

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE COSTA RICA
ESCUELA DE CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES
LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN MATERIALES
CM 5301 PROYECTO FINAL DE GRADUACIÓN

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES MAGNETOCALÓRICAS Gadolinio-Fe

REALIZADO POR: ANA MARÍA RODRÍGUEZ PEREIRA

PROFESOR GUIA: ING. ROBERTO FERNÁNDEZ CHAVEZ, LIC.

ASESOR UNAM: Dr. ISRAEL BETANCOURT REYES

PROFESOR LECTOR: ING. GALINA PRIDYBAILO CHEKAN MSc

PROFESOR LECTOR: ING. JOSE ALBERTO RAMIREZ PICADO, MBA

Febrero 2016

ACTA DE ENTREGA DEL INFORME FINAL DE LA PRÁCTICA DIRIGIDA

Se certifica que se ha recibido el Informe Final Proyecto Final de Graduación, realizado por la estudiante Ana María Rodríguez Pereira, carné 201054410, la cual se titula: Síntesis y Caracterización de Aleaciones Magnetocalóricas de Gadolinio-Fe y que se realizó en el Instituto de Investigación en Materiales (IIM), de la Universidad Autónoma de México (UNAM) en el II Semestre de 2016.

El Proyecto Final de Graduación es un requisito académico del Programa de Licenciatura en Ciencia e Ingeniería en Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Ing. Roberto Fernández Chávez, Lic.

Profesor Guía

Ana María Rodríguez Pereira

Estudiante

Ing. Jose Alberto Ramírez Picado, MBA

Profesor Lector
Escuela

Ing. Galina Pridybailo Chekan, MSc

Profesora Lectora y Directora de la
de Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Cartago, 5 de Febrero del 2016.

Dedicatoria

A todas las mujeres que día con día viven bajo la sombra del mito de que no son suficientes.

Ni este documento ni siquiera esta dedicatoria, va a cambiar esa situación.

De todas maneras, a ustedes.

Agradecimientos

Al proyecto PAPIIT: IN104313, "Obtención y caracterización de imanes permanentes nanoestructurados metálicos y cerámicos", por la beca otorgada en la modalidad Licenciatura/Titulación

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por el uso de sus laboratorios e infraestructura.

Al Dr. José Israel Betancourt Reyes, por la tutoría para la realización de este trabajo.

Al M.en C. Jonathan Zamora, por su apoyo y asesoría en el trabajo de Laboratorio para la realización de este trabajo

Al Ing. Roberto Fernández Chaves por su apoyo y ayuda en el desarrollo de esta Investigación.

Al Ing. Jose Alberto Ramírez Picado, MBA y la Ing. Galina Pridybailo Chekan, MSc por sus aportes en la revisión de la Investigación como parte del jurado revisor.

A Gilberto Cruz, Guadalupe Flores y especialmente a Valeria Cruz y Santiago Salazar. Quienes me ayudaron cuando más lo necesitaba, ustedes hicieron de sus casas un hogar para mí.

A mis amigos Luis Roberto Villalobos Arias, Eugenio Corea Zúñiga y Gabriela Navarro Jiménez por su apoyo incondicional.

A Roberto Navarro Mata por su apoyo durante todo el desarrollo de la investigación y su invaluable ayuda en la realización de la presentación de la defensa.

A Eduardo Rodríguez Del Valle, quien siempre ha creído en mí.

A mis hermanos Rosaura, Jose Mario y Luis Alfonso que gracias a su compañía y apoyo hicieron que nunca me sintiera sola.

A David Eduarte Rodríguez por estar ahí todos los días, por su apoyo y cariño incondicional.

Y especialmente a mis papás Mario y Maritza quienes me han apoyado de todas las maneras existentes, ustedes son mi mayor inspiración y la razón por la que todo esto es posible.

A todos ustedes gracias, sin su apoyo y ayuda todo esto hubiera sido muchísimo más difícil.

Resumen

La investigación realizada tiene como objetivo principal caracterizar el efecto magnetocalórico de aleaciones Gadolinio-Fe fabricadas mediante las técnicas de colado por succión y Solidificación ultrarrápida para determinar cuál de los procesos genera mejores propiedades magnéticas.

Se analizaron cuatro muestras: lingote de Gadolinio directo del proveedor, lingote de Gadolinio fabricado mediante colado por succión, cintas de Gadolinio fabricada mediante Solidificación ultrarrápida y cintas de una aleación de 96% Gadolinio y 4%Fe. Estas fueron analizadas por las técnicas de difracción de rayos X, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). También fueron analizadas mediante la técnica de magnetometría de muestra Vibrante, y a partir de los resultados obtenidos se graficaron Curvas de Histéresis, de las cuales se determinaron los valores de magnetización de saturación y campo coercitivo. Esta técnica también permitió caracterizar el efecto magnetocalórico de las muestras, pues a partir de los datos obtenidos se graficaron curvas de termomagnetización y de la Relación de la Entropía magnética respecto a la temperatura.

A partir del análisis de las curvas termomagnéticas, se puede afirmar que todas las muestras analizadas presentan transición de un comportamiento magnético a no magnético en un rango de temperaturas de 289-292 K. Mientras que el análisis de las Curvas del cambio de entropía respecto a la temperatura, mostró que dicha propiedad pasa por un máximo que coincide con la temperatura de Curie de cada muestra, y que la entropía magnética varía en un intervalo de entre 4.0 y 5.5 J/kgK, lo cual es congruente con los valores reportados de variación de entropía para Gadolinio puro.

De todas las muestras analizadas, el lingote de Gadolinio fabricado mediante la técnica de colado por succión es el proceso que genera las mejores propiedades magnéticas, ya que dicha aleación mostró el valor más alto de magnetización de saturación a temperatura ambiente (89.7107 emu/g), así como el máximo valor de entropía magnética (5.5 J/kgK).

Abstract

This investigation has as main objective to characterize the magnetocaloric effect of Gadolinio-Fe alloys made by casting techniques of suction casting and and rapid casting; and determine which of the processes generates the best magnetic properties.

The samples analyzed were the ingot direct from the supplier, Gadolinio ingot manufactured by Suction Casting, Gadolinio, strips of Gadolinio manufactured by fast casting and the alloy of Gadolinio 96% and 4% Fe, generated by fast casting. These were analyzed by the techniques of X-ray diffraction, optical microscopy and scanning and transmission microscopy (SEM and TEM). They were also analyzed using the technique of vibrating sample magnetometry, and from the results obtained hysteresis curves were build. This technique also allowed to characterize the magnetocaloric effect of the samples, based on the obtained in termomagnetización curves and entropy change over temperature.

From the analysis of the thermomagnetic curves, it possible to concluded that all the samples analyzed have the transition from a magnetic to a non-magnetic behavior in a temperature range of 289-292K. While analyzing the entropy change curves over temperature, it showed that the property passes through a maximum, which coincides with the Curie temperature of each sample, and the Magnetic Entropy varies in a range between 4.0 and 5.5 J / kgK, which is consistent with reported values of entropy for pure Gadolinio.

From all the samples analyzed, the Gadolinio ingot manufactured by the suction casting is the process that generates the best Magnetic Properties as this alloy showed the highest value of saturation magnetization at room temperature (89.7107 emu/g) and the maximum magnetic entropy (5.5 J / kg / K).

