistema MnCoGeB_{0.02}. Se presentan los patrones experimentales (color rojo), calculado (color rosa) y su respectiva diferencia (color gris).

Resultados experimentales

En la tabla 5.10 se muestra la estimación de los datos de la aleación MnCoGeB_{0.02}, estos datos apuntan a una contracción de las celdas cristalinas al comparar los valores de los parámetros de las celdas y el volumen. La celda ortorrómbica muestra una disminución del volumen de poco menos el 1 % en referencia a lo reportado por la ICDD, lo cual tiene origen en una disminución de los parámetros de red. Los parámetros a, b y c disminuyen en 0.003 Å, 0.029 Å y 0.014 Å, en el orden antes mencionado. De la misma manera se observa un decremento en el volumen de la celda hexagonal en un porcentaje similar; los decrementos de los parámetros de red promueven la disminución antes mencionada. El parámetro a y b disminuyen en 0.014 Å y el parámetro c presenta una reducción de 0.02 Å; los cálculos de las variaciones se estiman empleando los datos de la ficha cristalográfica.

| | MnCoGeB _{0.02} | Ficha ICDD |
|----------------------|-------------------------|------------|
| Celda ortorrómbica | | |
| a (Å) | 5.944 | 5.947 |
| b(Å) | 3.797 | 3.826 |
| c(Å) | 7.037 | 7.051 |
| Vol(Å ³) | 158.869 | 160.43 |
| % de fase | 96.94 | |
| Celda hexagonal | | |
| a (Å) | 4.073 | 4.087 |
| b(Å) | 4.073 | 4.087 |
| c(Å) | 5.296 | 5.316 |
| Vol(Å ³) | 76.108 | 76.9 |
| % de fase | 3.06 | |
| Coeficientes | | |
| Rwp | 6.47 | |
| Chi2 | 13.8 | |

Tabla 5.10. Resultados obtenidos por medio del refinamiento Rietveld del bulto de MnCoGeB_{0.02} y referencias de las fichas ICDD. Se resumen los parámetros de red de las celdas cristalinas, el porcentaje de fase presente y sus coeficientes de fiabilidad.

En la figura 5.34 se presenta de manera cualitativa la aproximación del MnCoGe_{0.94}Ga_{0.6}, se puede observar que la diferencia entre el patrón experimental y el patrón calculado solo indica una variación en las intensidades. Por su parte los coeficientes Rwp y X² muestran los mejores valores de las aproximaciones de los bultos con un 2.73 y 2.36, respectivamente. Las observaciones anteriores indican una aproximación más que aceptable.

Resultados experimentales

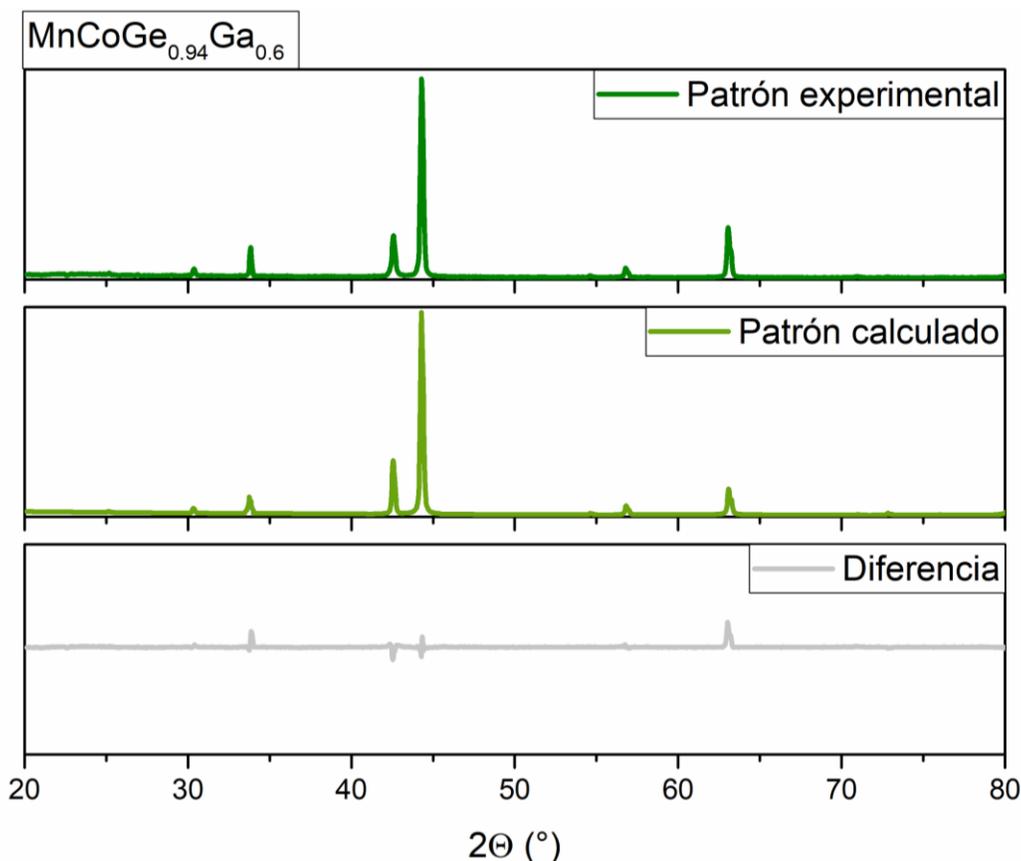


Figura 5.34. Comparativa entre los patrones de difracción del sistema $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$. Se presentan los patrones experimentales (color verde oscuro), calculado (color verde claro) y su respectiva diferencia (color gris).

Las cifras obtenidas por el método de refinamiento para la aleación $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$ se presentan en la tabla 5.11. Los parámetros de la celda ortorrómbica presentan una disminución de 0.022 Å para a, un aumento de 0.011 Å y 0.028 Å para los parámetros b y c. El volumen de la celda ortorrómbica presenta un aumento de 0.4% según lo referido por la ICDD. Las variaciones presentes en los parámetros de las celdas hexagonales indican diferencias solo en los parámetros a y b, con un aumento de 0.009 Å. El aumento de los parámetros de red promueve un aumento del 0.5 % aproximadamente, en comparación por lo indicado en la ficha cristalográfica. Los datos del porcentaje de celdas cristalinas indican que la celda hexagonal tiene una presencia mayoritaria sobre la celda ortorrómbica.

| | $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$ | Ficha ICDD |
|----------------------|----------------------------------------|------------|
| Celda ortorrómbica | | |
| a (Å) | 5.925 | 5.947 |
| b(Å) | 3.837 | 3.826 |
| c(Å) | 7.079 | 7.051 |
| Vol(Å ³) | 161.006 | 160.43 |
| % de fase | 5.49 | |
| Celda hexagonal | | |

Resultados experimentales

| | | |
|----------------------|--------|-------|
| a (Å) | 4.096 | 4.087 |
| b(Å) | 4.096 | 4.087 |
| c(Å) | 5.316 | 5.316 |
| Vol(Å ³) | 77.314 | 76.9 |
| % de fase | 94.51 | |
| Coeficientes | | |
| Rwp | 2.73 | |
| Chi2 | 2.36 | |

Tabla 5.11. Resultados obtenidos por medio del refinamiento Rietveld del bulto de MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06} y referencias de las fichas ICDD. Se resumen los parámetros de red de las celdas cristalinas, el porcentaje de fase presente y sus coeficientes de fiabilidad.

La introducción de vacancias (Mn_{0.98}CoGe), elementos dopantes (MnCoGeB_{0.02}) y sustituciones parciales de los metales de transición (MnCoGe_{0.94}Ge_{0.06}), promueven variaciones en las porciones de las fases cristalinas, lo cual se confirma por medio de los refinamientos Rietveld realizados a los patrones de difracción. Al mismo tiempo estas variaciones en la estequiometría de la aleación MnCoGe indican distorsiones de la red, directamente relacionados por las variaciones de los parámetros de celda y su respectivo volumen. Las características antes expuestas están relacionadas con las transiciones estructurales y transiciones magnéticas, lo cual debe afirmarse por medio de los estudios correspondientes.

5.3.3. Microscopía electrónica de barrido.

La microestructura de las aleaciones MnCo (Ge, B, Ga) se observó mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Los resultados muestran microestructuras correspondientes a granos poligonales, así como una estructura dendrítica. Las aleaciones Mn_{0.98}CoGe y MnCoGeB_{0.02} corresponde a microestructuras con granos de tipo equiaxiales (figuras 5.35 y 5.36.). Por su parte, el MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06} presenta una estructura de naturaleza dendrítica (figura 5.37.).

Resultados experimentales

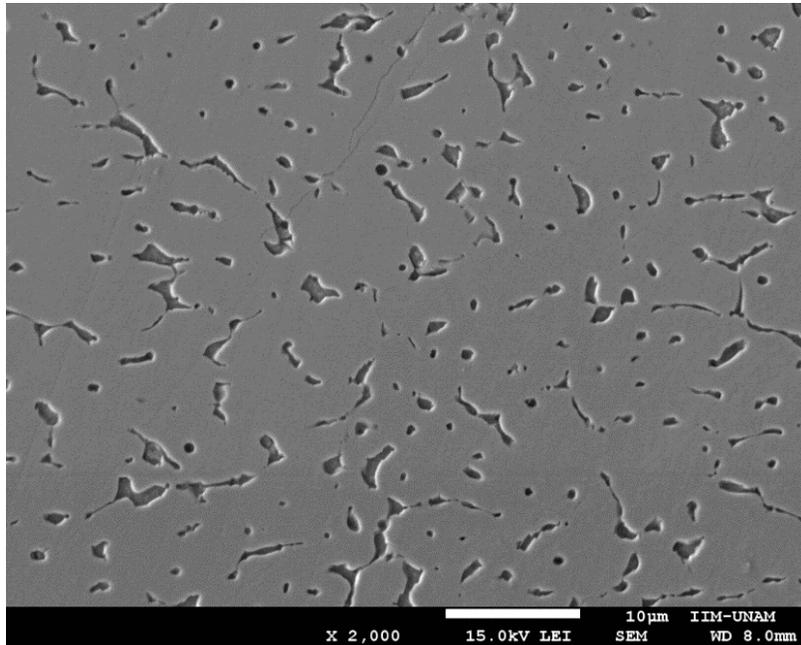


Figura 5.35. Micrografía electrónica del sistema $Mn_{0.98}CoGe$, realizada por la técnica de SEM mediante un detector de electrones secundarios.

El $MnCoGeB_{0.02}$ presenta granos de forma equiaxiales en la figura 5.36. El conteo de los granos se realizó cuantificando más de una centena de granos, el resultado se observa en la figura 5.36. El histograma muestra una tendencia Gaussiana; indicando la media de los conteos en $13.89 \mu m$.

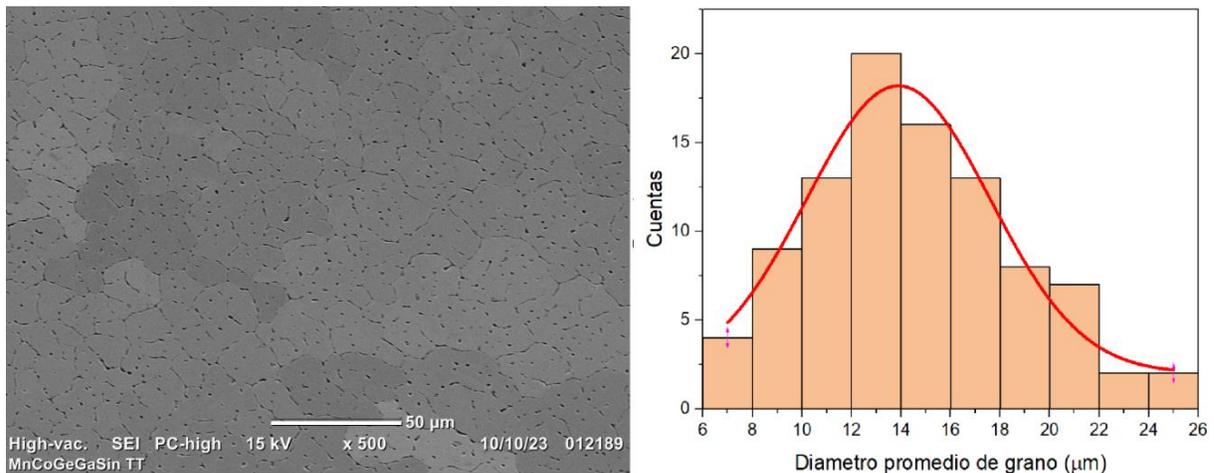


Figura 5.36. Micrografía electrónica del sistema $MnCoGeB_{0.02}$, realizada por la técnica de SEM mediante detectores de electrones secundarios.

La micrografía de la figura 5.37. corresponde al sistema $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$, en el cual se ven figuras en diferentes matices de gris. Estas estructuras son representativas de un crecimiento de dendritas, las figuras de gris oscuro corresponden a las ramas de este tipo de solidificación. En la parte media de la imagen se observa un poro; en el cual se destacan protuberancias

Resultados experimentales

esféricas que muy probablemente corresponde a ser las ramas de las dendritas al solidificarse.

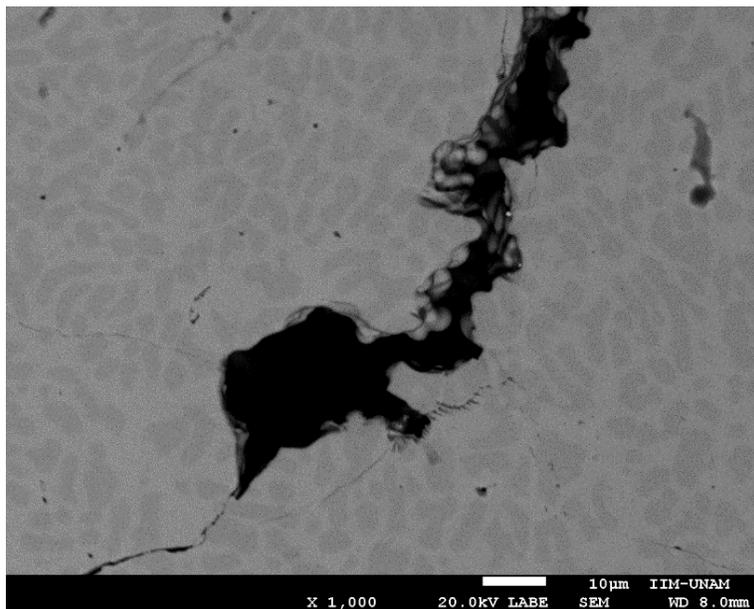


Figura 5.37. Micrografía electrónica del sistema $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$, realizada por la técnica de SEM mediante electrones retro dispersados

5.3.4. Análisis químicos y mapeo elemental.

Para determinar la homogeneidad de las muestras fabricadas se realizó un mapeo elemental; mientras que la exactitud entre las estequiometrias teórica y experimental se aproxima por medio de la técnica EDS. Cada una de las aleaciones presenta una distribución homogénea de los átomos elementales. Por su parte, el resultado de los espectros EDS resumidos en las tablas 5.12, 5.13 y 5.14; indican diferencias de 1.2% o menos entre los diversos elementos.

El mapeo elemental indicado en la figura 5.38. presenta las aleaciones en forma de columnas ordenadas de la siguiente manera: $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ al extremo izquierdo, $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ en la columna central y $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$ en la columna extrema derecha. Se puede observar la detección de los elementos en diferentes colores, Mn en color rojo, Co en color azul, Ge en color verde y Ga en color lila. La detección del Boro no fue posible por esta técnica al ser un átomo ligero. Los resultados de los mapeos muestran que ninguno de los elementos presenta algún tipo de segregación, lo cual indica que las aleaciones fabricadas son homogéneas.

Resultados experimentales

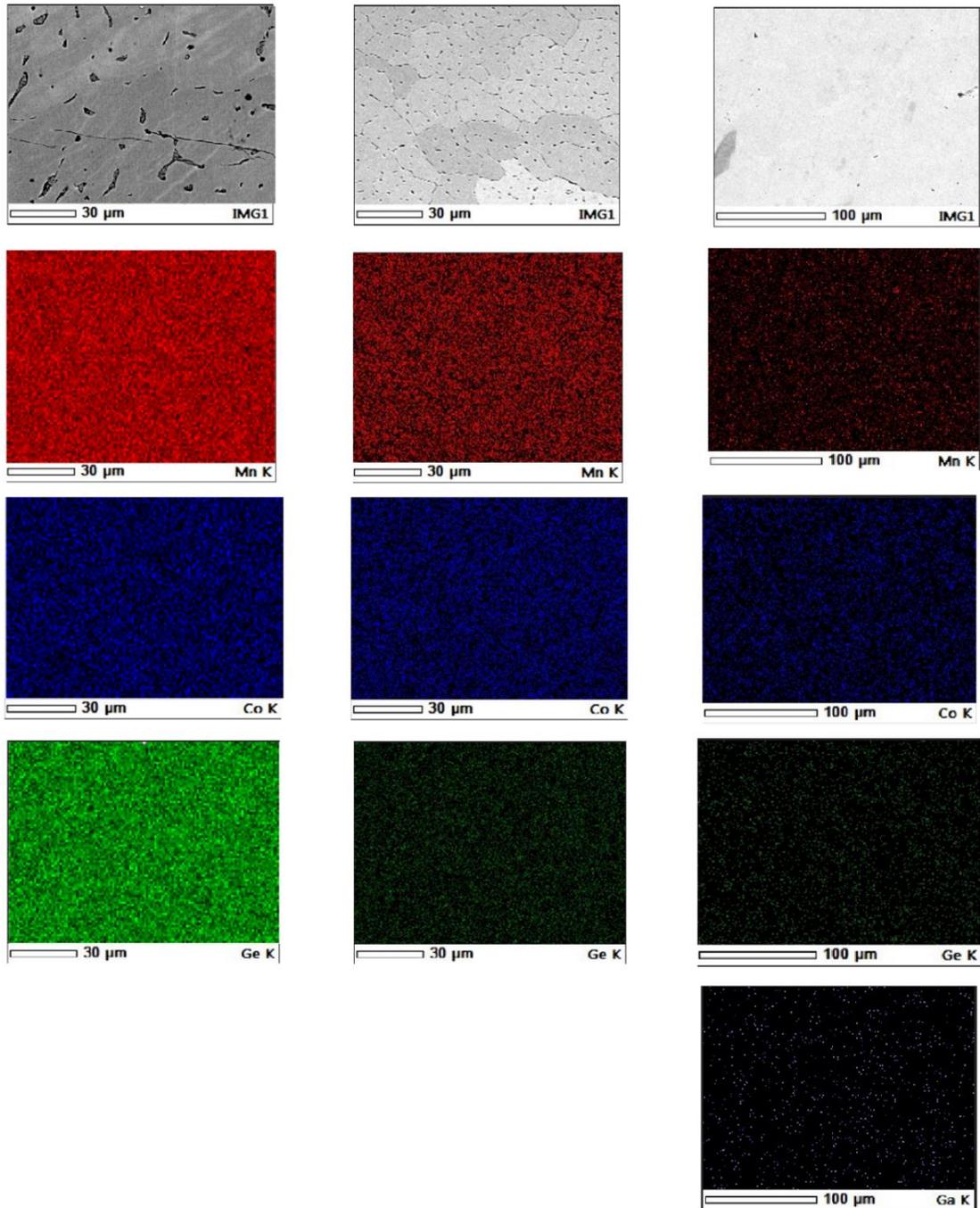


Figura 5.38. Mapeos elementales para las aleaciones en bulto. El orden de las columnas es $Mn_{0.98}CoGe$, $MnCoGeB_{0.02}$ y $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$. El Manganese se indica en color rojo, el Cobalto en color azul, el Germanio en color verde, Galio en color lila y el Hierro en color amarillo.

La comparativa del porcentaje de masa experimental y teórica de la muestra $Mn_{0.98}CoGe$ se indica por medio de la tabla 5.12. Los resultados indican una diferencia de 0.94% de Manganese, 0.11% de diferencia de Cobalto y 0.81% de diferencia en el porcentaje de la

Resultados experimentales

masa del Ge. Estos valores indican una buena relación de la exactitud entre la estequiometría teórica y la experimental.

| Elemento | % Masa experimental | % Masa Teórica |
|----------|---------------------|----------------|
| Mn | 29.97 | 29.03 |
| Co | 31.67 | 31.78 |
| Ge | 38.36 | 39.17 |

Tabla 5.12. -Resultados del escaneo de dispersión de energía para la determinación porcentual de masas experimentales y las masas teóricas del bulto $Mn_{0.98}CoGe$.

De forma similar, los porcentajes de la masa de los constituyentes de la aleación $MnCoGeB_{0.02}$ se encuentran en la tabla 5.13. Las diferencias entre los porcentajes de la masa experimental y la masa teórica son de 0.19% en relación con el manganeso, de 0.56% para el Co y una diferencia de 0.25% para el Ge. El Boro queda fuera de la cuantificación como ya antes se mencionó, sin embargo, se puede observar que su presencia representa el 0.11%, dificultando aún más su detección.

| Elemento | % Masa experimental | % Masa Teórica |
|----------|---------------------|----------------|
| Mn | 29.23 | 29.42 |
| Co | 32.12 | 31.56 |
| Ge | 38.65 | 38.9 |
| B | Sin detectar | 0.11 |

Tabla 5.13. Resultados del escaneo de dispersión de energía para la determinación porcentual de masas experimentales y las masas teóricas del bulto $MnCoGeB_{0.02}$.

La tabla 5.14 indica los porcentajes detectados y calculados para la aleación $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$. Las diferencias calculadas para el Mn, Co, Ge y Ga son de 0.19%, 0.56%, 3.69% y 1.195% respectivamente. Las diferencias detectadas son suficientemente bajas para considerar un grado de exactitud adecuado.

| Elemento | % Masa experimental | % Masa Teórica |
|----------|---------------------|----------------|
| Mn | 29.23 | 29.48 |
| Co | 32.12 | 31.62 |
| Ge | 35.21 | 36.64 |
| Ga | 3.44 | 2.245 |

Tabla 5.14. Resultados del escaneo de dispersión de energía para la determinación porcentual de masas experimentales y las masas teóricas del bulto $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$.

5.3.5. Transiciones estructurales

La transición estructural entre las fases ortorrómbica y hexagonal (y viceversa) son características de la familia de aleaciones de MnCo (Ge, Si) (Franco et al., 2012, 2018). Para efectos de este trabajo de tesis, es muy importante establecer estas temperaturas de transición, así como su correlación con la composición química de las aleaciones en bulto MnCo (Ge, B, Ga). Con el objetivo de comparar la transición estructural de las muestras en función de

Resultados experimentales

la temperatura (calentamiento/enfriamiento), en la Fig. 5.38 se muestran los termogramas realizados mediante la técnica de DSC de las aleaciones MnCo (Ge, B, Ga), en las cuales se puede observar que las muestras de $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$, $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ y $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$ presentan transiciones de la fase ortorrómbica a hexagonal y hexagonal a ortorrómbica en función del calentamiento y enfriamiento, respectivamente.

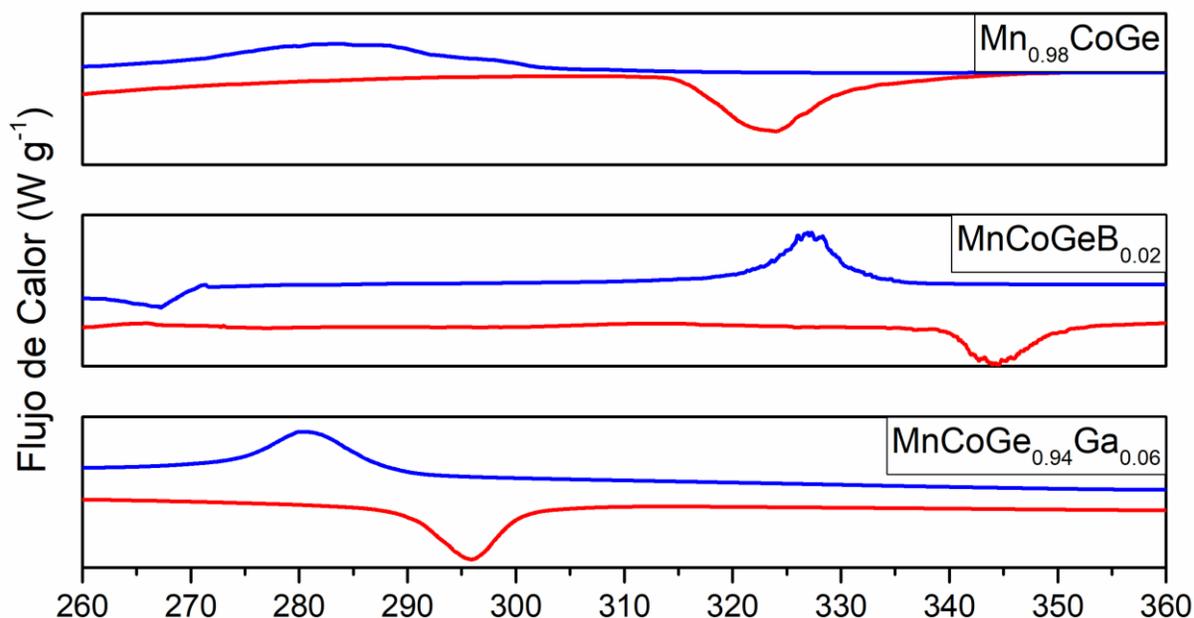


Figura 5.38. Transiciones estructurales presentes en las aleaciones en bulto MnCo (Ge, B, Ga), en función del calentamiento (color rojo) y enfriamiento (color azul).

La transición de las fases cristalinas no se presenta de forma abrupta; esto se da paulatinamente en un intervalo de temperaturas definido. Para ello, se pueden determinar tres temperaturas del proceso de transición: la temperatura de inicio, la temperatura pico (temperatura estructural) y la temperatura de termino de transición. Las transformaciones estructurales muestran una variación entre la temperatura a la cual ocurren ante un aumento y disminución de la energía térmica en el material, lo cual representa una histéresis térmica y se cuantifica en función de las temperaturas estructurales de las transiciones.

El bulto de $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ presenta el inicio de la transición ortorrómbica a hexagonal en 319.68 K, llegando a una temperatura crítica en 323.22 K para finalmente terminar en aproximadamente 326.75 K. Por su parte, el sistema $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ comienza la transición estructural en 341.58 K, siendo la temperatura cúspide 344.98 K y completando en 348.38 K la transición estructural. Las temperaturas de 287.75 K, 295.88 K y 302.97 K comprenden el inicio, cima y conclusión de la transformación del $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$. En la tabla 5.15 se presenta un resumen de dichas temperaturas y diferencias antes descritas para las muestras $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$, $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ y $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$.

Resultados experimentales

| | Calentamiento | | | Enfriamiento | | | $\Delta T_{\text{Estructural}}(\text{K})$ |
|-------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------|
| | $T_{\text{Inicio}}(\text{K})$ | $T_{\text{Estructural}}(\text{K})$ | $T_{\text{Termino}}(\text{K})$ | $T_{\text{Inicio}}(\text{K})$ | $T_{\text{Estructural}}(\text{K})$ | $T_{\text{Termino}}(\text{K})$ | |
| Mn _{0.98} CoGe | 319.68 | 323.22 | 326.75 | 295.56 | 283 | 270.43 | 40.22 |
| MnCoGeB _{0.02} | 341.58 | 344.98 | 348.38 | 329.97 | 326.9 | 323.83 | 18.08 |
| MnCoGe _{0.94} Ga _{0.06} | 287.75 | 295.88 | 302.97 | 290.34 | 280.94 | 275.32 | 14.94 |

Tabla 5.15. Temperaturas de transición presentes en los procesos de calentamiento y enfriamiento de las curvas termogravimétricas.

Los datos recopilados por el refinamiento Rietveld pueden esclarecer la razón por la cual las aleaciones presentan un cambio tan significativo de su transición estructural. La temperatura de transición está conectada con la porción de fases presentes en la continuidad del material; la aleación MnCoGeB_{0.02} presenta una mayor proporción de la fase ortorrómbica y en contra parte la aleación MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06} muestra una presencia mayoritaria de la fase hexagonal. El detonante de las transiciones estructurales es la temperatura, la cual es una medida de la energía cinética promedio de la aleación metálica. Las caracterizaciones por medio de DSC muestran que se requiere de una mayor cantidad de energía cinética promedio para transformar una porción mayor de la celda ortorrómbica y una menor cantidad de energía cinética para transformar menor porción de la fase ortorrómbica en un proceso de calentamiento. Esto se evidencia en la temperatura estructural de 344 K y 295 K para el MnCoGeB_{0.02} y el MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}, véase tabla 5.15.

Por su parte, la energía de transformación (E_t) se puede calcular en el termograma mediante el área bajo la curva de la transformación estructural. Los resultados se presentan en la tabla 5.16. Los datos indican que la energía de transformación de una celda ortorrómbica a una celda hexagonal, en proceso de calentamiento, se encuentre en el intervalo de 10830 a 11470 J Kg⁻¹ para las aleaciones consideradas. Por su parte, en la curva de enfriamiento, se presentó una variación significativa en la aleación MnCoGeB_{0.02} llegando a un valor de 14830 J Kg⁻¹. Las aleaciones Mn_{0.98}CoGe y MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06} presentaron 11950 J Kg⁻¹ y 11830 J Kg⁻¹ respectivamente.

| | Mn _{0.98} CoGe | MnCoGeB _{0.02} | MnCoGe _{0.94} Ga _{0.06} |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------------------|
| E_t en aumento de temperatura (J Kg ⁻¹) | 11480 | 11230 | 10830 |
| E_t en disminución de temperatura (J Kg ⁻¹) | 11950 | 14830 | 11830 |

5.16. Energías de transformación para las aleaciones MnCo (Ge, B, Ga) en bulto. Se presentan los resultados de calentamiento y enfriamiento respectivamente.

5.3.6. Propiedades magnéticas

En esta sección se presenta las propiedades magnéticas de las aleaciones en bulto MnCo (G, B, Ga). La temperatura de Curie se determinó por medio de la curva de termomagnetización. Por su parte, de las curvas de histéresis medidas a temperatura ambiente (298 K) se obtienen propiedades magnéticas como: máxima magnetización, campo de coercitividad, campo de

Resultados experimentales

remanencia y en función de la forma de la curva se puede determinar si la muestra se encuentra en estado ferromagnético o paramagnético a temperatura ambiente (298 K). A continuación, se presentan y discuten dichos resultados.

5.3.7. Curvas de histéresis

Las curvas de histéresis de las aleaciones MnCo (Ge, B, Ga) en bulto con tratamiento térmico se observan en la figura 5.39. El campo coercitivo H_c de la aleación $Mn_{0.98}CoGe$ es de 0.011 T (110 Oe) y su valor de magnetización de remanencia (M_r) de 2.7 emu g^{-1} . Estos valores corresponden a la categoría de ferromagnético suave. Este comportamiento es consistente con la T_c de la aleación, la cual se determinó en 325.5 K, como se verá en la sección siguiente. En este estado, la aleación $Mn_{0.98}CoGe$ alcanza una magnetización de saturación M_s de 70 emu g^{-1} a un campo aplicado $H = 2.0 \text{ T}$. Por su parte, la aleación $MnCoGeB_{0.02}$ presenta un $H_c = 0.013 \text{ T}$ (130 Oe) junto con una M_r de 7.25 emu g^{-1} . Estos valores se categorizan como ferromagnetismo suave. De nueva cuenta, esto se debe a que la T_c del material fue de 342.6 K, como se verá en la sección siguiente. Esta aleación tiene una $M_s = 45 \text{ emu g}^{-1}$. Para el compuesto $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$ se observa una respuesta intermedia entre un material ferromagnético y paramagnético. Esto se debe a que la T_c de esta aleación ($T_c = 296 \text{ K}$) está muy próxima a temperatura ambiente. En este estado cuasi-paramagnético, la aleación presenta las siguientes propiedades magnéticas: $H_c = 0.006 \text{ T}$ (6 Oe), $M_r = 0.33 \text{ emu g}^{-1}$ y $M_s = 25 \text{ emu g}^{-1}$.

