



Universidad de Oviedo

CENTRO INTERNACIONAL DE POSTGRADO

MÁSTER EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

ÁREA DE FÍSICA APLICADA

**INFLUENCIA DEL CALOR LATENTE EN LA
DETERMINACIÓN INDIRECTA DEL EFECTO
MAGNETOCALÓRICO EN ALEACIONES HEUSLER
Ni-Mn-Sn**

Paula Corte León

Tutora: Blanca Hernando Grande

Cotutor: Rafael Caballero Flores

Julio 2016

AGRADECIMIENTOS

Quisiera dar el más sincero agradecimiento a mis tutores Blanca Hernando Grande a quien admiro profundamente y Rafael Caballero Flores por creer en mí y por la dedicación y apoyo que me han prestado en todo momento durante la elaboración de este trabajo y que han resultado esenciales.

Índice

1. Introducción	1
1.1. El efecto magnetocalórico	1
1.2. Capacidad de refrigeración	5
1.3. Aleaciones Heusler Ni-Mn-X.....	7
1.4. Referencias	10
2. Técnicas experimentales	11
2.1. Técnicas de fabricación	11
2.1.1. Horno de arco	11
2.1.2. Melt spinning	13
2.2. Técnicas de caracterización	14
2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido	15
2.3.2. Calorimetría diferencial de barrido modulada	16
2.2.1. Técnicas de caracterización magnética	17
2.5. Referencias	20
3. Influencia del calor latente en la determinación indirecta del MCE	21
3.1. Medidas de la imanación	21
3.2. Determinación del cambio isoterma de entropía magnética	26
3.3. Medidas de la capacidad calorífica	27
3.4. Medidas del calor latente	29
3.5. Determinación indirecta de ΔT_{ad}	32
3.6. Referencias	38
4. Conclusiones	39

1. Introducción

Resumen:

En este primer capítulo se describe fenomenológicamente el efecto magnetocalórico y sus aplicaciones. La refrigeración magnética a temperatura ambiente basada en este efecto presenta actualmente un enorme potencial para ofrecer una mejora en la eficiencia energética, junto con un menor impacto medioambiental, frente a las técnicas de refrigeración convencionales, basadas en la compresión y expansión de gases.

Así mismo, se describen las magnitudes físicas relevantes y las propiedades y comportamiento de los materiales magnetocalóricos, en particular las aleaciones Heusler aquí estudiadas, con el fin de caracterizar su respuesta magnetocalórica. Finalmente, se establecen los objetivos del presente trabajo.

1.1. El efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico (MCE, *del inglés, Magnetocaloric effect*) consiste en el cambio reversible de temperatura que experimenta un material magnético al ser sometido a una variación de campo magnético ΔH . Es una propiedad intrínseca del material magnético que se puede caracterizar como el cambio reversible de la entropía (ΔS) o de la temperatura (ΔT_{ad}) que sufre un material magnético según la variación de H se aplique en un proceso isotermo o adiabático, respectivamente.

Su descubrimiento se atribuye a P. Weiss y A. Picard [1,2], quienes en 1918 dieron la primera interpretación teórica del efecto, lo que permitió que surgieran las primeras propuestas debidas a P. Debye [3] en 1926 y W.F. Giauque [4] en 1927, de aplicar ciclos de refrigeración magnética capaces de alcanzar temperaturas inferiores a la del helio líquido. Posteriormente, en 1933 W.F. Giauque y D.P.

MacDougall [5], empleando sales paramagnéticas lograron experimentalmente superar la barrera de 1K.

El descubrimiento V. K. Pecharsky y K.A. Gschneidner, Jr. [6] en 1997 de materiales con un efecto magnetocalórico gigante en las inmediaciones de temperatura ambiente en aleaciones de Gd-Si-Ge marca el resurgimiento del interés actual por el estudio del MCE en el desarrollo de la refrigeración magnética [7].

De acuerdo con la termodinámica, el diferencial de entropía dS de un sistema magnético, expresado en función de la temperatura T y el campo H , para un proceso isobárico ($dP = 0$) es

$$dS(T, H) = \frac{C_{P,H}}{T} dT + \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.1)$$

con $C_{P,H}$ la capacidad calorífica a presión y campo magnético constantes, μ_0 la permeabilidad magnética del vacío y $m(T, H)$ el momento magnético de la muestra.

A continuación se expresa la relación termodinámica dada por la ecuación (1.1) en función de magnitudes intensivas, independientes de la masa o tamaño del sistema, definiendo la imanación específica $\sigma(T, H)$ o momento magnético por unidad de masa, que da lugar a

$$dS(T, H) = \frac{C_{P,H}}{T} dT + \mu_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.2)$$

Y la imanación $M(T, H)$ o momento magnético por unidad de volumen, que permite obtener

$$dS(T, H) = \frac{C_{P,H}}{T} dT + \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.3)$$

No se han modificado los subíndices de S y $C_{P,H}$ para simplificar la notación, no induciendo a ambigüedades ya que las unidades de medida o el contexto indican de manera inequívoca el significado de los símbolos.

En la *Figura 1.1* se representa la dependencia térmica de la entropía S en función del campo aplicado ($H_0 < H_1$) en un sistema magnético. El efecto MCE a la temperatura T_0 se manifiesta como un cambio adiabático reversible de temperatura $\Delta T_{ad} = T_1 - T_0$

o un cambio isoterma de la entropía magnética $\Delta S = S_1 - S_0$, al someter al sistema a una variación del campo magnético aplicado.

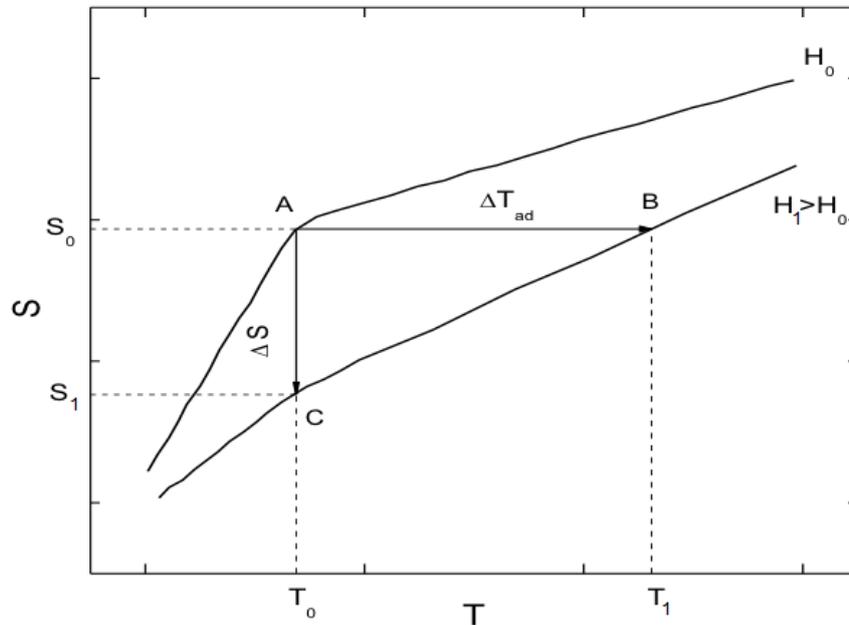


Figura 1.1: Dependencia térmica de la entropía S en función del campo aplicado en un sistema magnético.

La entropía total de un material magnético se puede expresar [8] como

$$S(T, H) = S_m(T, H) + S_r(T, H) + S_e(T, H) \quad (1.4)$$

donde contribuyen a la entropía total del sistema S la entropía magnética S_m debida a la imanación del material, la entropía causada por las vibraciones en la red cristalina S_r y la entropía electrónica de los electrones libres del material S_e , pudiendo considerarse esta última como independiente del campo magnético y sólo dependiente de la temperatura. Asumiendo esto, y que en los procesos adiabáticos de un sistema cerrado la entropía total del sistema S debe permanecer constante, una variación de la entropía asociada a los grados de libertad magnéticos, debida a una variación en la imanación, inducirá una variación en la entropía asociada a los grados de libertad no magnéticos, teniendo como consecuencia una variación reversible de temperatura.

Tanto ΔT_{ad} como ΔS son valores característicos del MCE. De acuerdo con la ecuación (1.1) el cambio reversible de temperatura ΔT_{ad} que experimenta el sistema en un proceso adiabático ($dS = 0$, proceso A-B de la Figura 1.1) puede expresarse como

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \frac{T}{c_{P,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.5)$$

El cambio reversible de entropía asociada a los grados de libertad magnéticos ΔS al someter al sistema a una variación de campo magnético en un proceso isoterma ($dT = 0$, proceso A-C de la Figura 1.1) viene dado por

$$\Delta S(T, \Delta H) = \mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.6)$$

La ecuación (1.6) permite cuantificar el MCE a través del cambio de entropía ΔS producido por el acoplamiento entre los momentos magnéticos del material y la red y cambio del campo magnético aplicado H . Por simplicidad tomaremos $H_0 = 0$ y, por lo tanto $\Delta H = H_1 - H_0 = H$

Por último, cuando se somete al sistema a una variación de temperatura en un proceso a campo magnético constante ($dH = 0$, proceso C-B de la Figura 1.1) se tiene

$$\Delta S(T, \Delta H) = - \int_T^{T+\Delta T_{ad}(T, \Delta H)} \frac{c_{P,H}}{T} dT \quad (1.7)$$

La ecuación (1.7) relaciona los cambios reversibles que experimenta el sistema ΔT_{ad} y ΔS , cuya determinación a través de las ecuaciones (1.5) y (1.6) respectivamente, no posee en general, una solución analítica cerrada.

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = -\frac{T}{c} \Delta S \quad (1.8)$$

sujeta a las aproximaciones $\Delta T_{ad}(H)/T(H) \ll 1$ y $c(T, H) \approx c(0, H)$. Por simplicidad suprimimos el subíndice P .