Palabras clave

Efecto magnetocalórico, Entropía magnética, aleaciones Gadolinio-Fe.

Keywords

Magnetocaloric efecto, magnetic entrophy, Gadolinio-Fe alloys

Índice General

ACTA DE ENTREGA DEL INFORME FINAL DE LA PRÁCTICA DIRIGIDA	1
Dedicatoria	2
Agradecimientos	3
Resumen.....	4
Abstract	4
Índice General	6
Índice de Tablas.....	6
Índice de Figuras	7
I. Introducción	9
II. Marco Teórico	13
III. Materiales y Metodología	56
a) Fabricación de las muestras	57
b) Análisis metalográfico	58
c) Análisis de composición	59
d) Caracterización de propiedades magnéticas	60
IV. Resultados y su análisis	63
a) Gadolinio puro	63
b) Lingote de Gadolinio, fabricado mediante Colado por succión Suction Casting	74
c) Cinta de Gadolinio puro, fabricado mediante Solidificación Ultrarrápida	78
d) Cinta de Gadolinio puro, fabricado mediante Fundición Rápida Melt Spining	85
e) Comparación del Efecto magnetocalórico en todas las muestras analizadas	92
II. Conclusiones	99
III. Recomendaciones	101
IV. Bibliografía	102

Índice de Tablas

Tabla #	Descripción	Página
1.	Características de Hierro	13
2.	Estructuras cristalinas del Hierro	13
3.	Propiedades magnéticas del Hierro	13
4.	Estructuras cristalinas del Gadolinio	16
5.	Principales Propiedades magnéticas del Gadolinio	19
6.	Propiedades relacionadas al procesamiento del Gadolinio	20
7.	Principales térmicas del Gadolinio	20
8.	Valores de susceptibilidad magnética para materiales diamagnéticos a 20 °C	32
9.	Valores de susceptibilidad magnética para materiales paramagnéticos a 20 °C	32
10.	Masas de las muestras para análisis en el magnetómetro	61
11.	Masas de las muestras para análisis del Efecto magnetocalórico	61
12.	Distancia interatómica, Intensidad y plano de difracción para cada ángulo característico del difractograma de Gadolinio puro.	69
13.	Parámetros de red calculados	69
14.	Comparación de los Parámetros de red calculados respecto a los teóricos de la ficha Gadolinio 00-089-2924	67
15.	Propiedades magnéticas del Gadolinio puro, lingote original obtenidas	71
16.	Propiedades magnéticas del Lingote de Gadolinio obtenido mediante colado por succión	75
17.	Distancia interatómica, Intensidad y plano de difracción para cada ángulo característico del difractograma para cintas de Gadolinio	80
18.	Parámetros de red calculados	80
19.	Comparación de los Parámetros de red calculados respecto a los teóricos de la ficha Gadolinio 00-089-2924	81
20.	Propiedades magnéticas de la cinta de Gadolinio	82
21.	Distancia interatómica, Intensidad y plano de difracción para cada ángulo característico del difractograma para cintas de la aleación de 4% Fe	87
22.	Parámetros de red calculados	88
23.	Comparación de los Parámetros de red calculados respecto a los teóricos de la ficha Gadolinio 00-089-2924	88
24.	Propiedades magnéticas la cinta de la aleación de 4%Fe	89
25.	Magnetización de saturación para todas las muestras analizadas y su diferencia porcentual respecto al valor reportado para el Lingote de Gadolinio.	93
26.	Diferencia porcentual del Valor de Magnetización de saturación de las muestras fabricadas respecto al valor obtenido para el Lingote de Gadolinio.	93
27.	Temperaturas de Curie experimentales y para todas las muestras en estudio	95
28.	Temperaturas de Curie experimentales y si diferencia porcentual respecto al valor teórico para todas las muestras en estudio	96
29.	Entropía magnética máxima, diferencia respecto al valor teórico y Temperatura la que se presenta para todas las muestras estudiadas	97

Índice de Figuras

Tabla #	Descripción	Página
1.	Tierras raras	14
2.	Características químicas de las Tierras raras	15
3.	Similitudes en la alineación de los momentos magnéticos de algunas Tierras raras	15
4.	Ejes para sistemas cristalinos hexagonales en metales de Tierras Raras	17
5.	Microestructura de Gadolinio, obtenida por ataque electrofítico	18
6.	Microestructura de Gadolinio, obtenida por pulido electrofítico	18
7.	Curva del Cambio de la Entropía magnética respecto a la Temperatura para Gadolinio puro	19
8.	Diagrama de Solubilidad Gadolinio-Hierro	22
9.	Región de trabajo en el Diagrama Gadolinio-Fe	22
10.	Celda unitaria (a) y Red cristalina del Fe ₂ Gadolinio	23
11.	Ley de Lorentz	25
12.	Esquema del funcionamiento de un espectrómetro de masas	26
13.	Ejemplificación de la Ley de Biot-Savart	27
14.	Ejemplificación de la Ley de Ampere en un conductor recto	28
15.	Campo Magnético en una bobina	29
16.	Momento angular Orbital y del Espín	30
17.	. Representación vectorial de los momentos angulares J , S , L y de sus momentos magnéticos asociados μ_L , μ_S Y μ_J	31
18.	Tipos de orientaciones de los momentos magnéticos	34
19.	Curva Bethe-Slater para metales ferromagnéticos y antiferromagnéticos	35
20.	Ejes de magnetización para Co	36
21.	Estructura de dominios magnéticos cuya resultante de magnetización externa es cero	37
22.	Reconfiguración de dominios magnéticos	38
23.	Magnetización inicial de un material ferromagnético	39
24.	Curva de histéresis de un material ferromagnético, en el que se indican las propiedades de saturación, remanencia y campo coercitivo	40
25.	Ciclo de Histéresis para un material magnéticamente suave	41
26.	Ciclo de Histéresis para un material magnéticamente duro	41
27.	Inicio del proceso de refrigeración magnética	42
28.	Material ferromagnético en presencia de un campo magnético	43
29.	Material ferromagnético después del proceso de desmagnetización adiabática	43
30.	Fundición por arco eléctrico	44
31.	Horno de fundición por arco eléctrico	45
32.	Equipo y muestra de Colado por succión	45
33.	Sistema de presión del colado por succión	46
34.	Proceso de Solidificación ultrarrápida	46
35.	Cintas obtenidas del proceso de Solidificación ultrarrápida	47
36.	Espectro electromagnético	47
37.	Onda difractada	48
38.	Ley de Bragg en materiales cristalinos	48
39.	Funcionamiento de un Difratómetro de Rayos X	49
40.	Ejemplo de Difractograma	49
41.	Diagrama del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido	50
42.	Diagrama del funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión	51
43.	Diagrama del funcionamiento de un microscopio por haz de electrones focalizado	52
44.	Representación esquemática de un magnetómetro	54
45.	Curva de Histéresis	54