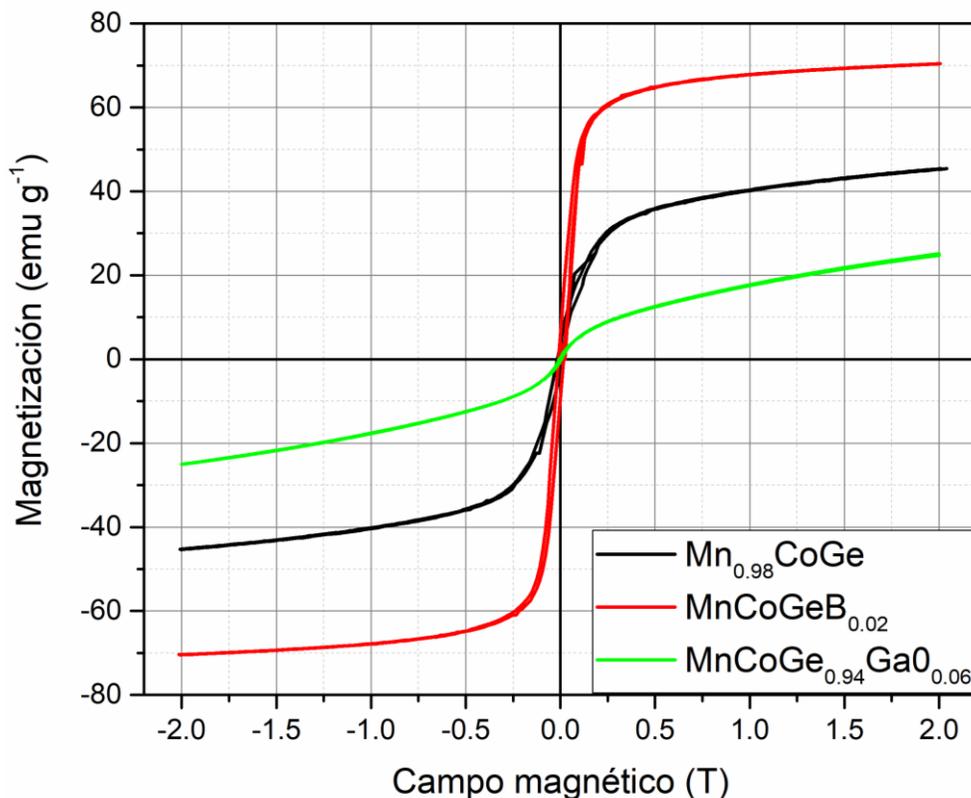


Figura 5.39. Curvas de histéresis para las aleaciones $Mn_{0.98}CoGe$ (color negro), $MnCoGeB_{0.02}$ (color rojo) y $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$ (color verde).

Resultados experimentales

La variación de las propiedades magnéticas y el desempeño presentes en la caracterización de las curvas de histéresis tiene relación con las propiedades magnéticas de las celdas cristalinas, véase tabla 5.6. Considerando que el sistema $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ presenta un porcentaje mucho mayor de la celda cristalina ortorrómbica y está a se caracteriza por un T_c de 355; el material debe de comportarse como un ferromagnético. De forma similar la aleación $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$ presenta una fase mayoritaria, pero de la fase hexagonal. La fase hexagonal presenta una T_c de 264 K, por lo cual a temperatura ambiente debe comportarse como una fase paramagnética. El $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ presenta una relación equitativa de las fases por lo cual su respuesta debe encontrarse en el intervalo acotado por las aleaciones con Boro y Galio.

5.3.8. Transiciones magnéticas

Las curvas de termomagnetización de las aleaciones en bulto $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$, $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ y $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$ con tratamiento térmico se presentan en la Fig.5.40. La aleación $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ presenta un inicio de transición a 314.8 K con una magnetización de casi 18 emu g^{-1} . Al aumentar la temperatura, la magnetización disminuye rápidamente en la transición de fases, la cual se determinó en 325 K mediante la derivada (ver curva interior en Fig.5.40). El cambio de estados concluye a una temperatura de 336.3 K con una magnetización mínima de 2 emu g^{-1} . El intervalo de temperatura donde se lleva a cabo la transición es de 22.1 K, lo cual se observa considerando la diferencia de la temperatura de inicio y término del cambio de fases magnéticas. Por su parte, la aleación $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ inicia el cambio de pendiente en aproximadamente 337.2 K con valor de magnetización de 22 emu g^{-1} . La transición se observa en 342.6 K y finaliza en 347.9 K, confluyendo en una magnetización muy baja de casi 0 emu g^{-1} . El espacio de temperatura donde se presenta la transición de la fase ferromagnética a paramagnética tiene un ancho de 10 K. En comparación con el intervalo de transición presente en la aleación $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$, se puede observar una disminución drástica del intervalo de aproximadamente la mitad. El compuesto con sustitución de Ga ($\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$), presenta las temperaturas de inicio, de Curie y de término en 288.3 K, 296.1 K y 299.9 K, respectivamente. La disminución de la magnetización inicia en 13 emu g^{-1} y dirigiéndose paulatinamente a 1 emu g^{-1} ; esta evolución se observa en un intervalo de 11 K. Al igual que el $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ se observa una reducción del intervalo donde se lleva a cabo la etapa de transición, en comparación con la aleación $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$. Un resumen de las temperaturas de inicio, cuspide (TC) y término de la transición de orden desorden de las aleaciones en bulto se presenta en la Tabla 5.17.

Resultados experimentales

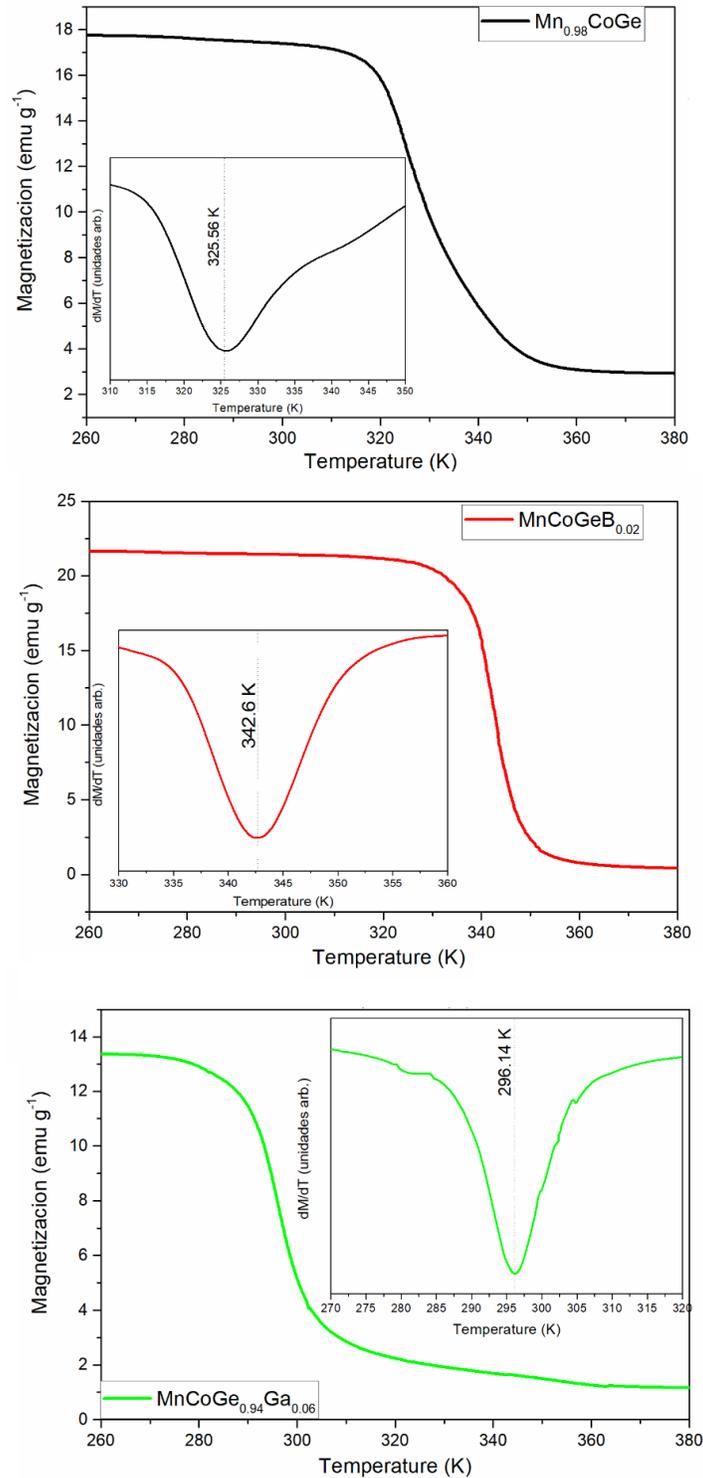


Figura 5.40. Curvas de termomagnetización para las aleaciones en bulto $Mn_{0.98}CoGe$ (color negro), $MnCoGeB_{0.02}$ (color rojo) y $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$ (color verde). En cada una de dichas graficas se observa la derivada de la curva, la cual identifica la temperatura de Curie por medio de su punto mínimo.

Resultados experimentales

Las variaciones estequiométricas promueven una presencia mayoritaria entre la celda ortorrómbica y la celda hexagonal, esta observación esta correlacionada con su respectivo T_c . Como ya se describió en la sección relacionada a la curva de histéresis.

| | T_{Inicio} | T_{Curie} | $T_{Termino}$ |
|--------------------------|--------------|-------------|---------------|
| $Mn_{0.98}CoGe$ | 314.48 | 325.56 | 336.63 |
| $MnCoGeB_{0.02}$ | 337.25 | 342.6 | 347.95 |
| $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$ | 288.355 | 296.14 | 299.945 |

Tabla 5.17. Resumen de las temperaturas de transición presentes en la curva de termo magnetización

5.3.9. Comparativa de las transiciones magnéticas y estructurales

Un aspecto de enorme relevancia en el desarrollo de propiedades magnetocalóricas es la posibilidad de conjuntar la transición de orden-desorden magnético (o transición de Curie, T_c) y la transición estructural martensita-austenita (T_e) (transición ortorrómbica-hexagonal) en el caso de las aleaciones en bulto MnCo (Ge, B, Ga), lo que se conoce también como “transición magneto-estructural” (Quintana-Nedelcos et al., 2017). Esta transición magnetoestructural es capaz de potenciar significativamente la respuesta magnetocalórica del material (Aznar et al., 2019; Biswas et al., 2019; Trung et al., 2010; Wada & Tanabe, 2006; You et al., 2008; Zhang et al., 2015).

Con el objetivo de determinar la proximidad de las transiciones magnética y estructural en las aleaciones en bulto con tratamiento térmico de $Mn_{0.98}CoGe$, $MnCoGeB_{0.02}$ y $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$, en la figura 5.41 se muestran ambas curvas de transición. Para ello, se empalman la curva DSC en calentamiento y la curva M-T en calentamiento, en un intervalo de 280 K a 380 K. En dicha figura se resalta el intervalo de transición estructural o magnética, por medio de la zona libre de rayado. En la curva DSC se señala el intervalo de transición estructural, tal intervalo se encuentra indicado en la tabla 5.15, incluyendo las temperaturas de inicio y termino de transición de la celda ortorrómbica a hexagonal. Por su parte, la curva M-T señala el intervalo de transición magnética, el cual se encuentra en la tabla 5.17 en la que se presenta el inicio y termino de la transición ferromagnético-paramagnético.

Las transiciones de la muestra $Mn_{0.98}CoGe$, (en color negro), presentan un solapamiento parcial de las transiciones. Se puede observar que las transiciones de inicio son parecidas, pero las de termino no. La transición estructural termina en 10 K antes de la transición magnética. La transición estructural, presenta una máxima en 323 K y a partir de tal temperatura empieza el declive, concluyendo en 326.75 K. Al mismo tiempo, la transición magnética alcanza su valor pico en 325.5 K, el cual corresponde a estar próximo del término de la transición estructural. Estas características de las transiciones indican que el acoplamiento magneto-estructural será incompleto. Por su parte, las curvas DSC y de termomagnetización para la aleación $MnCoGeB_{0.02}$ (en color rojo) muestran un leve desfase del comienzo de las transformaciones. La transición magnética inicia un poco antes al cambio de estructura (4 K). La temperatura pico de la transición estructural se presenta en 344.9 K y la temperatura de Curie se ubica en 342.6, mostrando una diferencia mínima de 2 grados. La

Resultados experimentales

consumación de la transformación se presenta en 348.38 K para el cambio de celdas cristalina y en 347.95 en el cambio de las fases magnéticas, con diferencia de menos de un grado kelvin. Estas características de ambas transiciones indican un buen acoplamiento entre ellas, y, por tanto, con la capacidad de potenciar el EMC de forma significativa.

Las líneas de color verde en la fig. 5.17 corresponden a las curvas DSC y de termomagnetización del sistema $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$. El inicio de la transición estructura se da en 287.75 K y en cambio magnético inicia en 288.35 K; por su parte la conclusión en la transformación de las celdas está ubicada en 302.92 K y su contraparte magnética termina en 299.9 K. Las temperaturas cúspide entre las transformaciones presentan una diferencia de menos de un grado; debido a que la temperatura de Curie está ubicada en 296.1 K y la temperatura de transición estructural se ubica en 295.8 K. Debido a estas características, se espera que el sistema con sustitución parcial de Ga presente claramente la transición magneto-estructural.

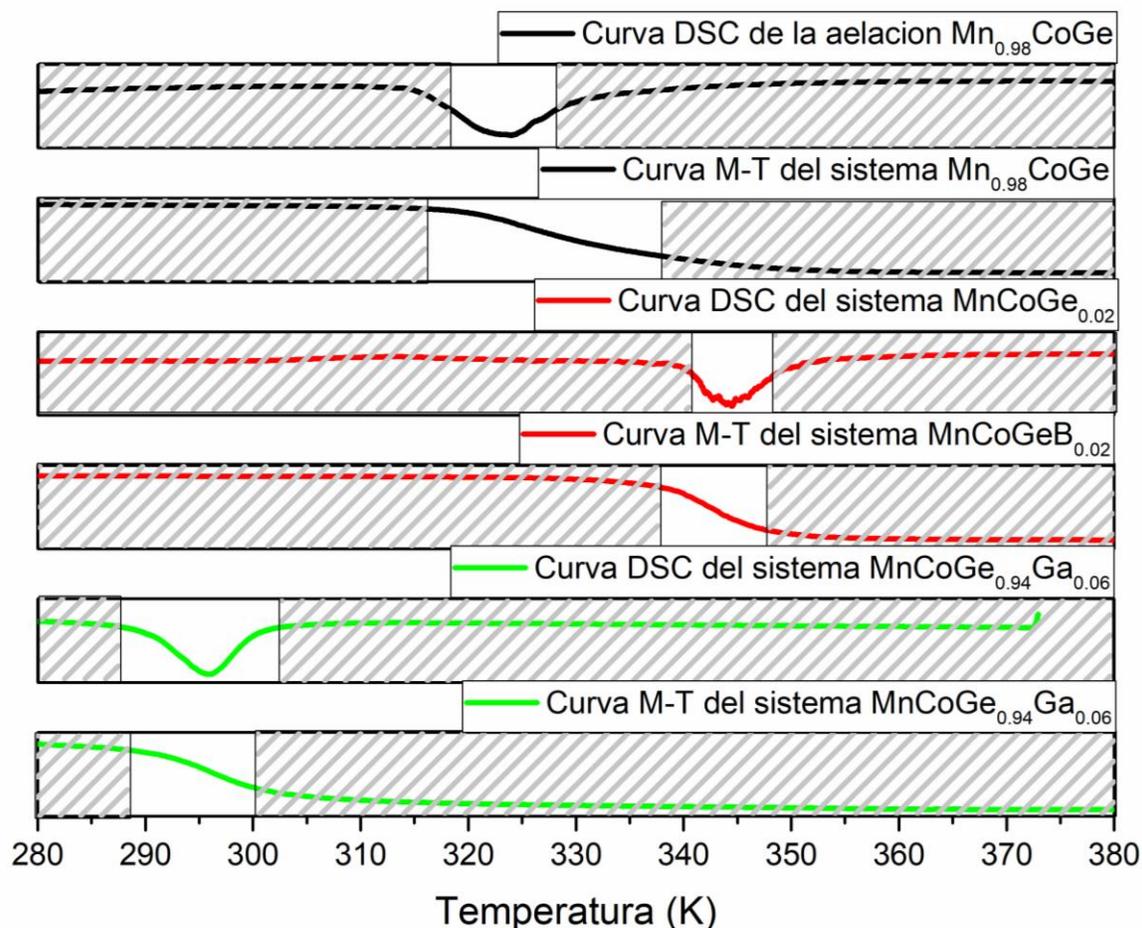


Figura 5.41. Curvas DSC y termomagnetización para las aleaciones $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ (color negro), $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ (color rojo) y $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$ (color verde). Los intervalos de temperatura no rayados corresponden al intervalo de inicio a fin de cada transición.

Resultados experimentales

5.3.10. Efecto magnetocalórico

El estudio del efecto magnetocalórico se realiza mediante curvas $M(H)$ a temperatura constante en diferentes valores. Mediante la relación de Maxwell, se realiza la aproximación de la variación de ΔS_m-T ; este estudio se complementa con las curvas de Arrot para entender el comportamiento de la transición de fases.

Las isothermas del bulto $Mn_{0.98}CoGe$ elaborado por la técnica de fundición con arco eléctrico se presentan en la figura 5.42, muestran el comportamiento de la magnetización a diversas temperaturas iniciando en 200 y terminando en 400 K; el paso empleado entre cada isoterma es de 5 K. El máximo valor de magnetización alcanzado fue de 102.6 emu g^{-1} ante la presencia de un campo magnético de 5 T, el cual se presenta en la temperatura de 200 K. La curva de 200 K indica un comportamiento ferromagnético, el cual alcanza el 96 % de su valor final con tan solo 1 T. Este comportamiento se repite en las siguientes isothermas, con la diferencia de una disminución progresiva de los valores de magnetización; a partir de la isoterma correspondiente a 315 K se presenta un cambio en la pendiente de forma progresiva. El cambio de la curvatura aparentemente recta evidencia la transformación de fases magnéticas; el cambio de las fases involucra una disminución de la propiedad de magnetización máxima alcanzada, a valores inferiores a 40 emu g^{-1} . Este cambio se evidencia en las temperaturas 315 K, 320 K, 325 K, 330 K, 335 K, 340 K y 345 K. En este intervalo se encuentra la temperatura de Curie, cuyo valor es de 325 K indicado en la figura 5.39. El grupo de curvas de 340 K y posteriores, indican una relación directamente proporcional entre el campo magnético y la magnetización; esto se debe a la susceptibilidad magnética constante del bulto en estado paramagnético. La temperatura de 400 K corresponde a un estado completamente paramagnético con un valor de magnetización de 14 emu g^{-1} ante un campo de 5 T.

Resultados experimentales

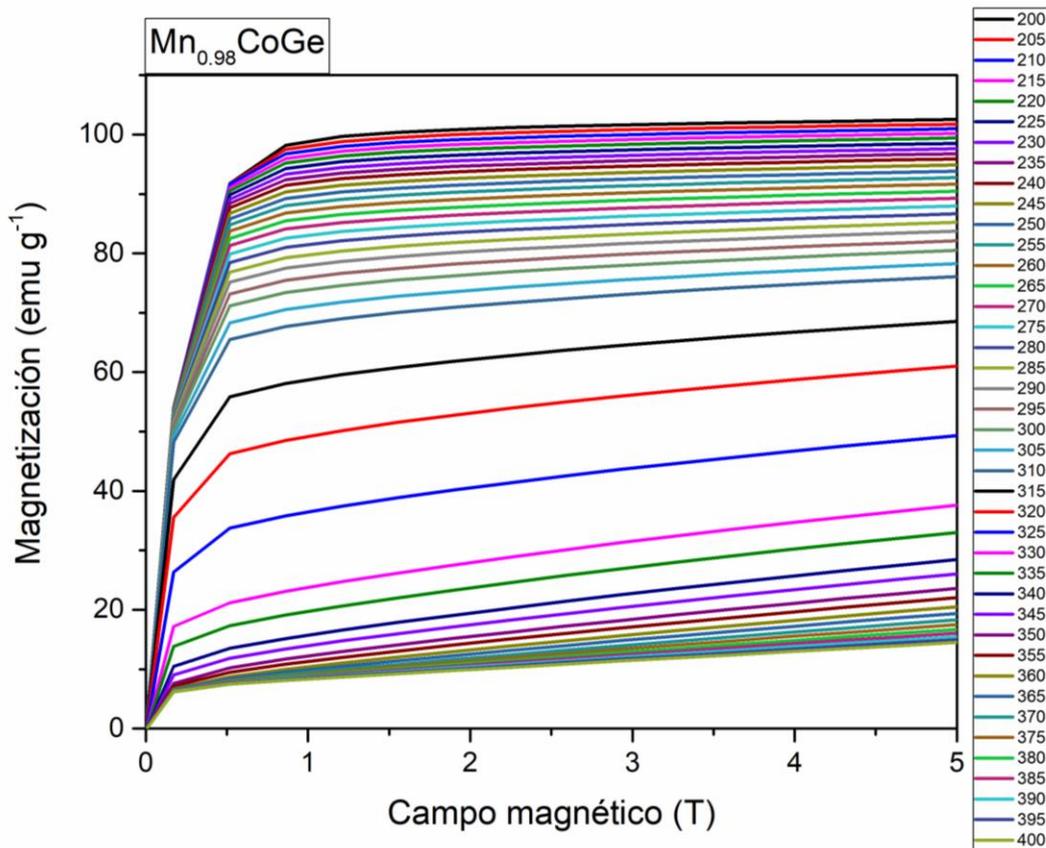


Figura 5.42. Isotermas M(H) de la aleación Mn_{0.98}CoGe.

Las curvas de Arrot, véase figura 5.43, permiten complementar el estudio de la transición de fases; según lo establecido por Banerjee (Banerjee, 1964) el tipo de pendiente indicado corresponde a una transición de segundo orden. Al mismo tiempo, la ubicación aproximada de la isoterma crítica corresponde a la temperatura de Curie; en la imagen se puede observar que esta se encuentre en las cercanías de la temperatura de 330 K. De forma similar en la sección respectiva al estudio de las transiciones de los bultos se indica por medio de la figura 5.40, que la temperatura de Curie se encuentre en 325K; este dato es similar al deducido por la isoterma crítica.

Los exponentes críticos para la aleación corresponden a 0.34 para el exponente γ y de 1.34 para β . Los exponentes críticos obtenidos varían con respecto a la aproximación de campo medio; los cuales son 0.5 para γ y 1 para β . La variación de los exponentes críticos es resultado de una variación de estructural en la muestra debido a la presencia de la celda ortorrómbica y hexagonal; las cuales presentan diferencia en sus propiedades magnéticas, véase tabla 5.6.

Resultados experimentales

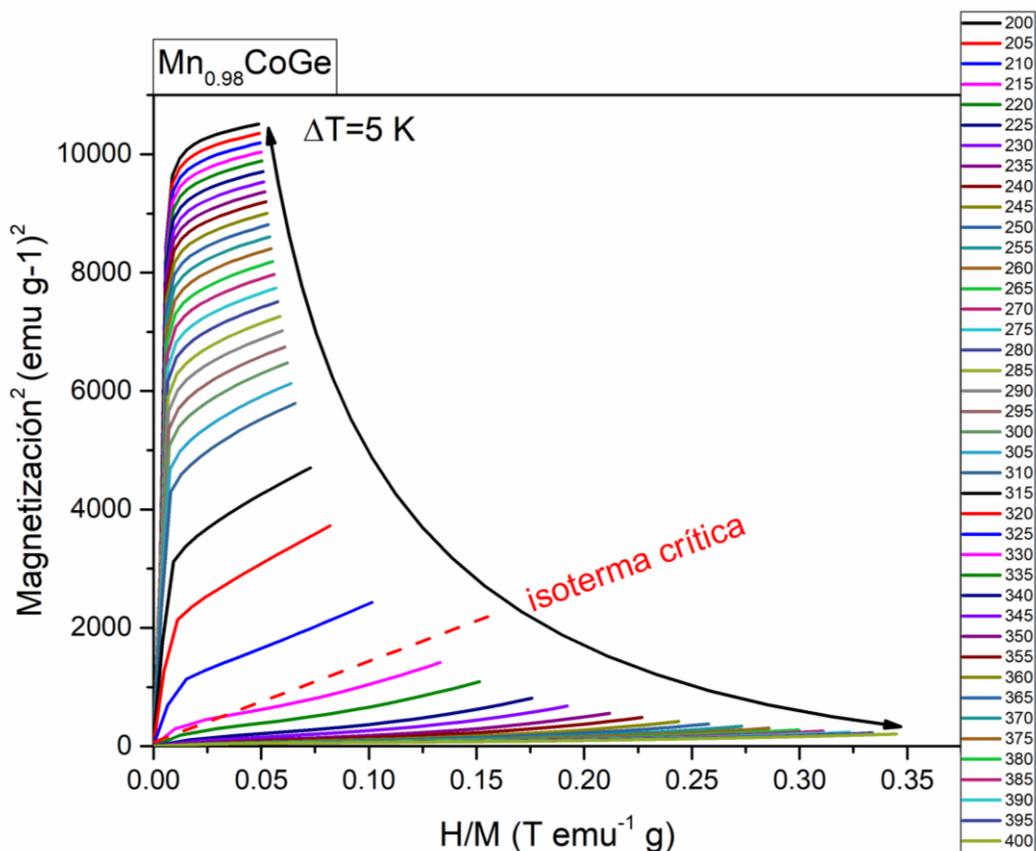


Figura 5.43. Curvas de Arrot de la aleación $Mn_{0.98}CoGe$. Se indica la ubicación aproximada de la isoterma crítica (color rojo).

La fig. 5.44 muestra la aproximación del desempeño del EMC por medio de la curva ΔS_m-T , se puede observar que el fenómeno empieza a mostrar los máximos valores de ΔS_m a partir de 313K y en los siguientes 20 K. Además, el máximo valor alcanzado es de $13.3 \text{ Kg J}^{-1} \text{ K}^{-1}$ mediante una variación de ΔH de 5 T y su ubicación se encuentre en la temperatura $\sim 323\text{K}$.

Resultados experimentales

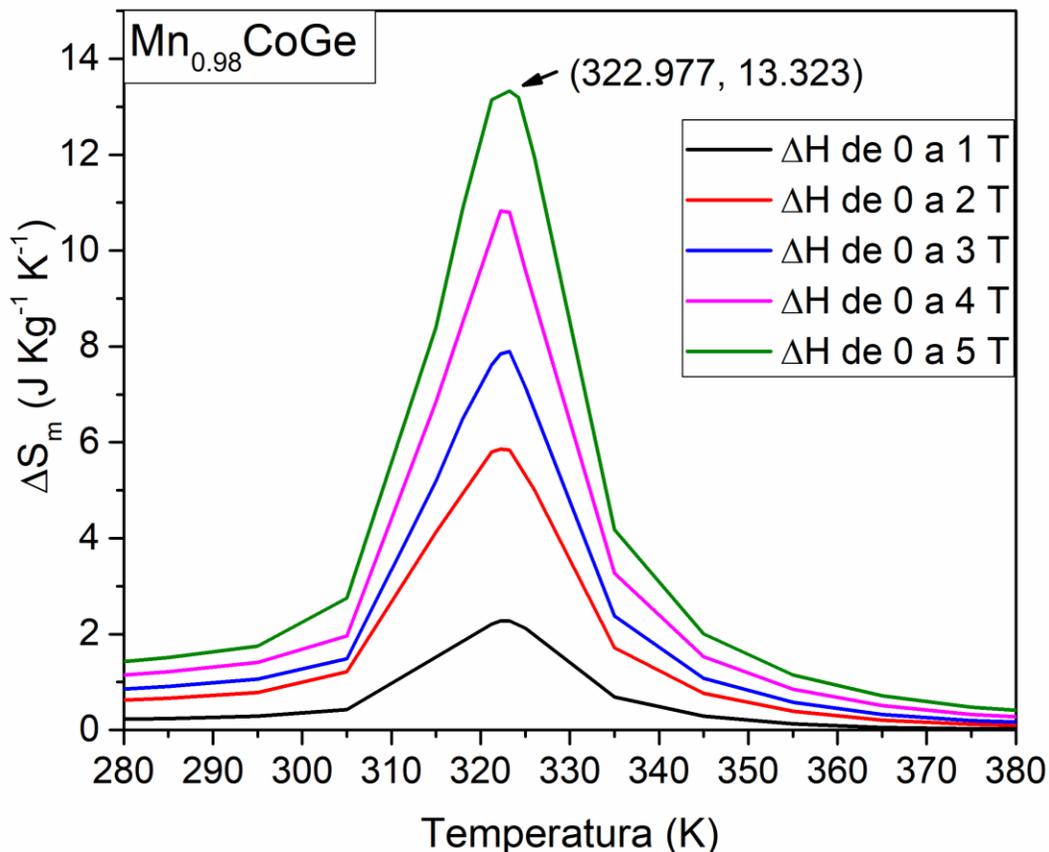


Figura 5.44. Curvas de ΔS_m -T para la aleación $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ ante variaciones de campo ΔH de 0 a 1 T (color negro), 0 a 2 T (color rojo), 0 a 3 T (color azul), 0 a 4 T (color magenta) y 0 a 5 T (color verde). Se puede observar que la temperatura pico se encuentra en 322.9 K.

El estudio de las isotermas realizado a la aleación dopada con Boro ($\text{MnCoGeB}_{0.02}$) se presenta en la figura 5.45, muestran el comportamiento de la magnetización ante variaciones del campo de 0 a 5 T con intervalo de temperatura de 200 K a 400 K con un cambio entre cada temperatura de 5 K. El estado ferromagnético presente en 200 K realiza un aumento de la magnetización hasta de 102.6 emu g^{-1} ante el máximo campo aplicado, siendo este valor exactamente igual al observado en el sistema $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ con la diferencia de presentarse a una temperatura menor. El mismo comportamiento es repetido en las siguientes isotermas, con la diferencia de una disminución progresiva de los valores de magnetización; a partir de la isoterma correspondiente a 315 K se presenta una variación en la pendiente de un cambio progresivo a un valor aparentemente constante. El cambio de la curva a una recta evidencia la transformación de fases magnéticas, el cambio de las fases involucra una disminución de la propiedad de magnetización máxima alcanzada a valores inferiores a 30 emu g^{-1} . Este cambio se evidencia en las temperaturas 315 K, 320 K, 325 K, 330 K, 335 K, y 340 K. En este intervalo se encuentra la temperatura de Curie, cuyo valor es de 325 K indicado en la figura 5.39. El grupo de curvas de 340 K y posteriores, indican una relación directamente proporcional entre el campo magnético y la magnetización; esto se debe a la susceptibilidad magnética constante del bulto en estado ferromagnético. La temperatura de 360 K

Resultados experimentales

corresponde a un estado completamente paramagnético con un valor de magnetización de 4.9 emu g^{-1} ante un campo de 5 T.