En un proceso en que ($\Delta H > 0$), el signo de $(\partial M/\partial T)_H$ determina el signo del MCE, existiendo dos posibles casos:

- MCE directo, cuando $(\partial M/\partial T)_H < 0$, resultando $\Delta S < 0$ y $\Delta T_{ad} > 0$.
- MCE Inverso, cuando $(\partial M/\partial T)_H > 0$, siendo $\Delta S > 0$ y $\Delta T_{ad} < 0$.

El MCE será mayor cuanto mayor sea el valor absoluto $|(\partial M/\partial T)_H|$, con lo que $|\Delta T_{ad}|$ y $|\Delta S|$ alcanzarán sus valores máximos en torno a las temperaturas críticas de las transiciones de fase que conlleven un cambio en la imanación.

Los sistemas magnéticos pueden presentar transiciones de fase magnetoestructurales de primer orden, donde coexisten las dos fases en equilibrio, con lo que la transformación no es instantánea, y muestran una discontinuidad en el volumen, la imanación y la entropía y transiciones de fase de primer orden o continuas, denominadas así debido a que el cambio de fase se produce de manera continua y no hay una coexistencia de las dos fases en equilibrio [9].

En la Figura 1.2 se representa la dependencia térmica de M , $|(\partial M/\partial T)_H|$, $|\Delta T_{ad}|$ y $|\Delta S_M|$ en un material con transición de fase de segundo orden ferro-paramagnética, para una variación dada de campo ΔH . Se observa que el máximo de MCE ocurre en torno a la temperatura de Curie T_c , decayendo de forma suave al alejarnos de esta temperatura hasta hacerse nulo.

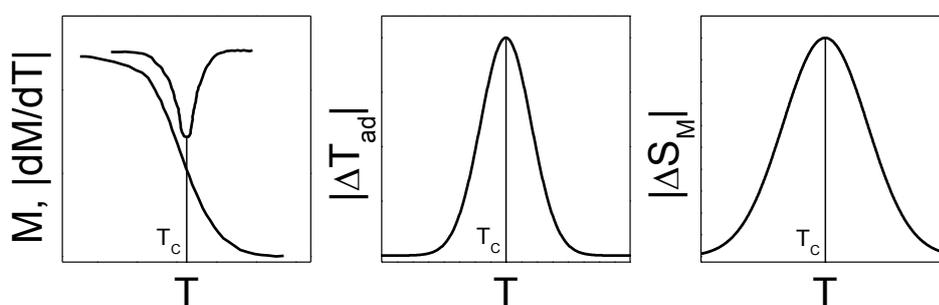


Figura 1.2: Dependencia térmica de M , $|(\partial M/\partial T)_H|$, ΔT_{ad} y ΔS_M en un sistema magnético que presenta MCE directo para una determinada variación de campo ΔH .

1.2. Capacidad de refrigeración

La tercera magnitud relevante para cuantificar la respuesta magnetocalórica de un material, junto con las dos variables termodinámicas citadas ΔS y ΔT_{ad} , es la capacidad de refrigeración (RC , *refrigeration capacity*), que representa la cantidad de calor por unidad de masa del material refrigerante (medida en Jkg^{-1}), que puede ser transferida entre el foco frío ($T = T_{cold}$) y el foco caliente ($T = T_{hot}$), durante un ciclo ideal de refrigeración y se define como

$$RC(\delta T, \Delta H) = - \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} \Delta S_M(T, \Delta H) dT \quad (1.9)$$

donde $\delta T = T_{hot} - T_{cold}$ es el rango de temperaturas en que opera dicho ciclo y que debe ser especificado cuando se compara RC para distintos materiales.

Sustituyendo en la ecuación (1.7) el valor de ΔS por el dado en la ecuación (1.5) se tiene

$$RC(\delta T, \Delta H) = - \int_{H_0}^{H_1} M(T_{hot}, H) - M(T_{cold}, H) dH \quad (1.10)$$

con $\Delta H = H_f - H_0$ el cambio en las intensidades de campo aplicado, con lo que el valor de RC se puede estimar como el área encerrada bajo las curvas M vs. H en el rango de temperaturas δT , de acuerdo con la ecuación (1.9) o como el área encerrada bajo las curvas de variación de entropía magnética ΔS vs. T en el rango de intensidades de campo ΔH (ecuación (1.8)), método que puede realizarse de tres maneras distintas que se describen a continuación.

Normalmente la elección para δT , suele ser el rango de temperaturas definido por la anchura a mitad de altura de la curva $\Delta S(T)$ y denotado como δT_{FWHM} [9] y de ella surgen dos estimadores de RC . El primero de ellos, aproximando la integral de la ecuación (1.8) por el producto $\Delta S^{pk} \cdot \delta T_{FWHM}$

$$RCP = RC_{FWHM} = -\Delta S^{pk} \cdot \delta T_{FWHM} \quad (1.11)$$

se obtiene el denominado poder de enfriamiento relativo (RCP , *relative cooling power*) con ΔS^{pk} el valor máximo del cambio de entropía magnética.

Y el segundo, RC_{AREA} , obtenido como resultado de evaluar numéricamente la integral de la ecuación (1.8) en el rango de temperaturas δT_{FWHM} .

Existe una definición alternativa introducida por M. E. Wood y W. H. Potter [10], RC_{WP}

$$RC_{WP} = -\Delta S(T, \Delta H) \cdot (T_{hot} - T_{cold}) \quad (1.12)$$

en la que RC se determina como el área del mayor rectángulo que puede ser inscrito bajo la curva ΔS vs. T . Este método considera $\Delta S(T, \Delta H)$ igual para el foco frío y el foco caliente y permite determinar el rango de temperaturas óptimo

$\delta T_{WP} = T_{hot}^{pk} - T_{cold}^{pk}$ en el que debe operar el ciclo de refrigeración para un material dado, y que ocurre cuando el producto dado por la ecuación (1.12) es máximo.

Aplicar la integral dada por la ecuación (1.10) en todo el eje de temperaturas implica que el área bajo la curva de variación de entropía magnética $\Delta S(T, \Delta H)$ está acotada (de acuerdo con la denominada regla de la suma), por lo que materiales con varias transiciones de fase tendrán menores valores de entropía que aquellos que tengan una única transición para los mismos valores de imanación.

La respuesta magnetocalórica (ΔS o ΔT_{ad} ambos vs. T) de materiales con transiciones de fase de primer orden (FOPT) suele ser aguda, centrada en su temperatura de transición y reducida a un estrecho rango de temperaturas [11], mientras que materiales que exhiben una transición de fase de segundo orden (SOPT) presentan una respuesta más ancha y rápida debido a la ausencia de histéresis, dando como resultado mayores valores de RC.

Es necesario encontrar materiales cuya respuesta magnetocalórica abarque un amplio rango de temperaturas, que permita su uso en refrigeración magnética a temperatura ambiente.

Entre otras posibles alternativas, experimentalmente se observa que el uso de materiales multifásicos amplía el rango de temperaturas δT en el que los materiales presentan respuesta magnetocalórica, optimizando así su capacidad de refrigeración, al combinarse las fracciones de cada fase.

Una segunda alternativa muy estudiada en la actualidad son las aleaciones Heusler.

1.3. Aleaciones Heusler Ni-Mn-X

Las aleaciones Heusler, de fórmula general X_2YZ , son aleaciones ferromagnéticas compuestas por elementos magnéticos y no magnéticos. Dentro de este grupo de compuestos intermetálicos ternarios se encuentran las aleaciones Ni-Mn-X, en las que el momento magnético se localiza fundamentalmente en los átomos de Mn y por tanto su carácter magnético depende de la posición de los átomos de Mn en la red cristalina, si bien las propiedades de este tipo de aleaciones varía en función de los tres elementos presentes y la estequiometría.

Las aleaciones Ni-Mn-Sn se presentan como un grupo importante de materiales magnetocalóricos, ya que en ellas se observa experimentalmente un MCE directo en la región donde puede tener lugar la transición de fase de segundo orden ferro-paramagnética y un MCE inverso consecutivo en la región de la transición de primer orden martensítica [12].

En una aleación de composición nominal $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ la sustitución de Sn por Mn supone un incremento en las temperaturas de transformación [13], mientras que la sustitución de Ni por Mn ($\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$), manteniendo el Sn constante implica una disminución en las temperaturas de transición [14].

En la Figura 1.3. se presenta un ejemplo de termograma para una aleación Ni-Mn-X (que se analizará de nuevo en el apartado 2.2.1., donde se explica detalladamente su método de obtención) en que el área del pico endotérmico de la curva de calentamiento (que abarca desde el inicio de la fase austenítica A_S a su fin A_F donde la transición se ha completado) asociada a la transición de fase de primer orden, es proporcional al calor latente L (o entalpía) de la transformación martensítica inversa (TM) de la muestra. Así mismo, en este diagrama se observa en la curva de enfriamiento el pico exotérmico (que abarca desde el inicio de la fase martensítica M_S a su fin M_F donde la transición se ha completado) que corresponde a la transformación martensítica directa, desde una fase austenítica a alta temperatura a la martensítica a baja temperatura y se observa el desplazamiento en el eje de temperaturas con respecto a la transición inversa, debido a la histéresis térmica inherente a las transiciones de fase de primer orden.

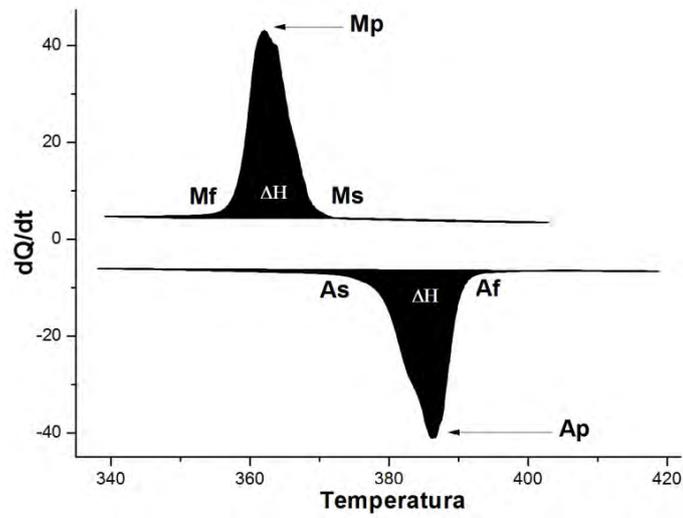


Figura 1.3: Ejemplo esquemático de un termograma DSC para una aleación Heusler Ni-Mn-X, que muestra la TM directa (rama de enfriamiento desde M_s a M_f) y TM inversa (rama de calentamiento desde A_s hasta A_f).