46.	Diagrama del proceso de análisis de las muestras	56
47.	Lingote de Gadolinio puro obtenido mediante fundición en horno de arco	57
48.	Geometría de las fundiciones de colado por succión	57
49.	Cintas obtenidas por el proceso de Solidificación ultrarrápida	58
50.	Muestras para análisis de Rayos X	60
51.	Gadolinio atacado con nital al 8%, microscopio óptico 10X	63
52.	Gadolinio pulido electrolíticamente, microscopio óptico 40X	64
53.	Imagen de SEM de Gadolinio puro pulido con nital al 8%	65
54.	Imagen del Lingote de Gadolinio obtenida mediante FIB	66
55.	EDS Gadolinio lingote original	67
56.	Difractograma de Gadolinio puro, lingote original	68
57.	Curva de Histéresis para Gadolinio puro, lingote original	70
58.	. Curva de Termo magnetización para Gadolinio puro, lingote original	71
59.	Relación de la Magnetización respecto al Campo aplicado para Temperaturas de 200K-370K para el lingote de Gadolinio puro	73
60.	Entropía magnética para Temperaturas de 200K-370K para el lingote de Gadolinio puro	74
61.	EDS de la aleación de Gadolinio fabricada mediante el método de Colado por succión	75
62.	Curva de Histéresis para el lingote de Gadolinio puro fabricado mediante la técnica de Colado por succión	71
63.	Curva de Termo magnetización para Gadolinio puro, lingote original	76
64.	Relación de la Magnetización respecto al Campo aplicado para Temperaturas de 200K-370K para el lingote de Gadolinio fabricado mediante Colado por succión	77
65.	Entropía magnética para Temperaturas de 200K-370K para el lingote de Gadolinio fabricado mediante Colado por succión	77
66.	EDS de la cinta de Gadolinio fabricada mediante el método de Fundición Rápida	78
67.	Difractograma de cinta de Gadolinio	79
68.	Comparación de difractograma del Lingote de Gadolinio (negro) y las cintas obtenidas por Fundición rápida (rojo)	80
69.	Curva de Histéresis para Cinta de Gadolinio	82
70.	Curva de Termo magnetización para cinta de Gadolinio	83
71.	Relación de la Magnetización respecto al Campo aplicado para Temperaturas de 200K-370K para la cinta de Gadolinio	83
72.	Entropía magnética para Temperaturas de 200K-370K para la cinta de Gadolinio	84
73.	EDS de la aleación de 4%Fe, fabricada mediante el método de Fundición Rápida	85
74.	Difractograma de cinta de la aleación de 4%Fe	86
75.	Comparación de difractograma del Lingote de Gadolinio (negro) y las cintas de Gadolinio (rojo) y las cintas de la aleación de 4% Fe (verde)	87
76.	Curva de Histéresis para Cinta de la aleación de 4%Fe	89
77.	Curva de Termo magnetización para cinta de la aleación de 4% Fe	90
78.	Relación de la Magnetización respecto al Campo aplicado para Temperaturas de 200K-370K para la cinta de la aleación de 4%Fe	90
79.	Entropía magnética para Temperaturas de 200K-370K para la cinta de la aleación de 4%Fe	91
80.	Curva de Histéresis de todas las muestras en estudio	92
81.	Curva de Termo magnetización de todas las muestras	94
82.	Cambio de la Entropía magnética respecto a la Temperatura	97

I. INTRODUCCIÓN

a) Identificación de la empresa

El Instituto de Investigación en Materiales es un centro de investigación de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), que se dedica a realizar investigación científica y tecnológica sobre estructura, propiedades, procesos de transformación y desempeño de los materiales.

La historia del Instituto comienza a partir del 1 de febrero de 1967 con la creación del Centro de Materiales instalado en el 11° piso de la Torre de Ciencias. Posteriormente, en 1969, debido a la ampliación de sus áreas de investigación el Centro de Materiales se traslada a su actual ubicación en el Circuito de la Investigación Científica de la UNAM.

Posteriormente en noviembre de 1979 el Centro de Investigación se convierte en el actual Instituto de Investigación en Materiales (IIM), donde se tienen los departamentos de: Metálicos y Cerámicos, Polímeros, Física de Materiales a Bajas Temperaturas y Energía Solar. A partir del 13 de noviembre de 1996, el departamento de Energía Solar se traslada a Temixco, Morelos para convertirse en el Centro de Investigación en Energía.

El IIM desde su creación ha apoyado en la creación de centros de investigación afines como Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luís Potosí. Y en el 2004 el IIM estableció un núcleo de investigación en Morelia, Michoacán, una unidad de investigación en materiales orientada a vincularse con la industria regional.

El IIM se ha caracterizado por la creación de innumerables proyectos de investigación y cooperación así como proyectos de docencia, tales como la creación de la maestría de materiales del IPN y la Maestría en Física de Materiales de la UNAM, en 1975. También, en el establecimiento del programa de Maestría y Doctorado en Ciencia de Materiales, en 1988, y en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales desde 1999.

En la actualidad, el Postgrado de Ciencia e Ingeniería de los Materiales se coordina en el IIM como un esfuerzo de cooperación entre el Instituto y entidades de la UNAM, dentro y fuera de la sede principal como Facultades de Ciencias, Ingeniería y Química el Centro de Nanociencias y Nanotecnología, el Instituto de Física, el Centro de Investigación en Energía, el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada y el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, todas ellas son, formalmente, entidades académicas participantes del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Los proyectos realizados en el Instituto son generalmente proyectos conjuntos en investigación de frontera en las áreas de cerámicos, polímeros, metales, materiales superconductores y semiconductores. Así, el IIM es una de las principales instituciones en el país dedicadas a la investigación de materiales.

La institución tiene como misión realizar investigación científica y tecnológica sobre estructura, propiedades, procesos de transformación y desempeño de los materiales. Y sus principales objetivos son contribuir al estudio teórico y experimental de los materiales, generar nuevos materiales, procesos de transformación y aplicaciones, formar recursos humanos de excelencia en el área de ciencia e ingeniería de materiales, contribuir a la aplicación tecnológica de los materiales y propiciar la vinculación con el sector industrial, prestar servicios de investigación científica y tecnológica, además de asistencia técnica en el área de ciencia e ingeniería de materiales y difundir ampliamente los estudios que se realizan y los resultados y productos que se obtengan.

En la actualidad el IIM cuenta con cuatro departamentos:

1. *Materia condensada y criogenia* donde se estudian las propiedades térmicas y de transporte para materiales a bajas temperaturas, particularmente para materiales cerámicos superconductores.
2. *Materiales Poliméricos* donde se investiga sobre polímeros avanzados y nanocompuestos que puedan tener aplicaciones en campos como la microelectrónica y optoelectrónica. Y además se desarrollan trabajos en recubrimientos dieléctricos que puedan tener aplicaciones para semiconductores y conductores orgánicos.
3. *Reología y mecánica de materiales* que investigan las propiedades reológicas y mecánicas de materiales complejos como polímeros, compuestos, emulsiones, materiales granulados, entre otros.
4. *Materiales de baja dimensionalidad* donde se realizan investigaciones cuyo fin es la obtención de materiales de baja dimensionalidad en diversas formas, entre las que se incluyen las películas delgadas, materiales nano-estructurados, semi-cristalinos y nanopartícula
5. *Materiales metálicos y cerámicos*, donde se realiza investigación relacionada a desarrollar nuevos materiales metálicos y cerámicos que encuentren aplicación en el desarrollo de nuevas tecnologías.