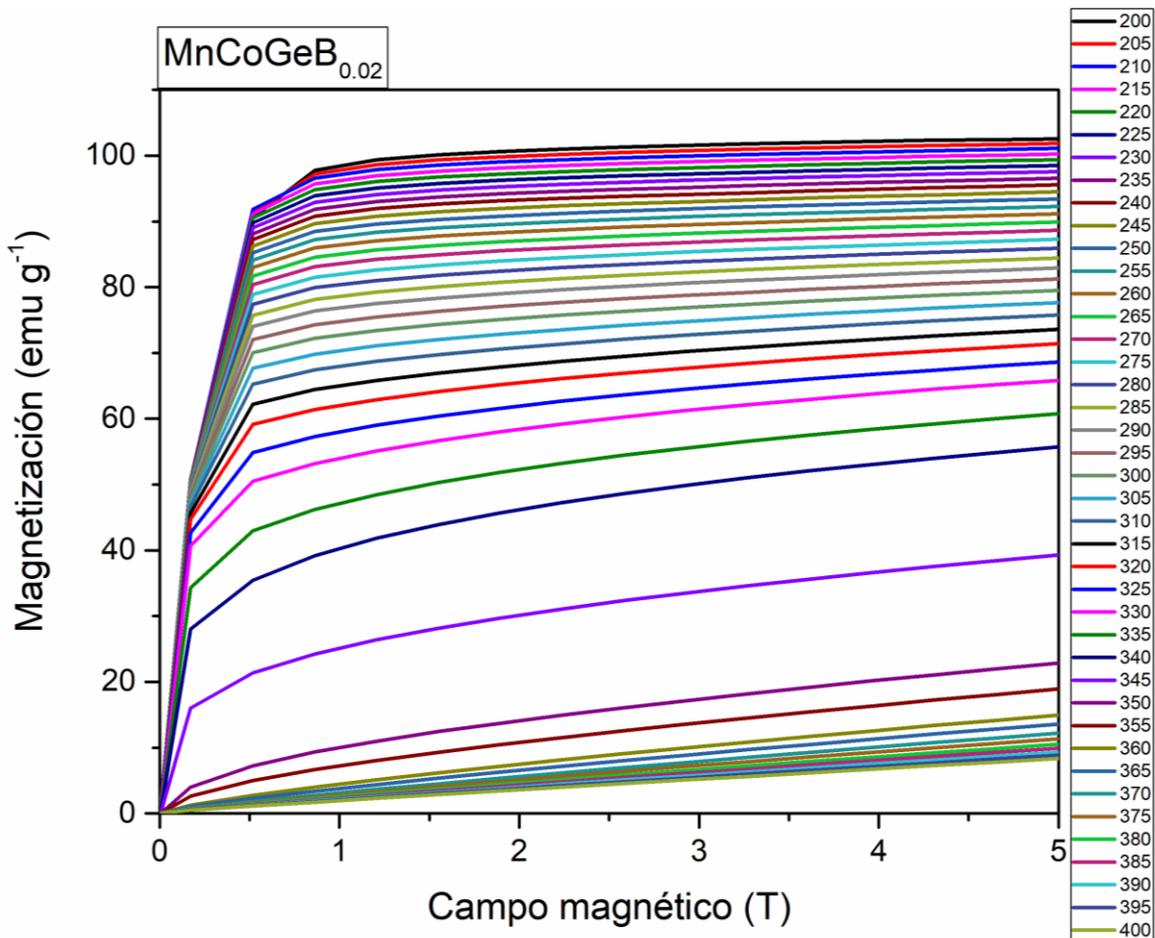


Figura 5.45. Isotermas de la aleación MnCoGeB_{0.02}.

En la fig. 5.46 se presentan las curvas de Arrot para el sistema MnCoGeB_{0.02}; los cuales definen una pendiente típica de una transición de segundo orden. En la figura se observa una línea punteada en color roja en la vecindad de 345 K, la cual representa la isoterma crítica y la temperatura de Curie. Al comparar con el cálculo de la pendiente, véase figura 5.40, se aprecia que la TC se ubica en 342 K; el cual es parecido al indicado por la isoterma crítica.

Los valores de los exponentes críticos para la aleación MnCoGeB_{0.02} son de α 0.33 para el exponente γ y de 1.35 para β . La diferencia de los exponentes críticos obtenidos y los asociados a la aproximación de campo medio tiene origen en la diferencia de las propiedades magnéticas de las celdas cristalinas y su proporción de fases.

Resultados experimentales

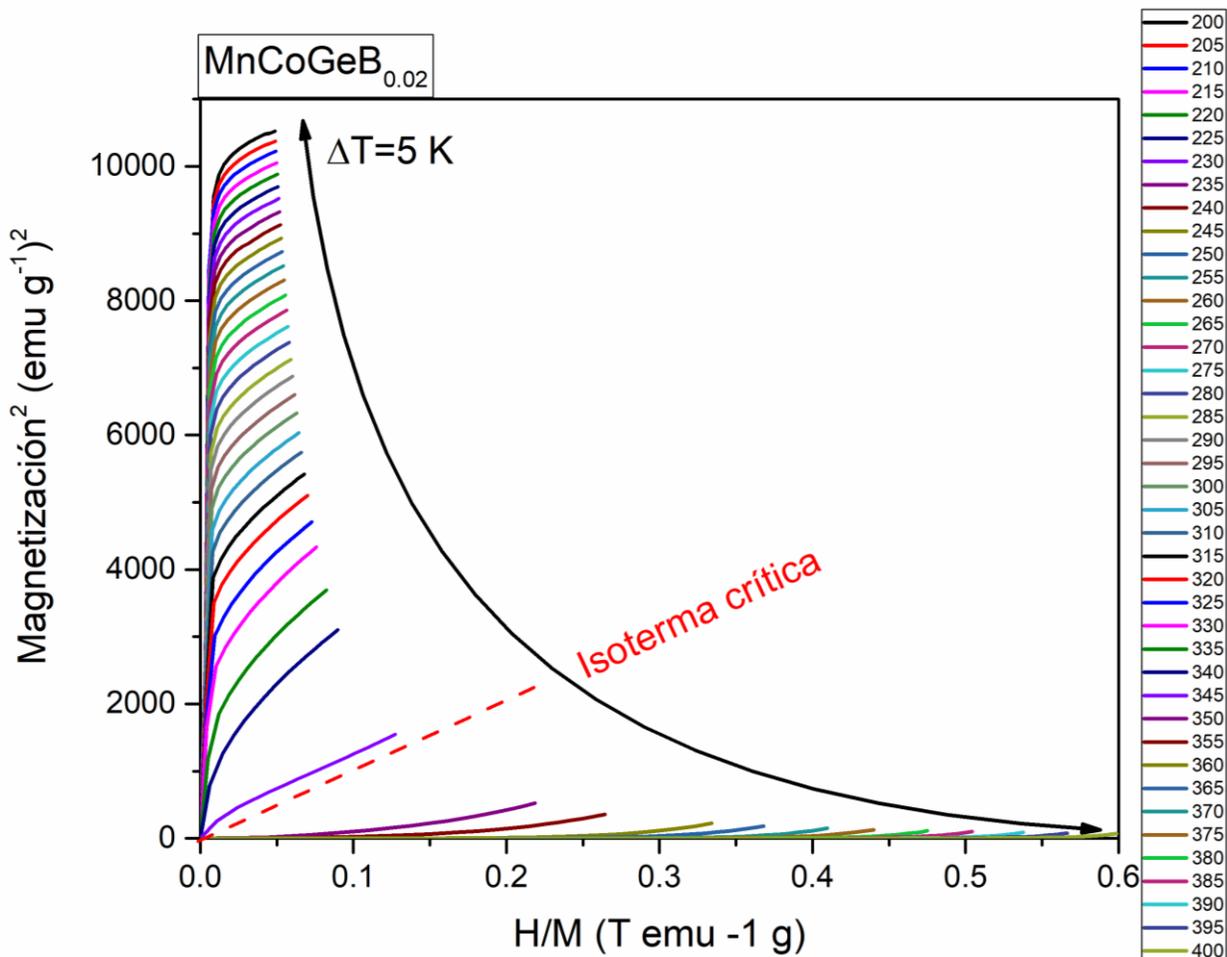


Figura 5.46. Curvas de Arrot de la aleación $\text{MnCoGeB}_{0.02}$. Se indica la ubicación aproximada de la isoterma crítica (color rojo).

El diagrama ΔS_m -T, fig. 5.47, muestra el desarrollo del EMC en el intervalo de 280 K a 380 K. Las curvas indican un aumento particular del fenómeno en el intervalo comprendido por 337 K a 351K, la cúspide se encuentre en 345.6 K con un valor de $17.3 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para ΔH de 5T.

Resultados experimentales

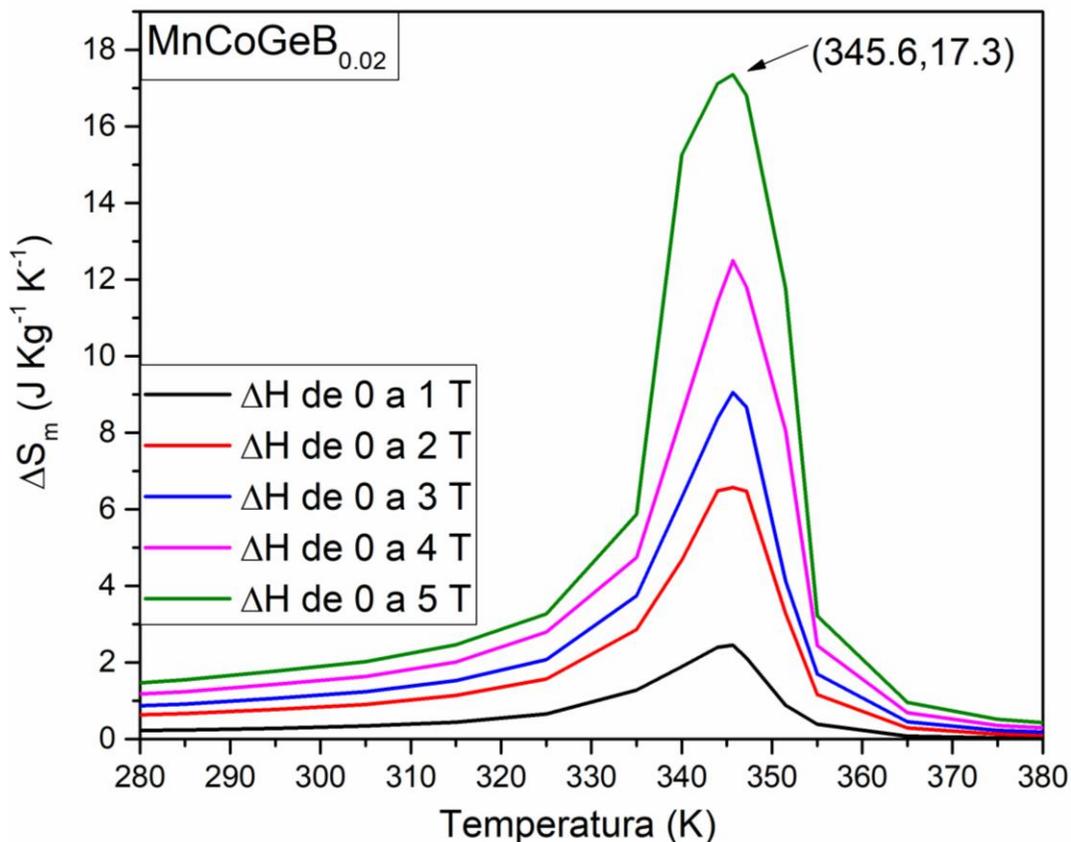


Figura 5.47. Curvas de ΔS_m -T para la aleación MnCoGeB_{0.02} ante variaciones de campo ΔH de 0 - 1 T (color negro), 0 a 2 T (color rojo), 0 a 3 T (color azul), 0 a 4 T (color magenta) y 0 a 5 T (color verde). Se puede observar que la temperatura pico se encuentra en un aproximado de 345.6 K.

La determinación de las isothermas para la aleación MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06} se encuentra ilustrado en la figura 5.48; el estudio es realizado en un intervalo de temperaturas entre 241 K a 351 K y con una diferencia de 5 K entre cada una de las temperaturas seleccionadas. El estudio muestra la evolución de la magnetización ante un campo magnético variable entre los valores de 0 a 5 T, el comportamiento en las isothermas muestra la transición ferromagnética a paramagnética. El estado ferromagnético presente en 241 K se indica a través del cambio de la pendiente positiva de la curva; en el cual se alcanza una máxima magnetización de 90.3 emu g⁻¹ mediante un campo magnético de 5 T. El 95 % del valor máximo de magnetización se logra por la presencia de un campo magnético de 1 T, esta “facilidad” de magnetización corresponde a un estado ferromagnético presente en la aleación. Mediante el estudio de las isothermas de mayor temperatura se observa un cambio del comportamiento de la pendiente; esta variación se evidencia entre las isothermas respectivas a 286 K, 291K, 296K, 301K y 306 K. La temperatura de Curie indicada en la figura 5.40 es de 296K, la cual se encuentra dentro del intervalo de isothermas que presentan mayor cambio de pendiente. La curva respectiva a 351 K muestra un comportamiento posterior a la transición, su pendiente constante es indicativo de un estado paramagnético. La máxima magnetización que alcanza la aleación a 351K es de 15.8 emu g⁻¹, empleando un campo magnético de 5 T.

Resultados experimentales

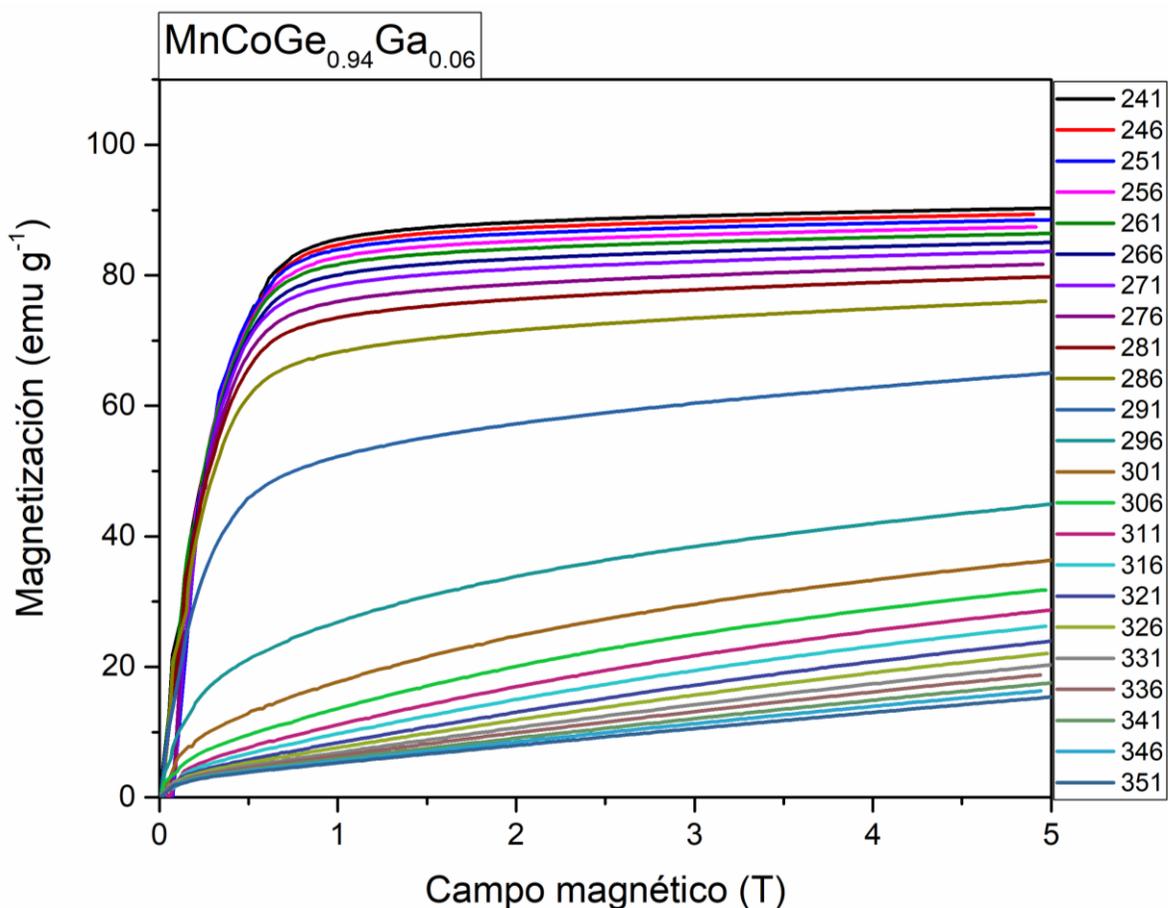


Figura 5.48. Isotermas de la aleación MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}.

Las curvas de Arrot para el sistema MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06} son ilustradas en la figura 5.49.; éste estudio presenta el mismo tipo de pendiente que las aleaciones Mn_{0.98}CoGe y MnCoGeB_{0.02} y la cual corresponde a una transición de segundo orden. En la misma figura se aprecia la isoterma crítica a una temperatura de poco más de 296K; comparando la ubicación de la isoterma crítica y la TC obtenida por la derivada de la curva de termomagnetización se presenta una similitud considerable de ambos valores. Evidencia de una correcta estimación de la temperatura particular de la T_c.

Por otro lado, los exponentes críticos para la aleación con Ga corresponden a 0.44 y 0.92 para el exponente β y γ respectivamente. A pesar de ser diferentes de los valores de campo medio, se puede ver una mayor similitud entre los exponentes estimados y los de campo medio; situación distinta a lo obtenido por las otras dos aleaciones. Esta situación puede tener su origen en un porcentaje mayoritario de la celda hexagonal, lo cual se presenta en los resultados del refinamiento Rietveld (Tabla 5.11). Sin embargo, al no presentarse una completa homogeneidad en la continuidad de la aleación es evidente esperar una diferencia entre los exponentes críticos.

Resultados experimentales

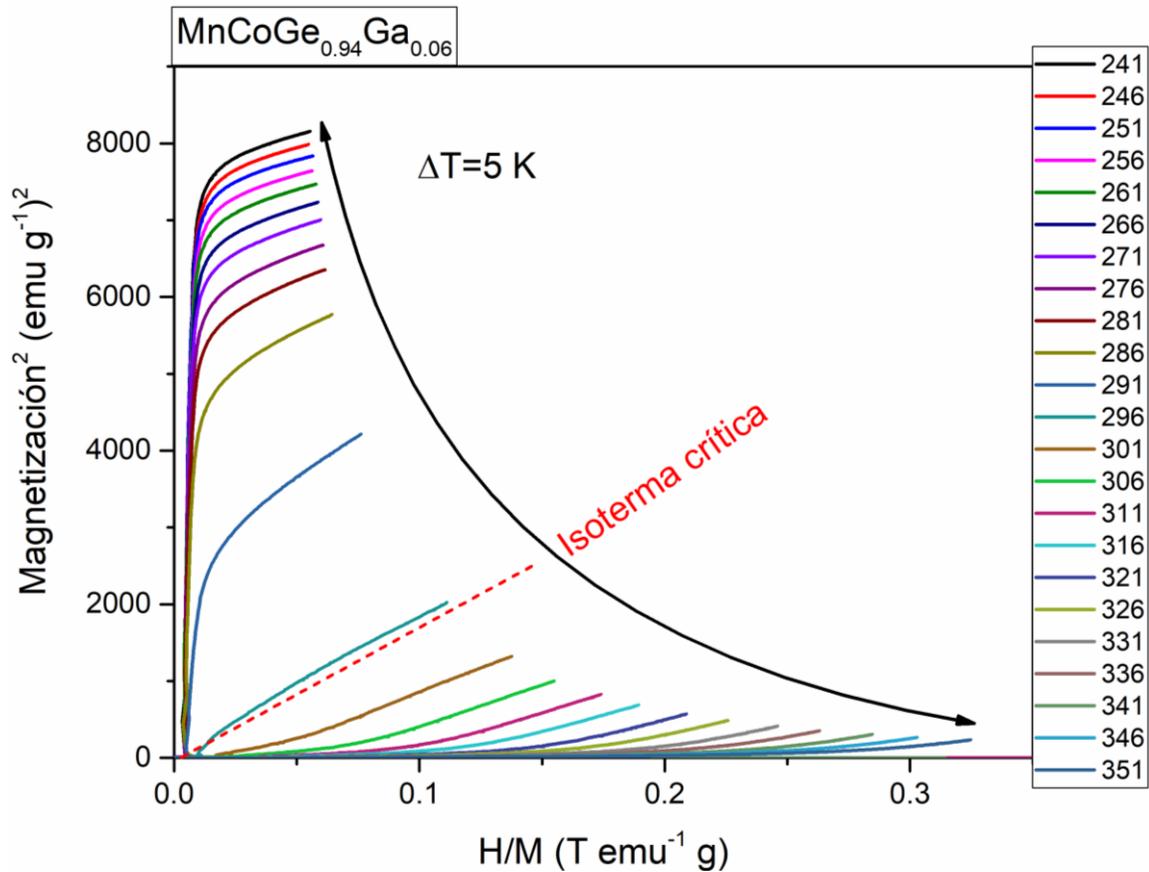


Figura 5.49 Curvas de Arrot de la aleación $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$. Se indica la ubicación aproximada de la isoterma crítica (color rojo).

El diagrama ΔS_m -T se presenta en la figura 5.50 en el intervalo de 260 K a 360 K. el desarrollo de la curva muestra un aumento progresivo de la ΔS_m en la temperatura de 287 K hasta 297 K aproximadamente. A lo largo del intervalo antes mencionado se presenta un punto máximo ubicado en 293 K con $21.8 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Resultados experimentales

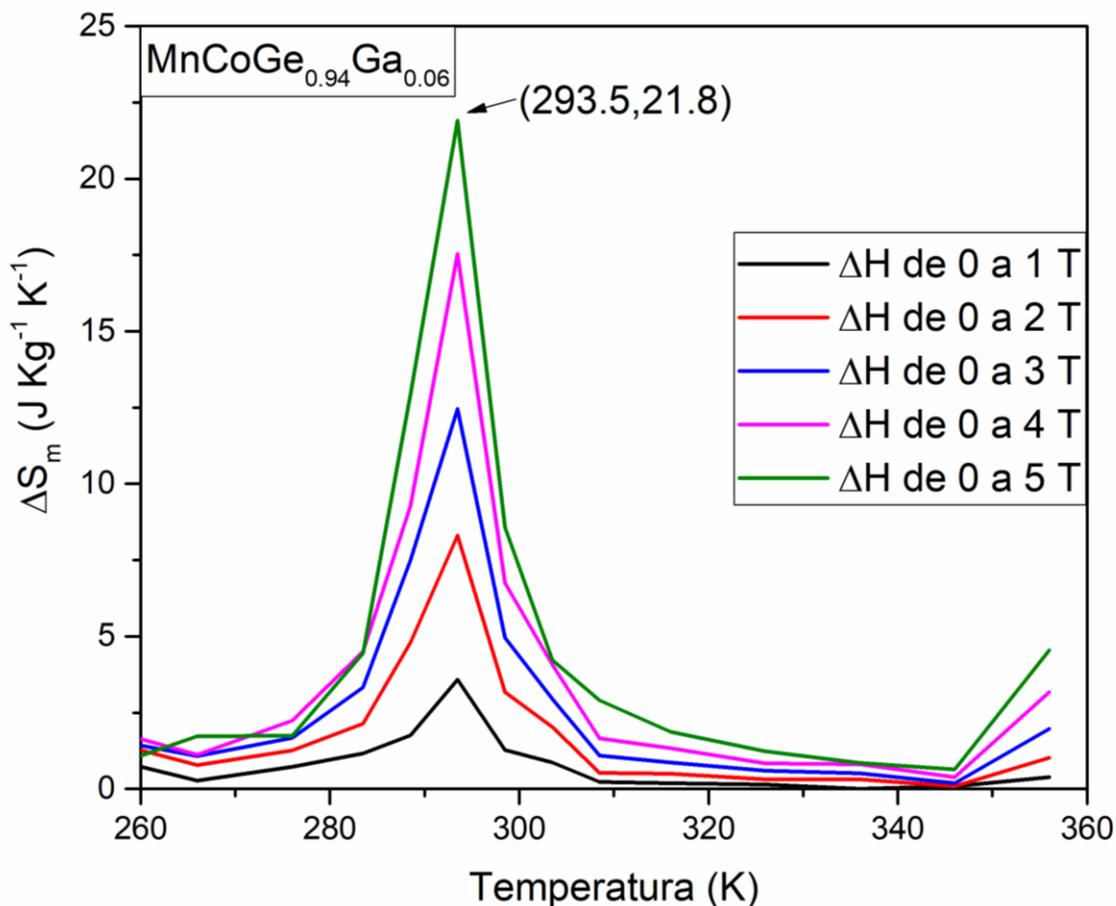


Figura 5.50. Curvas de ΔS_m -T la aleación $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$ ante variaciones de campo de 0 a 1 T (color negro), 0 a 2 T (color rojo), 0 a 3 T (color azul), 0 a 4 T (color magenta) y 0 a 5 T (color verde). Se puede observar que la temperatura pico se encuentra en un aproximado de 293.5 K.

Con base en los resultados anteriores, es claro que la aleación $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$ presenta el mejor desempeño del efecto magnetocalórico para este proyecto debido a la cercanía de la temperatura máxima del EMC y la temperatura ambiente, al mismo tiempo presenta el mayor valor de ΔS_m . Estas razones lo convierten en el mejor candidato de las tres aleaciones en bulto.

5.3.11. Cálculo de la curva de capacidad de refrigeración

Mediante la ecuación 5.1 se calcularon las curvas de RC ante variaciones ΔH de 0 a 1, 2, 3, 4 y 5 T. Los resultados mostrados en la Fig.5.51 corresponden a las curvas CR para las aleaciones $Mn_{0.98}CoGe$, $MnCoGeB_{0.02}$ y $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$. Los límites de integración para la CR de la aleación $Mn_{0.98}CoGe$ corresponden a 313.04 K para el foco de baja temperatura y de 331.62 K para el foco de alta temperatura. El intervalo comprendido corresponde a 18.57 K promedio, lo cual se acompaña con un máximo valor de ΔS_m de $13.32 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Por su parte, la temperatura del foco frío y el foco caliente para la aleación $MnCoGeB_{0.02}$

Resultados experimentales

corresponden a los siguientes valores: 337.4 K y 351.2 K, respectivamente y el valor de CR resultó de 13.82 K. El desempeño de la curva ΔS_m -T muestra el clímax en el punto (345.6 K, 17.3 J Kg⁻¹ K⁻¹), ante una variación ΔH de 0 a 5 T. A su vez, la aleación MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06} presenta el límite de integración inferior en 287.89 K (foco de baja temperatura) y el límite superior de integración en 297.68 K (foco de alta temperatura). El intervalo comprendido entre ambos focos es del orden de 9.8 K aproximadamente.

A pesar de que la aleación Mn_{0.98}CoGe se presenta el menor valor en la ΔS_m , los datos muestran una mayor CR, debido a la mayor anchura de la curva de entropía ΔS_m . El caso contrario es la aleación MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06} que presenta una curva RC inferior.

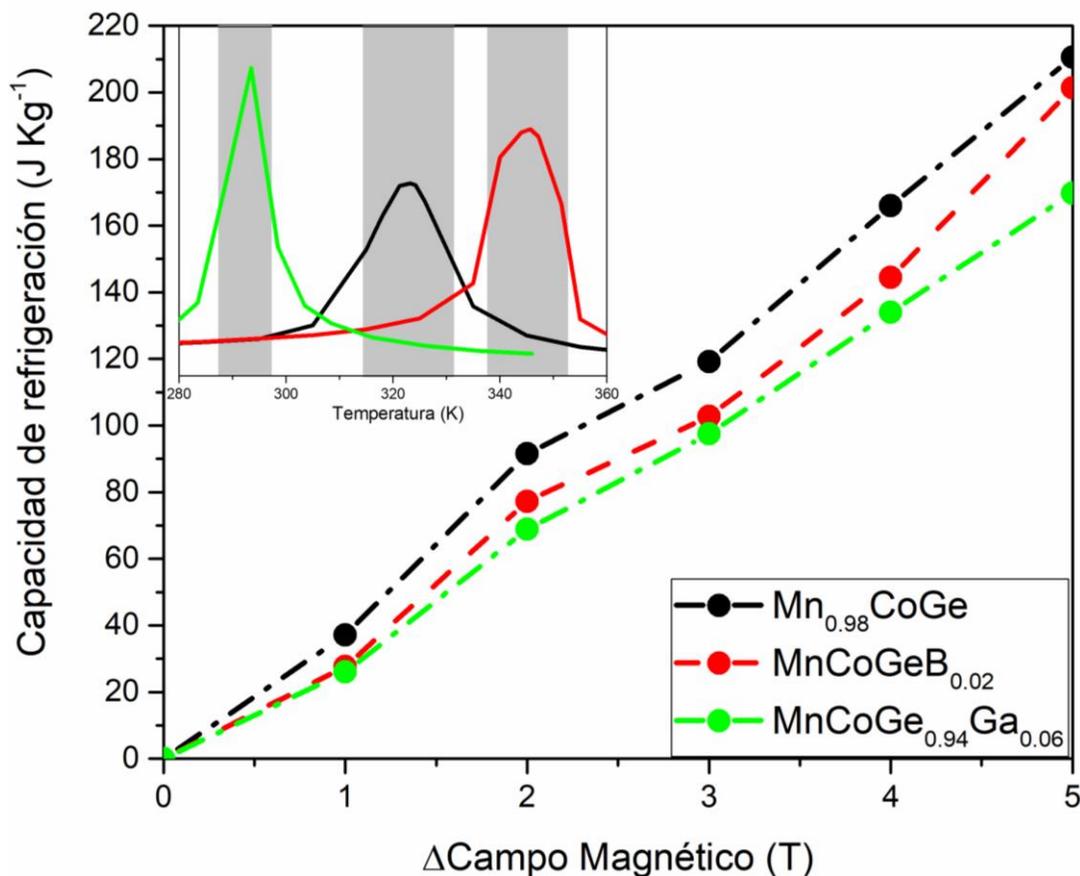


Figura 5.51. Capacidad de refrigeración en función del campo aplicado para las aleaciones Mn_{0.98}CoGe (color negro), MnCoGeB_{0.02} (color rojo) y MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06} (color verde).

La fig. 5.51 muestra que la CR más alta corresponde a las aleaciones Mn_{0.98}CoGe, seguido por el MnCoGeB_{0.02} y finalizando con la aleación MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}. Este orden de la capacidad de refrigeración está en función de dos parámetros; el primero es la evolución del ΔS_m en el intervalo de cálculo y el segundo el intervalo de temperatura involucrado en la aproximación. Tomando de referencia el intervalo de temperatura de la CR de la aleación Mn_{0.98}CoGe (de 18.57 K), la aleación MnCoGeB_{0.02} presenta una reducción de una cuarta parte del intervalo, mientras que la aleación MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06} tiene una disminución de la mitad del intervalo. Sin embargo, la capacidad de refrigeración muestra un comportamiento

Resultados experimentales

próximo entre los diferentes materiales, debido a que la ΔS_m mayor la presenta el $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$, seguida por el $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ y al final el $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$. No obstante, cabe mencionar que la CR se presenta en intervalos muy diferentes, los cuales están indicados por los focos de alta y baja temperatura. Tomando esto en consideración se puede evidenciar que el sistema $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$ es el más cercano en intervalo (287 a 297 K) a la temperatura ambiente (300 K) y, por tanto, el más viable para el desarrollo de materiales compósitos con EMC mejorado.

5.4. Compósitos de MnCoGe

En el desarrollo de materiales con efecto magnetocalórico y con potencial para el desarrollo tecnológico de dispositivos refrigerantes, es fundamental maximizar el valor del pico de la curva de entropía magnética $\Delta S_m(T)$, así como el ancho de dicha curva. El primer valor determinará la variación de la temperatura que el material podrá ofrecer en un dispositivo, mientras que el segundo dato permitirá establecer un intervalo de temperatura más amplio entre el foco frío y el foco caliente del ciclo de refrigeración, lo que impactará positivamente en la capacidad de refrigeración (CR) del material.