1.4. Referencias

- [1] P. Weiss and A. Piccard, *Cr Hebd Acad Sci* 166, 352 (1918).
- [2] A. Smith, *Eur. Phys. J. H.* 38, 507-517 (2013).
- [3] P. Debye, *Ann. Phys.* 47, 1154 (1926).
- [4] W. F. Giaque, *J. Am. Chem. Soc.* 49, 1864 (1927).
- [5] W. F. Giaque, D. P. MacDougall, *Phys. Rev.* 43, 768 (1933).
- [6] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. Lett.* 78, 4494 (1997).
- [7] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, A. O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* 68, 1479 (2005).
- [8] A. M. Tishin, Y.I. Spichkin. *The magnetocaloric effect and its applications*, series in *Condens. Matter Phys.* IOP (2003).
- [9] V. Franco, J. S. Blazquez, B. Ingale, and A. Conde, *Annu. Rev. Mater. Res.* 42, 305 (2012).
- [10] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 387 (2000).
- [11] M. E. Wood, W. H. Potter, *Cryogenics* 25, 667 (1985).
- [12] N.A. de Oliveira, P. J. Von Ranke, *Physics Reports*, 489, 89 (2010).
- [13] A. Planes, L. Mañosa, M. Acet, *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 233201 (2009).
- [14] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev. B* 72489, 012412 (2005).
- [15] H. Zheng, et al., *Acta Materialia*, Vol 61, pp. 4648-4656 (2013).

2. Técnicas experimentales

Resumen

En este capítulo se describen las técnicas experimentales de fabricación y caracterización de las muestras analizadas en este trabajo. Se han fabricado muestras en forma de cintas de aleaciones Heusler de composición $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{13.5}$ usando la técnica de melt-spinning. La caracterización de su respuesta termomagnética se ha realizado a partir de las medidas de imanación M , de la capacidad calorífica C , y del calor latente L (o entalpía) de la transformación martensítica (TM) de la muestra.

2.1. Técnicas de fabricación

En este apartado se explican en detalle las técnicas y el procedimiento empleados en la fabricación de las muestras para su posterior caracterización. La fabricación de la muestra se ha realizado en dos etapas: una primera fusión de los elementos puros (aleación maestra) en un horno de arco, y una segunda fusión de la misma y su lanzamiento en forma de cinta mediante la técnica de melt-spinning.

2.1.1. Horno de arco

Partiendo de elementos constitutivos metálicos comerciales de alta pureza (>99,8%) se ha obtenido un lingote de la aleación maestra policristalina $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ ($x = 11.5$), en un horno de arco eléctrico bajo atmósfera controlada de argón puro para evitar la oxidación de los componentes.

Se ha empleado un horno de arco Edmund Buehler MAM-1 que se muestra en la Figura 2.1, y que permite fundir muestras de 5-20 g mediante un arco eléctrico entre un electrodo móvil y el crisol de cobre situado en la cámara del horno.

Antes de iniciar la inducción del arco eléctrico es necesario que en el interior del horno haya una atmósfera inerte de gas argón. Una bomba rotatoria de vacío

incorporada en el horno permite crear esta atmósfera controlada. Una vez alcanzado el vacío requerido, el proceso de purga con argón se realizó cuatro veces.



Figura 2.1: Imagen del horno eléctrico empleado en la síntesis del lingote de la aleación Heusler Ni-Mn-Sn estudiada.

El contacto entre el ánodo (electrodo de tungsteno móvil) y el cátodo (crisol fijo con los elementos constituyentes de la aleación Heusler) produce el arco eléctrico que provoca la fusión del material. Teniendo en cuenta que la temperatura de evaporación del Mn es 2060 °C (cercana a la temperatura de trabajo), para evitar las posibles pérdidas de Mn por evaporación se ha añadido un 5% de exceso de Mn para obtener la composición deseada. La cámara del horno contiene, además, una bolita de zirconio o titanio con el fin de absorber el posible oxígeno remanente en la cámara tras el proceso de purga, evitando así la oxidación.

Para homogeneizar la composición de la muestra fabricada, el proceso se repite varias veces, dándole la vuelta a la muestra en cada proceso de fusión. Al finalizar las fusiones la muestra se enfría libremente tras eyectar el argón e introduciendo aire a presión atmosférica en la cámara. Por último, se extrae la

aleación fabricada y se pesa para cuantificar las pérdidas de material por evaporación.

2.1.2. Melt-spinning

Una vez obtenida la aleación maestra Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{13.5}$ por fusión mediante el arco eléctrico en atmósfera controlada, las cintas policristalinas ricas en Mn se obtuvieron por solidificación rápida mediante la técnica de rueda fría o melt-spinning.

La Figura 2.2 muestra un esquema de las partes principales del proceso de fabricación de las cintas por enfriamiento ultrarrápido o melt-spinning, donde se observa la cámara de alto vacío con suministro del gas inerte argón, y donde se realizan de nuevo varios ciclos de purgado para obtener una atmósfera controlada y evitar oxidaciones.

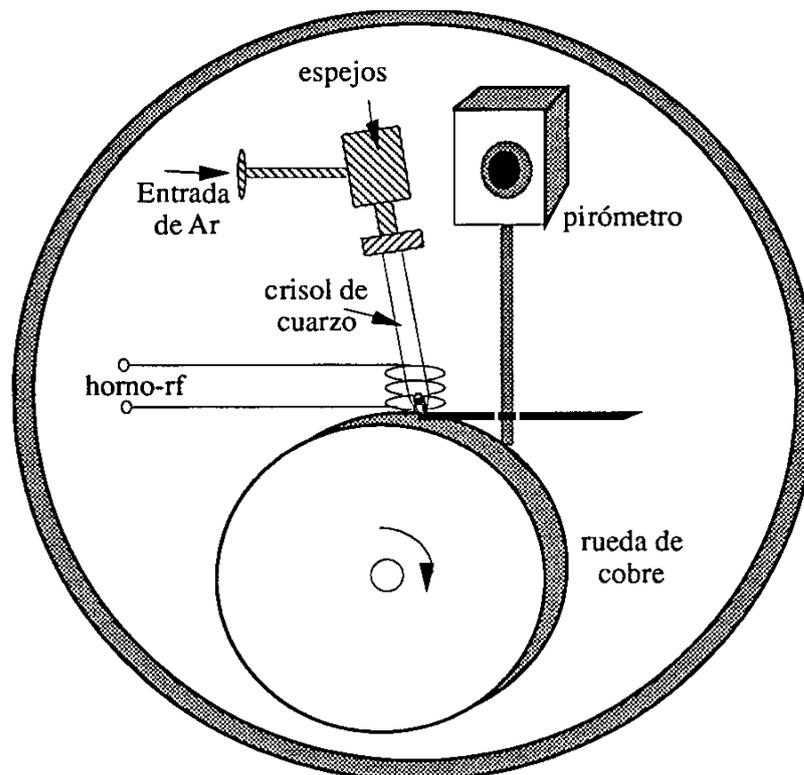


Figura 2.2: Esquema del dispositivo de fabricación de cintas mediante solidificación rápida por rueda fría o melt-spinning.

La muestra se coloca en el crisol de cuarzo donde, mediante corrientes inducidas en el material por medio de una fuente de radiofrecuencia, se calienta el lingote de la aleación maestra hasta que tiene lugar su segunda fusión. Una conexión del gas inerte a presión regulable aplica una sobrepresión que permite eyectar la aleación fundida por el orificio inferior del crisol (de un diámetro de unas décimas de milímetro), sobre la rueda de cobre en rotación (de unos 20-30 cm de diámetro) con velocidad tangencial 48 ms^{-1} [1]. La temperatura a la que la aleación es expulsada se controla con un pirómetro.

Al entrar en contacto el material fundido con el disco de cobre, que se mantiene en continua refrigeración, se inicia la solidificación rápida enfriándose en décimas de milisegundo hasta temperatura ambiente, saliendo despedido tangencialmente de la superficie de la rueda en forma de cinta. Los trozos de cinta obtenidos tienen espesores de 12-15 μm , anchura entre 1 y 3 mm y longitudes de 5-40 mm, dependiendo de la velocidad tangencial de la rueda giratoria.

Controlando las variables del proceso se regulan las propiedades de las cintas como la homogeneidad de la superficie en contacto con la rueda de cobre, según su grado de pulido, o su microestructura dependiendo de la velocidad tangencial de giro de la misma.

Esta técnica se aplica con éxito para producir distintos materiales magnetocalóricos que requieren velocidades de enfriamiento ultrarrápidas. Permite obtener cintas metálicas largas y continuas, como ocurre con las aleaciones amorfas, o trozos cortos y quebradizos cuando el material cristaliza, como en este caso de las muestras que estudiamos [2].

2.2. Técnicas de caracterización

En este apartado se da una breve descripción de las técnicas de análisis térmico y magnético utilizadas para medir, por un lado, la capacidad calorífica C y el calor latente L (o entalpía) de la transformación martensítica TM y, por otro, la imanación M de la aleación Heusler estudiada. Estas técnicas estudian el material a través de su intercambio de energía térmica con el exterior, y de la orientación de sus espines magnéticos en el seno de un campo magnético uniforme, respectivamente.

2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (*Differential scanning calorimetry*, DSC) es una técnica de análisis térmico en la que el material es sometido a un programa de temperatura, tiempo, atmósfera y presión programado, con el fin de determinar las características termodinámicas de las transformaciones que sufre. En nuestro caso, la aleación Heusler experimenta la transformación martensítica TM, transición de fase de primer orden de la fase austenita de alta temperatura a la fase martensita de baja temperatura, junto con transformaciones magnéticas ferro-para, transiciones de fase de segundo orden, tanto en la fase martensita como austenita.