La investigación base para este Proyecto Final de Graduación se realizó en el Departamento de Materiales metálicos y Cerámicos, a cargo del Dr. José Israel Betancourt Reyes, Jefe del Departamento.

b) Justificación del estudio

Los sistemas de refrigeración convencional por compresión-expansión de gases utilizados en la actualidad, presentan dos principales limitantes: Inicialmente sus niveles de eficiencia no han presentado aumentos significativos en décadas, lo cual representa una gran desventaja ante las exigencias tecnológicas actuales, donde el consumo mínimo de energía es un requisito esencial. Sin embargo su principal problema es que los gases utilizados para los ciclos compresión-expansión

contienen aún un porcentaje de Clorofluorocarburos (CFC), sustancias que al expulsarse al ambiente reaccionan con la Capa de Ozono y generan su degradación.

A raíz de este problema, en los últimos años ha surgido la necesidad de crear sistemas de refrigeración alternativos más eficientes y no contaminantes. Esto genera de manera paralela la necesidad de estudiar nuevos materiales, los cuales sean capaces de suplir las necesidades asociadas a los nuevos sistemas de refrigeración.

Como una respuesta a la necesidad de suplir estos requerimientos, el efecto magnetocalórico cobra importancia. Este efecto consiste en la variación de temperatura que experimenta un material al estar en contacto con un campo magnético en condiciones adiabáticas (Buschow, 2003).

A partir del desarrollo de modelos basados en este fenómeno, en los últimos años se han creado prototipos de refrigeradores magnéticos. La eficiencia teórica de estos sistemas ronda entre 30-60%, un aumento considerable si se toma en cuenta que los sistemas convencionales, por compresión de gases, presentan una eficiencia máxima de 5-10% (Franco, 2012). Otra ventaja importante es que los sistemas de refrigeración magnética no tienen partes móviles y son mucho más compactos, por lo que se reduce el precio de fabricación y espacio de almacenamiento (Yu, 2003).

El desarrollo de estos prototipos conlleva la investigación de nuevos materiales, específicamente materiales con propiedades magnéticas, cuyo fenómeno magnetocalórico se presente a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente para producir y desarrollar tecnologías de refrigeración magnética con mayores eficiencias.

El Gadolinio es el cuarto elemento ferromagnético de la tabla periódica después del Fe, Co y Ni, pero el único con cuya temperatura de transición magnética es cercana a la temperatura ambiente, con una temperatura de Curie de aproximadamente 293.3K. Esta condición lo hace un excelente candidato como material base para la fabricación de prototipos de sistemas de refrigeración magnética. Sin embargo, los altos costos de extracción dificultan su uso en aplicaciones comerciales.

A pesar de que los nuevos sistemas de extracción han disminuido su costo, el Gadolinio sigue siendo bastante costoso, pues el gramo de Gadolinio de alta pureza cuesta alrededor de \$14. Así, a raíz del alto costo de Gadolinio y la importancia de su comportamiento magnético, surge la idea de generar una aleación del Gadolinio con metales de transición de bajo costo, con el fin de averiguar el efecto de dicha composición en sus propiedades magnéticas. Cabe señalar que este tipo de aleaciones han sido poco estudiadas.

Por lo anterior, se plantea el estudio de aleaciones Gadolinio-Fe, con el fin de determinar el efecto de aleación con Fe en las propiedades magnéticas del Gadolinio y en la microestructura de dichas aleaciones.

c) Objetivos del estudio

Objetivos Generales

- Caracterizar el Efecto magnetocalórico en aleaciones Gadolinio-Fe.
- Determinar el efecto de alear con Fe y cambiar los procesos de fabricación en la microestructura y las propiedades magnéticas de los materiales en estudio, especialmente en el Efecto magnetocalórico.

Objetivos Específicos

- Caracterizar las muestras en estudio por medio de las técnicas de difracción de rayos X, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), con el fin de determinar si el proceso de fabricación genera cambios en la microestructura y propiedades magnéticas del material.
- Analizar el efecto magnetocalórico de las muestras en estudio mediante la fabricación de curvas de histéresis, curvas de magnetización isotérmica y entropía magnética, así como el análisis de las propiedades magnéticas de magnetización de saturación, campo coercitivo y entropía magnética.
- A partir del comportamiento magnético y efecto magnetocalórico de las muestras estudiadas, determinar si estas podrían ser aplicadas como material base para la fabricación de sistemas de refrigeración magnética.

d) Alcances y Limitaciones

Desde el punto de vista de ciencia básica, esta investigación se enfoca en analizar Gadolinio puro y aleaciones y Gadolinio-Fe, con el fin de determinar la relación entre síntesis, microestructura y propiedades magnéticas de las aleaciones. Y desde el punto de vista tecnológico, busca determinar cuál es el efecto del alear con Fe en el desempeño magnetocalórico a partir de la fabricación de curvas de histéresis, curvas de magnetización isotérmica y entropía magnética, así como el análisis de las propiedades magnéticas de magnetización de saturación, campo coercitivo y entropía magnética de las aleaciones obtenidas, con el fin de explorar su posible aplicación en dispositivos de enfriamiento magnético.

Debido al elevado costo del Gadolinio, esta investigación cuenta con una cantidad limitada de muestras. Por esto únicamente se utiliza una muestra de cada material a analizar. Situación que además no permite la fabricación del dispositivo de refrigeración magnética de prueba, para lo cual se requiere una segunda etapa del proyecto que contemple el diseño e implementación de un prototipo.

Otra limitación importante es que el Gadolinio es un material muy poco estudiado, y que la bibliografía relacionada al estudio de su microestructura es limitada y tiene más de 30 años de publicada, complicando su análisis.

II. Marco Teórico

Ciencia e Ingeniería de Materiales

Hierro

El Hierro es el cuarto elemento más abundante en la tierra, es un elemento metálico de transición y tiene múltiples aplicaciones. Es uno de los elementos metálicos más utilizados, y tiene aplicaciones en múltiples campos. En la Tabla 1 se resumen sus principales características:

Tabla 1. Características de Hierro (Fuente: Dictionary of Metals, 2013)

Símbolo	Fe
Número atómico	26
Configuración electrónica	d ⁶ s ²
Punto de fusión	1538°C

El Hierro presenta cuatro diferentes estructuras cristalinas:

Tabla 2: Estructuras cristalinas del Hierro (Dictionary of Metals, 2013)

Nombre	Estructura	Condiciones	Densidad
A	BCC	911°C	7.870 g/cm ³
Γ	FCC	911 °C - 1394 °C	7.694 g/ cm ³
Δ	BCC	1394 °C - 1539 °C	7.406 g/ cm ³
E	HCP	Altas presiones	-

A temperatura ambiente el Hierro tiene comportamiento magnético, incluso es considerado uno de los elementos magnéticos de mayor importancia a nivel industrial. En la Tabla 3 se resumen algunas de sus principales propiedades magnéticas.

(Figura 9). Esta similitud en las propiedades químicas de las tierras raras, produce que su separación a partir de óxidos, para obtenerlos en estado elemental, sea un proceso complejo.