Con base en los resultados anteriores y con el objetivo de mejorar el desempeño funcional de las aleaciones de MnCoGe en términos de lo ya descrito en el párrafo anterior, se diseñó un material compósito con transiciones magnética y estructural moduladas, a fin de potenciar significativamente su respuesta magnetocalórica. El principio funcional del compósito es la modulación de la T_p en aleaciones con EMC notable, de manera que, al conjuntar al menos tres aleaciones con T_p diferente, pero muy cercana entre sí, se puedan convolucionar sus curvas $\Delta S_m(T)$ para obtener una curva $\Delta S_m(T)$ resultante que preserve su valor pico y que se ensanche considerablemente, respecto a las curvas de entropía de cada aleación por separado.

Con este objetivo, se consideraron las propiedades funcionales de las aleaciones en bulto que se indican en la tabla 5.17 siguiente

| | Mn_{0.98}CoGe | MnCoGeB_{0.02} | MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06} |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------|
| T_p (K) | 322.97 | 345.6 | 293.5 |
| T_c (K) | 325.56 | 342.26 | 296.14 |
| T_e (K) | 323.22 | 344.98 | 295.88 |
| ΔS_m (J Kg ⁻¹ K ⁻¹) ante $\Delta H=5T$ | 13.3 | 17.3 | 21.8 |
| CR (J Kg ⁻¹) ante $\Delta H=5T$ | 210.55 | 201.32 | 169.32 |

Tabla 5.17. Resumen de los parámetros funcionales del EMC en las aleaciones $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$, $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ y $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$, los resultados fueron determinados a por medio de las mediciones realizadas a las aleaciones fabricadas en este proyecto.

Resultados experimentales

En esta Tabla, la T_p se refiere al valor máximo de la curva de entropía magnética en función de la temperatura, T_c es la transición ferromagnética-paramagnética, T_e es la transición estructural ortorrómbica-hexagonal, ΔS_m es el valor máximo de la curva de entropía magnética en función de la temperatura y CR es la capacidad de refrigeración del material. De acuerdo con los datos mostrados en esta Tabla, se optó por la aleación $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$ para preparar el material compuesto, en virtud de la proximidad de su T_c y su T_e con la temperatura ambiente, así como su valor máximo de entropía magnética.

Partiendo de la composición $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$, se obtuvieron aleaciones con diferente contenido de Ga a fin de obtener aumentos progresivos en T_p de alrededor de 7 °C. Dichas composiciones de aleación fueron las siguientes:

| Composición | Identificación |
|----------------------------|----------------|
| $MnCoGe_{0.940}Ga_{0.060}$ | MnCoGeGa293 |
| $MnCoGe_{0.943}Ga_{0.057}$ | MnCoGeGa300 |
| $MnCoGe_{0.946}Ga_{0.054}$ | MnCoGeGa307 |

Tabla 5.18. Composiciones para modulación de T_p .

5.4.1. Difracción de rayos X

La descripción de la microestructura de aleaciones precursoras $MnCoGeGa_{293}$, $MnCoGeGa_{300}$ y $MnCoGeGa_{307}$ inicia con la identificación de fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos x. Las figuras 5.53, presenta los patrones de difracción de las muestras. El emparejamiento de patrones indica la presencia de las celdas cristalinas hexagonales y ortorrómbicas, cuyos picos pueden indexarse según las fichas ICDD 00-029-0477 y 00-029-0477.

El precursor $MnCoGeGa_{293}$ corresponde a la aleación $MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}$, la cual ya fue descrita previamente y por esta razón solo será usada como referencia. Por su parte, la aleación $MnCoGeGa_{300}$ presenta las mismas reflexiones que el sistema $MnCoGeGa_{293}$, pero se presentan variaciones de intensidad en los diversos picos relacionados con la celda ortorrómbica. Por su parte la aleación $MnCoGeGa_{300}$ muestra la introducción de algunos picos correspondientes con la celda ortorrómbica, no visibles para los otros dos precursores. Los picos revelados en la muestra $MnCoGeGa_{300}$ corresponden a los planos cristalográficos siguientes; (011), (012), (204), (123), (321) y (314).

La presencia e intensidad de las difracciones correspondientes a los planos de la celda ortorrómbica aumentan en los precursores en el siguiente orden: $MnCoGeGa_{297}$, $MnCoGeGa_{300}$ y $MnCoGeGa_{307}$, mientras que los picos de la celda hexagonal muestran pequeñas diferencias. De manera particular, el patrón de difracción del sistema $MnCoGeGa_{300}$ presenta un aumento de la intensidad de los planos (112), (211), (013), (020), (302) y (112), en comparativa de la aleación $MnCoGeGa_{293}$ y los cuales están relacionados con la celda ortorrómbica. Lo cual apunta un aumento de la porción de la fase ortorrómbica. Esta dinámica se repite en la aleación $MnCoGeGa_{307}$, la cual parece ser la muestra con la mayor porción de la celda ortorrómbica.

A la par se ve una disminución de la intensidad de los picos asociados a los planos (002) y (202) de la fase hexagonal; además mantiene la mayor intensidad en el pico ligado al plano

Resultados experimentales

(110), para la misma fase. El plano (102) de la fase hexagonal muestra un cambio de intensidad entre los diferentes patrones de difracción, esta variación parece aumentar conforme el contenido de Ga disminuye.

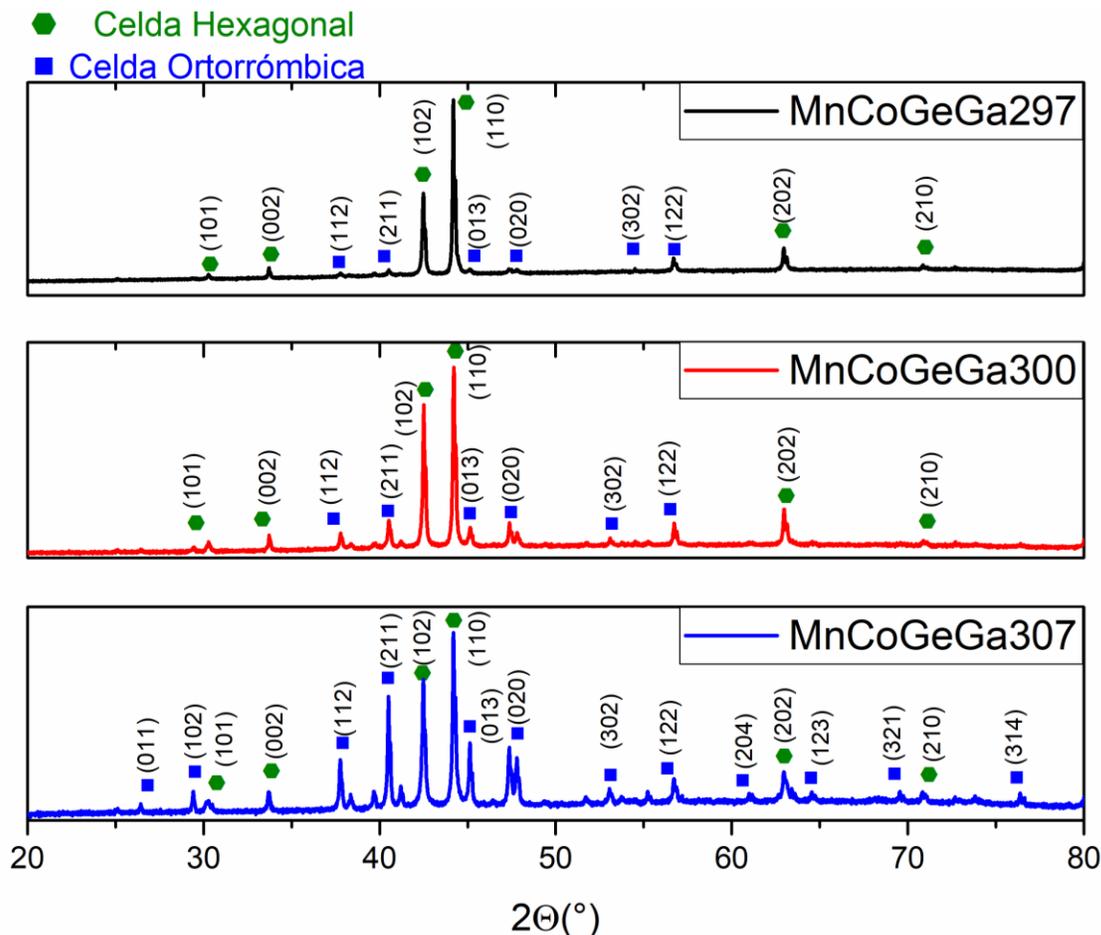


Figura 5.53. Patrón de difracción de rayos x para las aleaciones precursoras (MnCoGeGa297, MnCoGeGa300 y MnCoGeGa307).

5.4.2. Refinamiento Rietveld

El porcentaje de fases y los datos de sus celdas cristalinas se determinan por medio del refinamiento Rietveld. Los resultados de la aproximación se muestran en las figuras 5.54 y figura 5.55; por su parte los bajos valores en los coeficientes R indican un ajuste aceptable. Los patrones calculados muestran curvas extremadamente similares a los resultados experimentales, como se puede observar en la curva de diferencia. Esta curva de diferencia muestra la tendencia de una línea paralela al eje horizontal en la mayor parte del intervalo de 2θ ; hay una diferencia localizada en los picos de mayor intensidad. Esta variación corresponde a las limitantes del modelado matemático.

Resultados experimentales

Los coeficientes R_{wp} de los patrones de difracción rondan de 2 a 3; mientras que el parámetro X^2 se encuentra en valores extremadamente bajos, menores a 3, lo cual es indicativo de un buen ajuste.

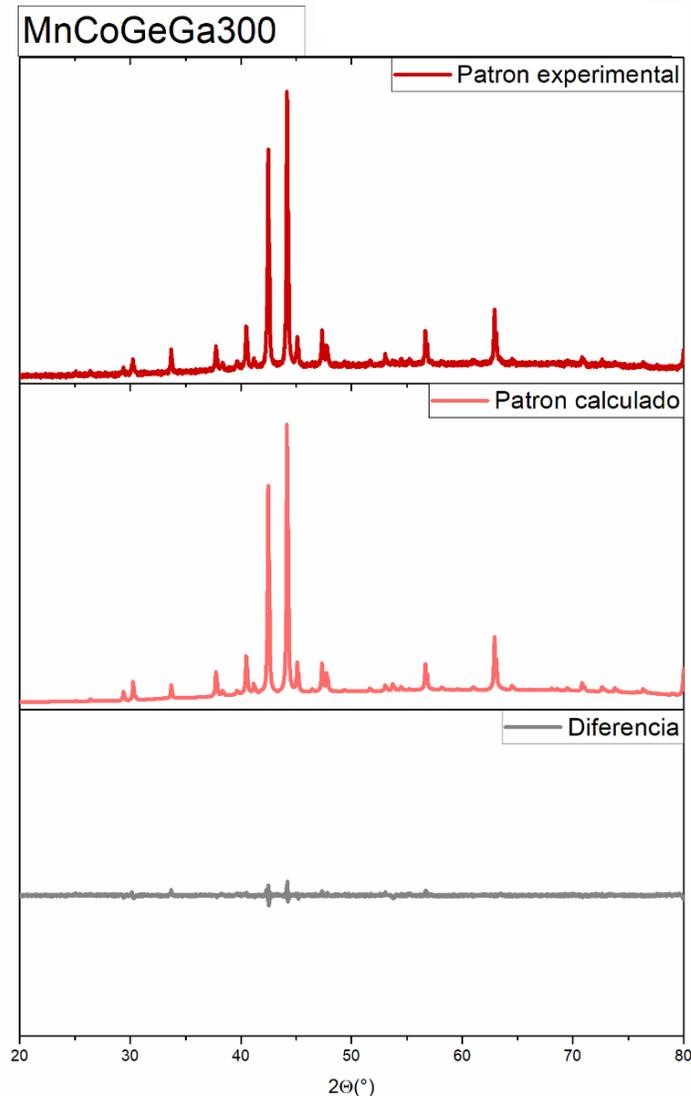


Figura 5.54. Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra MnCoGeGa300; se observa la curva calculada (color vino), la curva experimental (color rojo) y la diferencia de ambas curvas (color gris tenue)

Se presenta un resumen de los resultados obtenidos del refinamiento Rietveld para la muestra MnCoGeGa300 en las tablas 5.19. El sumario contiene las medidas de los parámetros de red, la aproximación del volumen de la celda, el porcentaje de la fase y los parámetros de fiabilidad (R_{wp} y X^2) del refinamiento. El orden de estos datos se presenta de izquierda a derecha; iniciando por los resultados de la muestra y al extremo derecho se puede encontrar la referencia indicada por las fichas ICDD.

Resultados experimentales

Se observa la introducción de un 19.71 % con respecto a la fase ortorrómbica; en comparación a la aleación MnCoGeGa293 se aumentó el porcentaje de la fase ortorrómbica en más del 10%. Por su parte, los parámetros de la red ortorrómbica presentan las siguientes diferencias; el parámetro a disminuye dos centésimas de Å, el parámetro b aumenta 1 décima de Å, el parámetro c incrementa 22 milésimas de Å y el volumen aumenta cinco décimas de Å³ con respecto a lo reportado por la ficha ICDD.

Las dimensiones de la celda hexagonal muestran un aumento en sus magnitudes en relación con el sistema sin tratamiento y los datos de la ficha cristalográfica. Los parámetros a y b aumentan en una centésima de Å y el parámetro c también presenta un incremento de una milésima, a comparación de los datos de la ficha ICDD. Al mismo tiempo, se presenta un aumento del volumen de la celda, en un orden de cuatro décimas de Å³ con relación a la misma referencia.

| Parámetros | MnCoGeGa300 | Ficha ICDD |
|---------------------------|-------------|------------|
| Celda Ortorrómbica | | |
| a(Å) | 5.928 | 5.947 |
| b(Å) | 3.838 | 3.826 |
| c(Å) | 7.073 | 7.051 |
| Vol(Å ³) | 160.957 | 160.43 |
| % de fase | 19.71 | |
| Celda Hexagonal | | |
| a (Å) | 4.097 | 4.087 |
| b(Å) | 4.097 | 4.087 |
| c(Å) | 5.315 | 5.316 |
| Vol(Å ³) | 77.308 | 76.9 |
| % de fase | 80.29 | |
| Coefficientes | | |
| Rwp | 2.06 | |
| Chi2 | 1.79 | |

Tabla 5.19. Comparativa de los resultados obtenidos por medio del refinamiento Rietveld para la aleación precursora MnCoGeGa300 y referencias de las fichas ICDD. Se resumen los parámetros de red de las celdas cristalinas, el porcentaje de fase presente y sus coeficientes de fiabilidad.

Resultados experimentales

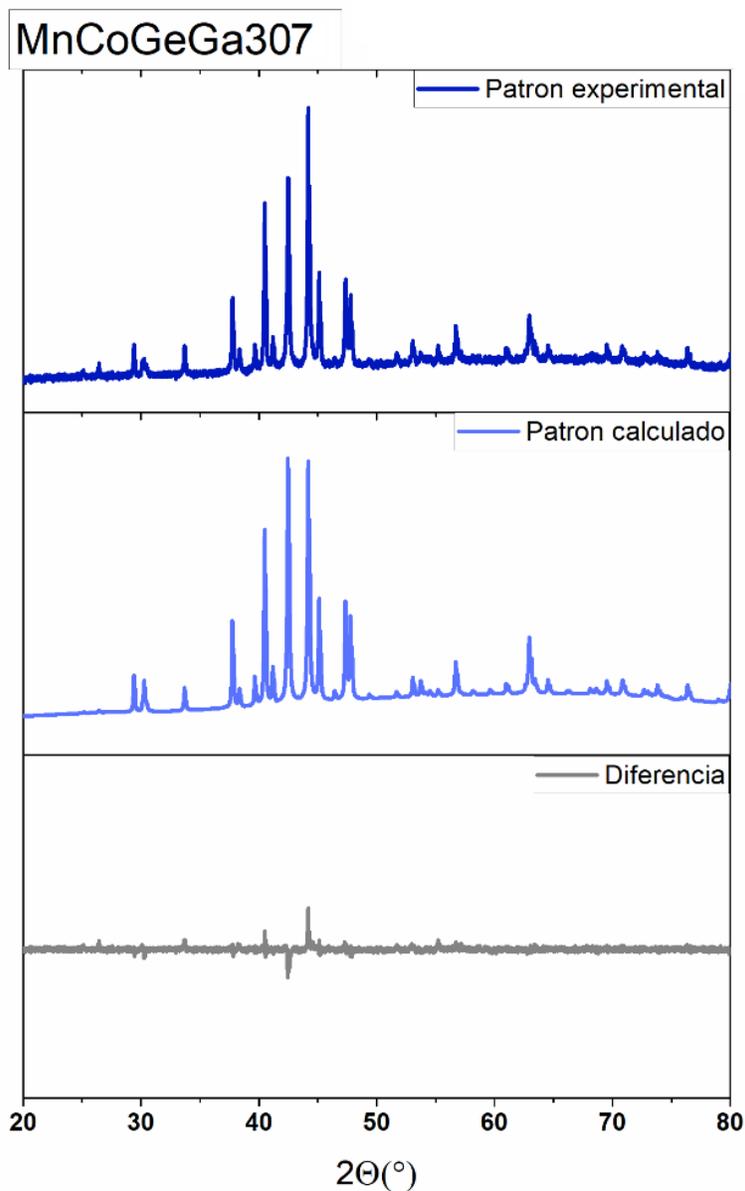


Figura 5.55. Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra MnCoGeGa307; se observa la curva calculada (color azul marino), la curva experimental (color azul claro) y la diferencia de ambas curvas (color gris tenue).

Los datos mostrados en la tabla 5.2 pertenecen al sistema MnCoGeGa307; el orden de la tabla es el siguiente; datos del patrón experimental seguido por lo datos de la referencia de la ficha ICDD.

Se observa un aumento de la porción ortorrómbica con un 48.69 %, según los resultados del refinamiento. La celda cristalina presenta diferencias con lo reportado por la ICDD; el parámetro a indica una disminución de 0.02 Å, el parámetro b muestra un aumento de 0.011

Resultados experimentales

Å y el parámetro c presenta 0.003 Å más que lo reportado. Con respecto al volumen, se presenta un incremento de 0.362 Å³.

De igual manera se presenta una disminución del porcentaje de fase con un 51.31% restante de la celda hexagonal, posterior al tratamiento térmico. Los parámetros a y b presentan un aumento de 0.009 Å, mientras que se observa un decremento de 0.001 Å en el parámetro c. En relación con el volumen de la celda se observa un aumento de 0.335 Å³ en relación con lo que indica la ficha ICDD.

| Parámetros | MnCoGeGa307 | Ficha ICDD |
|---------------------------|-------------|------------|
| Celda ortorrómbica | | |
| a (Å) | 5.927 | 5.947 |
| b(Å) | 3.837 | 3.826 |
| c(Å) | 7.069 | 7.051 |
| Vol(Å ³) | 160.792 | 160.43 |
| % de fase | 48.69 | |
| Celda hexagonal | | |
| a (Å) | 4.096 | 4.087 |
| b(Å) | 4.096 | 4.087 |
| c(Å) | 5.315 | 5.316 |
| Vol(Å ³) | 77.235 | 76.9 |
| % de fase | 51.31 | |
| Coefficientes | | |
| Rwp | 2.68 | |
| Chi2 | 2.96 | |

Tabla 5.20. Comparativa de los resultados obtenidos por medio del refinamiento Rietveld para la aleación precursora MnCoGeGa307 y referencias de las fichas ICDD. Se resumen los parámetros de red de las celdas cristalinas, el porcentaje de fase presente y sus coeficientes de fiabilidad.

Los valores de los parámetros de la celda ortorrómbica y hexagonal se observan ligeramente por encima de los valores de las fichas ICDD empleadas para las aleaciones MnCoGe. Considerando la introducción del Ga y conforme la T_{pico} incrementa, dichas variaciones corresponden a la introducción de un átomo de radio ligeramente mayor al Ge. Es natural afirmar que el volumen cambia aumentando su magnitud, considerando el efecto de distorsión del átomo de Ga al sustituir parcialmente al Ge. Conforme esta sustitución disminuye la deformación de la red se presenta en menor medida; pero tanto las celdas hexagonal y ortorrómbica presentan un aumento del volumen en contraste con lo reportado por la ICDD.

La sustitución parcial del Ge por Ga provoca un cambio en los porcentajes de las celdas cristalinas presentes después del tratamiento térmico, la fig. 5.56 indica gráficamente esta tendencia. Los datos muestran un aumento en la porción de la celda ortorrómbica conforme la T_p aumenta; en otras palabras, la porción de la celda aumenta conforme la introducción

Resultados experimentales

del Ga disminuye. A su vez, la fase hexagonal disminuye conforme el contenido de Ga disminuye.

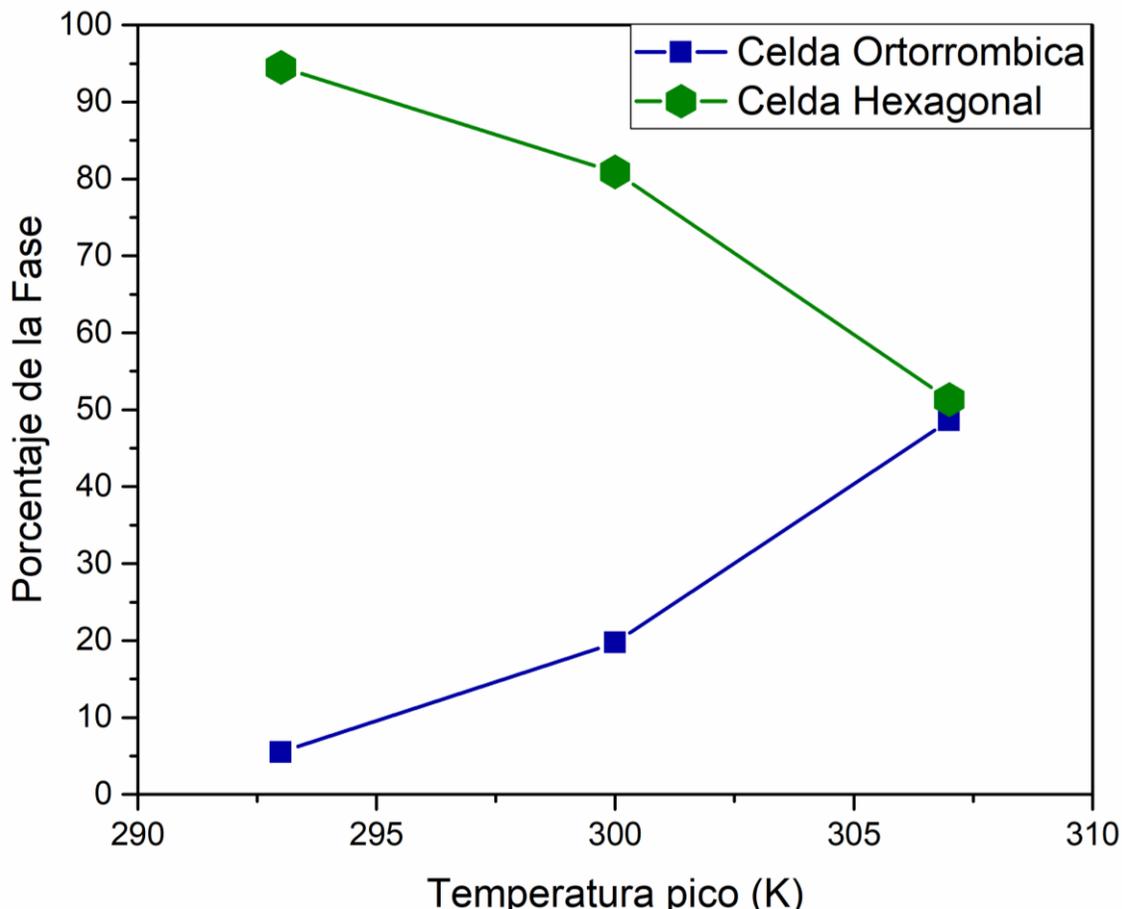


Figura 5.56. Porción porcentual de la fase ortorrómbica y hexagonal de las muestras MnCoGeGa293, MnCoGeGa300 y MnCoGeGa307. Se identifica el porcentaje de la celda ortorrómbica en color azul y el color verde identifica el porcentaje de la celda hexagonal.

La disminución progresiva del Ga favorece la formación de la fase ortorrómbica, debido a una deformación de la red lo cual puede tener origen en las transiciones estructurales, es decir que la distorsión sirva de origen o fuente para la transición entre las celdas hexagonal a ortorrómbica. Al mismo tiempo, el promotor de la transición es la energía en forma de calor y esta energía fue la misma para cada compuesto. La razón por la cual el sistema con mayor contenido de Ga presenta menor cantidad de fase ortorrómbica, se debe a la cantidad de distorsiones es mayor y por ende requiere mayor cantidad de energía en forma de calor para que se realice la transición de las fases. Por su parte las aleaciones con menor contenido de Ga tienen menos núcleos de transformación, lo cual provoca que el calor se aproveche para generar la transición. Esto se puede observar en el volumen de las celdas, la cual aumenta su deformación con el contenido de Ga y por esta razón requiere mayor energía conforme la fracción aumenta.

Resultados experimentales

5.4.3. Transiciones estructurales

Los tratamientos térmicos introducen la fase ortorrómbica en los precursores MnCoGeGa; lo cual fue verificado tanto por los rayos x como por el refinamiento Rietveld. La ubicación de la transición estructural determina si las aleaciones realizan un acoplamiento de transiciones estructural y magnética en el EMC. La ubicación de las transiciones se determinó por medio de la técnica DSC, los resultados se observan en la figura 5.57. Las curvas en el proceso de calentamiento (rojo) y enfriamiento (azul) indican una evolución de las transiciones similar a la T_p de cada precursor.

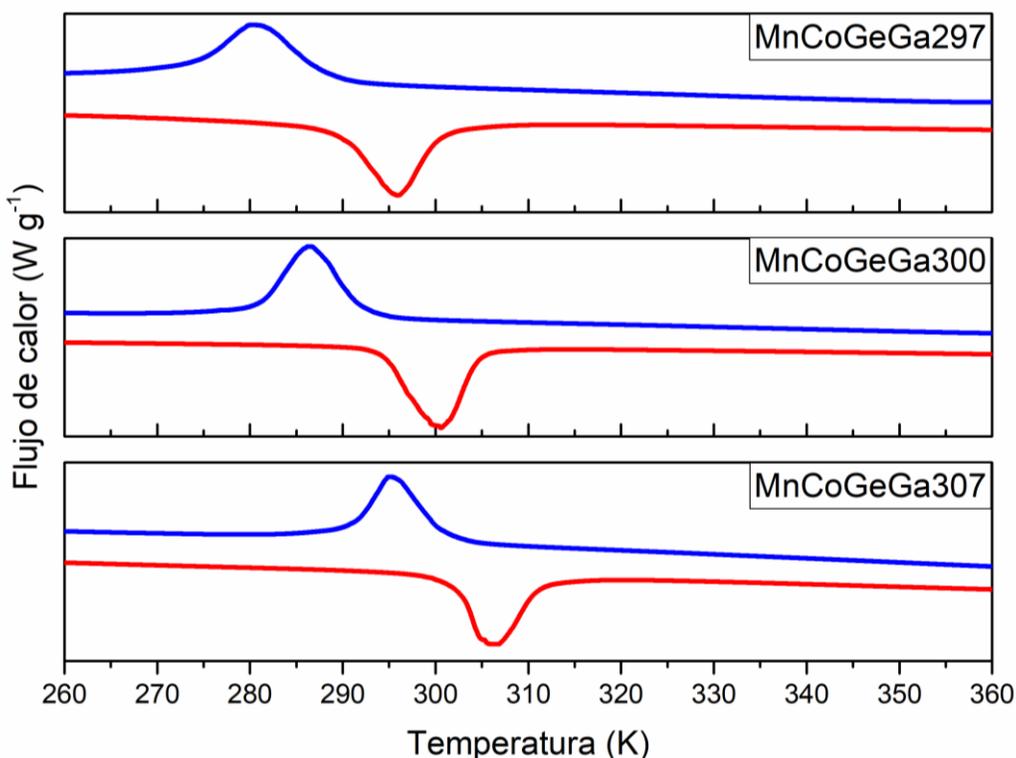


Figura 5.57. Comparativa de las transiciones estructurales presentes en las aleaciones precursoras ante un aumento de temperatura (color rojo) y una disminución de temperatura (color azul).

Para identificar el intervalo en el cual se lleva a cabo la transición estructural se identifican la temperatura de inicio de la transformación, temperatura estructura de la transformación y la temperatura de término de la transición. El resumen de los resultados se encuentra en la tabla 5.21; presentando a la derecha las temperaturas correspondientes al proceso de enfriamiento y a la izquierda las temperaturas respectivas al proceso de calentamiento.

El intervalo en el cual se lleva la transición al aumentar la temperatura es de 15 K, 13 K y 12 K para las aleaciones MnCoGeGa293, MnCoGeGa300 y MnCoGeGa307 respectivamente; por su parte este intervalo al momento de enfriar se vuelve 20, 13, 12 K, en el orden antes mencionado. La temperatura de transición, la cual corresponde al pico de la transformación

Resultados experimentales

es similar a la T_p de las aleaciones precursoras; se puede observar que el MnCoGeGa293 presenta una T_e de 295K, el MnCoGeGa300 presenta una T_e de 300 K y el MnCoGeGa307 presenta una T_e de 306; los datos mencionados corresponden al calentamiento.

| | Calentamiento | | | Enfriamiento | | | $\Delta T_{Estructural}(K)$ |
|-------------|-----------------|----------------------|------------------|-----------------|----------------------|------------------|-----------------------------|
| | $T_{Inicio}(K)$ | $T_{Estructural}(K)$ | $T_{Termino}(K)$ | $T_{Inicio}(K)$ | $T_{Estructural}(K)$ | $T_{Termino}(K)$ | |
| MnCoGeGa293 | 287.75 | 295.42 | 302.97 | 270.98 | 280.94 | 290.34 | 14.48 |
| MnCoGeGa300 | 293.17 | 300.54 | 306.16 | 280.72 | 286.57 | 293.11 | 13.97 |
| MnCoGeGa307 | 300.34 | 306.31 | 312.57 | 289.97 | 295.31 | 301.33 | 11 |

Tabla 5.21. Resumen de las temperaturas de transición presentes en los procesos de calentamiento y enfriamiento de las curvas termogravimétricas de los compuestos precursores.

Para complementar los estudios se determinó la cantidad de energía asociada a la transformación estructural, los datos se presentan en la tabla 5. 22. Se puede observar que la energía de transformación ante el calentamiento es de 10830 J Kg⁻¹ para el MnCoGeGa293, 22950 J Kg⁻¹ para el MnCoGeGa300 y 15150 J g⁻¹ para el MncoGeGa307.

| | MnCoGeGa293 | MnCoGeGa300 | MnCoGeGa307 |
|-----------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| E_t en aumento de temperatura (J Kg ⁻¹) | 10830 | 22950 | 15150 |
| E_t en disminución de temperatura (J Kg ⁻¹) | 11830 | 23900 | 13340 |

5.22. Energías de transformación para las aleaciones precursoras en bulto. Se presentan los resultados de calentamiento y enfriamiento respectivamente.

Estos resultados indican que la transición de las aleaciones MnCoGeGa300 y MnCoGeGa307, presentan una transición de mayor energía a diferencia del MnCoGeGa293. Este hecho apunta a que el EMC de estas aleaciones posiblemente sea mucho mayor al MnCoGeGa293.

5.4.4. Propiedades magnéticas

El desempeño de las propiedades magnéticas está en función de la porción de las fases cristalinas presentes, como ya se ha mencionado. Con el fin de entender el efecto de la variación porcentual de las fases debido a la microaleación del Ga se realizan estudios magnéticos; los cuales corresponden a la determinación de la curva de termagnetización y la curva de histéresis. El primer estudio revela la ubicación de la T_c y la curva de histéresis el comportamiento magnético del material a temperatura ambiente. Los cuales están relacionados con el desempeño del EMC.