La Figura 2.3.a muestra la cámara de trabajo del DSC en atmósfera de gas inerte, donde se observan dos portamuestras de idéntica masa y material en los que se sitúan el material de referencia (*R*) y el material que se estudia (*S*), y entre los que se comparará la temperatura *T* (con sendos termopares) tras suministrar calor de manera que la variación de temperatura sea constante en las dos muestras.

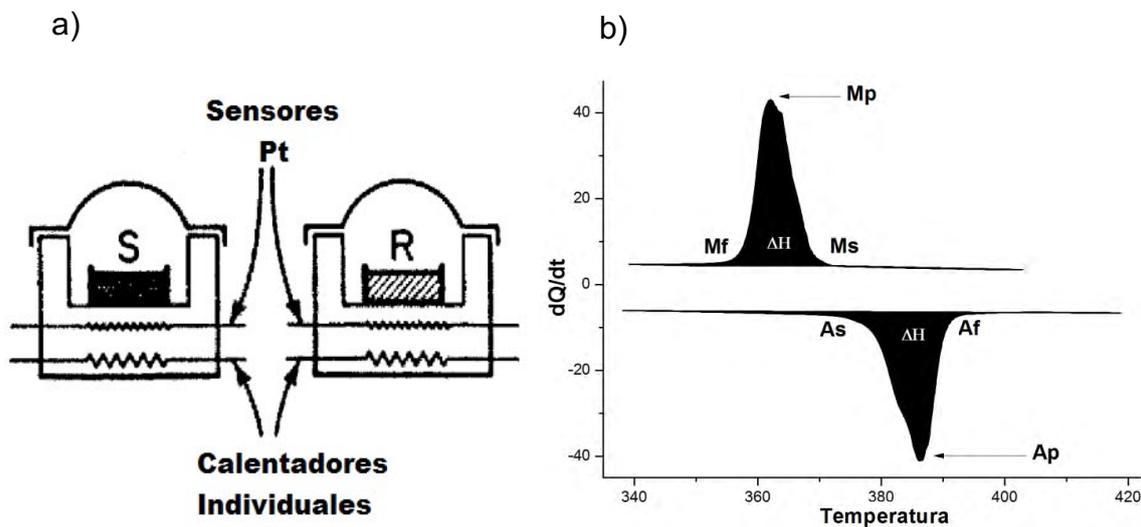


Figura 2.3: a) Esquema de un sistema DSC donde se representan la cámara que contiene la muestra *S* y la del material de referencia *R* [3]. b) Ejemplo esquemático de un termograma.

Esta técnica se basa en medir de manera continua, y en un rango de temperaturas determinado, la energía que es necesario suministrar a la muestra S para mantenerla a la misma temperatura que el material de referencia R.

Esta técnica detecta los cambios en el flujo de calor (HF) de las dos muestras, producidos al absorber o desprender calor la muestra S, según sufra un proceso endotérmico o exotérmico y, por lo tanto, ofrece una medida calorimétrica directa.

A partir de las rampas de calentamiento y enfriamiento ($m = dT/dt$) se obtiene un termograma (Figura 2.3.b, ya descrita en el apartado 1.3), en el que se representa la diferencia del flujo de calor HF por unidad de temperatura entre las muestras S y R. Los picos del termograma se corresponden con transiciones de fase de primer orden, y reflejan la potencia que es necesario aplicar en la transformación (calor latente L), y sus áreas serán proporcionales a los efectos térmicos que experimenta la muestra en la transición.

También se detectan transiciones de fase de segundo orden, como la transición magnética del estado paramagnético al ferromagnético, o viceversa, cuyo cambio provoca un desplazamiento leve en la línea base del termograma (detectado por un cambio de pendiente).

Esta técnica permite, por tanto, caracterizar las temperaturas de inicio y fin de las transformaciones, el valor de la histéresis térmica y la temperatura de Curie. Cuando la muestra no experimenta ninguna transformación, la diferencia del flujo de calor HF es nula y su reflejo en el diagrama una línea horizontal.

2.2.2. Calorimetría diferencial de barrido modulada

La técnica termoanalítica de calorimetría diferencial de barrido modulada (*Modulated Differential scanning calorimetry*, MDSC), permite realizar, además de los ensayos que se pueden realizar en un DSC convencional, una separación de las componentes reversibles e irreversibles de las transiciones de fase de primer orden. Esta separación se consigue mediante la superposición de una variación sinusoidal de temperatura (de frecuencia y amplitud regulables) a la variación principal de calentamiento o enfriamiento. A través de esta técnica se logra obtener con mayor precisión y en menor tiempo, la capacidad calorífica C de la muestra.

En el MDSC se mide el flujo de calor total (o flujo de calor DSC) simultáneamente con la componente asociada a la capacidad calorífica C (flujo de calor reversible) y la componente cinética (flujo de calor no reversible).

El efecto neto de someter a un perfil complejo de calentamiento a la muestra es el equivalente que tendría lugar si se efectuasen al mismo tiempo dos experimentos sobre el material, la aplicación de una variación de calentamiento lineal y otra sinusoidal, obteniéndose un flujo de calor de amplitud modulada.

Esta técnica presenta la desventaja de que es difícil aislar térmicamente la muestra y se asume que no existen pérdidas de calor, ya que las correcciones por estas pérdidas son de difícil estimación.

2.2.3. Técnicas de caracterización magnética

Para estudiar las propiedades magnéticas de la muestra se ha empleado, dentro de las técnicas existentes basadas en la ley de inducción electromagnética de Faraday, un magnetómetro de muestra vibrante aplicando el campo magnético H en la dirección de laminado de la muestra para evitar los efectos desimanadores.

El magnetómetro de muestra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer VSM*), inventado por S. Foner en 1955 [4], permite medir el momento magnético M de una muestra en función del campo magnético aplicado, la temperatura, el ángulo (definido por la muestra y la dirección del campo) y el tiempo.

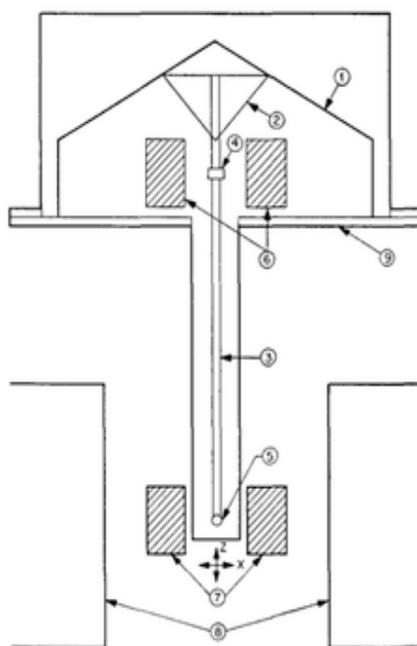


Figura 2.4: Esquema simplificado de los componentes básicos de un VSM: (1) resonador mecánico, (2) soporte cónico, (3) portamuestras, (4) muestra de referencia, (5) muestra, (6) bobinas de referencia, (7) bobinas de detección, (8) polos del electroimán, (9) bastidor metálico [4].

En la Figura 2.4 se muestra el dispositivo VSM en el que la muestra, situada en el extremo de una varilla no magnética, se hace vibrar sinusoidalmente en un campo magnético uniforme creado por un electroimán, de manera que la variación de flujo magnético que atraviesa la bobina de detección, debido a la oscilación mecánica a lo largo del eje de la bobina, induce una fuerza electromotriz (fem) proporcional al momento magnético de la muestra.

Una segunda fuerza electromotriz es inducida en las bobinas de referencia por una muestra de referencia de momento magnético conocido.

A partir de las señales recogidas en forma de fem inducida se obtiene el momento magnético de la muestra.

En este trabajo se ha utilizado un magnetómetro VSM *VersaLab* de *Quantum Design*, que permite controlar la temperatura (desde 50 K a 400 K) y el campo magnético (hasta 3 T) aplicado mediante una bobina superconductora. El equipo

posee una sensibilidad en la determinación del momento magnético de la muestra del orden de 10^{-6} emu.

El momento magnético de la muestra se ha medido a campo constante, en los rangos de temperatura y campo citados, usando los protocolos ZFC (*zero-field cooling*: se mide la imanación calentando con campo aplicado pero previamente se he enfriado a campo nulo, de ahí su nombre), FC (*field-cooling*: se mide la imanación enfriando con campo aplicado) y FH (*field-heating*: se mide la imanación calentando con campo aplicado). Antes de realizar las medidas ZFC la muestra se calentó a 400 K para desimantarla. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 5 Kmin^{-1} , y en cada uno de los casos se mide el momento magnético cada 0.5 K.

Esta técnica permite, por tanto, caracterizar las temperaturas de inicio y fin de las transformaciones, el valor de la histéresis térmica y la temperatura de Curie.

Referencias

- [1] J. D. Santos, T. Sánchez, P. Álvarez, M.L. Sánchez, J.L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, Ll. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga. *J. Appl. Phys.* 103 , 07B326 (2008).
- [2] E. J. Lavernia, T. S. Srivatsan, *J Mater Sci.* 45, 287 (2010).
- [3] E. N. Kaufman, *Characterization of Materials Vol. 1*, Wiley- Interscience (2003).
- [4] S. Foner, *Rev. Sci. Inst.* 30, 548 (1959).

3. Influencia del calor latente en la determinación indirecta del MCE

Resumen:

En este capítulo se describe la influencia del calor latente de la transición martensítica en la determinación indirecta del cambio adiabático de temperatura ΔT_{ad} de la muestra estudiada. El ΔT_{ad} se ha obtenido de tres formas distintas; i) ΔT_{ad} a partir de la resolución numérica del diagrama S(T,H); ii) ΔT_{ad}^T a partir de las relaciones termodinámicas (citadas en el apartado 1.1), y iii) ΔT_{ad}^m a partir de la relación termodinámica modificada, tras considerar las transiciones de fase de primer orden, idealmente abruptas, como una transición de fase de segundo orden y por lo tanto, pudiendo aplicar la termodinámica continua. Dado que las relaciones termodinámicas no tienen en cuenta el calor latente L de la transición martensítica, las discrepancias entre ΔT_{ad} y ΔT_{ad}^T son significativas, discrepancias que se minimizan con la expresión modificada ΔT_{ad} y ΔT_{ad}^m .