* Element	Z	A	Electron Config	Radius / pm		Crystal Structure	Lattice Parameters			
				Ionic	Metallic		a / pm	c / pm	c/a	
Scandium	Sc	21	45	$(3d4s)^3$	78.5	164.1	hcp	330.9	526.8	1.592
Yttrium	Y	39	89	$(4d5s)^3$	88.0	180.1	hcp	364.8	573.2	1.571
Lanthanum	La	57	139	$4f^0(5d6s)^3$	106.1	187.9	dhcp	377.4	1217.1	3.225
Cerium	Ce	58	140	$4f^1(5d6s)^3$	103.4	182.5	fcc	516.1	—	—
Praseodymium	Pr	59	141	$4f^2(5d6s)^3$	101.3	182.8	dhcp	367.2	1183.3	3.222
Neodymium	Nd	60	144	$4f^3(5d6s)^3$	99.5	182.1	dhcp	365.8	1179.7	3.225
Promethium	Pm	61	145	$4f^4(5d6s)^3$	97.9	181.1	dhcp	365	1165	3.19
Samarium	Sm	62	150	$4f^5(5d6s)^3$	96.4	180.4	rhom	362.9	2620.7	7.222
Europium	Eu	63	152	$4f^7(5d6s)^2$	95.0	204.2	bcc	458.3	—	—
Gadolinium	Gd	64	157	$4f^7(5d6s)^3$	93.8	180.1	hcp	363.4	578.1	1.591
Terbium	Tb	65	159	$4f^8(5d6s)^3$	92.3	178.3	hcp	360.6	569.7	1.580
Dysprosium	Dy	66	163	$4f^9(5d6s)^3$	80.8	177.4	hcp	359.2	565.0	1.573
Holmium	Ho	67	165	$4f^{10}(5d6s)^3$	89.4	176.6	hcp	357.8	561.8	1.570
Erbium	Er	68	167	$4f^{11}(5d6s)^3$	88.1	175.7	hcp	355.9	558.5	1.569
Thulium	Tm	69	169	$4f^{12}(5d6s)^3$	86.9	174.6	hcp	353.8	555.4	1.570
Ytterbium	Yb	70	173	$4f^{14}(5d6s)^2$	85.8	193.9	fcc	548.5	—	—
Lutetium	Lu	71	175	$4f^{14}(5d6s)^3$	84.8	173.5	hcp	350.5	554.9	1.583

Figura 2. Características químicas de las Tierras raras (Barrett, 1958)

Esta similitud en configuración electrónica, número atómico y estructura cristalina genera que las Tierras raras presenten propiedades muy similares. Tal es el caso en las propiedades magnéticas, ya que las Tierras Raras presentan magnetismo debido a los espines desapareados en el nivel 4f, aun cuando el número de espines desapareados sea diferente.

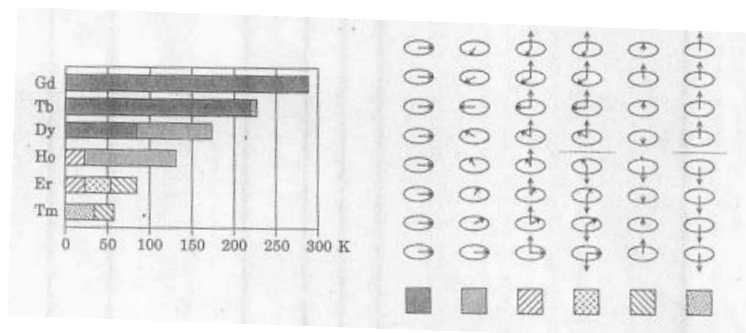


Figura 3: Similitudes en la alineación de los momentos magnéticos de algunas Tierras raras (Barrett, 1958)

Estos materiales tienen múltiples aplicaciones. Los óxidos de tierras raras se aplican como catalizadores para sintetizar petróleo y otras reacciones orgánicas como la hidrogenación de cetonas o alcoholes secundarios, hidrogenación de olefinas para formar alcanos, la deshidrogenación de

alcoholes y butanos y la formación de poliésteres. También, son utilizados en la industria vidriera, ya que al dopar vidrios con tierras raras se puede modificar su capacidad de absorción. Pero además, son aplicados para la fabricación de dispositivos de microondas de estado sólido (Barrett, 1958).

En estado metálico se utilizan para la producción de imanes permanentes, muy utilizados en la industria electrónica y electromecánica, los cuales se hacen a partir de la aleación o sustitución de metales de transición por tierras raras. A partir del descubrimiento del comportamiento de propiedades superconductoras a altas temperaturas en los 80's, se ha avanzado en la investigación de su aplicación en este campo.

Por último, en estado elemental se utilizan para la fabricación de dispositivos médicos portables para el análisis de rayos X, en medicamentos y aparatos para tratamientos contra el cáncer.

Gadolinio

El Gadolinio es un elemento de símbolo Gadolinio y número atómico 64, el cual pertenece al grupo de Tierras Raras, específicamente a los Lantánidos. Su nombre se deriva del químico Johan Gadolin, pionero en la investigación de más de 15 elementos de tierras raras. Fue detectado mediante espectroscopía en 1800 por el químico sueco Jean Charles Gallissard de Marignac y fue separado exitosamente por primera vez por el francés Lecoq de Boisbaudran en 1886 (ASM Handbook, 1990 y Tenegawa, 1964).

Es un metal de aspecto plateado blancuzco, maleable y dúctil, el cual es posible extraer de varios minerales, principalmente Monacita y Bastanasita (ambos de gran importancia comercial). En su forma natural se presenta como una mezcla de siete isótopos conocidos, pero otros 17 no han sido estudiados hasta ahora (ASM Handbook, 1990).

Gracias al desarrollo de tecnologías de intercambio iónico y extracción con solventes, se ha facilitado considerablemente la extracción del Gadolinio y otras tierras raras. Esto debido a que en la actualidad la extracción del metal se puede realizar mediante la reducción de Fluoruro Anhidro con Calcio (ASM Handbook, 1990 y Colvin, 1964).

El Gadolinio es el cuarto elemento Ferromagnético, además del Hierro, Cobalto y Níquel, por lo que en años recientes, y gracias a los avances en los métodos de extracción, se ha buscado investigar más sus propiedades magnéticas.

En la Tabla 4 se enlistan las estructuras cristalinas características del Gadolinio, así como sus temperaturas de transición.

Tabla 4. Estructuras cristalinas del Gadolinio (Colvin, 1977)

Estructura	Condiciones
Hexagonal compacta (HC)	α phase at $24^\circ < T < 1265^\circ \text{C}$ $a = 0.36336 \text{ nm}$ $c = 0.57810 \text{ nm}$
Cúbica centrada en el cuerpo (BCC)	β phase $a = 0.406 \text{ nm}$ $T > 1265^\circ \text{C}$

Su estructura presenta además dos planos de deslizamiento, uno primario {1000} y otro secundario {0002} (a 24°C) (Colvin, 1964).

Como se ilustra en la Tabla 1, el Gadolinio presenta una estructura cristalina HC. A partir de esto se ha definido un sistema que permite estudiar la relación entre las propiedades del material, respecto a la dirección en su estructura. Es decir, si el material es isotrópico o anisotrópico. El sistema es ejemplificado gráficamente en la Figura 4. Del sistema, el eje \vec{c} es perpendicular a la base hexagonal de la estructura cristalina (en dirección dentro de la página). El eje \vec{a} se divide en tres: tres \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 los cuales se distribuyen sobre la base hexagonal de la estructura cristalina, con una separación de 120° entre cada uno. Por último, el eje \vec{c} el cual es perpendicular al eje \vec{a} y \vec{b} (ASM Handbook, 2013).