Resultados experimentales

5.4.5. Transiciones magnéticas de las aleaciones precursoras

La transición de las fases ferromagnética y paramagnética en las aleaciones MnCoGeGa depende de la temperatura, por lo cual se estudia esta transición por medio de las curvas de termo magnetización. Los resultados de los estudios se muestran en la fig. 5.58 y fig. 5.58; estas gráficas se acompañan del estudio de la pendiente por medio de la derivada. La derivada permite establecer las temperaturas en las cuales inicia, presenta su punto máximo y termina las transiciones de orden y desorden de las fases magnéticas, estos datos se observan en la tabla 5.23.

La aleación figura 5.58 presenta el MnCoGeGa300 con una magnetización inicial de 13 emu g^{-1} que decrementa a 1 emu g^{-1} . El inicio de este cambio de pendiente se encuentra en 295.52 K, llegando a un punto máximo en 300.27 K y terminado en 305.23 K. Por su parte la figura 5.59 indica que el MnCoGeGa307 muestra una magnetización al inicio y al final de la caracterización similares al MnCoGeGa300. Sin embargo, la temperatura a la cual se encuentra el punto máximo y termino de la transición son diferentes; estas se encuentran en 302.27 K, 309.15 K y 317.17 K. El intervalo donde se llevan a cabo el proceso de transición es próximo a la temperatura ambiente, tal como se desea.

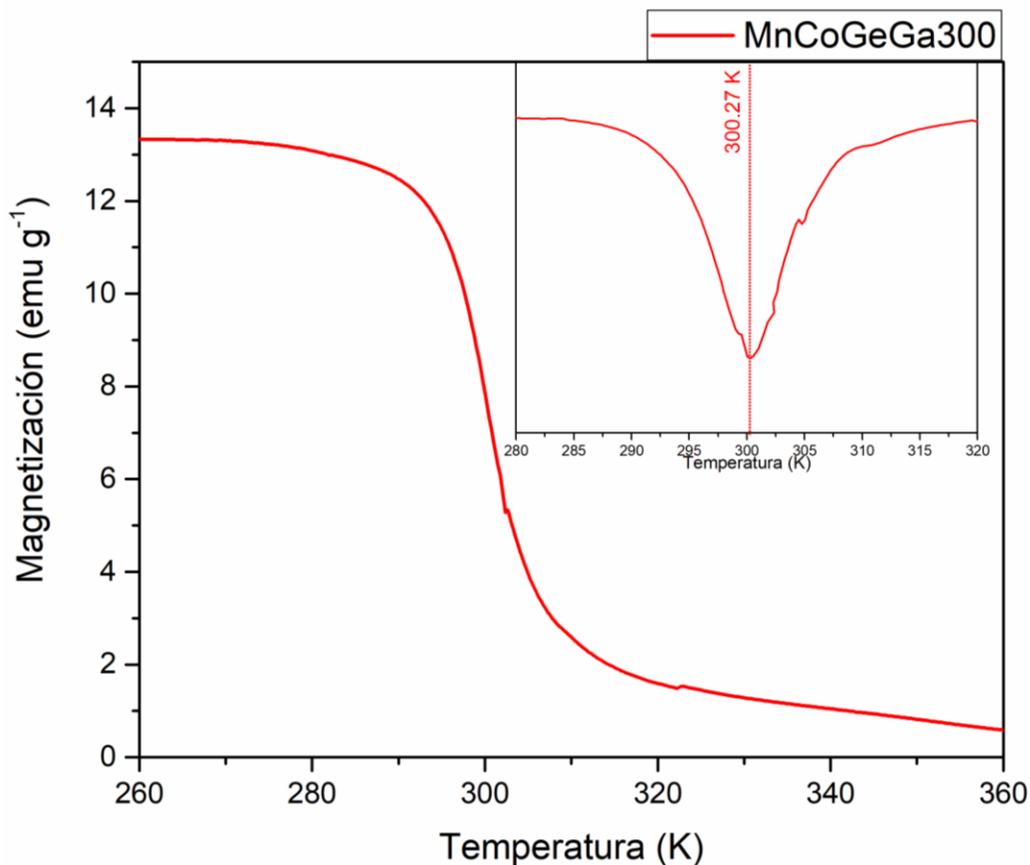


Figura 5.58. Curva de termo magnetización para el compuestos MnCoGeGa300 (color negro). En la gráfica se observa la derivada de la curva, la cual identifica la temperatura de Curie por medio de su punto mínimo.

Resultados experimentales

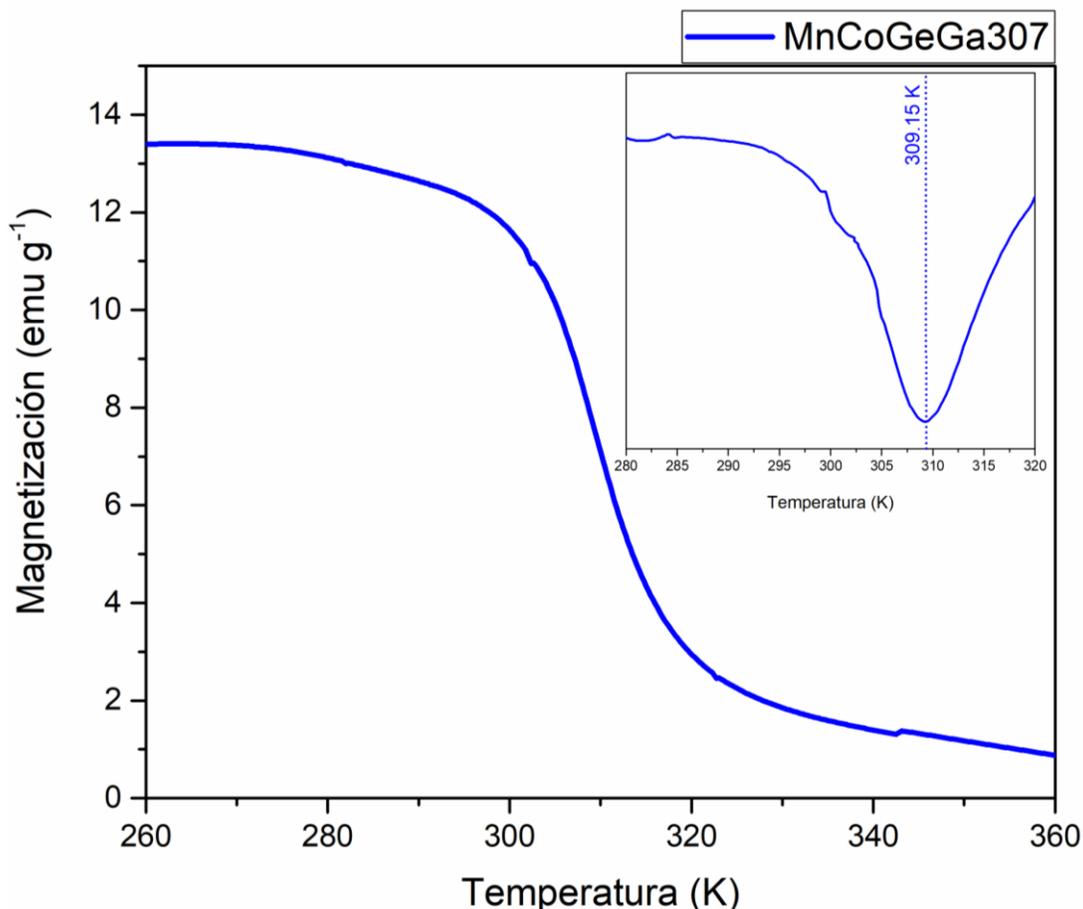


Figura 5.59. Curva de termo magnetización para el compuestos MnCoGeGa307 (color negro). En la gráfica se observa la derivada de la curva, la cual identifica la temperatura de Curie por medio de su punto mínimo.

| | T _{Inicio} | T _{Curie} | T _{Termino} |
|-------------|---------------------|--------------------|----------------------|
| MnCoGeGa297 | 288.355 | 296.14 | 299.945 |
| MnCoGeGa300 | 295.52 | 300.27 | 305.23 |
| MnCoGeGa307 | 302.27 | 309.15 | 317.17 |

Tabla 5.23. Resumen de las temperaturas de transición presentes en la curva de termomagnetización para las aleaciones precursoras.

5.4.6. Curva de histéresis de las aleaciones precursoras

Las aleaciones aplicadas al EMC presentan magnetizaciones y desmagnetizaciones de forma continua, por lo cual idealmente deben de presentar ferromagnetismo suave. La caracterización de la histéresis permite categorizar el tipo de ferromagnetismo de los

Resultados experimentales

materiales precursores, este comportamiento se presenta en la fig 5.60. Las aleaciones precursoras muestran un comportamiento ferromagnético suave, como se desea.

El sistema MnCoGeGa300 presenta un campo coercitivo de 0.0028 T (28 Oe), magnetización de remanencia de 0.2 emu g⁻¹ y máxima magnetización de 25.74 emu g⁻¹. Al mismo tiempo, la aleación MnCoGeGa307 tiene coercitividad de 0.00006 T (0.6 Oe), magnetización de remanencia de 0.017 emu g⁻¹ y máxima magnetización de 56.91 emu g⁻¹. Tal como lo indica David Jiles en su libro de propiedades magnéticas, los valores de coercitividad corresponden a la categoría de ferromagnéticos suaves.

En la fig. 5. 60 se observa que el MnCoGeGa307 presenta una tendencia marcada como ferromagnético; el MnCoGeGa293 y MnCoGeGa300 presenta una tendencia entre ferromagnético y paramagnético. La raíz de esta evolución se encuentra en la T_c de las muestras; el MnCoGeGa307 presenta una T_c>298 K y los otros dos precursores tienen una T_c ≤ 298 K.

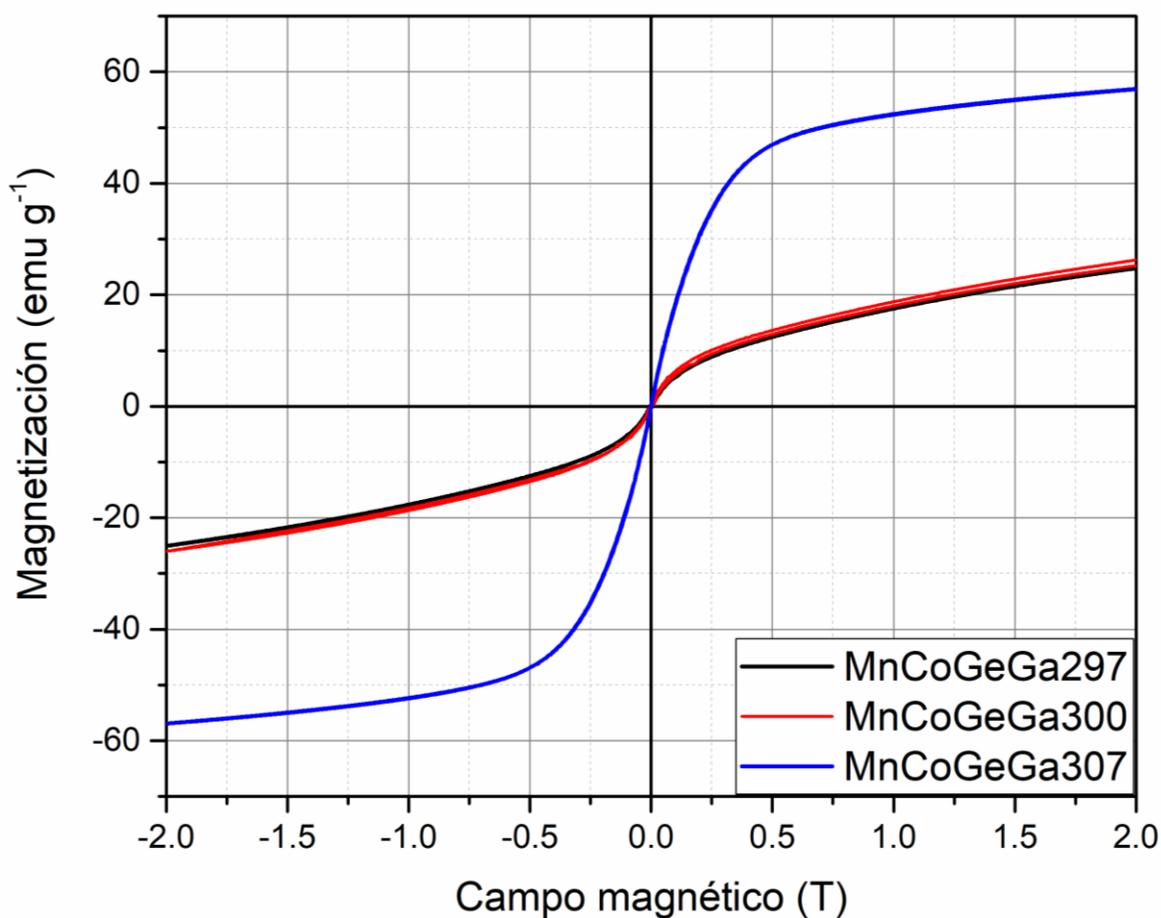


Figura 5.60. Curvas de histéresis para las aleaciones MnCoGeGa297, MnCoGeGa300 y MnCoGeGa307, realizadas a temperatura ambiente.

Resultados experimentales

5.4.7. Comparativa de las transiciones magnéticas y estructurales

Una vez obtenidas las transiciones magnética y estructural en las tablas 5.21 y 5.23 anteriores, los resultados se comparan empalmando las curvas en el intervalo de temperaturas 275 -325 K, esta comparación se encuentra en la Fig. 5.61. La zona no rayada corresponde al intervalo donde se presentan las transiciones; el cual está definido por la temperatura de inicio y termino de las transformaciones respectivas.

La comparativa de las evoluciones de las transiciones magnética y estructural del precursor MnCoGeGa300 indican que el sistema presentará una transición magneto estructurada. La razón se encuentra en el intervalo de la transición estructural, la cual abarca la transformación magnética y además se espera un alto valor de ΔS_m ya que las temperaturas T_c y T_e son casi la misma. Mientras que el MnCoGeGa307 muestra un desfase de los intervalos de temperatura respectivos a las transiciones. A pesar de esto la T_c y T_e son similares, lo cual indica la posibilidad de lograr el acoplamiento deseado; el cual probablemente no muestre el mismo desempeño de EMC que el MnCoGeGa300.

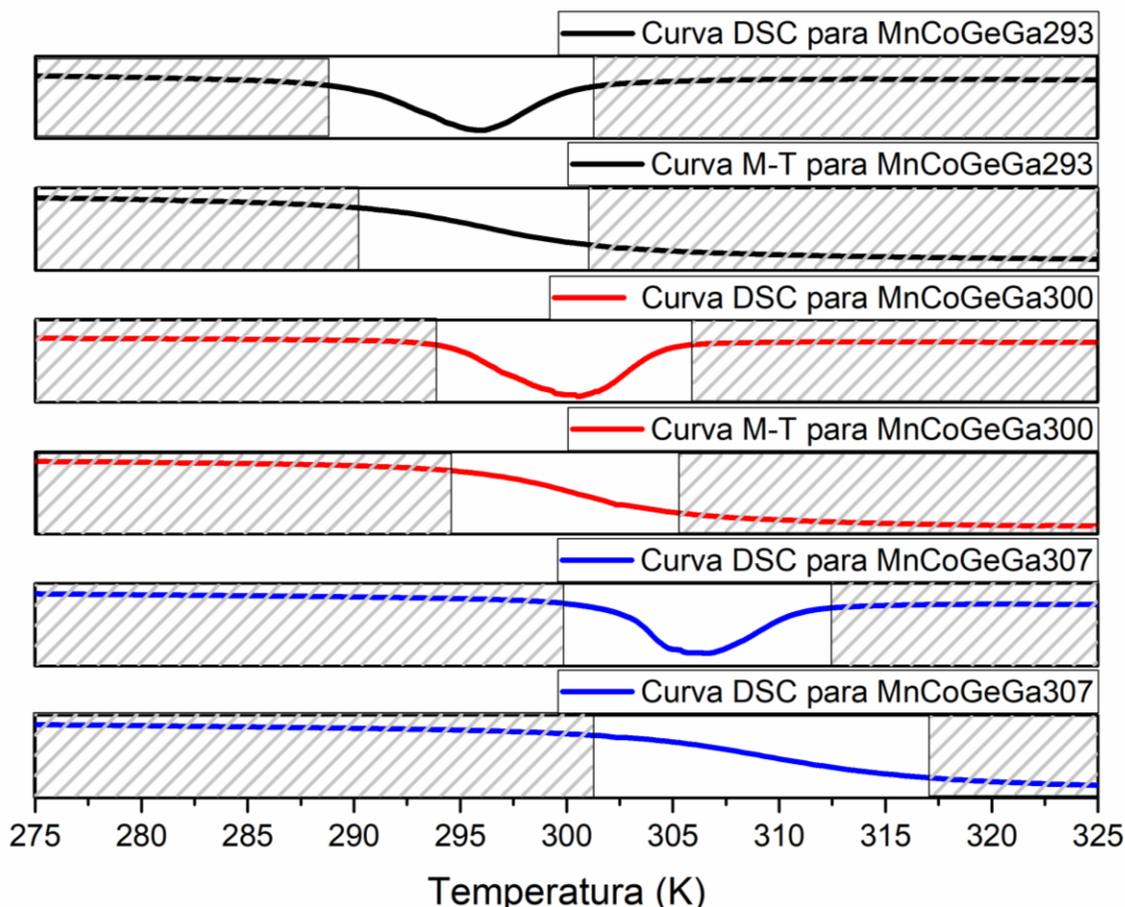


Figura 5.61. Comparativa entre las curvas de termogravimetría y termo magnetización respectiva a las aleaciones MnCoGeGa297, MnCoGeGa300 y MnCoGeGa307. Los intervalos de temperatura no asurados corresponden al intervalo de inicio a fin de cada transición.

Resultados experimentales

5.4.8. Efecto magnetocalórico de las aleaciones precursoras

Para determinar la curva de ΔS_m-T , se emplean las isotermas de cada una de las muestras. Estas curvas también permiten la deducción de las curvas de Arrot. Los resultados se presentan en las figuras. Los resultados de los estudios a temperatura constante, isotermas, muestran la transición progresiva del estado ferromagnético desde las temperaturas más bajas a las temperaturas más altas. Esto se observa en el cambio de las pendientes, las cuales cambian la curvatura hasta tener un comportamiento del tipo punto pendiente. Las curvas de menor temperatura presentan un proceso de magnetización descrito en el capítulo 3, lo cual corresponde a un comportamiento ferromagnético. Las temperaturas de mayor valor corresponden a tener una respuesta paramagnética.

La figura 5.62 corresponde al estudio de campo magnético versus magnetización a diversas temperaturas para el MnCoGeGa300, su respuesta muestra un cambio de la pendiente desde el estudio de 295 K hasta 305 K aproximadamente. Estas variaciones de la temperatura son coherentes con los intervalos detectados en la gráfica de termomagnetización, correspondiente. Esto se complementa con la curva de Arrot, la cual permite ubicar la isoterma crítica. Esta curva particular apunta la ubicación de la TC, en función de la figura 5.63 esta se encuentra próxima a 300 K; la T_c de la muestra MnCoGeGa300 en 300.27 K. El cálculo de la curva de ΔS_m-T , permite ubicar el intervalo donde el efecto magnetocalórico presenta su máximo desempeño. Este intervalo resulta ser estrecho con una amplitud de 6.38 K, iniciando en 295.1 K y terminando en 300.8 K aproximadamente. En cambio, la respuesta de ΔS_m muestra valores sobresalientes alcanzando $42.9 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ con un cambio en el campo magnético aplicado de 5T. Por su parte la respuesta ante variaciones de campo magnético resulta ser de $33.9 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ con una $\Delta H=4\text{T}$, $26 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ con una $\Delta H=3\text{T}$, $16.96 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ con una $\Delta H=2\text{T}$ y $7.41 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ con una $\Delta H=1\text{T}$. La temperatura a la cual se ubica el máximo valor de ΔS_m se ubica en 298 K aproximadamente.

Resultados experimentales

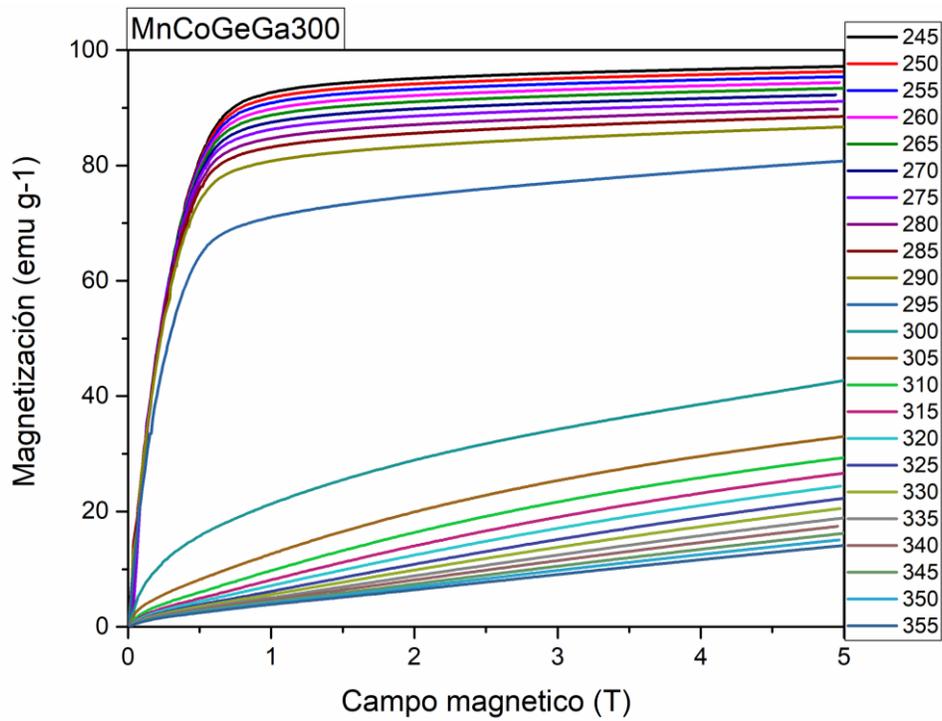


Figura 5.62. Isotermas de las aleaciones MnCoGeGa300.

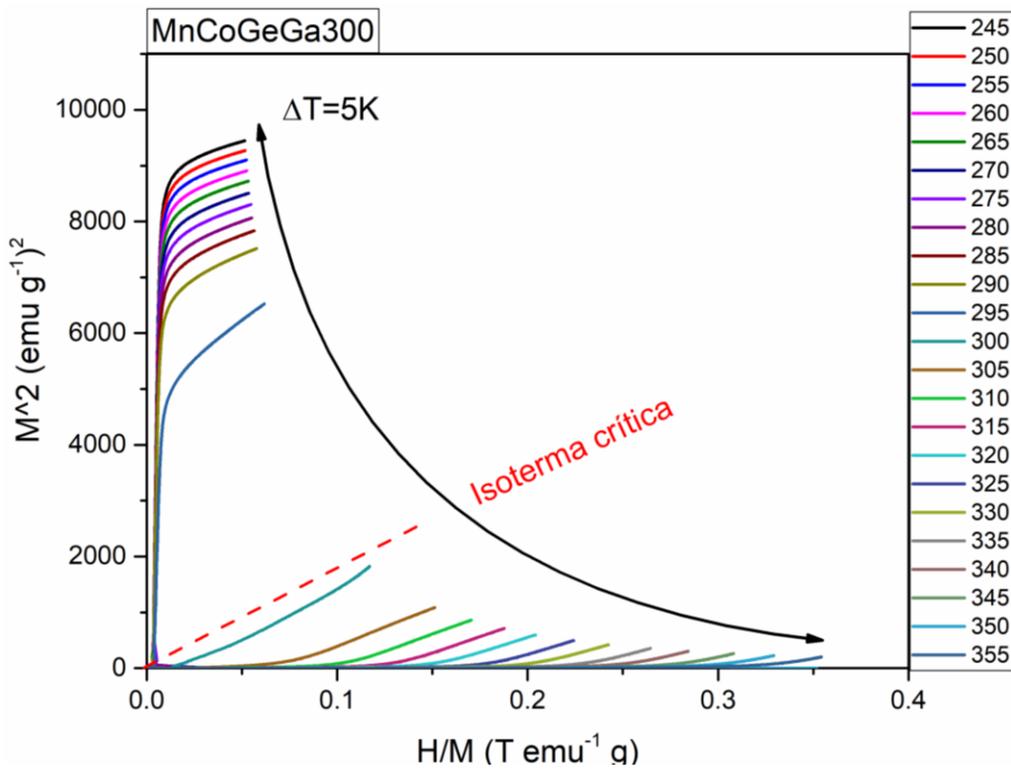


Figura 5.63. Curvas de Arrot del sistema MnCoGeGa300. Se indica la ubicación aproximada de la isoterma crítica (color rojo).

Resultados experimentales

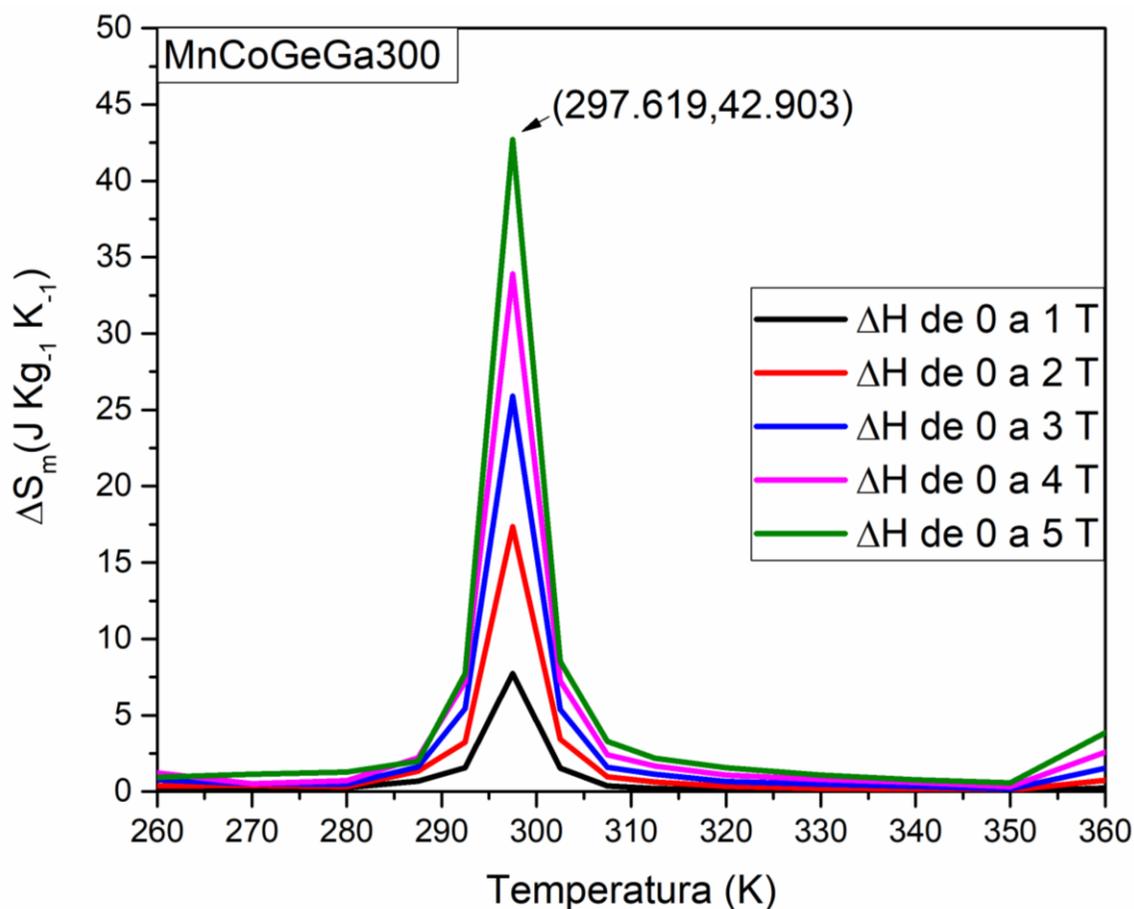


Figura 5.64. Isotermas de las aleaciones MnCoGeGa300.

En la figura 5.65 se muestran las isotermas de la aleación MnCoGeGa307; donde se indica que la transición de su fase magnética ordenada transforma en aproximadamente 299 K, para volverse una fase magnética desordenada en 314 K; lo cual se deduce de los cambios de pendiente de las isotermas. De la misma manera que el MnCoGeGa300, el intervalo de transición detectado por las isotermas es similar al ubicado por la curva M-T del sistema MnCoGeGa307. La cúspide de esta transición se evidencia en la curva de Arrot, determinando la ubicación de la isoterma crítica, véase figura 5.66. La cual parece encontrarse en la vecindad de 305 K, sienta 307 K la detectada por la curva M-T. La estimación de la curva de ΔS_m -T, muestra un intervalo estrecho, donde el efecto magnetocalórico presenta su máximo desempeño. Este intervalo es de 7.5 K, iniciando en 302.92 K y terminando en 310.42 K aproximadamente. Los picos de ΔS_m indican los siguientes valores; 31.9 $\text{J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ con un cambio en el campo magnético aplicado de 5T, de 26 $\text{J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ con una $\Delta H=4\text{T}$, 18 $\text{J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ con una $\Delta H=3\text{T}$, 12.96 $\text{J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ con una $\Delta H=2\text{T}$ y 5.7 $\text{J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ con una $\Delta H=1\text{T}$. La ubicación de los valores extremos se encuentra en la proximidad de 306.6 K. Los datos estimados para los parámetros críticos de la aleación son 0.5 para β y de 1.34 para γ , se puede observar que el exponente crítico asociado a β es el correspondiente al campo medio y por su parte el de γ esta lejano al valor de campo medio.

Resultados experimentales

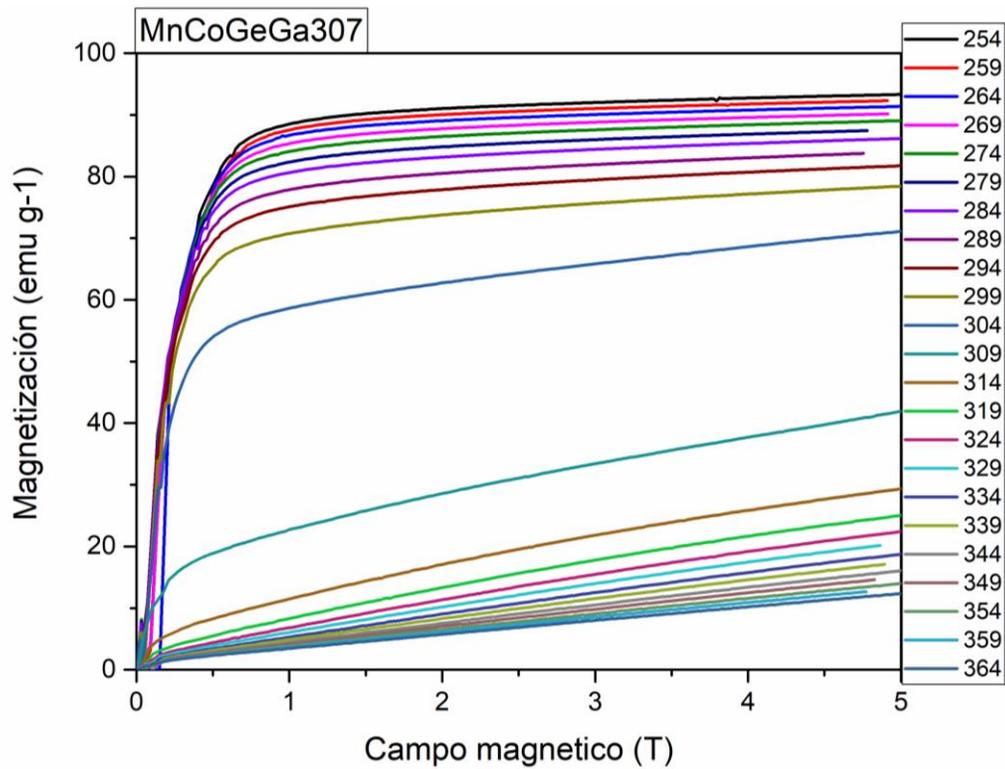


Figura 5.65. Isothermas de las aleaciones MnCoGeGa307.