3.1. Medidas de la imanación

La Figura 3.1 representa las curvas ZFC medidas para los distintos campos desde $\mu_0 H = 5mT$ hasta $\mu_0 H = 3T$ y en el rango de temperaturas de 50 K a 400 K, y donde se observan las transiciones magnetoestructural (MT) y magnética.

La transición magnetoestructural se corresponde con la transición martensítica inversa (aumentando la temperatura) de la fase martensita (MP) a la fase austenita (AP) a la temperatura $T_{MT} \sim 275$ K, a partir de la cual tiene lugar el cambio en la imanación, representado en la gráfica por un salto abrupto.

Se observa la evolución de la temperatura de la transición martensítica T_{MT} con el campo, desplazándose T_{MT} a temperaturas menores a medida que aumenta el campo.

La transición magnética ocurre en la AP y se corresponde con una transición ferro-paramagnética a la temperatura $T_C \sim 310$ K, obtenida como el punto de inflexión de la curva de imanación a bajo campo ($\mu_0 H = 5mT$).

La temperatura de Curie T_C resulta independiente del campo H aplicado.

El comportamiento de la imanación M a baja T y bajo H no se ha estudiado en este trabajo [1] y es consecuencia de la anisotropía magnética.

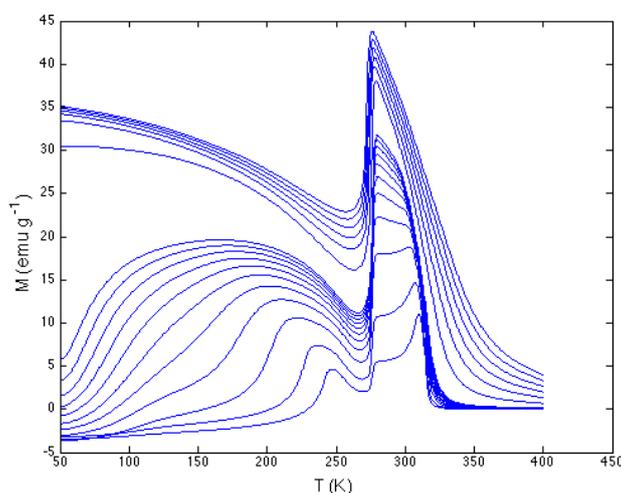


Figura 3.1: Dependencia térmica de las curvas de imanación ZFC de la muestra para distintos campos desde $\mu_0 H = 5mT$ hasta $\mu_0 H = 3T$.

En la Figura 3.2 se representan las curvas FC medidas para los distintos campos, en esta gráfica puede verse histéresis térmica, siendo menor el valor de T_{MT}^{ZFC} , lo que implica un menor $\delta T = T_{MT}^{ZFC} - T_{MT}^{FC}$.

Así mismo, se observa como desaparece el comportamiento observado en la Figura 3.1 a baja temperatura y bajo campo, mientras que el comportamiento en la fase asutenita AP es equivalente al de las curvas ZFC.

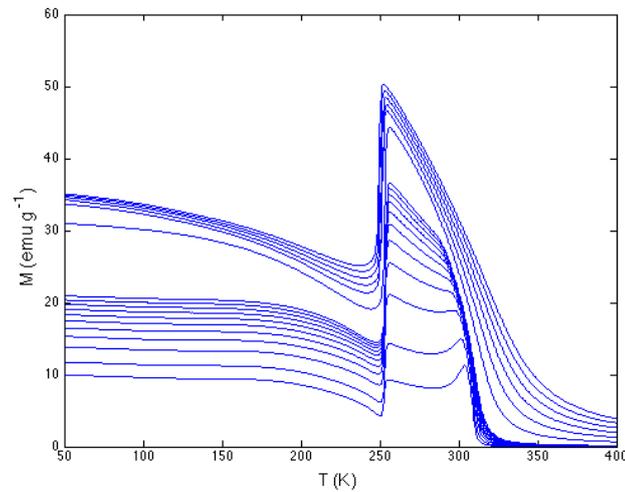


Figura 3.2: Dependencia térmica de las curvas de imanación FC de la muestra para distintos campos desde $\mu_0 H = 5mT$ hasta $\mu_0 H = 3T$.

Por último se representan las curvas correspondientes al calentamiento con campo o FH en la Figura 3.3. en las que puede verse como la temperatura de transición martensítica T_{MT} toma el mismo valor que en el caso de las curvas ZFC, el comportamiento en la fase austenita AP es equivalente al de las curvas de imanación obtenidas según los protocolos ZFC y FC y no se observa el comportamiento de la imanación a baja temperatura y bajo campo observado en las curvas ZFC.

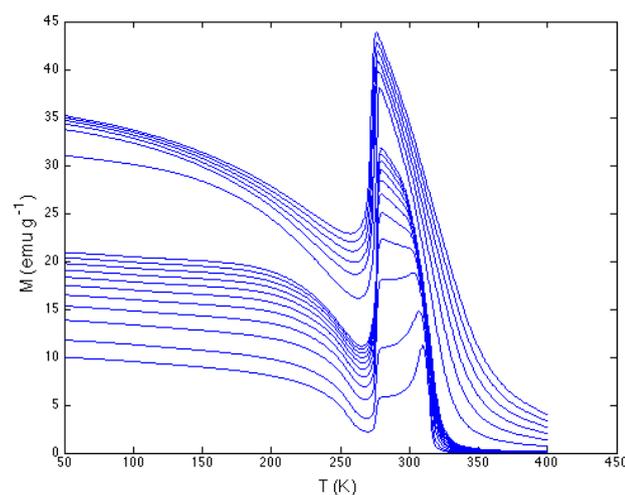


Figura 3.3: Dependencia térmica de las curvas de imanación FH de la muestra para distintos campos desde $\mu_0 H = 5mT$ hasta $\mu_0 H = 3T$.

Resulta interesante en las aleaciones Heusler estudiar el comportamiento de la imanación en los protocolos ZFC, FC y FH (descritos en el capítulo 2). En las siguientes gráficas se representa M en los tres protocolos y se estudia su evolución para distintos valores de campo.

La Figura 3.4 muestra las curvas ZFC, FC y FH obtenidas a campo bajo ($H=10mT$). Observándose un comportamiento complejo en la transición martensítica (MT) y diferencias entre los protocolos ZFC y FC con respecto a la curva FH. También se observan

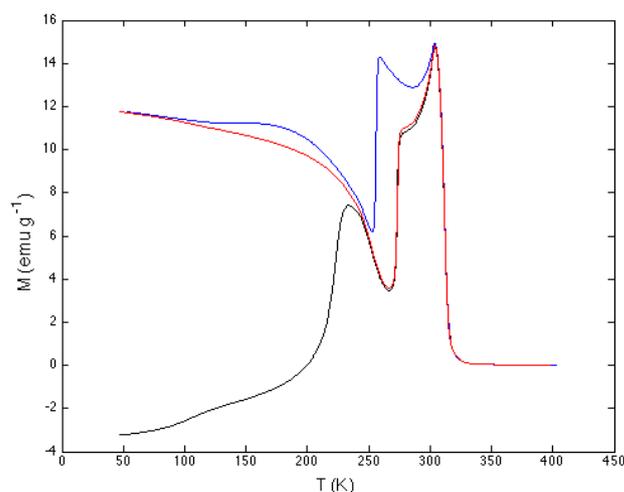


Figura 3.4: Dependencia de la imanación con la temperatura para los ciclos ZFC (línea negra), FC (línea roja) y FH (línea azul) a campo bajo, medidos a $H=10mT$.

La Figura 3.5 muestra un ejemplo de las curvas ZFC, FC y FH obtenidas para un campo $H=50mT$, donde puede verse la evolución con el campo con respecto a la Figura 3.4, siendo en este caso menor la diferencia entre los protocolos FC y FH con respecto al ZFC a temperaturas previas a la transición MT que a bajo campo, se observa también la histéresis térmica δT en la transición martensítica más definida.

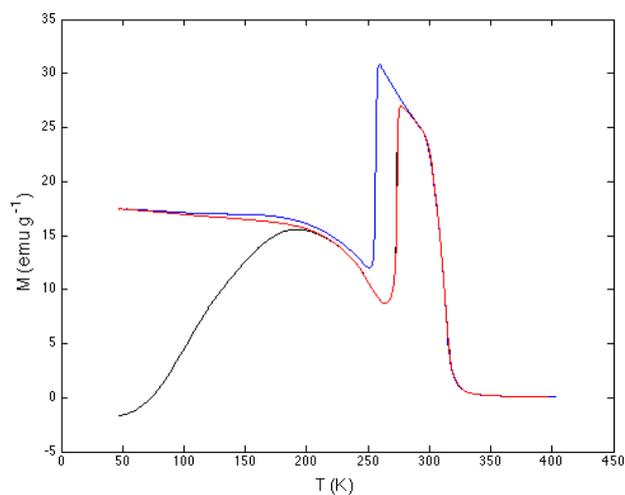


Figura 3.5: Dependencia de la imanación con la temperatura para los ciclos ZFC (línea negra), FC (línea roja) y FH (línea azul), medidos a $H=50\text{mT}$.

Finalmente la Figura 3.6. corresponde a las curvas ZFC, FC y FH medidas a campo alto ($H=3T$), donde puede observarse la equivalencia entre las curvas en los 3 protocolos a temperaturas previas y posteriores a la transición y la histéresis térmica de la transición martensítica MT bien definida.