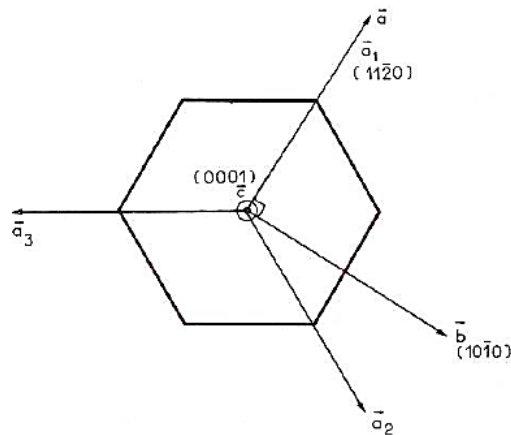


Figura 4. Ejes para sistemas cristalinos hexagonales en metales de Tierras Raras (Yaws, 2012)

Respecto a sus propiedades químicas, el Gadolinio reacciona en ambientes húmedos formando una delgada capa de Óxido y debido a que presenta una baja tasa de oxidación (hasta los 1000°C), la capa sirve como agente protector que evita la oxidación total. Sin embargo, este sí reacciona en presencia de ácidos, pero se puede atacar lentamente utilizando ácido sulfúrico y nítrico en bajas concentraciones (ASM Handbook, 1990; Colvin, 1964 y Yaws, 2012).

Microestructura

Debido a que el Gadolinio es un material escasamente estudiado, de la bibliografía consultada sólo se encontraron dos imágenes de la microestructura del Gadolinio. La primera obtenida en 1960, obtenida a partir de un ataque electrolítico de una mezcla de 10mL de Ácido Fosfórico, 10 mL de Ácido Láctico, 30 mL de ácido nítrico y 20 mL de ácido acético, limpiado con alcohol (Anderson, 1960). La metalografía obtenida de este proceso se presenta en la figura 5.

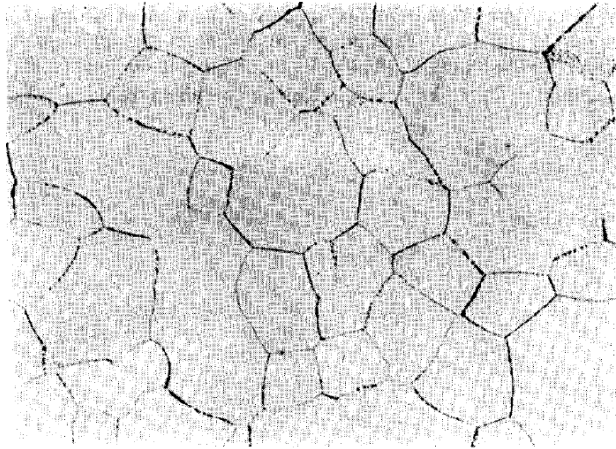


Figura 5. Microestructura de Gadolinio, obtenida por ataque electrolítico (Anderson, 1960)

La segunda imagen (Figura 6), se obtuvo en 1982 mediante un proceso de ataque por pulido electrolítico $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una solución de 0.23 mol LiClO_4 , con un voltaje de 60 V (Asomoza, 1982). La imagen obtenida mediante este procedimiento presenta puntos de óxido rayas, lo que se debe a que el Gadolinio es altamente corrosivo y muy suave. A pesar de esto, la figura 6 presenta una mejor calidad que la figura 5, pues aumenta el contraste y es posible observar la microestructura con mayor claridad.

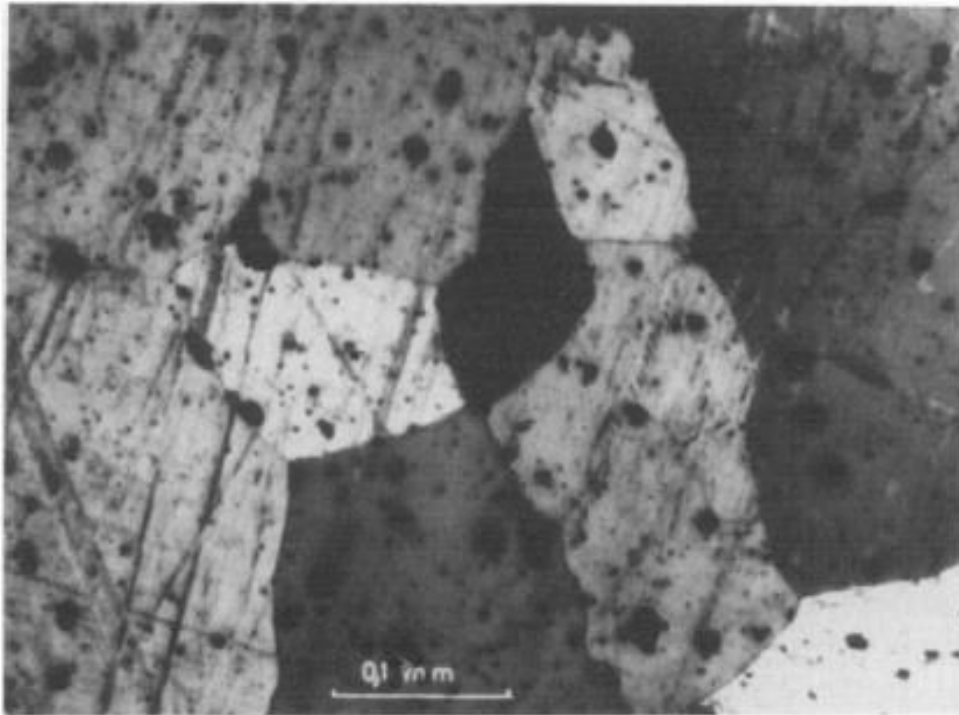


Figura 6. Microestructura de Gadolinio, obtenida por pulido electrolítico (Asomoza, 1982)

Propiedades magnéticas

En la tabla 5 se presentan las principales propiedades magnéticas del gadolinio, inicialmente la susceptibilidad magnética, la magnetización de saturación y por último la temperatura de transición magnética.

Tabla 5. Principales Propiedades magnéticas del Gadolinio (ASM Handbook, 2013)

Propiedad	Valor
Susceptibilidad magnética	Volumen: 0.117 mks a 77°C Obedece la Ley de Curie-Weiss por encima de los 77°C con un momento efectivo de 7.98 μB y $\theta_a = \theta_c = 317\text{ K}$
Magnetización de saturación	2.63 T a 0 K , 1.43 T a 300 K
Temperatura de transformación magnética	Temperatura de Curie 293,4 K 293.3 K en estado puro

En la figura 7 se presenta el cambio en la magnetización y susceptibilidad magnética, respecto a la temperatura para el Gadolinio a diferentes valores de campo magnético, curva obtenida por Yu (Yu, 1997). A partir de esta gráfica es posible determinar que el valor de entropía máxima para un campo de 2T es de aproximadamente 5.6 J/kgK, a una temperatura de aproximadamente 290K.