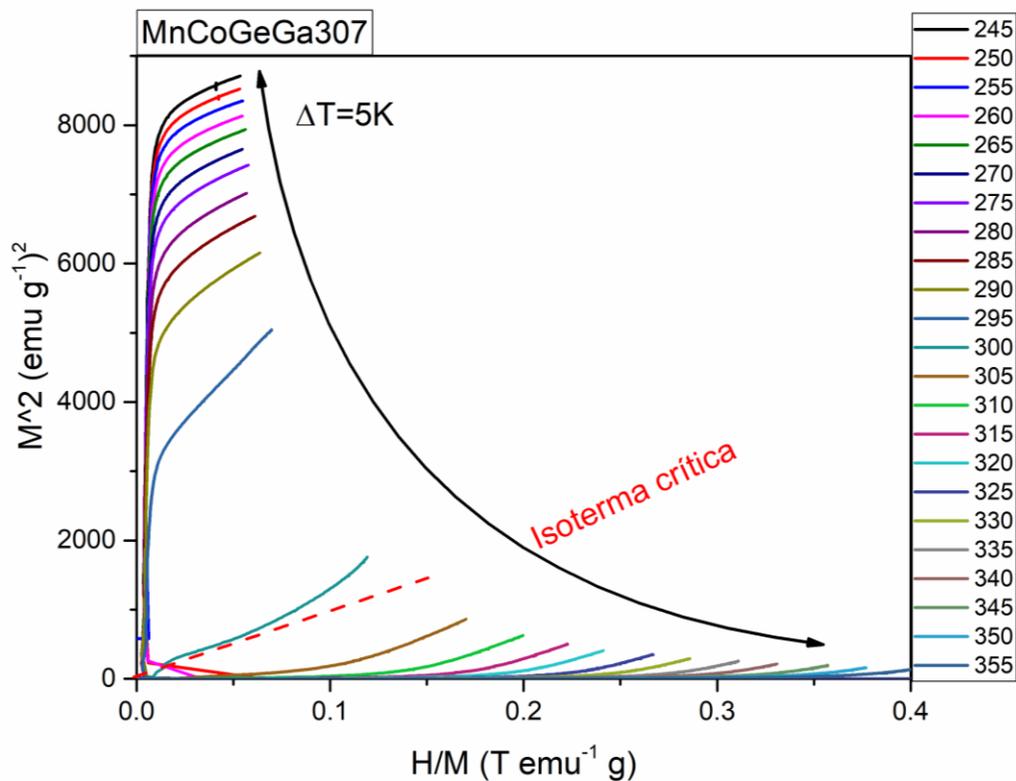


Figura 5.66. Curvas de Arrot del sistema MnCoGeGa300. Se indica la ubicación aproximada de la isoterma crítica (color rojo).

Resultados experimentales

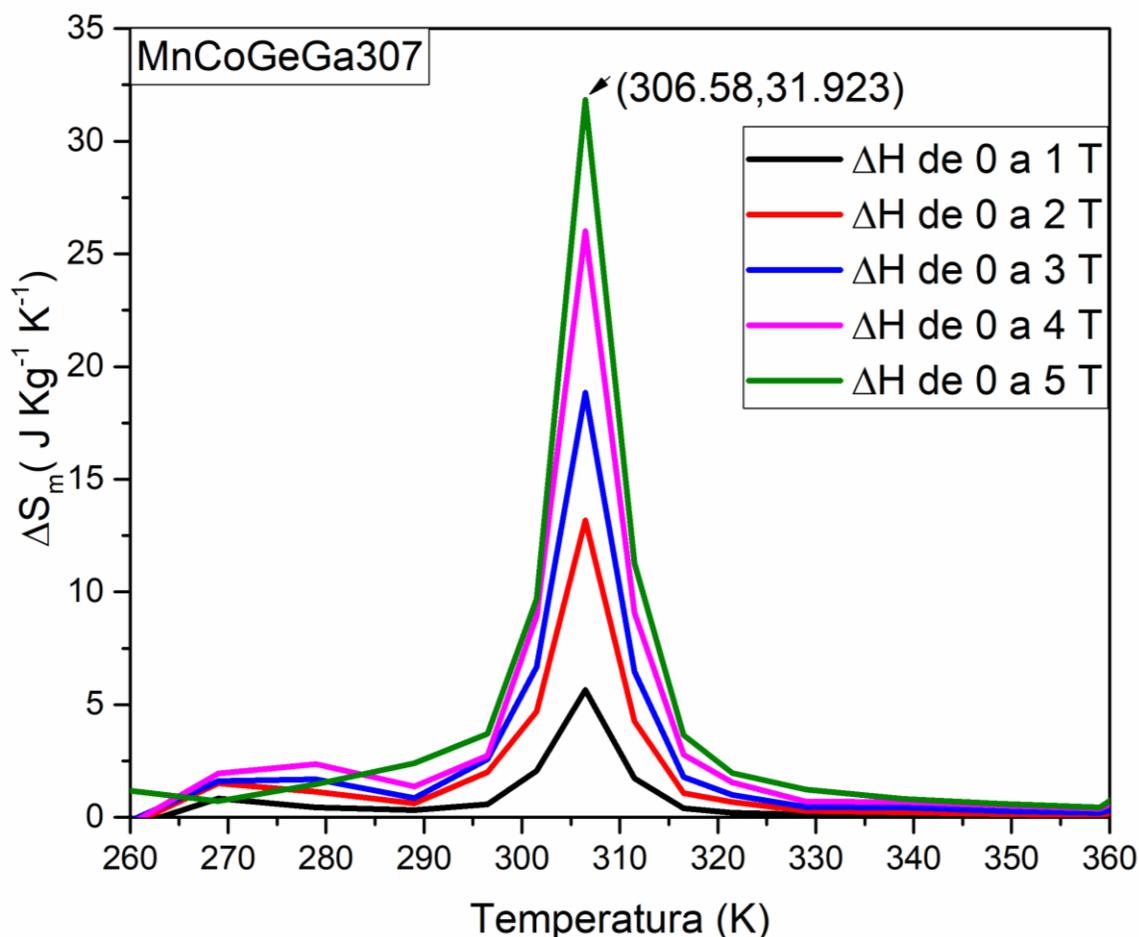


Figura 5.67. Curvas de ΔS_m -T la aleación MnCoGeGa307 ante variaciones de campo de 0 a 1 T (color negro), 0 a 2 T (color rojo), 0 a 3 T (color azul), 0 a 4 T (color magenta) y 0 a 5 T (color verde). Se puede observar que la temperatura pico se encuentra en un aproximado de 306.58 K.

Los valores de la aleación MnCoGeGa300 presenta los máximos valores ΔS_m de los tres precursores, seguido por la aleación MnCoGeGa307. El de menor magnitud resulta ser el MnCoGeGa297. Al mismo tiempo, las curvas ΔS_m -T muestran valores de las dos primeras aleaciones mencionadas muy destacados de más de $30 \text{ J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, lo cual ya se considera en el intervalo de EMC “gigante” [(Zhang et al., 2015)]. Este efecto se debe al acoplamiento de las transiciones estructural y magnética de los precursores.

Comparando con el desempeño del Gd, el cual corresponde al ser el material referencia para aplicaciones del EMC a temperatura ambiente, su ΔS_m es de $5.54 \text{ J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ con cambio del campo aplicado de 0 a 2 T (Ferenc et al., 2015). Por su parte, las aleaciones precursoras presentan mayor desempeño que rondan de 7 a $16 \text{ J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ de ΔS_m para variaciones de campo magnético de 2 T. Es por esta situación que los precursores fabricados prometen excelentes resultados en los compósitos.

Resultados experimentales

5.4.9. Cálculo de las curvas de refrigeración de las aleaciones precursoras

El cálculo de la capacidad de refrigeración es una de las características más importante del desempeño de las aleaciones aplicadas al EMC. Al determinar la cantidad de energía que se desplaza el pico de ΔS_m ; sin embargo, las aleaciones MnCoGeGa muestran intervalos muy estrechos en los cuales se presenta los máximos valores. A pesar de esto, los resultados de la gráfica 5.67 indican curvas CR de las aleaciones MnCoGeGa similares a las reportadas por los bultos de $Mn_{0.98}CoGe$ y $MnCoGeB_{0.02}$; lo cual se puede ver en los valores alcanzados para la curva. El MnCoGeGa300 alcanza un máximo valor de 232.56 J Kg^{-1} ante la presencia de 5 T de campo magnético; mediante una aproximación de mínimos cuadrados se determina una pendiente de $47.17 \text{ J Kg}^{-1} \text{ T}^{-1}$. Por su parte, la capacidad de refrigeración de la aleación MnCoGeGa307 alcanza una máxima de 212.95 J Kg^{-1} ante la presencia de 5 T de campo magnético y una pendiente promedio de $43.9 \text{ J Kg}^{-1} \text{ T}^{-1}$.

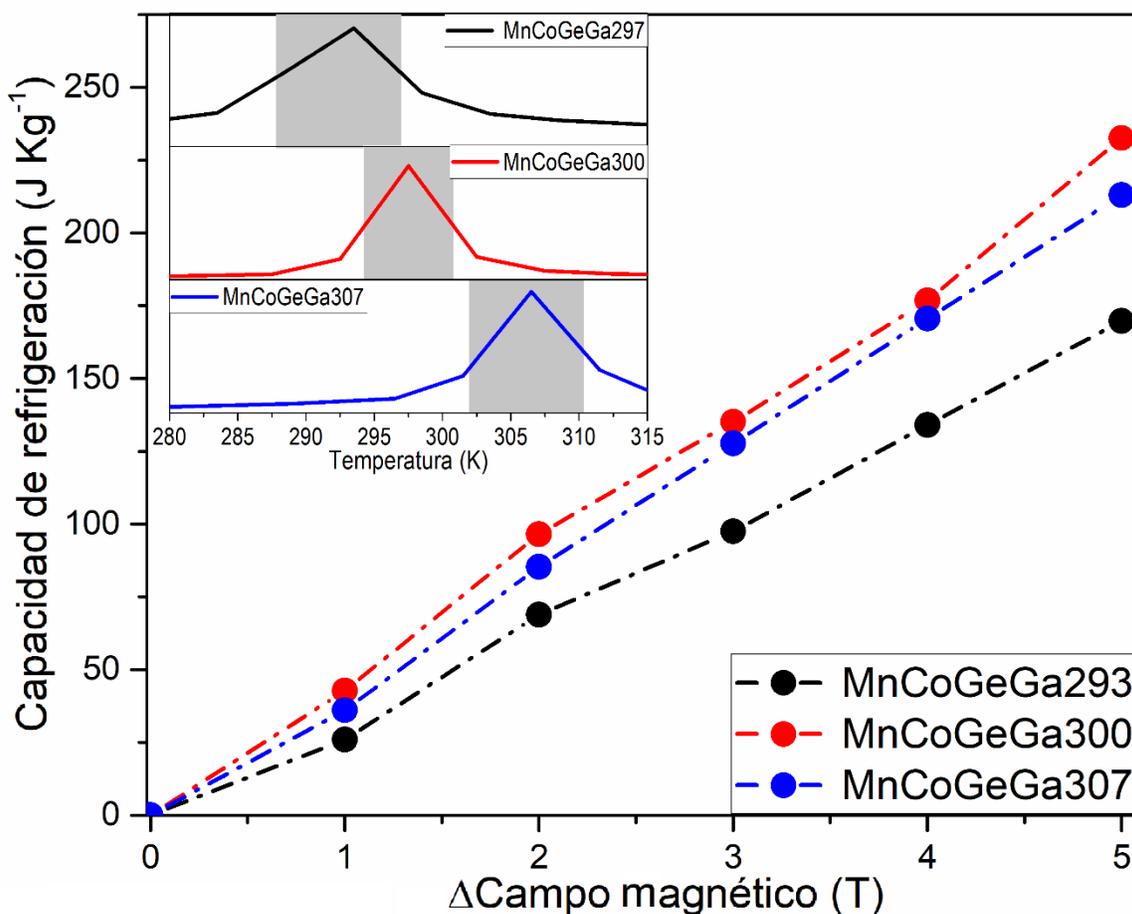


Figura 5.67. Capacidad de refrigeración en función del campo aplicado para el compuesto MnCoGeGa300.

Resultados experimentales

5.5. Material compuesto

Con base en las aleaciones MnCoGeGa293, MnCoGeGa300 y MnCoGeGa307 ya descritas, se preparó un material compuesto en bulto mediante dos formas; a) Pulverización de las muestras en un mortero de ágata, considerando partes iguales de cada una de las aleaciones precursoras b) láminas de bulto cortados sin elemento adhesivo contenidos en un porta muestras de VSM, cuyo espesor ronda 550 a 611 μm . En la Tabla siguiente se etiquetan las muestras de compósitos fabricados.

| Etiqueta | Principio de fabricación |
|----------|---------------------------------------------------------|
| PM | Aleaciones molidas a partes iguales en mortero de Ágata |
| SS | Láminas de los bultos empalmados |

Tabla 5.24. Identificación de materiales compósitos y su preparación.

5.5.1. Temperaturas de transición de los compósitos

Para cada una de las muestras compósitos se obtuvieron sus curvas termomagnéticas $M - T$ para determinar sus temperaturas de Curie. En la fig. 5.68 se puede observar la evolución de las transiciones magnéticas; se indica en línea punteada el intervalo que abarcan las transiciones magnéticas de las aleaciones precursoras. El compósito PM y SS muestran transiciones en el intervalo deseado.

El polvo mezclado (PM) presenta una magnetización de 12.29 emu g^{-1} y 1.8 emu g^{-1} en el intervalo mostrado en la fig 5.68. La transición de ferromagnética a paramagnética inicia en 285 K y se concluye en 329 K. Por su parte, el compósitos SS presenta el máximo valor de magnetización de 15.35 emu g^{-1} y mínimo valor de magnetización de 0.96 emu g^{-1} . La transición magnética se presenta en 290K hasta 327 K.

Resultados experimentales

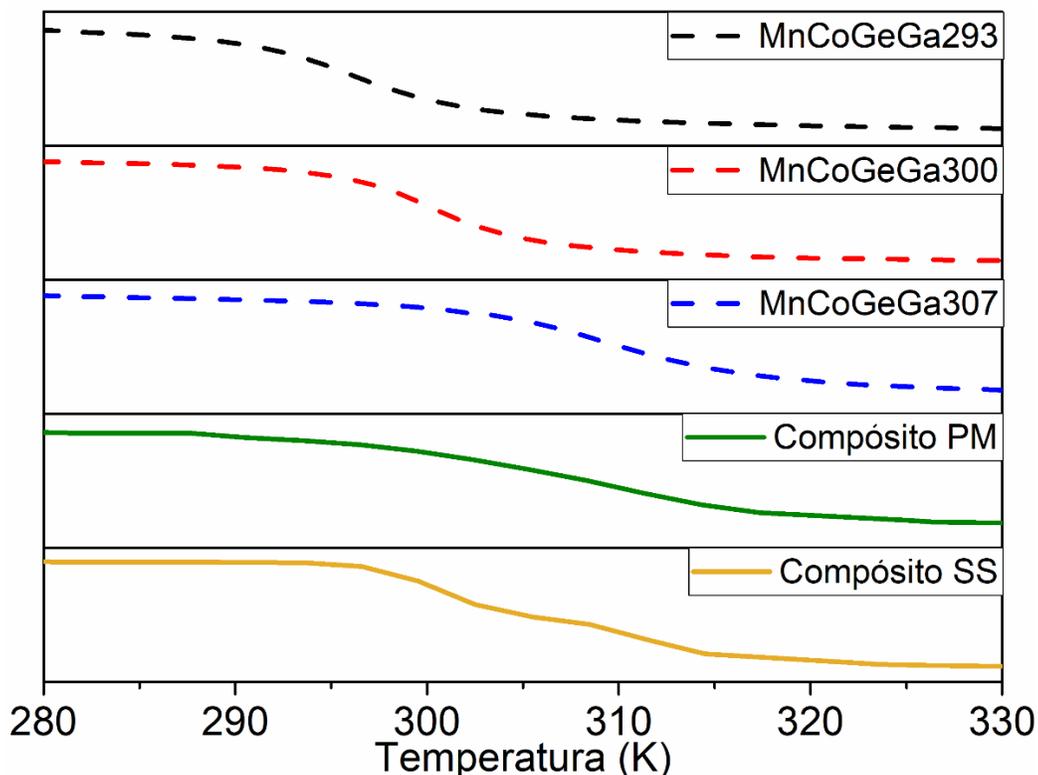


Figura 5.68. Comparativa de las curvas de termomagnetización de los compósitos PM (color verde) y SS (color café) y los precursores (color negro, rojo y azul).

Con el fin de revisar en detalle la evolución de la transición magnética de cada compuesto, se calcularon las derivadas de la curva de termomagnetización. Este cálculo se presenta gráficamente en la figura 5.69. La evolución del PM y el SS muestran un intervalo de transición mayor que abarca parcial o totalmente el de los precursores. En función de los resultados, se prevé que los compósitos de mejor desempeño son PM y SS; por esta razón se descartan los otros dos en la evaluación de su desempeño magnetocalórico.

Resultados experimentales

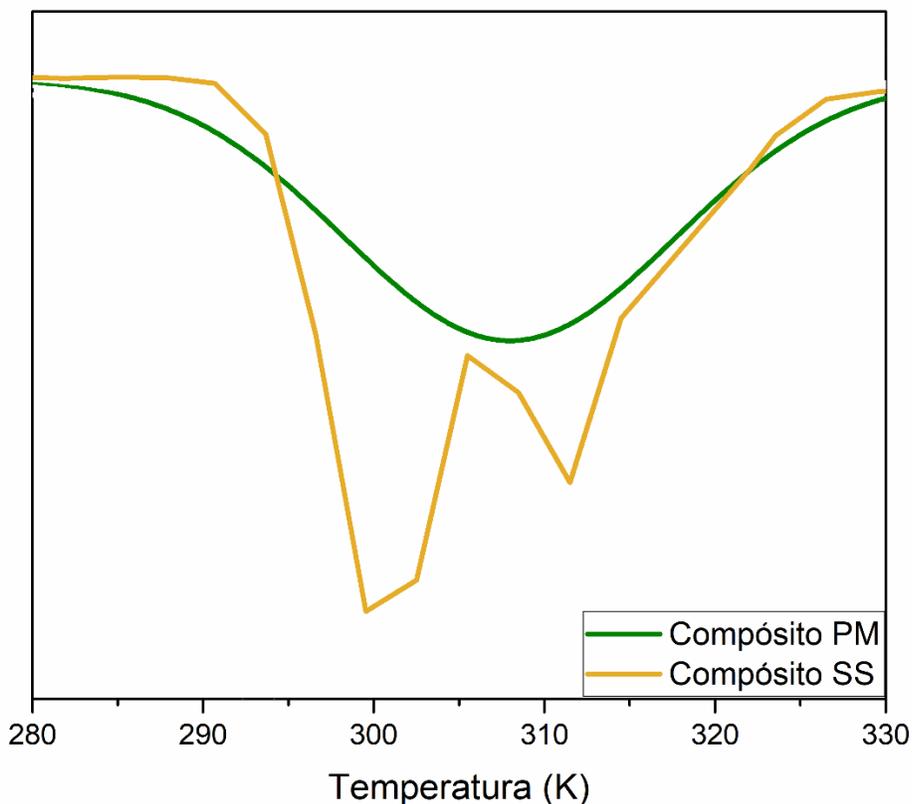


Figura 5.69. Comparativa de las derivadas numéricas respectivas a las curvas de termomagnetización de los compósitos), PM (color verde) y SS (color café).

El compósito PM presenta una transición suave que abarca el intervalo de los elementos precursores y presenta un máximo antes de 310 K, este comportamiento tiene origen en la presentación del material. Al ser polvo la transición se presenta de forma paulatina y progresiva en los diferentes granos, desarrollando un comportamiento que aparenta una sola transición. La T_c del polvo se encuentre los materiales de mayor desempeño; es decir entre 300 K y 309 K, estas temperaturas corresponden a las del MnCoGeGa300 y el MnCoGeGa307.

Por su parte el compósito formado por laminas, muestra diferentes pendientes en la transformación de las fases magnéticas. Lo cual se evidencia en la gráfica 5.69, mediante las derivadas numéricas de la curva M-T. Al derivar se presentan dos picos, cuya posición es similar la T_c del MnCoGeGa300 y MnCoGeGa307. Aparente mente no se observa la T_c del MnCoGeGa297, lo cual puede tener origen en la proximidad de su T_c con el sistema MnCoGeGa300 y su transición más abrupta. Por esta razón se observa un desarrollo el cual oculta la transformación del MnCoGeGa297. La presencia abrupta de los picos se debe a la superposición del desempeño de los materiales, que diferencia del polvo no colaboran progresivamente en la transición.

Resultados experimentales

5.5.2. Efecto magnetocalórico de los compósitos

La verificación del desempeño de los compósitos en el EMC se evalúa con el estudio de isothermas y el cálculo de la curva de ΔS_m-T , estos resultados se encuentran en las figuras 5.70 a 5.73. El compósito PM indica una transición de fases progresiva, mostrado por el espaciamiento entre las isothermas y acompañado por una transición mucho más suave de las pendientes en comparación con lo visto en los precursores, véase figura 5.71. En el cálculo de las curvas ΔS_m-T , figura 5.72, presenta lo que aparenta ser la convolución de las curvas ΔS_m-T de los precursores MnCoGeGa300 y MnCoGeGa307. Esto se evidencia por la presencia de dos picos en la curva; cuya ubicación se encuentran las temperaturas 295K y 306 K aproximadamente. Como apunta la figura 5.72, las respuestas de los precursores fabricados para 297 K y 300K se emparejan sin permitir observar la diferencia de ambas curvas. Los cálculos de los exponentes críticos indican los valores de 0.5 y 1.34 para β y γ , respectivamente.

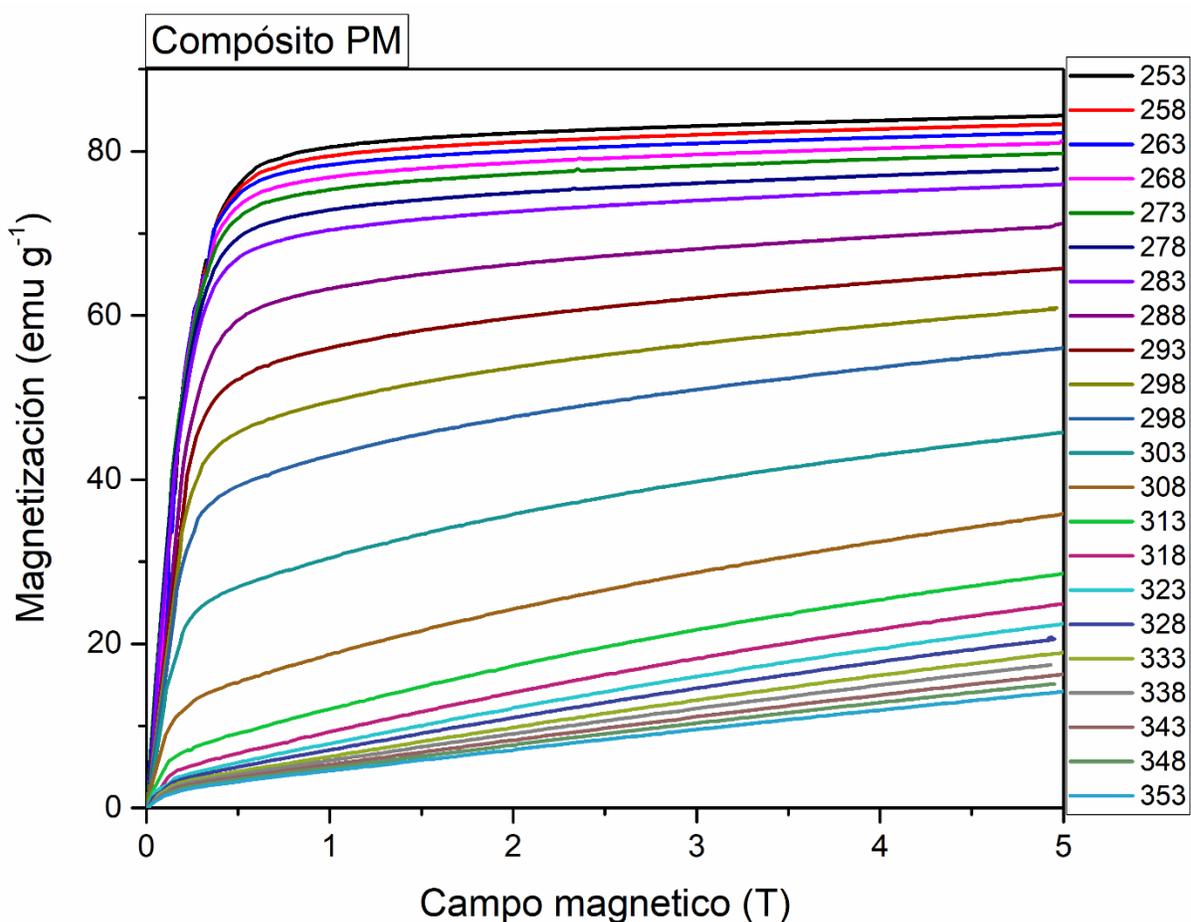


Figura 5.70. Isothermas del compósito PM

Resultados experimentales

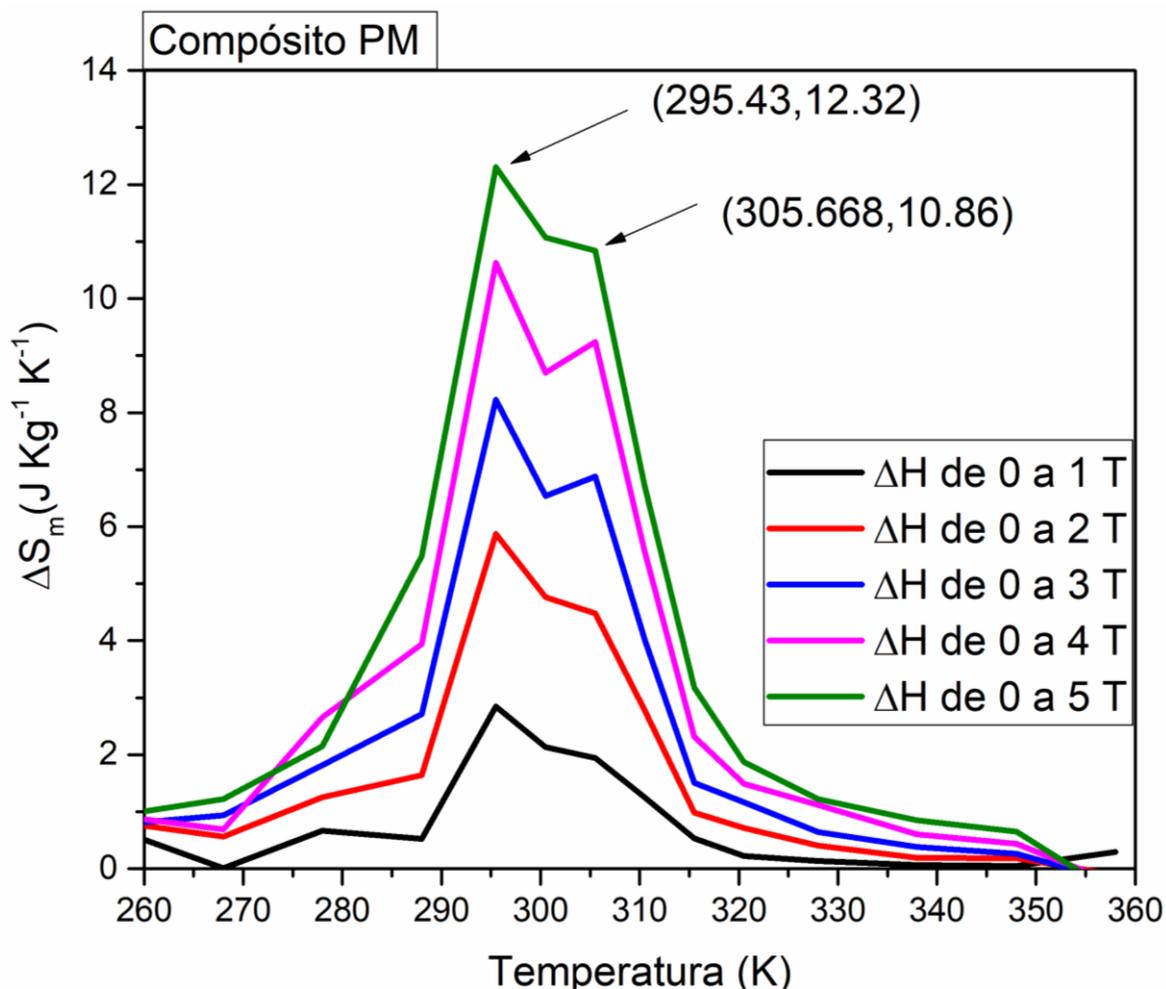


Figura 5.71. Curvas de ΔS_m -T para el compuesto PM ante variaciones de campo de 0 a 1 T (color negro), 0 a 2 T (color rojo), 0 a 3 T (color azul), 0 a 4 T (color magenta) y 0 a 5 T (color verde). Se puede observar dos valores máximos para las temperaturas 295.43 y 305.66 K.

Con respecto al compuesto SS, se puede observar una evolución más abrupta entre las diferentes isothermas (figura 5.72). Por su parte, la curva ΔS_m -T presenta una notable diferencia del desempeño de las curvas; se puede observar como el material MnCoGeGa300 presenta un rol principal en la curva. A pesar de esta situación se puede identificar la presencia de un segundo máximo relativo, el cual corresponde al material MnCoGeGa307. La temperatura del máximo absoluto se encuentra en 295 K, casi idéntico que el compuesto PM, y la temperatura del máximo relativo se ubica en 307 K. Además, se presenta la misma situación entre el MnCoGeGa297 y MnCoGeGa300, por lo cual no se presentan indicios del pico del precursor sintonizado a 297 K. Al mismo tiempo se determinaron los exponentes críticos del sistema, los cuales corresponden a los valores de 0.5 y 1.24 para β y γ respectivamente.