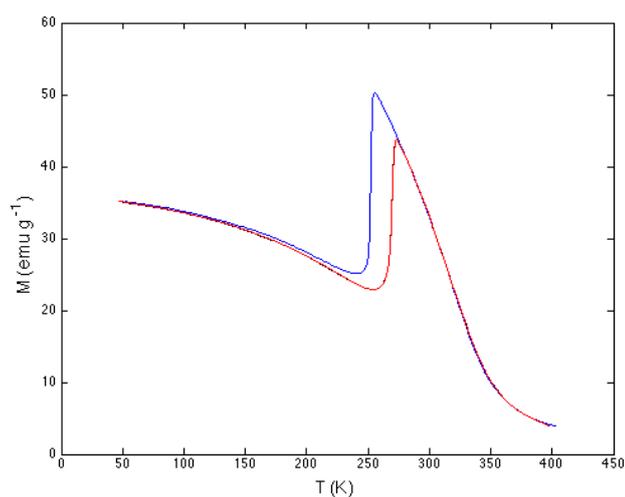


Figura 3.6: Dependencia de la imanación con la temperatura para los ciclos ZFC (línea negra), FC (línea roja) y FH (línea azul) a campo alto, medidos a $H=3T$.

3.2. Determinación del cambio isoterma de entropía magnética

Las curvas de imanación estudiadas anteriormente permiten calcular la variación de entropía ΔS aplicando la relación de Maxwell (ecuación 1.6)

$$\Delta S(T, H) = \mu_0 \int_0^H \partial M_{T,H} dH' \quad (3.1)$$

A continuación se representa el cálculo de la variación de entropía ΔS (Figura 3.7) calculada a partir de las medidas de la imanación en los protocolos ZFC y FC aplicando la relación de Maxwell dada por la ecuación (3.1). En esta gráfica puede verse el pico agudo de variación de entropía correspondiente al MCE inverso que toma un valor aproximado $\Delta S \sim 17 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ para el protocolo FC y $\Delta S \sim 11 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ para el protocolo ZFC, pudiendo observarse la existencia de histéresis entre ambos protocolos asociada a la transición de fase de primer orden. Se observa, además, el MCE directo de la transición de segundo orden ferro-paramagnética sin histéresis entre los protocolos ZFC y FC al tratarse de una transición de segundo orden, alcanzando un mínimo correspondiente a la temperatura de Curie de aproximadamente $T_{CA} \sim 310 \text{ K}$, y que toma el valor de $\Delta S \sim -2 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$. Es decir, el valor absoluto de la variación de entropía ΔS asociado a la transición de fase de primer orden es aproximadamente 6 veces el valor de la variación entropía obtenida para la transición de segundo orden. Puede observarse como para puntos alejados de la transición, a bajos y altos campos aplicados, el comportamiento que resulta de ambos protocolos se solapa.

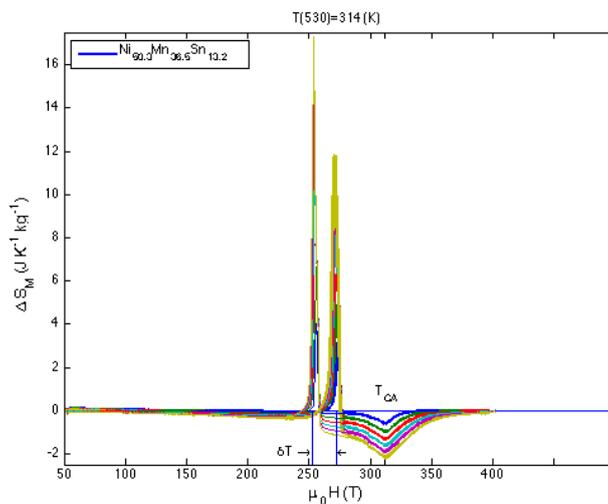


Figura 3.7: Variación de entropía magnética ΔS en función del campo aplicado obtenida a partir de las curvas termomagnéticas según los protocolos ZFC y FC [1].

3.3. Medidas de la capacidad calorífica

La Figura 3.8 muestra la capacidad calorífica vs T a campo magnético cero $C(T, 0)$ obtenidas, midiendo en un rango de temperaturas de 170 K a 420 K, en incrementos de 0.5 K. Estas medidas han sido realizadas en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Ciudad Real.

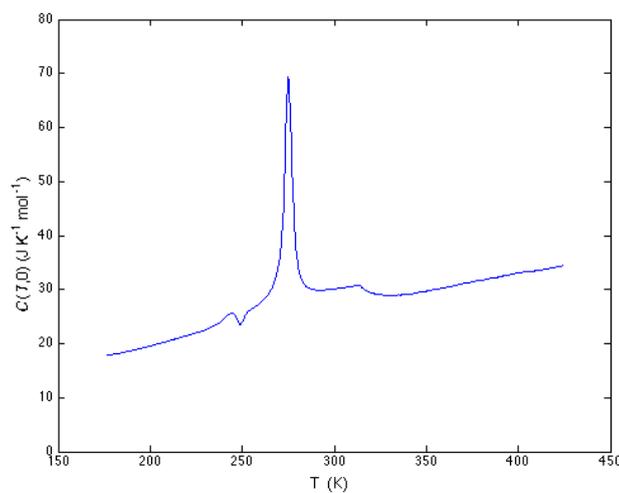


Figura 3.8: Capacidad calorífica a campo cero en función de la temperatura desde 170K a 420K.

La representación abarca las transiciones de fase magnética y magnetoestructural y permite determinar la temperatura de la transformación martensítica $T_{TM} \sim 275$ K (máximo de la curva) y la temperatura de Curie de la austenita $T_{CA} \sim 310$ K, coincidiendo con las medidas de imanación vs T a 50 mT.

Las medidas de $C(T, 0)$ permiten determinar la entropía a campo nulo $S(T, 0)$, referida a la temperatura $T_1 \sim 170$ K, a partir de la ecuación

$$S(T, 0) = \int_{A_S}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (3.2)$$

La entropía en función de la temperatura a campo cero se representa en la Figura 3.9. Se puede observar el comportamiento lineal de la entropía en la fase martensítica MP, el salto en torno a la temperatura de la transformación MT $T_{TM} \sim 275$ K y el posterior comportamiento lineal en la fase austenítica AP, con un leve cambio de pendiente después de la temperatura de Curie $T_{CA} \sim 310$ K

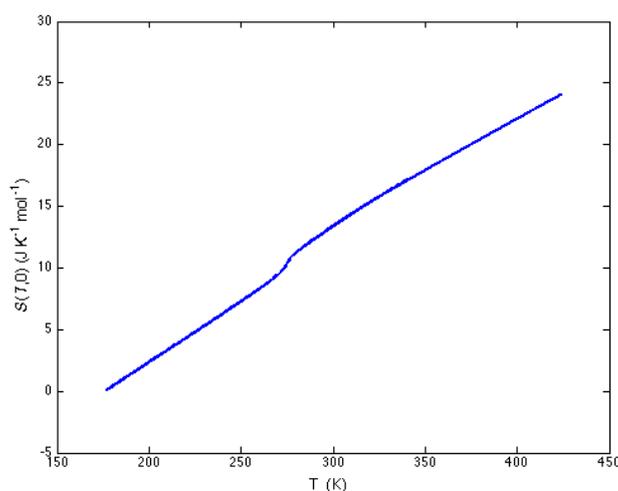


Figura 3.9: $S(T, 0)$ Entropía a campo cero en función de la temperatura en el rango de 170K a 420K.

En esta medida no se ha cuantificado el calor latente asociado a la transición martensítica MT, por lo que $S(T, 0)$ no visualiza el salto de entropía asociado al calor latente de la MT y cuya influencia se estudia a continuación.

3.4. Medidas del calor latente

En la discusión previa no se ha considerado el calor latente L de la transición MT, inherente a las transiciones de fase de primer orden, y que provoca un salto en la entropía. En materiales con transiciones de fase de primer orden $S(T, H)$ resulta

$$S(T, H) = S(T, 0) + \Delta S(T, H) = \int_{T_1}^T (C(T', 0)/T')dT' + \delta S(T) + \int_0^H \partial M_{T,H} dH' \quad (3.3)$$

donde $S(T, 0)$ viene dado por la ecuación 3.1. y $\delta S(T)$ por

$$\delta S(T) = \int_{A_S}^T (g_{MT}(T')/T')dT' \quad (3.4)$$

que tiene en cuenta el cambio de entropía asociado con la transformación martensítica en el rango de temperaturas $A_S < T < A_F$, y donde g se define como $g = \frac{HF}{m}$, con HF el flujo de calor (*heat flow*) y m la variación de la temperatura con respecto al tiempo ($m = dT/dt$).

Las medidas del DSC de la muestra se presentan en la Figura 3.10, donde se recogen las curvas de calentamiento y enfriamiento, medidas en el rango de temperaturas de 170 K a 380 K, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 K/min. Estas medidas se realizaron en la Universidad de Girona.

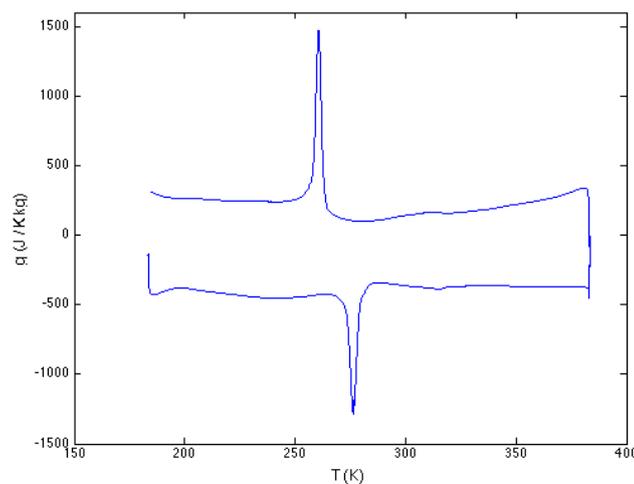


Figura 3.10: Diagrama DSC de calentamiento y enfriamiento para la muestra estudiada, medido en J/Kkg) en el rango de temperaturas de 170 K a 380 K.