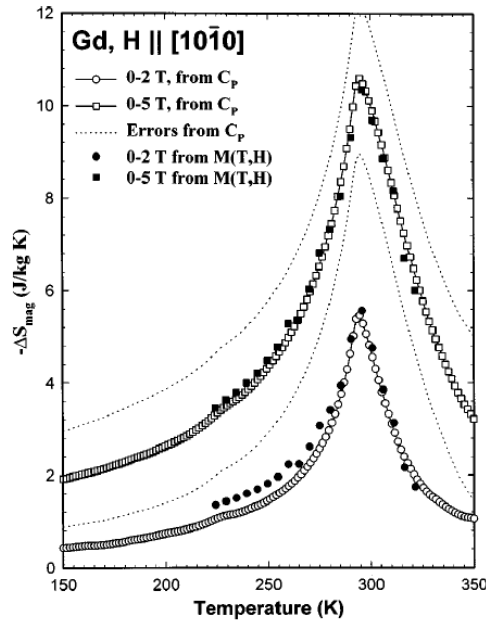


Figura 7. Curva del Cambio de la Entropía magnética respecto a la Temperatura para Gadolinio puro (Yu, 1997)

Propiedades relacionadas al procesamiento

En la tabla 6 se resumen las principales propiedades relacionadas al procesamiento del Gadolinio, tales como la densidad, temperatura de recristalización, elongación máxima, dureza, entre otras.

Tabla 6. Propiedades relacionadas al procesamiento del Gadolinio (Colvin, 1964 y Yaws, 2012)

Propiedad física	Valor
Densidad	7.89 g/cm ³
Temperatura de recristalización	500°C
Resistencia a la tracción	118 MPa
Límite elástico	15 MPa
Elongación máxima	37%
Máxima reducción de área	56%
Dureza	37 HV policristalino 23 HV cara prismática 69 HV plano basal
Coefficiente de Poisson	0.259
Exponente de endurecimiento por deformación	0.37
Módulo Elástico (27°)	Tensión: 54.8 GPa Cizalla: 21.8 GPa Normal 37.9 GPa
Tensión superficial del líquido	0.664N/m ²
Cambio de volumen máximo en congelamiento	2% de contracción
Coefficiente de expansión térmica	A 100 °C Lineal 9.4 μm/m · K Eje a 9.1 μm/m · K Eje c 10.0 μm/m · K Volumétrico 28.2 × 10 ⁻⁶ por K

Propiedades Térmicas

Por su parte, las propiedades térmicas del Gadolinio se resumen en la tabla 7, dentro de estas se encuentran el punto de fusión, entropía, calor específico, entre otras.

Tabla 7. Principales térmicas del Gadolinio (Yaw, 2012 y Schaschke, 2014)

Propiedad física	Valor
Punto de Fusión	1313 °C
Punto de Ebullición	3273 °C
Transformación de fase	1235°C α a β
Calor específico	0.236 KJ / (kg K) a 298.15 K 0.243 KJ / (kg K) a 1500 K
Capacidad calorífica Cp	37.070 J/(mol K) a 298.15 K 38.242 J/(mol K) a 1500 K
Conductividad Térmica	12.900 W/(mK) a 150 K 10.700 W/(mK) a 310 K 10.468 W/(mK) a 285.15 K
Entropía	431.8 J/ (kg K) a 285.15 K

Aplicaciones

En el campo médico se utilizan disoluciones de Gadolinio para el diagnóstico de enfermedades, pues las disoluciones son usadas como material de contrastes intravenosos para incrementar la resolución de la imagen en resonancias magnéticas.

Además, es utilizado en el campo industrial como material base en la barra de control en reactores nucleares, debido a que es uno de los materiales con mayor capacidad de capturar neutrones térmicos. Lamentablemente los dos isótopos más aptos para esta aplicación (^{155}Gd y ^{157}Gd) son muy escasos (Tenegawa, 1964; Gschneidner, 1977 y ASM Handbook, 2013).

Por otro lado, las aleaciones amorfas Gadolinio-Co son utilizadas para fabricar sistemas de almacenamiento de información y los compuestos intermetálicos del Gadolinio son utilizados para materiales de refrigeración magnética (Gschneidner, 1977; Colvin, 1964 y Yaws, 2012).

Aleaciones Gadolinio-Fe

Diagrama de fases

Los diagramas de fases son representaciones gráficas de la distribución de las fases sólidas, líquidas y gaseosas de un material en un intervalo de temperatura y presión. Representan tanto materiales puros como mezclas (Schascheke, 2014). Son muy utilizados al estudiar aleaciones metálicas, pues permiten determinar, entre muchas otras propiedades, la solubilidad de un metal en otro.

Estos se pueden realizar experimental y teóricamente. Para aleaciones bastante conocidas y aplicadas, los diagramas de fases han sido completamente comprobados de manera experimental. Sin embargo, en las aleaciones poco conocidas o utilizadas, las secciones no comprobadas teóricamente se representan con líneas punteadas.

Como es posible observar a partir de la Figura 8, tal es el caso de la aleación Gadolinio-Fe, la cual no ha sido estudiada con profundidad. Esto se debe inicialmente a que el Gadolinio es una tierra rara, lo que implica altos costos de extracción y producción, pero principalmente porque no se le han encontrado usos comerciales. Debido a esto hay secciones en su diagrama de solubilidad que se presentan como líneas punteadas, lo que implica que no han sido verificadas experimentalmente.