Resultados experimentales

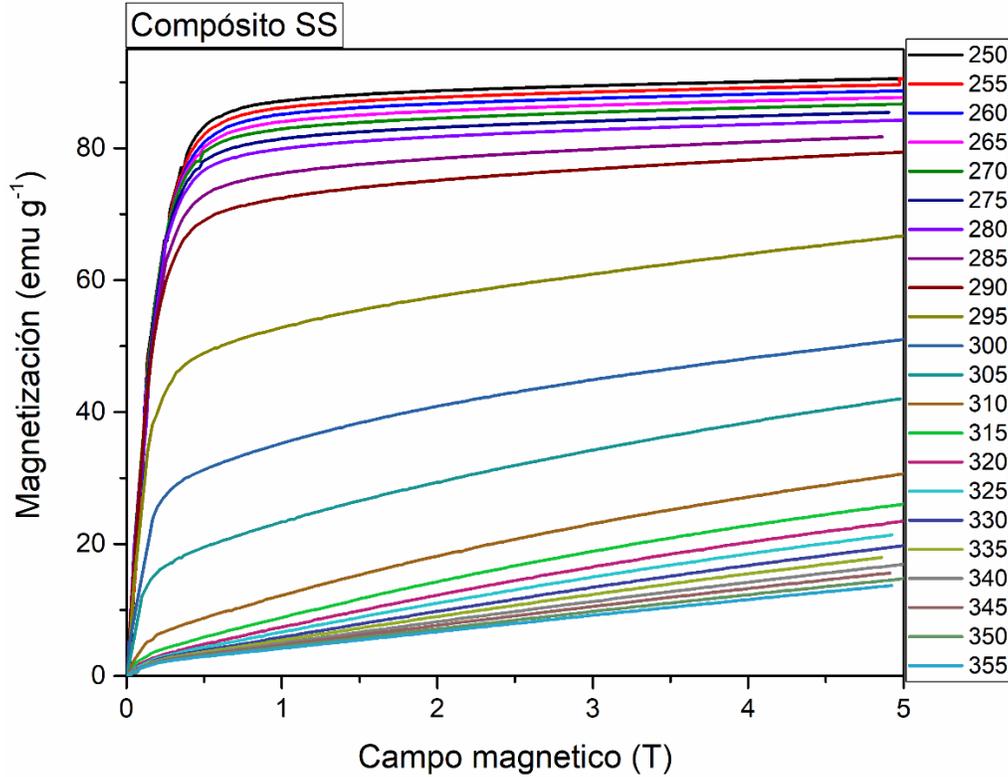


Figura 5.72. Isotermas del compuesto SS.

Los valores máximos de ΔS_m son menores a lo calculado en la sección correspondiente a los precursores, esta situación tiene origen en la falta de continuidad de los materiales. La falta de continuidad no permite una interacción homogénea de los materiales con el campo magnético aplicado y la transferencia de calor. La presencia de una interfaz homogénea entre los materiales precursores juega un papel importante en el desempeño de los compósitos y las repercusiones se observan en la disminución de la ΔS_m .

Resultados experimentales

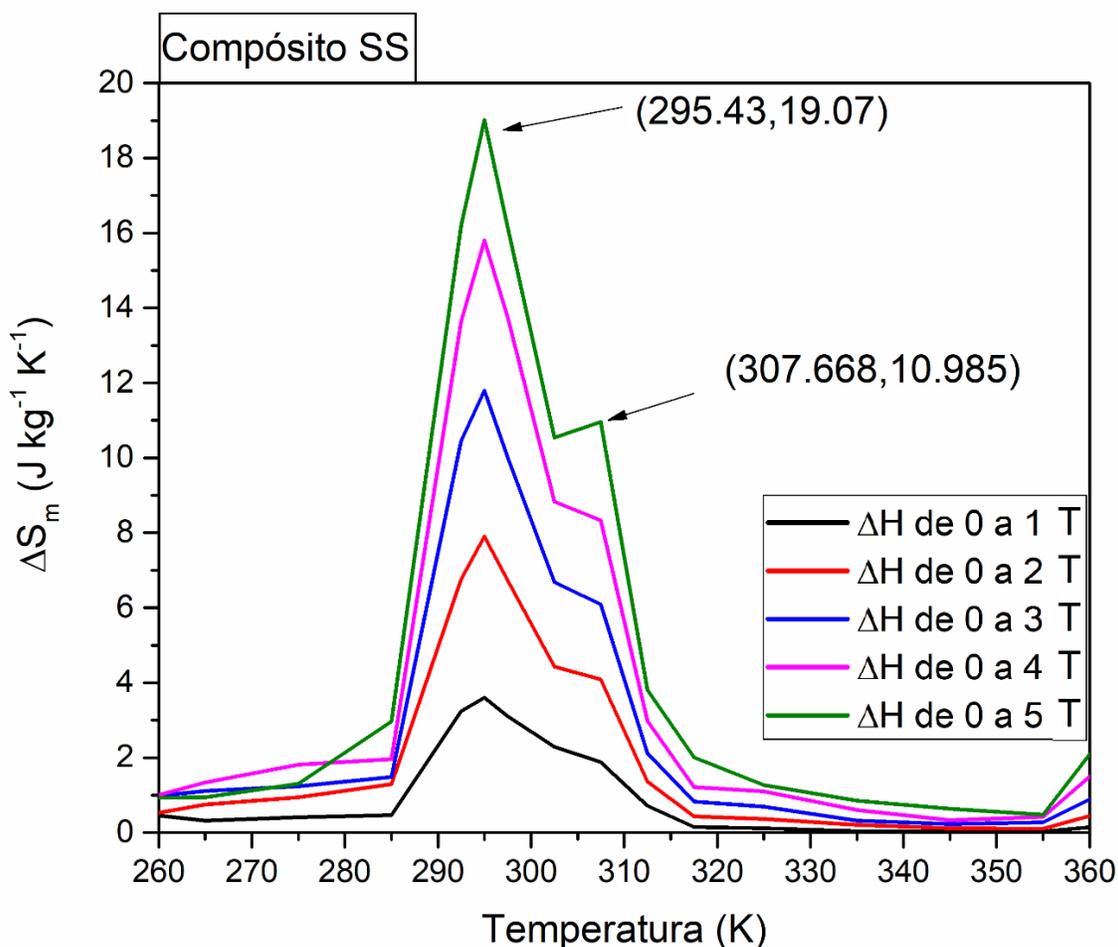


Figura 5.73. Curvas de ΔS_m -T para el compuesto SS ante variaciones de campo de 0 a 1 T (color negro), 0 a 2 T (color rojo), 0 a 3 T (color azul), 0 a 4 T (color magenta) y 0 a 5 T (color verde). Se puede observar dos valores máximos para las temperaturas 295.43 y 307.66 K.

5.5.3. Cálculo de las curvas de capacidad de refrigeración de los compósitos

Las gráficas de los compósitos presentan un notable aumento de CR respecto a los precursores. Este aumento se observa de forma progresiva separando las curvas conforme el campo magnético aplicado aumenta; considerando 5 T como referencia se puede apreciar que un aumento aproximado de $100\ J\ Kg^{-1}$ para el compósito SS y de $40\ J\ Kg^{-1}$ para el compósito PM. A pesar de la disminución de ΔS_m a poco menos de la mitad con respecto a los materiales base, el aumento del intervalo del EMC compensa esta disminución.

El compósito PM presentó un máximo valor de $252.15\ J\ Kg^{-1}$ ante la presencia de 5 T de campo magnético, el cual fue variando en un promedio de $51.23\ JKg^{-1}T^{-1}$ ante la disminución del campo magnético aplicado. De forma similar, el compósito SS muestra un máximo valor de $314.3\ JKg^{-1}$, el cual cambia en un orden de 64.11 de $51.23\ JKg^{-1}T^{-1}$ ante las variaciones del campo magnético aplicado.

Resultados experimentales

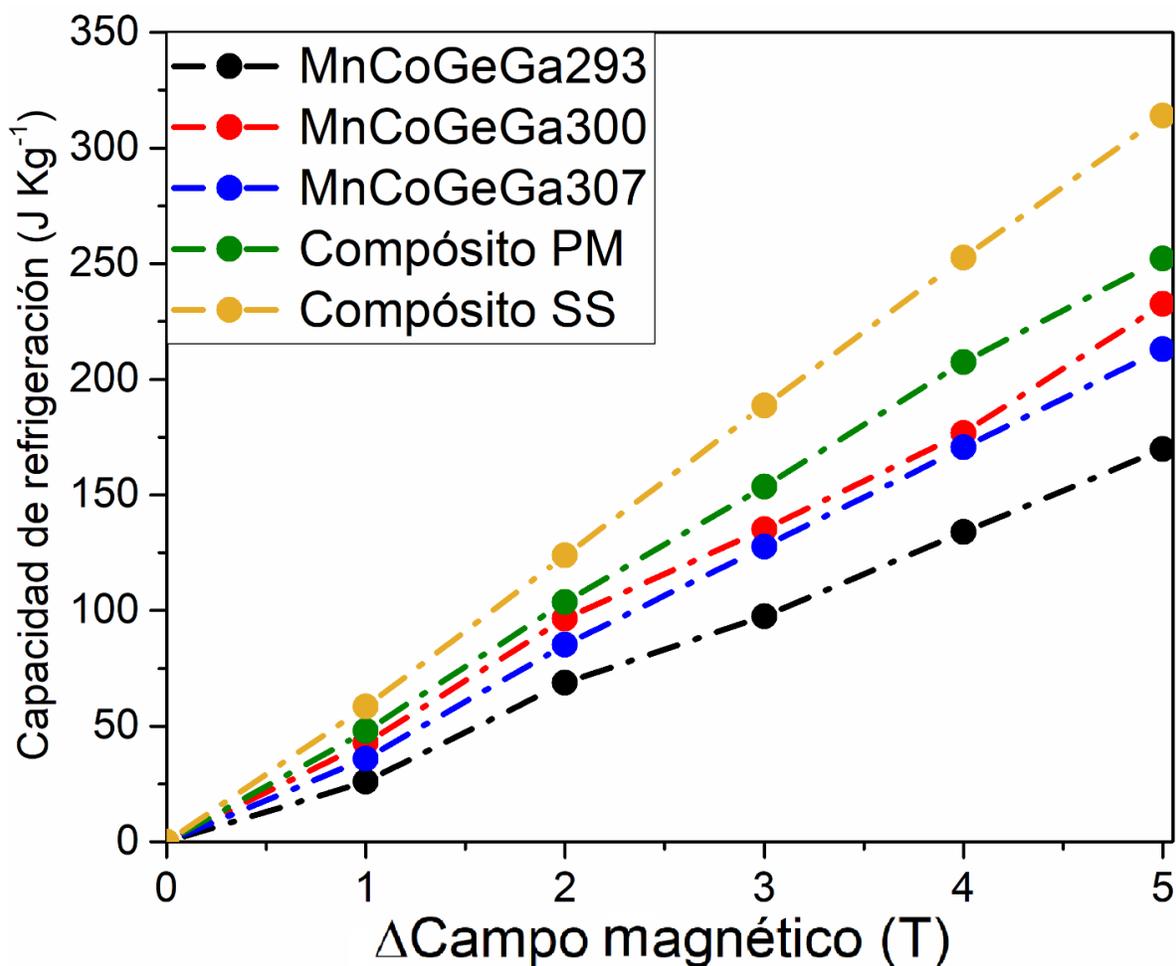


Figura 5.74. Capacidad de refrigeración en función del campo aplicado para las aleaciones $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ (color negro), $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ (color rojo) y $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$ (color verde).

Con los datos obtenidos del desempeño del EMC en los compósitos, es evidente que la mejor evolución se presenta en compósito SS. Su capacidad de refrigeración mayor y un mejor número en la ΔS_m son superiores a la obtenida por del compósito PM. Al mantener el bulto con las láminas los materiales presentan una contribución paralela en el EMC del compósito y además el contacto ente laminas mejora la continuidad de la materia; situación que no se presenta en el PM. A pesar de estas desventajas, un aspecto a destacar del compósito PM es su evolución progresiva y no abrupta que presenta el SS. Estas diferencias podrían determinar en qué tipo de arquitectura de los prototipos de refrigeradores se emplea cada configuración, por lo cual no es posible descartar completamente cualquier compósito.

Resultados experimentales

5.6. Discusión general

El efecto de la microestructura en las propiedades magnéticas de materiales es bien conocido desde hace mucho tiempo, sobre todo, en cuanto a la ingeniería de materiales para su desempeño como material magnético suave o duro [(Cullity B. D.; Graham C. D., n.d.; JILES, 2015; Soshin Chikazumi, 1997). En ambos tipos de materiales, la propiedad magnética clave es el campo coercitivo (H_c), el cual indica la facilidad con que el material puede magnetizarse o desmagnetizarse según la dirección del campo aplicado externo. El H_c depende marcadamente de factores microestructurales como defectos, fronteras de grano, segundas fases y, notoriamente, del tamaño de grano. De hecho, la dependencia de H_c con el tamaño de grano es definitoria del potencial tecnológico que puede tener el material (Kronmüller & Fähnle, 2003). En el caso de las propiedades magnetocalóricas, la correlación microestructura-EMC ha sido mucho menos estudiada (Franco & Bl, 2012).

5.6.1. Aleaciones en cinta

Para el caso de las cintas de aleación $Mn_{0.98}CoGe$ estudiadas en este proyecto, el uso de diferentes velocidades tangenciales en la técnica melt-spinning resultó mayoritariamente en microestructuras policristalinas con tamaños de grano característicos, decrecientes con dicha velocidad: de 657 nm (cinta a 10 m s^{-1}) a 510 nm (cinta a 20 m s^{-1}). El primer efecto notorio resultante de estas condiciones de templado fue la estabilización de la fase hexagonal como fase mayoritaria en todas las cintas de aleación consideradas (dicha fase pasó de 85% a 95% de fracción), lo que resultó en la supresión de la transición estructural y por tanto, afectando notoriamente su respuesta magnetocalórica: mientras que la aleación en bulto $MnCoGe$ alcanzó hasta $13 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ como variación de entropía magnética y 210 J kg^{-1} de capacidad refrigerante (CR), las cintas a 20 m s^{-1} apenas llegaron a $1.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, con una CR no mayor a 50 J kg^{-1} . Esta diferencia tan drástica tiene que ver no solo con la presencia mayoritaria de la fase hexagonal, sino también con la forma de la curva termomagnética en la transición de Curie, como se ilustra en la figura siguiente:

Resultados experimentales

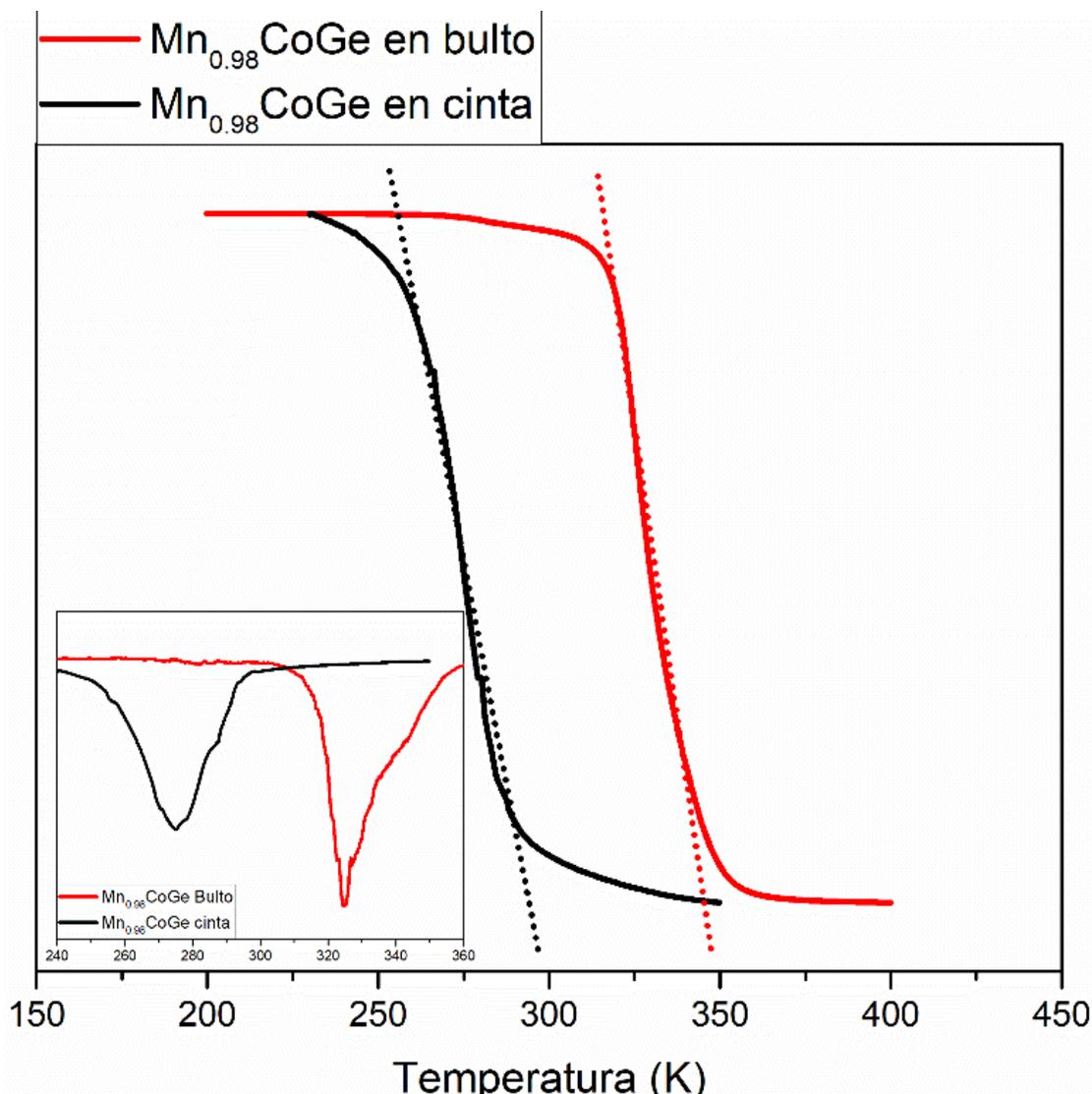


Fig. 5.75. Curvas termomagnéticas normalizadas de aleaciones $Mn_{0.98}CoGe$ en cinta metálica y en bulto

En la gráfica anterior es notorio que la pendiente de la curva de termo magnetización de la muestra en bulto es mayor que la cinta (en la figura adicional incluida se puede observar claramente esta diferencia de pendientes) y, dado que el cálculo de entropía magnética es proporcional justo a la derivada dM/dt de la curva de termo magnetización (Ec. 2.10), es de esperarse que dicha pendiente sea otro factor que favorezca el mayor valor de cambio de entropía observado para la aleación en bulto. En este contexto cabe señalar que el refinamiento del tamaño de grano que se observó en las cintas de aleación $Mn_{0.98}CoGe$ no favoreció de forma específica el desempeño magnetocalórico de las aleaciones estudiadas, lo que es consistente con reportes previos de aleaciones magnéticas en las que el tamaño de grano no resultó en un factor preponderante en el desarrollo de la respuesta magnetocalórica (Y. Liu et al., 2015; Sánchez-Valdéz et al., 2013).

Resultados experimentales

5.6.2. Aleaciones en bulto

Diferentes autores (Ba et al., 2021; Cheng-liang, 2011; Dincer et al., 2011, 2014; Pal et al., 2019, 2020; Tran et al., 2021) mencionan que tanto la transición estructural como la transición magnética en aleaciones MnCoGe pueden modificarse por medio de “presiones químicas”, las cuales se generan mediante la introducción de vacancias, átomos intersticiales o sustitucionales en la celda unitaria. Estas presiones químicas están relacionadas con las distancias interatómica Mn-Mn, Co-Co y Co-Ge, principalmente (Biswas et al., 2019; J. Liu et al., 2017), y en particular, las distancias Co-Co y Co-Ge son las que más influyen en las temperaturas críticas (Örnek et al., n.d.; Song et al., 2020). En este sentido, se ha reportado que los átomos de cobalto ocupan parcialmente la deficiencia de Mn en la red correspondientes a la fase de alta temperatura (hexagonal) y, en consecuencia, se forman vacancias de cobalto en la red. La sintonización de la temperatura de transición magnética y estructural es sensible tanto a la deficiencia de Mn como a la vacancia de Co.

Ahora bien, las transformaciones estructurales en aleaciones MnCoGe ocurren mediante el movimiento de átomos, por lo que la alteración de las distancias interatómicas mediante la sustitución de elementos de menor radio atómico produce la presión química, la cual, a su vez, provoca el cambio de las temperaturas de transición (Pal et al). Por ejemplo, al dopar aleaciones MnCoGe con Cu se observó que su temperatura de transformación disminuye conforme aumenta el dopaje de Cu, lo cual sugiere una presión química promovida por la sustitución del Mn por Cu, lo que a su vez facilita los desplazamientos atómicos a diferentes temperaturas.

En este contexto, es factible explicar los cambios en la temperatura de transición estructural observados para las aleaciones con contenido de Ga variable de la siguiente forma: La variación del radio atómico dopante Ga (136 pm) es mayor al Ge (125 pm), por lo cual su introducción produce un efecto de la presión química que afecta las distancias interatómicas. La correlación entre la introducción del Ga y las temperaturas de transición es inversamente proporcional, esta correlación se pudo observar en los estudios similares llevados por Dincer et al en 2014 y Danlu Zhang et al en 2015. El uso del Ga produce una presión química en la celda, lo cual cambia las distancias interatómicas la cuales generan dos efectos; el magnético promovido por la distancia interatómica principalmente del Mn-Mn y Co-Co y en consecuencia cambiando la transición de fase. El segundo es el acomodo de los átomos lo cual facilita ordenamiento atómico tal que promueve una variación en los porcentajes de las fases (Jeitschko, 1975; Pal et al., 2019, 2020) y este efecto afecta directamente las temperaturas de transición (magnética y estructural).

Por otra parte, en la teoría de comportamiento crítico expuesto anteriormente en la sección 2.2, se mencionan los coeficientes críticos α y β , los cuales, en la aproximación del campo medio, tienen valores de $\alpha = 0.5$ y $\beta = 1$. Lo interesante de la descripción del comportamiento crítico en dicha aproximación de campo medio radica en que los coeficientes predichos están relacionados con un orden microestructura de corto y largo alcance; lo que a su vez se asocia con la homogeneidad microestructural (Goswami et al., 2022).

En este trabajo de tesis, fue posible verificar la interpretación de la aproximación de campo medio, como se describe a continuación para tres aleaciones con características microestructurales distintas, las cuales se resumen de entrada en la tabla 5.25 siguiente

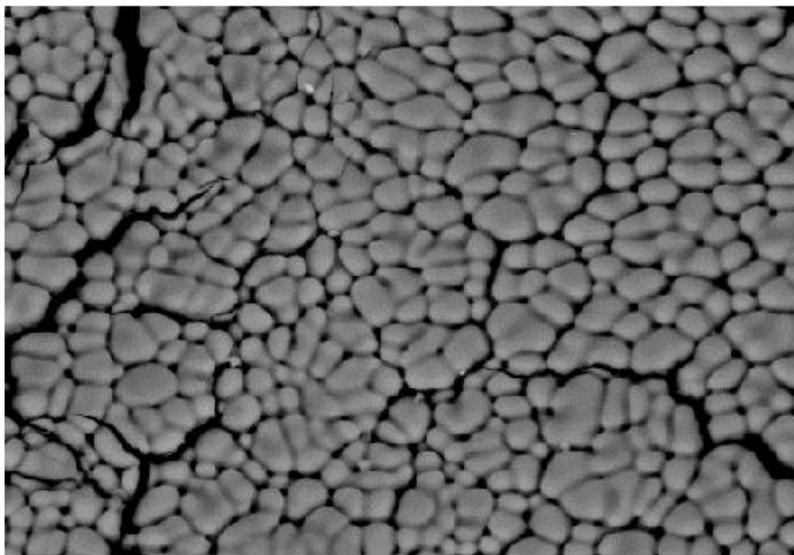
Resultados experimentales

| Aleación | Exp. Crit. β | Exp. Crit. γ | Homogeneidad microestructural | Características microestructurales y proceso de fabricación |
|-------------------------------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MnCoSi | 0.5 | 1 | Buena | Fases cristalinas: ortorrómbica (100%) Microestructura: granos equiaxiales regulares, distribución de tamaño de grano con baja desv. est. Proceso de fabricación: Melt Spinning |
| MnCoGe _{0.94} Ga _{0.06} | 0.44 | 0.92 | Media | Fases cristalinas: ortorrómbica (5.49 %) y hexagonal (93.51 %) Microestructura: estructura dendrítica. Proceso de fabricación: Fundición en horno de arco eléctrico, colada en molde de cobre. |
| Mn _{0.98} GeGa | 0.34 | 1.34 | Baja | Fases cristalinas: ortorrómbica (48.4 %) y hexagonal (51.6 %) Microestructura: granos equiaxiales irregulares, distribución de tamaño de grano con alta desv. est. Proceso de fabricación: Fundición en horno de arco eléctrico, colada en molde de cobre. |

Tabla 5.25. Exponentes críticos, homogeneidad y características microestructurales de aleaciones base MnCoGe.

La aleación MnCoSi presenta una sola fase con estructura cristalina ortorrómbica en estado ferromagnético a temperatura ambiente y con una temperatura de Curie de 399.7 K. Se caracteriza por tener granos equiaxiales de un tamaño promedio $2.13 \pm 1.5 \mu\text{m}$ (Figura 5.76). Los mapeos elementales mostraron una distribución completamente uniforme de los elementos constituyentes, lo cual corresponde a una homogeneidad química de la aleación. Dado que esta aleación se obtuvo mediante solidificación ultrarrápida (“melt-spinning”), es de esperarse una rápida nucleación de granos equiaxiales mediante la formación de un frente de solidificación y una alta velocidad de solidificación. El frente de solidificación es promovido por el contacto con la rueda de cobre a baja temperatura generando el subenfriamiento necesario para que la aleación líquida promueva una nucleación homogénea. Al mismo tiempo la tasa de extracción de calor es mucho mayor que las técnicas de colada en molde de cobre, es por esta razón que los granos tienen un corto periodo de crecimiento, lo que facilita una distribución de tamaño muy regular. El valor calculado de los coeficientes críticos coincidentes con los valores de la aproximación de campo medio es congruente con la homogeneidad microestructural observada.

Resultados experimentales



Electron Image 1

Figura 5.75. Microestructura de la cinta de MnCoSi.

Para la aleación $\text{MnCoGe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}$ se obtuvo una microestructura de tipo dendrítica, formada por un proceso de solidificación acelerado en comparación con los granos columnares y equiaxiales (Figura 5.76). El microaleamiento con Ga (temperatura de fusión 302 K) afectó la capacidad térmica específica de la aleación de manera que permitió una mayor tasa de enfriamiento de la solución en estado líquido. En consecuencia, el líquido se sub enfrió antes que el sólido, por lo cual se genera un gradiente positivo en la interfaz solido-líquido. La zona líquida del bulto en el proceso de solidificación promueve a su vez la segregación de varias concentraciones por medio de la convección en el metal líquido. Por tanto, el frente de solidificación es menos denso en comparación con la composición de la masa inicial fundida al rechazar el soluto. La densidad del líquido que rodea la interfaz solido-líquido provoca la formación de las ramas dendríticas. Considerando el bajo contraste de las zonas gris claro y gris oscuro que se observan en la Fig. 5.76, es posible que el soluto sea el Ga, el cual se encuentra en cantidades muy reducidas. Por su parte, el crecimiento de dendritas se encuentra a lo largo de todo el bulto. Considerando su geometría y su presencia en la muestra, la homogeneidad estructural es mayor en comparación con los granos equiaxiales de la aleación $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$ (Figura 5.77.). Los valores de exponentes críticos de esta aleación indican una mejor correlación entre el orden de corto y largo alcance que la aleación $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$.

Resultados experimentales

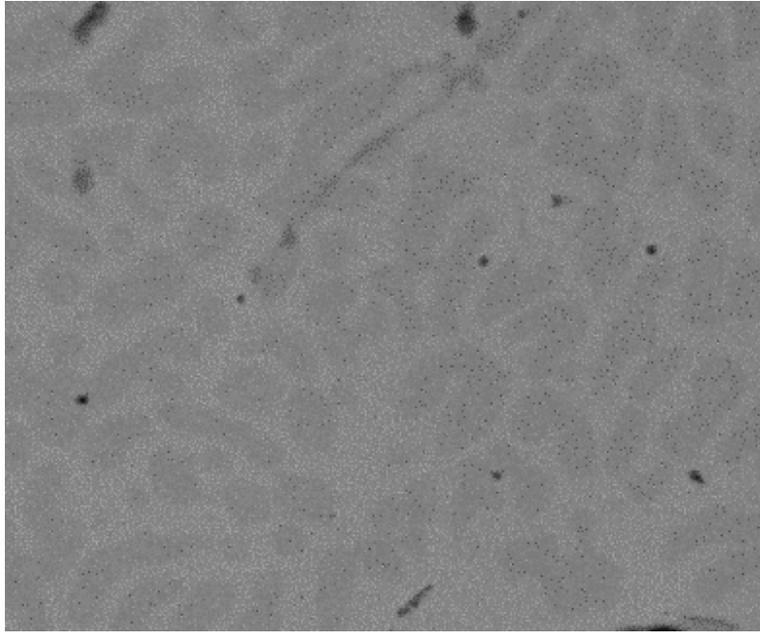


Figura 5.76. Micrografía de la aleación MnCoGe_{0.94}Ga_{0.06}.

La aleación Mn_{0.98}CoGe (figura 5.77.) presenta los valores de coeficientes críticos con mayor diferentes de los correspondientes a la aproximación de campo medio (Tabla 5.25.), lo que implica una microestructura poco homogénea, como se ilustra en la Figura 5.77. Esta inhomogeneidad microestructural tiene su origen en el proceso de colada en molde de cobre usado para obtener esta aleación. La solidificación que caracteriza este proceso es más lenta y con una dirección más definida para la extracción de calor. En este tipo colada, la nucleación de los granos empieza en las paredes, lo que genera granos columnares, mientras que en la zona central se generan granos equiaxiales. En la fig. 5.77 se muestra la generación de granos equiaxiales con diferentes periodos de nucleación, como lo sugiere los diferentes tamaños de granos observados. Al mismo tiempo, se alcanza a percibir una cierta orientación preferencial de crecimiento, la cual puede ser propiciada por las direcciones de extracción de calor en la dirección radial, considerando que el molde de cobre tiene geometría cilíndrica. La suma de estos factores propicia la nucleación y crecimiento de granos irregulares y con una distribución de tamaño con alta desviación estándar, lo que es consistente con los valores de los coeficientes críticos calculados.

Resultados experimentales

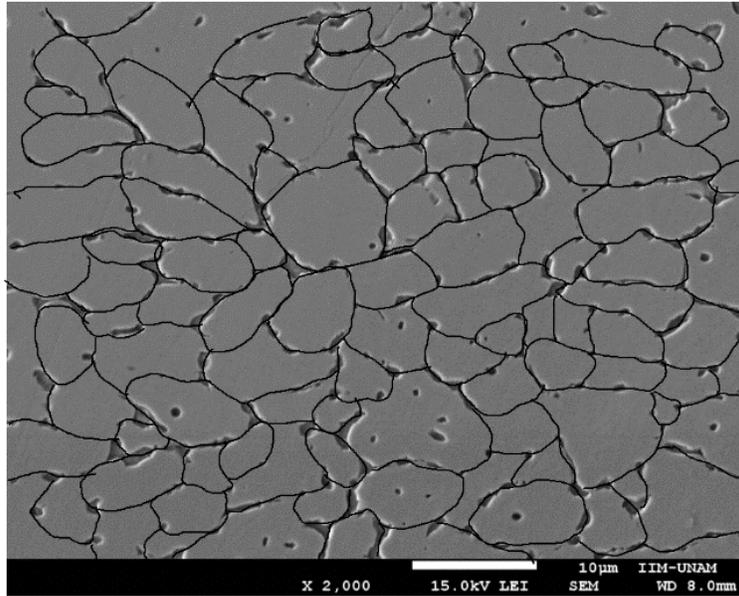


Figura 5.77. Micrografía de la aleación $Mn_{0.98}CoGe$, considerando el límite de grano.

5.6.3. Materiales compósitos

En cuanto a los materiales compósitos propuestos confeccionados con aleaciones $MnCoGe_{1-x}Ga_x$, la curva de entropía magnética resultante incorpora las contribuciones de cada aleación, de manera que se produce el efecto esperado de ensanchamiento de la curva ΔS_m como curva envolvente. Este efecto se pone de manifiesto al calcular numéricamente la envolvente de las tres aleaciones precursoras $MnCoGeGa_{297}$, $MnCoGeGa_{300}$ y $MnCoGeGa_{307}$, como se muestra en la Fig.5.79 siguiente, la cual es muy similar a las curvas experimentales ΔS_m del compósito PM (Fig. 5.71), sobre todo, en la forma bimodal que predice la envolvente numérica, que a su vez refleja la contribución individual antes mencionada.