De nuevo se puede observar la histéresis térmica δT asociada a la transformación martensítica y que separa los dos picos relativos a las temperaturas de la transformación directa (martensítica) durante el proceso exotérmico y la inversa que acontece durante el proceso endotérmico. Dos pequeños hombros que aparecen en ambos procesos, a la derecha de los picos corresponde a la temperatura de orden de la austenita, y que está en consonancia con los valores obtenidos en las curvas termomagnéticas y en la de la capacidad calorífica, Fig. 3.7 y 3.8.

El valor de g que viene definido por el área del pico endotérmico de la curva de calentamiento de la muestra, representada en la Figura 3.10:

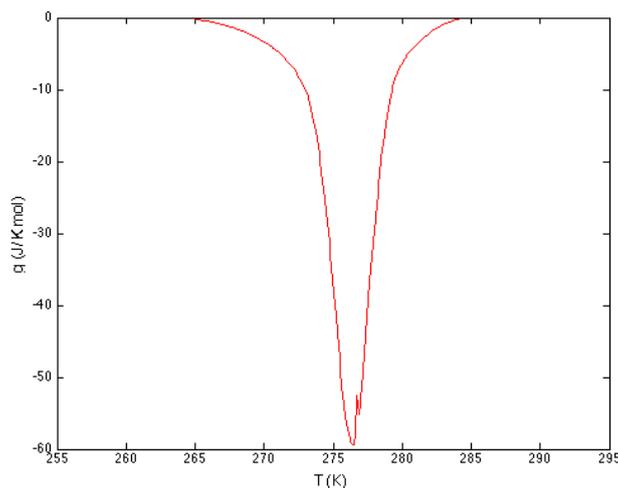


Figura 3.11: Curva DSC en el pico endotérmico de la transformación martensítica.

A partir de este valor de g se obtiene el calor latente L

$$L = \int_{A_S}^T g dT \quad (3.5)$$

representado en la Figura 3.12 en Jg^{-1} . El resultado obtenido para la transformación martensítica completa resulta ser del orden de $L = 3.7 \text{ Jg}^{-1}$.

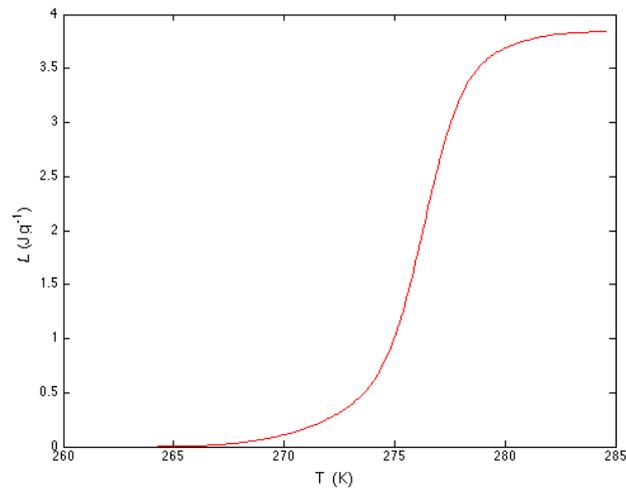


Figura 3.12: Calor latente en función de la temperatura en el rango de temperaturas $A_S < T < A_F$.

A partir de 275 K, temperatura de la MT, el salto en L indica la coexistencia de las dos fases durante la transformación hasta que se satura cuando ya la fase austenita es mayoritaria.

En la Figura 3.13 se representa δS calculado a partir de la ecuación (3.4), junto con δS_2 definido de la siguiente forma alternativa:

$$\delta S_2(T) = \frac{1}{T} \int_{A_S}^T g \, dT = \frac{L}{T} \quad (3.6)$$

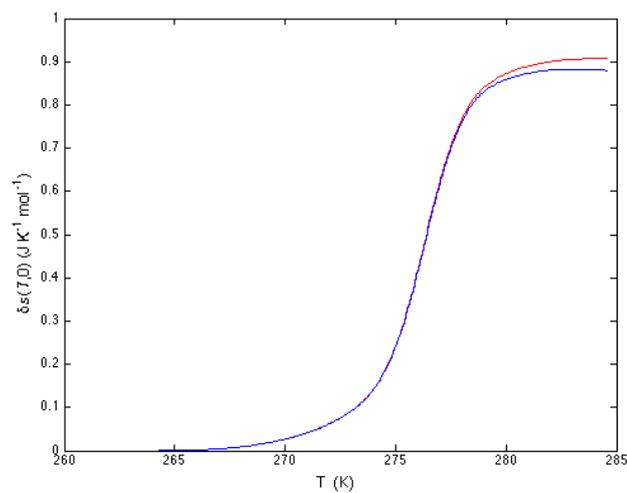


Figura 3.13: Comparación de la variación de entropía debida al calor latente en función de la temperatura, evaluada a partir de las ecuaciones 3.4 (curva en rojo) y de la ecuación 3.6 (curva en azul).

Se observa una leve discrepancia en los valores del cambio de entropía a campo cero obtenidos según ambas expresiones, tan solo en el rango de temperatura por encima de la correspondiente a la transformación martensítica completa. Para el cálculo del cambio adiabático de temperatura se empleará la curva obtenida de la integración numérica de δS dada por la ecuación (3.4).

3.5. Determinación indirecta de ΔT_{ad}

La variación de temperatura en condición adiabática se puede obtener mediante tres métodos: de forma numérica de las curvas $S(T,H)$, a partir de las relaciones termodinámicas, y por último mediante las relaciones termodinámicas modificadas.

En materiales con transiciones de fase de primer orden, la determinación indirecta de ΔT_{ad} se puede realizar a partir de las curvas $S(T,H)$:

$$S(T,H) = S(T,0) + \Delta S(T,H) = \int_0^T (C(T',0)/T') dT' + \mu_0 \int_0^H \partial M_{T,H} dH' \quad (3.7)$$

resolviendo numéricamente el primer término:

$$S(T,0) = S(T + \Delta T_{ad}, H) \quad (3.8)$$

Tal y como se representa en la Figura 3.14.

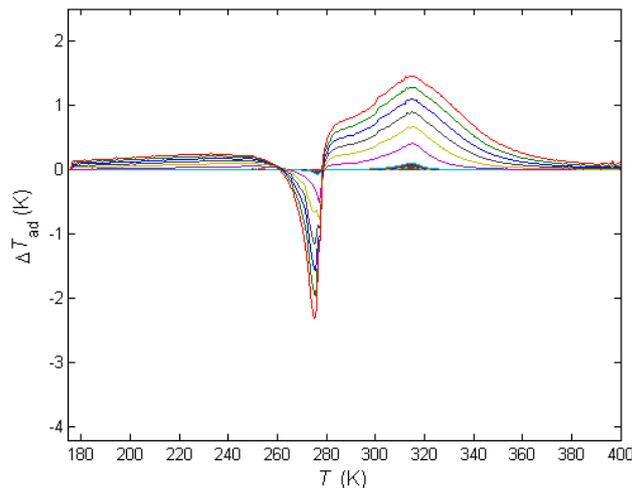


Figura 3.14: Dependencia térmica del cambio de entropía magnética de la muestra para los diferentes campos magnéticos aplicados desde $\mu_0 H = 5mT$ hasta $\mu_0 H = 3T$.

Sin embargo, para materiales con transiciones de fase de segundo orden, se puede considerar la relación dada por la termodinámica (ecuación 1.8)

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = -\frac{T(0)}{C(T,0)} \Delta S(T, H) \quad (3.9)$$

considerando las aproximaciones $\Delta T_{ad}(H)/T(H) \ll 1$ y $C(T, H) \approx C(0, H)$.

En la Figura 3.15 se representa el ΔT_{ad}^T a partir de las relaciones termodinámicas

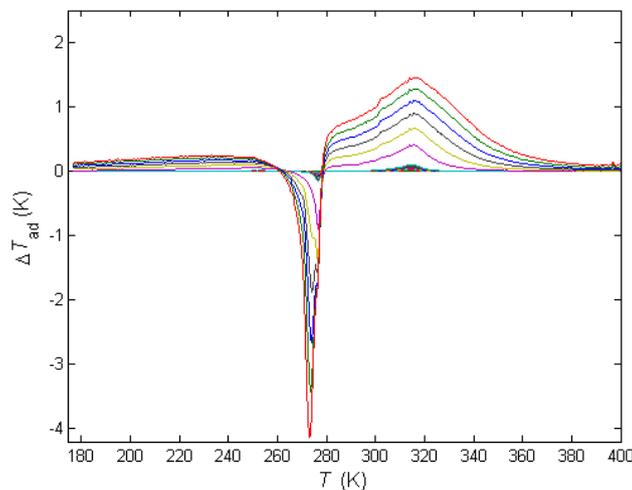


Figura 3.15: Dependencia térmica de ΔT_{ad}^T para los distintos campos aplicados.

En la Figura 3.16 se compara la variación de temperatura en condición adiabática ΔT_{ad} calculada numéricamente a partir de la ecuación 3.8, y a partir de la termodinámica ΔT_{ad}^T (ecuación 3.9). Ambas variaciones térmicas coinciden en el rango de temperaturas inferior a la de la transformación estructural y en el rango de la transición magnética. La diferencia entre ellas es patente en cambio durante la transformación martensítica. Este efecto se debe a la aproximación realizada en el cálculo de ΔT_{ad}^T a partir de la ecuación 3.9. y la diferencia entre los mínimos es del orden de casi 2 K, ver el zoom de la Figura 3.16 mostrado en la Figura 3.17. En esta figura también queda patente el desplazamiento térmico de los mínimos

respecto a T_{TM} debido a que la expresión termodinámica no contempla el efecto del campo magnético sobre la transformación martensítica.

Sin embargo, en el rango de la transición magnética, todos los máximos aparecen a la misma temperatura (de Curie de la austenita) y con igual amplitud

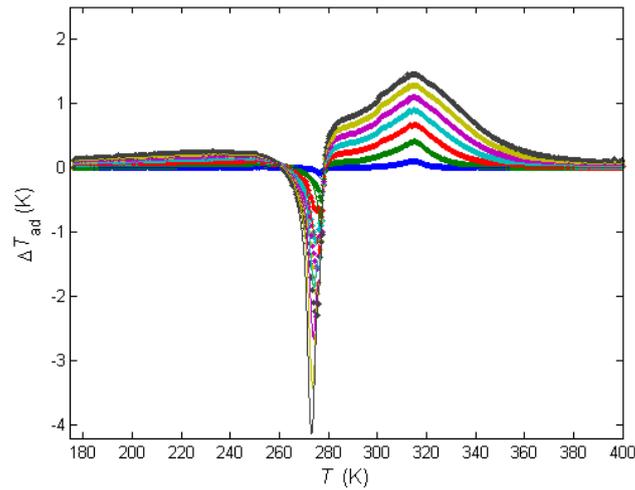


Figura 3.16: Dependencia térmica de ΔT_{ad} y ΔT_{ad}^T para los distintos campos aplicados. Los puntos corresponden a ΔT_{ad} y las líneas continuas a ΔT_{ad}^T .

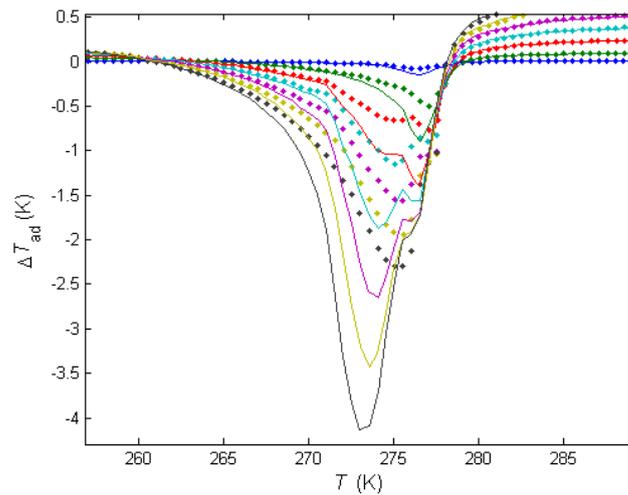


Figura 3.17: Dependencia térmica de ΔT_{ad} y ΔT_{ad}^T para los distintos campos aplicados, en el rango de temperatura correspondiente a la transformación martensítica. Los puntos corresponden a ΔT_{ad} y las líneas continuas a ΔT_{ad}^T .

Si se modifica entonces la ecuación (3.10) para que resulte válida tanto para las transiciones de fases de primero como de segundo orden (en las que $g_{MT} = 0$)

$$\Delta T_{ad}^0(T, H) = \frac{T^{(0)}}{c(T,0)+g_{MT}(T)} \Delta S(T, H) \quad (3.11)$$

Obtenemos el tercer método del cálculo de la variación de temperatura en condición adiabática.

Y si aplica, además, una corrección teniendo en cuenta que el campo magnético aplicado desplaza la curva de imanación para los distintos campos a temperaturas menores, se observa un buen acuerdo para la transición de fase de segundo orden y menos discrepante en el rango de la transformación martensítica, como se puede observar en la Figura 3.18 donde se compara la variación de temperatura modificada calculada ΔT_{ad}^m teniendo en cuenta la entalpía de la transformación martensítica, con el ΔT_{ad} numérico.

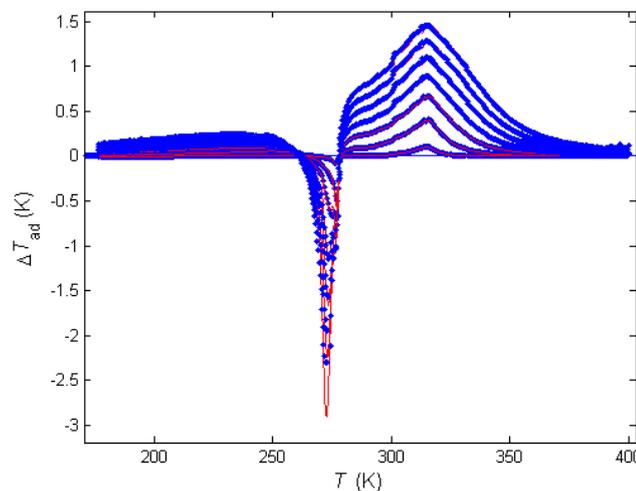


Figura 3.18: Dependencia térmica de ΔT_{ad} (curvas en azul) y ΔT_{ad}^m (curvas en rojo) para distintos campos magnéticos aplicados.

En las Figuras 3.19, 3.20 y 3.21, se pueden observar un zoom en tres rangos de temperatura correspondientes a las dos transiciones de fase existentes en la cinta de

aleación Heusler y a temperaturas por encima de la transición ferro-paramagnética de la austenita.

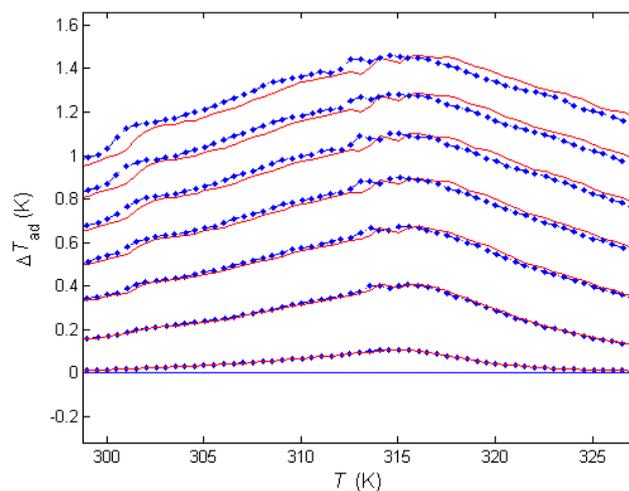


Figura 3.19: Dependencia térmica de ΔT_{ad} y ΔT_{ad}^m para los distintos campos aplicados en el rango de temperaturas de 298 K a 328 K.

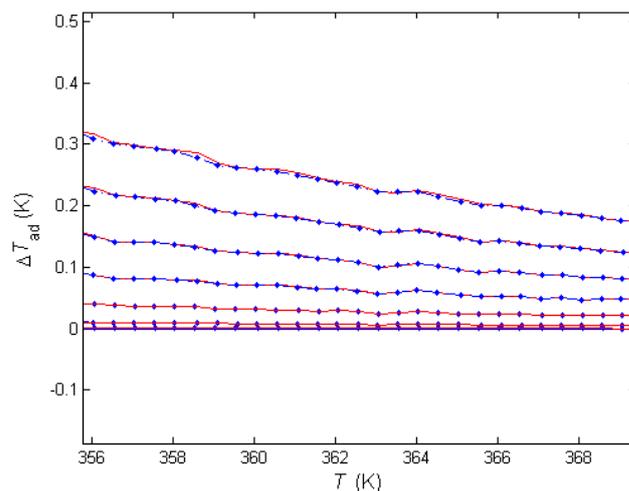


Figura 3.20: Dependencia térmica de ΔT_{ad} y ΔT_{ad}^m para los distintos campos aplicados en el rango de temperaturas de 355 K a 370 K.

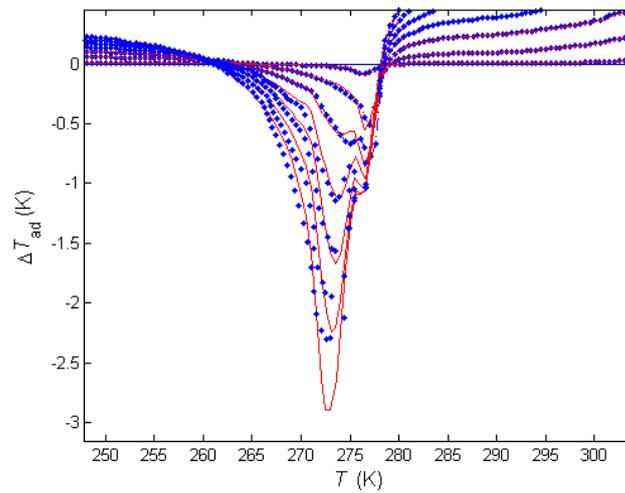


Figura 3.20: Dependencia térmica de ΔT_{ad} y ΔT_{ad}^m para los distintos campos aplicados en el rango de temperaturas de 245 K a 305 K.

En la figura 3.19 se observa como la curvas correspondientes a ΔT_{ad}^m presentan valores inferiores a las correspondientes a ΔT_{ad} en el rango de T . inferiores a la de la transformación estructural, mientras que para valores superiores las sobrepasan. Esto es consecuencia de que en la ecuación 3.11 la capacidad calorífica corresponde al valor cero de campo magnético aplicado [2].

3.6.Referencias

- [1] R. Caballero-Flores, L. González-Legarreta, W.O. Rosa, T. Sánchez, V.M. Prida, Ll. Escoda, J.J. Suñol, A. B. BAtdalov, A. M. Aliev, V.V. Koledov, V. G. Shavrov, B. Hernando, J. Alloy. Comp. 629, 332-342 (2014)
- [2] R. Caballero-Flores, V. Sánchez Alarcos, V. Recarte, J. I Pérez Landzábal, C. Gómez Polo, J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 205004 (2016)

4. Conclusiones

La influencia del calor latente en la transformación martensítica de una cinta de aleación de Heusler de composición $\text{Ni}_{50.0}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{13.5}$ no estequiométrica ha quedado patente en este trabajo. De hecho, se han detectado las discrepancias existentes en la variación de temperatura determinada en condiciones adiabáticas que caracteriza el efecto magnetocalórico en la muestra, al considerar o no el calor latente intrínseco a la transformación estructural. También se ha comprobado experimentalmente la expresión propuesta en la bibliografía que permite evaluar el efecto magnetocalórico en materiales que presentan transformaciones estructurales de primer orden (martensítica en la muestra estudiada) y transiciones de segundo orden (ferro-paramagnética) que acontecen en rangos de temperatura próximos.