Resultados experimentales

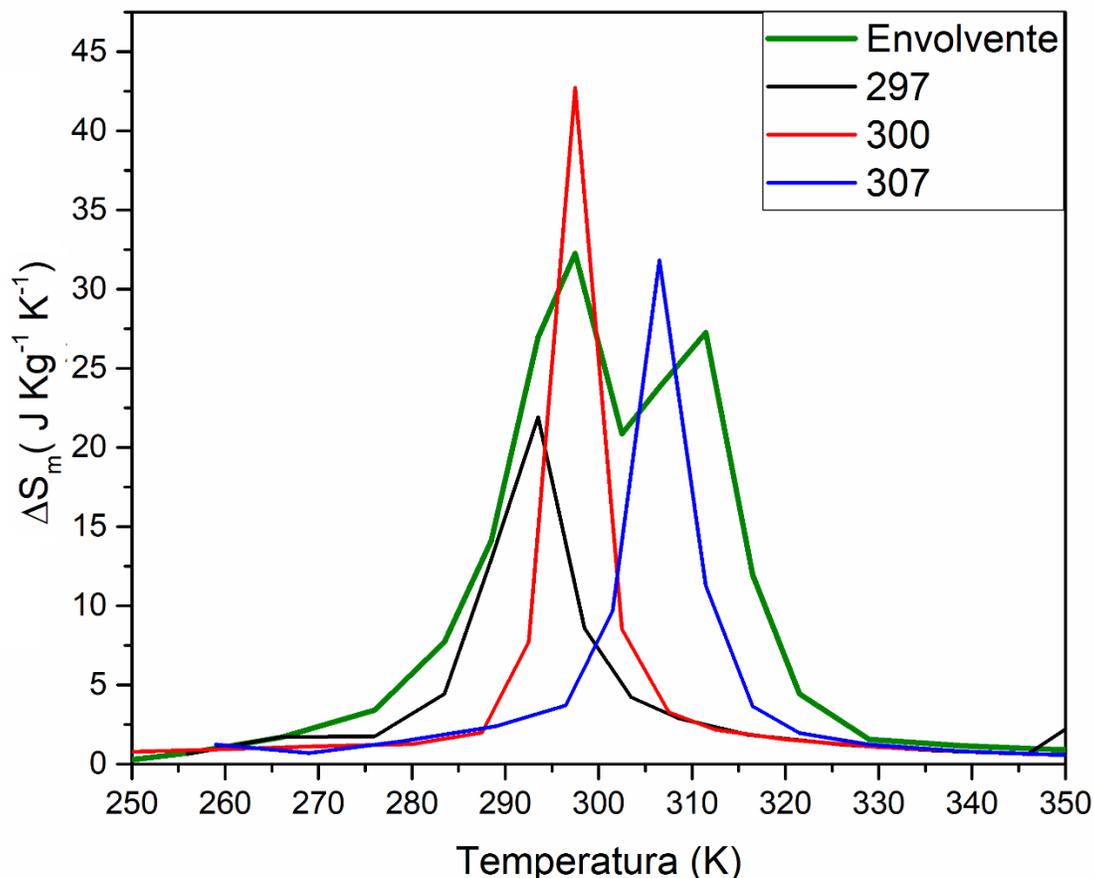


Fig. 5.78. Cálculo numérico de la envolvente de la curva de cambio de entropía magnética de las aleaciones precursoras MnCoGeGa297, MnCoGeGa300 y MnCoGeGa307.

La figura 5.79 muestra la comparativa entre la envolvente calculada numéricamente y la envolvente obtenida del composito experimental (composito PM). En la cual se puede observar una diferencia con respecto a la estimación numérica; la variación puede ser el resultado de la anisotropía de forma al tener láminas de las aleaciones precursoras. Al mismo tiempo juega un papel importante la continuidad de la muestra, es decir que el campo magnético no interactúe de forma homogénea un material con espacios vacíos. Además los valores de entropía de cada precursor por separado son mayores que el Gd, el cual es usado como material para probar los prototipos de refrigeración. El aumento del intervalo de la curva de entropía comparado con las aleaciones que componen el composito promueve una mayor capacidad de refrigeración, volviendo el composito altamente competitivo por los elevados valores de ΔS_m y el intervalo tan cercano a temperatura ambiente.

Resultados experimentales

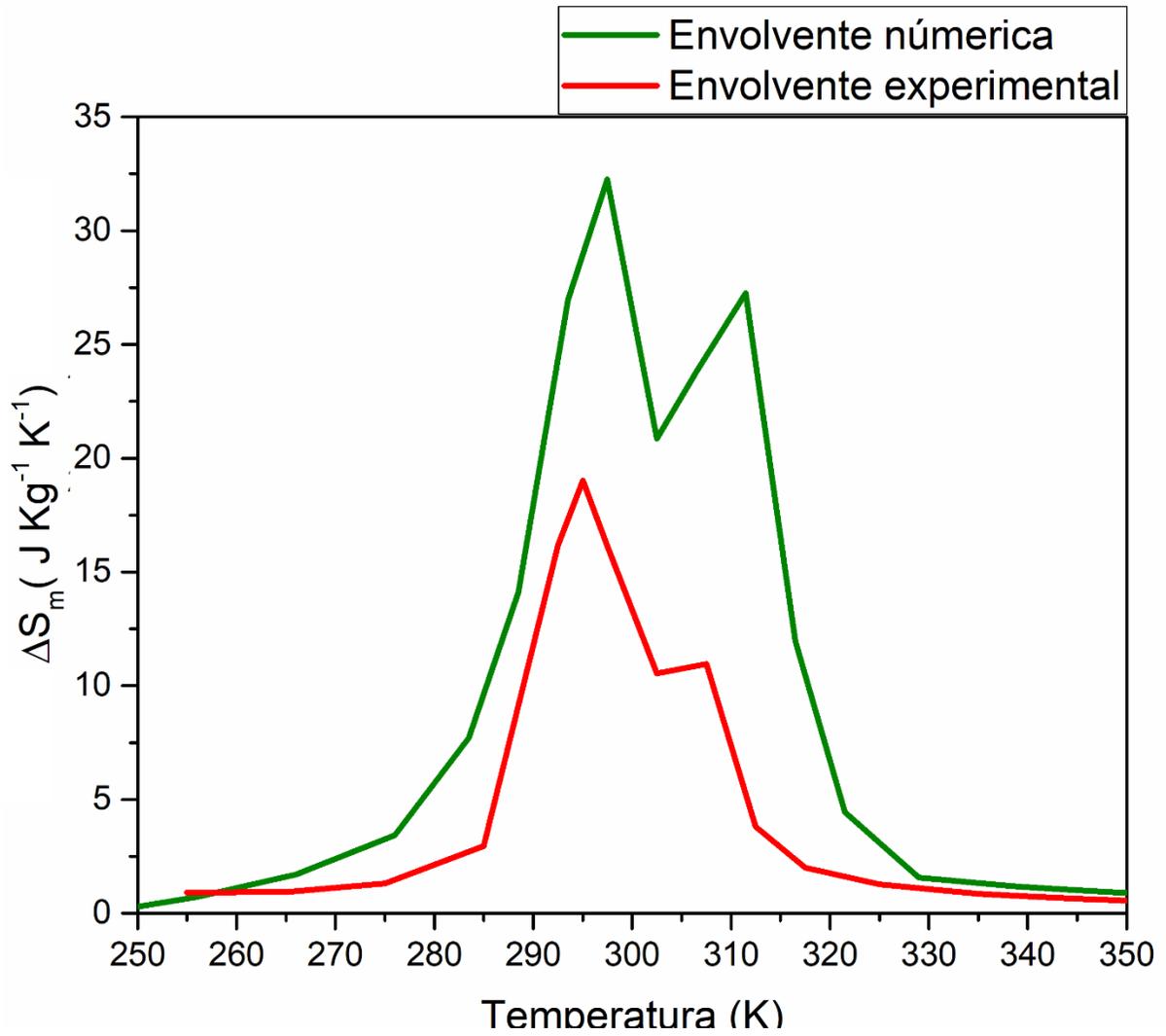


Fig. 5.79. Comparativa entre la envolvente del cálculo numérico y la envolvente experimental respectiva al compuesto PM.

6. Conclusiones

1. Es posible obtener aleaciones de MnCo (Ge, B, Ga) mediante técnicas de fundición en horno en arco eléctrico y “melt spinning” con la distribución de fases propicia para desarrollar respuesta magnetocalórica mejorada.
2. Las variaciones en la estequiometría y la solidificación ultrarrápida influyen significativamente en las transiciones magnéticas y estructurales. Este efecto está correlacionado de forma directa con los porcentajes de las fases hexagonal y ortorrómbica presentes en cada aleación.
3. La velocidad de solidificación para la obtención de aleaciones MnCo (Ge, B, Ga) influyó significativamente en sus características microestructurales y en sus propiedades magnéticas macroscópicas de histéresis. Este efecto es claramente notorio en las cintas de aleación MnCoGe obtenidas a velocidades tangenciales variables de sustrato giratorio, lo cual determinó estructuras policristalinas de tamaño de grano variable y, en consecuencia, distribución de fases y propiedades magnéticas variables.
4. Las propiedades magnéticas macroscópicas de histéresis de aleaciones MnCo (Ge, B, Ga) dependen marcadamente de su composición química.
5. El efecto magnetocalórico (EMC) de las aleaciones de MnCo (Ge, B, Ga) depende marcadamente de la velocidad de solidificación, de la microestructura, la composición química y en particular, de la presencia de transición magnética y transición estructural y de su acoplamiento.
6. La aleación en bulto MnCoGeGa300 presentó una respuesta magnetocalórica significativamente mejorada de variación de entropía magnética $\Delta S_m = 42.903 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y capacidad de refrigeración $CR = 262 \text{ J Kg}^{-1}$, en relación con aleaciones similares reportadas en la literatura.
7. En el marco de la teoría de “comportamiento y exponentes críticos de materiales magnéticos”, los valores de los parámetros α , β ajustados no coinciden con la aproximación de campo medio, lo que indica la inhomogeneidad microestructural (distribución de fases, estequiometría, fronteras de grano) de las aleaciones en estudio.
8. Las aleaciones de la familia MnCoGe $_{1-x}$ Ga $_x$ presentan la mejor respuesta magnetocalórica a temperatura ambiente. Con base en estas aleaciones, se diseñó un material compuesto con los parámetros de EMC mejorados siguiente: $\Delta S_m = 19 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $CR = 314 \text{ J Kg}^{-1}$. En este tipo de compuesto se verificó la ocurrencia de la transformación magnetoestructural como factor potenciador del EMC.

7. Referencias bibliográficas

- Aznar, A., Lloveras, P., Kim, J.-Y., et al. (2019). Giant and Reversible Inverse Barocaloric Effects near Room Temperature in Ferromagnetic MnCoGeB 0.03. *Advanced Materials*, 31. <https://doi.org/10.1002/adma.201903577>
- Ba H., Fukushima T., Sato, K., & Makino, Y. (2021). Tuning structural-transformation temperature toward giant magnetocaloric effect in MnCoGe alloy: A theoretical study. *Journal of Alloys and Compounds*, 854, 157063. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157063>
- Balli, M., Jandl, S., Fournier, P., Balli, M., Jandl, S., & Fournier, P. (2017). Advanced materials for magnetic cooling: Fundamentals and practical aspects. *APPLIED PHYSICS REVIEWS*, 4, 021305. <https://doi.org/10.1063/1.4983612>
- Banerjee, B. K. (1964). On a generalised approach to first and second order magnetic transitions. *Physics Letters*, 12(1), 16–17. [https://doi.org/10.1016/0031-9163\(64\)91158-8](https://doi.org/10.1016/0031-9163(64)91158-8)
- Biswas, A., Pathak, A. K., Zarkevich, N. A., Liu, X., Mudryk, Y., Balema, V., Johnson, D. D., & Pecharsky, V. K. (2019). Designed materials with the giant magnetocaloric effect near room temperature. *Acta Materialia*, 180, 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.09.023>
- Brown, D. R., Stout, T. B., Dirks, J. A., & Fernandez, N. (2012). The prospects of alternatives to vapor compression technology for space cooling and food refrigeration applications. *Energy Engineering: Journal of the Association of Energy Engineering*, 109(6), 7–20. <https://doi.org/10.1080/01998595.2012.10554226>
- Burrola-Gándara, L. A., Grijalva-Castillo, M. C., Santillán, C R, Burrola-Gá, L. A., Santillá N-Rodríguez, C. R., & Matutes-Aquino, J. A. (2012). Magnetocaloric effect in Sm-Co 2-x Fe x alloys. *Journal of Applied Physics*, 111, 7–942. <https://doi.org/10.1063/1.3679392>
- Camacho M. A. (2021). Propiedades magnéticas suaves de aleaciones base Mn (Tesis).
- Cantor, B., Kim, W. T., Bewlay, B. P., & Gillen, A. G. (1991). Microstructure-cooling rate correlations in melt-spun alloys. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 26, 1266–1276.
- Chen, J. (1998). Minimum power input of irreversible stirling refrigerator for given cooling rate. *Energy Conversion and Management*, 39(12), 1255–1263. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(98\)00002-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(98)00002-8)
- Cheng-liang, Z. (2011). Magnetic phase transitions and magnetocaloric effect in the Fe-doped MnNiGe alloys. *Chinesse Physics B*, 20(9), 097501. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/20/9/097501>
- Cullity B. D.; Graham C. D. (2009). *Introduction of Magneetic Materials*.

Referencias bibliográficas

- Diguët, G., Lin, G., & Chen, J. (2012). Performance characteristics of an irreversible regenerative magnetic Brayton refrigeration cycle using Gd_{0.74}Tb_{0.26} as the working substance. *Cryogenics*, 52(10), 500–504. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2012.05.020>
- Dincer, I., Yüzüak, E., & Elerman, Y. (2011). The effect of the substitution of Cu for Ni on magnetoresistance and magnetocaloric properties of Ni₅₀Mn₃₄In₁₆. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(3), 794–799. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2010.09.092>
- Dincer, I., Yüzüak, E., Durak, G., & Elerman, Y. (2014). The magnetic and magnetocaloric properties of CoMnGe 1-x Ga x alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 588, 332–336. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.194>
- Dincer, I., Yüzüak, E., Durak, G., Elerman, Y., Bell, A. M. T., & Ehrenberg, H. (2012). Exploring the details of the martensitic phase transition and magnetocaloric effect of CoMnGe 0.95Ga 0.05 by synchrotron and magnetic measurements. *Journal of Alloys and Compounds*, 540, 236–240. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.072>
- Engelbrecht, K., Bahl, C. R. H., & Nielsen, K. K. (2010). Experimental results for a magnetic refrigerator using three different types of magnetocaloric material regenerators. *International Journal of Refrigeration*, 34(4), 1132–1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2010.11.014>
- Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. In 39. http://libros.csic.es/product_info.php?products_id=498
- Ferenc, J., Kowalczyk, M., Wróblewski, R., Cieślak, G., Sielicki, K., Leonowicz, M., & Kulik, T. (2015). Entropy changes calculations for pure Gd and a Ni-Mn-Cu-Ga heusler alloy: Constant field vs. constant temperature experiment. *Acta Physica Polonica A*, 128(1), 111–115. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.128.111>
- Franco, V., & Dodrill, B. (2021). Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization. In *Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization*. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-70443-8>
- Franco, V., Blázquez, J. S., & Conde, A. (2012). The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models. *Annual Review of Material Research*. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100356>
- Franco, V., Blázquez, J. S., Ipus, J. J., Law, J. Y., Moreno-Ramírez, L. M., & Conde, A. (2018). Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Progress in Materials Science*, 93, 112–232. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005>
- Froes, F. H. (1987). Rapidly Quenched Metals. In *Jom* (Vol. 39, Issue 10). <https://doi.org/10.1007/BF03258960>

Referencias bibliográficas

- Fuentes L. (2004). Introducción al Método de Rietveld. Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C.
- Gauß, R., Homm, G., & Gutfleisch, O. (2016). The Resource Basis of Magnetic Refrigeration. *Journal of Industrial Ecology*, 21(5), 1291. <https://doi.org/10.1111/jiec.12488>
- Globus, A., & Guyot, M. (1972). Wall Displacement and Bulging in Magnetization Mechanisms of the Hysteresis Loop. *Physica Status Solidi (B)*, 52(2), 427–431. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220520211>
- Herrera, G. M. (2005). Estudio y modelado de las propiedades magnetodinámicas de las ferritas de Ni-Zi dopadas (Tesis).
- Huang, B., Lai, J. W., Zeng, D. C., Zheng, Z. G., Harrison, B., Oort, A., Van Dijk, N. H., & Brück, E. (2019). Development of an experimental rotary magnetic refrigerator prototype. *International Journal of Refrigeration*, 104, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.04.029>
- Jeitschko, W. (1975). A high-temperature X-ray study of the displacive phase transition in MnCoGe. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 31(4), 1187–1190. <https://doi.org/10.1107/s0567740875004773>
- Jiles D. (2015). Magnetism & Magnetic Materials. In *Nature* (Vol. 328, Issue 6125).
- Kronmüller, H., & Fähnle, M. (2003). *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*. Cambridge: Cambridge University Press), 432.
- Kuhrt, Ch., Schittny, Th., & Bärner, K. (1985). Phase Diagram of Anion Substituted MnAs. 105, 105–113.
- Law, J. Y., & Franco, V. (2021). Pushing the limits of magnetocaloric high-entropy alloys. *APL Materials*, 9(8), 1–12. <https://doi.org/10.1063/5.0058388>
- Law, J. Y., & Franco, V. (2022). Review on magnetocaloric high-entropy alloys: Design and analysis methods. *Journal of Materials Research*, 2024(Mmm 2022). <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00712-0>
- Lin, G., Tegus, O., Zhang, L., & Brück, E. (2004). General performance characteristics of an irreversible ferromagnetic Stirling refrigeration cycle. *Physica B: Condensed Matter*, 344(1–4), 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2003.09.250>
- Lin, S., Tegus, O., Brück, E., Dagula, W., Gortenmulder, T. J., & Buschow, K. H. J. (2006). Structural and Magnetic Properties of MnFe $1-x$ Co x Ge Compounds. *IEEE Transactions on Magnetics*, 42(11), 3776–3778. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2006.884516>
- Liu, J., Si, Y., Gong, Y., Xu, G., Liu, E., Xu, F., & Wang, D. (2017). Enhanced magnetic refrigeration performance in metamagnetic MnCoSi alloy by high-pressure annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 858–863. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.01.161>

Referencias bibliográficas

- Liu, Y., Zhang, M., Hu, F., Wang, J., Wu, R., Zhao, Y., Kuang, H., Zuo, W., Sun, J., & Shen, B. (2015). The Martensitic Transition and Magnetocaloric Effect of Mn-Poor MnCoGe Melt-Spun Ribbons. *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, 51(11). <https://doi.org/10.1109/TMAG.2015.2448654>
- Ni, N., Chen, L., Wu, C., & Sun, F. (1999). Performance analysis for endoreversible closed regenerated Brayton heat pump cycles. *Energy Conversion and Management*, 40(4), 393–406. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(98\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(98)00121-6)
- Noguchi, K., Kobayashi, R., Mitsui, Y., Umetsu, R. Y., Gouchi, J., Uwatoko, Y., & Koyama, K. (2020). Heat treatment effect on the magnetic properties and martensitic transformations of MnCoGe. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 499, 166199. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166199>
- Örnek, M. C., Walton, J., Hashimoto, T., -, al, Ren, Q. Y., Hutchison, W. D., Wang, J. L., Rahimi, E., & Rafsanjani-Abbasi, A. (n.d.). Vacancy-tuned paramagnetic/ferromagnetic martensitic transformation in Mn-poor Mn 1-x CoGe alloys Characterization of 475°C Embrittlement of Duplex Stainless-Steel Microstructure via Scanning Kelvin Probe Force Microscopy and Magnetic Force The magneto-structural transition in Mn 1x Fe x CoGe Characterization of the Native Passive Film on Ferrite and Austenite Phases of Sensitized 2205 Duplex Stainless Steel. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/91/17003>
- Pal, S. K., Frommen, C., Kumar, S., Hauback, B. C., Fjellvåg, H., & Helgesen, G. (2020). Enhancing giant magnetocaloric effect near room temperature by inducing magnetostructural coupling in Cu-doped MnCoGe. *Materials & Design*, 195, 109036. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2020.109036>
- Pal, S. K., Frommen, C., Kumar, S., Hauback, B. C., Fjellvåg, H., Woodcock, T. G., Nielsch, K., & Helgesen, G. (2019). Comparative phase transformation and magnetocaloric effect study of Co and Mn substitution by Cu in MnCoGe compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 775, 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.040>
- Pecharsky, A. O., Jr, K. A. G., & Pecharsky, V. K. (2003). The giant magnetocaloric effect between 190 and 300 K in the Gd 5 Si x Ge 4 -x alloys for 1.4 < x <2.2. *Journal of Alloys and Compounds Journal*, 267, 60–68. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(03\)00305-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00305-6)
- Pecharsky, A. O., Pecharsky, V. K., & Schindler, C. E. (2002). The room temperature metastable / stable phase relationships in the pseudo-binary Gd 5 Si 4 –Gd 5 Ge 4 system. *Journal of Alloys and Compounds*, 338, 126–135.
- Pecharsky, V. K., & Gschneidner, K. A. (1997). Giant Magnetocaloric Effect in Gd 5 (Si 2 Ge 2). *Physical Review Letters*, 78(23), 4494.

Referencias bibliográficas

- Quintana-Nedelcos, A., Sánchez Llamazares, J. L., & Flores-Zuñiga, H. (2015). On the magnetostructural transition in MnCoGeBx alloy ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 644, 1003–1008. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.008>
- Quintana-Nedelcos, A., Sánchez Llamazares, J. L., Sánchez-Valdés, C. F., Álvarez Alonso, P., Gorria, P., Shamba, P., & Morley, N. A. (2017). On the correct estimation of the magnetic entropy change across the magneto-structural transition from the Maxwell relation: Study of MnCoGeBx alloy ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 1189–1195. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.116>
- Rowe, A. (2011). Configuration and performance analysis of magnetic refrigerators. *International Journal of Refrigeration*, 34(1), 168–177. <https://doi.org/10.1016/J.IJREFRIG.2010.08.014>
- Sánchez-Valdéz, C. F., Sánchez Llamazares, J. L., Flores-Zuñiga, H., Ríos-Jara, D., Alvares Alonso, P., & Gorria, P. (2013). Magnetocaloric effect in melt spun MnCoGe ribbons. *Scripta Materialia*, 69, 211–214. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.03.022>
- Sasso, C. P., Basso, V., Lobue, M., & Bertotti, G. (2006). Carnot cycle for magnetic materials: The role of hysteresis. *Physica B*, 372, 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.10.007>
- Smith, A. (2013). Who discovered the magnetocaloric effect? *The European Physical Journal H*, 517, 507–517. <https://doi.org/10.1140/epjh/e2013-40001-9>
- Song, Y., Ma, S., Yang, F., Zhang, Z., Zhang, Y., Zeng, H., Ur Rehman, S., Feng, G., Luo, X., Chen, C., Lu, Z., & Zhong, Z. (2020). Co-vacancy induced magneto-structural transformation in Co and Ge bidirectional-regulation MnCoGe systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 819, 153061. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.153061>
- Soshin Chikazumi. (1997). *Physics of Ferromagnetism*. In Oxford University Press (Vol. 1, Issue 4).
- Sychev, V. V. (1973). *Complex Thermodynamic Systems*. Consultants Bureau.
- Tishin A.M., Spichkin Y. I. (2016). *The Magnetocaloric Effect and its Applications* (1° Edition). CRC Press. <https://doi.org/10.1887/0750309229>
- Tran, H. B., Fukushima, T., Makino, Y., & Oguchi, T. (2021). Magnetocaloric effect in MnCoGe alloys studied by first-principles calculations and Monte-Carlo simulation. *Solid State Communications*, 323, 114077. <https://doi.org/10.1016/J.SSC.2020.114077>
- Trung, N. T., Zhang, L., Caron, L., Buschow, K. H. J., & Brück, E. (2010). Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions. *Applied Physics Letters*, 96(17), 172504. <https://doi.org/10.1063/1.3399773>

Referencias bibliográficas

- Tura, A., & Rowe, A. (2010). Permanent magnet magnetic refrigerator design and experimental characterization. *International Journal of Refrigeration*, 34(3), 628–639. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2010.12.009>
- Valenzuela, R.. (1994). *Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press.
- Wada, H., & Tanabe, Y. (2006). Giant magnetocaloric effect of. *Applied Physics Letters*, 79, 3302. <https://doi.org/10.1063/1.1419048>
- Wei, F., Lin, G., Chen, J., & Brck, E. (2011). Performance characteristics and parametric optimization of an irreversible magnetic Ericsson heat-pump. *Physica B: Condensed Matter*, 406(3), 633–639. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2010.11.067>
- Wu, F., Chen, L., Wu, C., Sun, F., & Zhu, Y. (2001). Optimization of irreversible magnetic Stirling cryocoolers. *International Journal of Engineering Science*, 39(4), 361–368. [https://doi.org/10.1016/S0020-7225\(00\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0020-7225(00)00037-9)
- You, A., Be, M. A. Y., & In, I. (2008). Giant room-temperature magnetocaloric effect in Mn_{1-x}Cr_xAs. *Applied Physics Letters*, 92, 072504. <https://doi.org/10.1063/1.2884524>
- Yu, B. F., Gao, Q., Zhang, B., Meng, X. Z., & Chen, Z. (2003). Review on research of room temperature magnetic refrigeration. *International Journal of Refrigeration*, 26, 622–636. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(03\)00048-3](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(03)00048-3)
- Yu, B., Liu, M., Egolf, P. W., & Kitanovski, A. (2010). A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010. *International Journal of Refrigeration*, 33(6), 1029–1060. <https://doi.org/10.1016/J.IJREFRIG.2010.04.002>
- Zamora J. (2017). *Propiedades magnéticas de aleaciones MnBi obtenidas mediante procesos de solidificación rápida (Tesis)*.
- Zhang, D., Nie, Z., Wang, Z., Huang, L., Zhang, Q., & Wang, Y. D. (2015). Giant magnetocaloric effect in MnCoGe with minimal Ga substitution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 387, 107–110. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.095>
- Zhang, X., Chen, J., Lin, G., & Brück, E. (2010). Influence of irreversible losses on the performance of a two-stage magnetic Brayton refrigeration cycle. *Physica B: Condensed Matter*, 405(6), 1632–1637. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.12.058>

8. Trabajos presentados

El presente proyecto de investigación promovió la elaboración y presentación de los trabajos siguientes:

- Prestación del trabajo titulado “*Modulation of structural and magnetic transitions of MnCoGe melt-spun alloys by controlling cooling rate*” en el XXX International Materials Research Congress realizado en Cancún los días 14-19 de agosto del 2022.
- Publicación n del articulo científico titulado “*Magnetic properties of melt spun CoMnSi(B) alloys*” en el *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, publicado el día 30 de junio del 2023.

9. Comprobantes



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

Mexico City, March 31st, 2022

Rafael Guillermo Suarez
Metálicos y Cerámicos
Instituto de Investigación en Materiales UNAM

I am pleased to inform you that your contribution " Modulation of structural and magnetic transitions of MnCoGe melt-spun alloys by controlling cooling rate " by *Rafael Guillermo Suarez, Jose Israel Betancourt Reyes, Armando Reyes Montero, Federico Gonzalez Garcia*, has been accepted in symposium F3, Phase Transitions in Advanced Functional Materials at the XXX International Materials Research Congress, to be held in Cancun in August 14 - 19, 2022.

The presentation has been accepted in the Poster modality. Remember that in order to include your abstract in the congress program you must confirm your participation no later than May 22th by choosing the modality you will present your abstract(s); you can do this from your IMRC account.

Organizers of the Symposium
"Phase Transitions in Advanced Functional Materials"

Jose Luis Sanchez Llamazares, Franca Albertini, Xavier Moya





Magnetic Properties of Melt-Spun CoMnSi(B) Alloys

Rafael G. Suarez¹ · Alda Miranda¹ · J. L. Sánchez-Llamazares² · I. Betancourt¹ Received: 27 March 2023 / Accepted: 3 June 2023
© The Author(s) 2023

Abstract

MnCoSi and MnCoSiB_{0.5} alloys were obtained by melt-spinning technique in order to attain polycrystalline microstructures with average grain sizes well below 10 microns. Phase distribution studied by X-ray analysis indicated single-phase materials with orthorhombic structure and TiNiSi-type crystal symmetry. Chemical homogeneity was verified by means of scanning electron microscopy, whereas magnetic behavior corresponded to soft magnetic materials with coercivity values lower than 20 Oe and saturation magnetization of 80 emu/g. Magnetocaloric response of these MnCoSiB alloys was characterized by a maximum magnetic entropy change of 1.0 J/kg K (for a magnetic field variation of 2.0 Tesla) and attractive refrigerant capacity over 100 J/kg, which represents a significant enhancement respect to equivalent MnCoGe alloys.

Keywords Melt-spun alloys · MnCoSi alloys · Magnetic properties · Magnetocaloric response

1 Introduction

Materials with capacity of multi-magneto-responsive effects are of broad scientific and technological interest due to the associated phenomena related to both, the magnetic order–disorder transition (i.e., Curie transition at a specific temperature T_c), and structural transformations (e.g., martensitic–austenitic transition at a particular temperature T_1), as well as the possibility to couple both phenomena to enhance functional responses such as magnetic field-induced strain, magnetoresistance, shape memory, and magnetocaloric effect [1–6]. In particular, MnCoGe-based alloys have been profusely studied due to the fact that these alloys present a diffusionless martensitic transformation from a low-temperature orthorhombic phase (with TiNiSi-type crystal structure) to a high temperature hexagonal phase (with Ni₂In-type structure) [2, 7]. This transformation occurs at 650 K. On the other hand, both phases present Curie transitions at distinctive temperatures of 345 K and 275 K, respectively. In spite of

the good modulability of magnetic and structural properties of MnCoGe alloys [2, 7], a significant disadvantage is their Ge content, because of the high cost and scarcity of germanium metal. Much less attention has been devoted to related MnCoSi alloys, for which T_1 transformation goes through above 1100 K, but T_c transition occurs around 350 K, rendering these alloys as an attractive choice for room temperature applications [8–11]. In this work, we present and discuss magnetic properties of melt-spun MnCoSiB alloys, as well as their magnetocaloric response.

2 Experimental Methods

Initial ingots of CoMnSi and MnCoSiB_{0.5} alloys were produced by Ar-arc melting in a titanium-gettered atmosphere. Ingots were remelted 4–5 times in order to ensure initial homogeneity. Metallic ribbons were subsequently obtained by chill block melt spinning onto a copper roll by using rotating speeds of 22 m/s (CoMnSi) and 30 m/s (CoMnSiB_{0.5}) in a high purity argon atmosphere within a sealed chamber. Phase distribution analysis was performed by X-ray diffraction analysis (XRD) in a Bruker D8 ADVANCE diffraction equipment with Cr radiation ($\lambda = 2.2897 \text{ \AA}$). Further determination of unit cell parameters and crystal structure was carried out by Rietveld fitting. Microstructural features (morphology, grain size, chemical composition) were characterized by scanning electron microscopy (SEM) in a JEOL 7600 F equipment coupled with an energy-dispersive

✉ I. Betancourt
israelb@unam.mx

¹ Departamento de Materiales Metálicos Y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México., Av. Univ. 3000, Ciudad Universitaria, Ciudad de México C.P. 04510, México

² Instituto Potosino de Investigación Científica Y Tecnológica, Camino a La Presa San José 2055, Lomas 4a Sección, San Luis Potosí, S.L.P. C.P. 78216, México