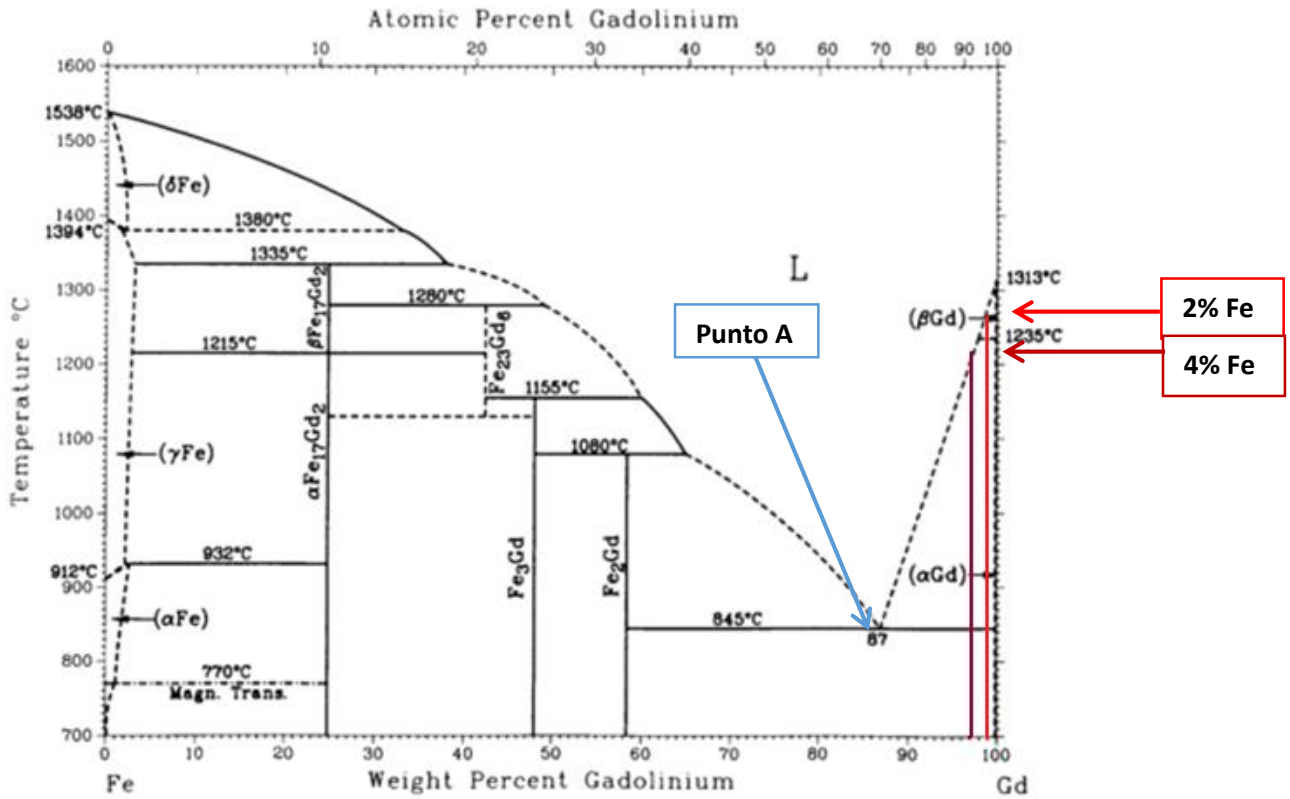


Figura 8. Diagrama de Solubilidad Gadolinio-Hierro (ASM Handbook, 1992)

Justamente la aleación estudiada en esta investigación se encuentra sobre la *línea de líquidus*, al extremo izquierdo del diagrama, en una región no comprobada experimentalmente, tal como se presenta en la Figura 9. La cual tiene un punto de fusión teórico de aproximadamente 1200 °C.

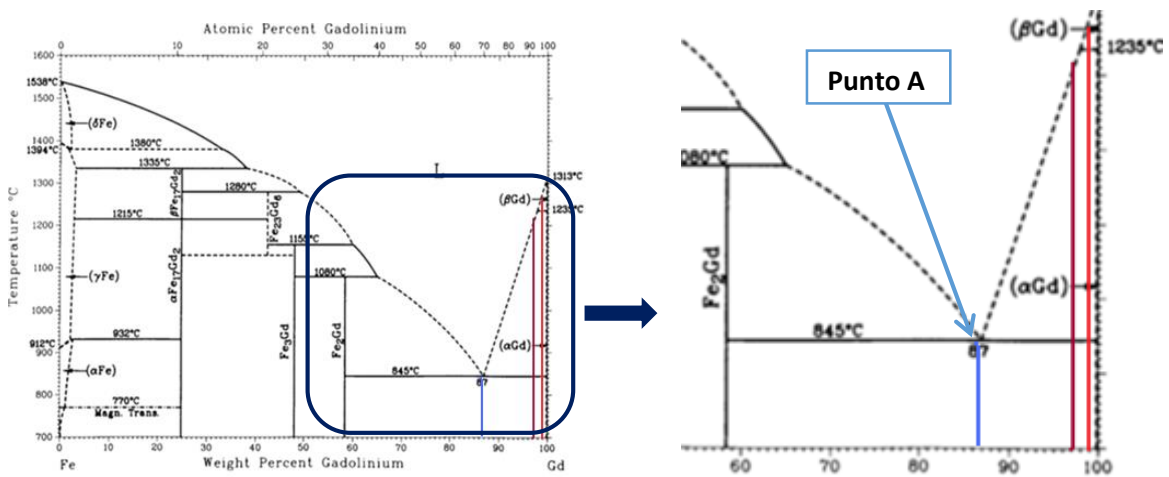


Figura 9. Región de trabajo en el Diagrama Gadolinio-Fe

Compuesto Fe₂Gd

Naturaleza

Existen aleaciones metálicas que generan compuestos intermetálicos. Esto quiere decir que se forman estructuras cristalinas con átomos de todos los metales involucrados en la mezcla. La cantidad de compuesto intermetálico que se forme, depende de la solubilidad de la mezcla.

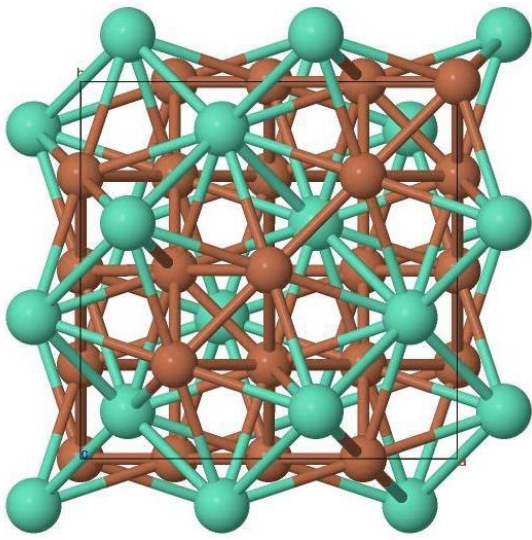
Un punto eutéctico es la menor temperatura a la que se genera la transformación de líquido a sólido, en una aleación (Gunston, 2009). Este es el punto en aleaciones intermetálicas binarias, la composición resultante es 100% el compuesto intermetálico. Antes del punto eutéctico las aleaciones generadas presentan pequeñas concentraciones del compuesto, y posterior al punto también pero su concentración aumenta progresivamente hasta llegar al 100%.

Tal como se presenta en el punto A de las figuras 8 y 9, el diagrama de Gadolinio-Fe presenta un punto eutéctico al 67% de Gadolinio, donde teóricamente se debe formar 100% Fe₂Gadolinio. Dado que el porcentaje de Fe utilizado en las aleaciones a estudiar en esta investigación es de 2%, teóricamente la aleación fabricada debería de presentar el compuesto en bajas concentraciones.

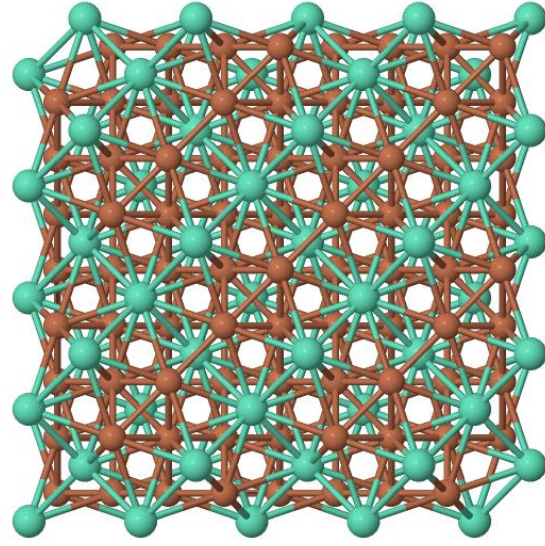
Propiedades

Dado que la aleación Gadolinio-Fe por sí misma es poco estudiada, del compuesto Fe₂Gadolinio se conoce aún menos. Se sabe que tiene una temperatura de fusión de 1080 °C (Zhang, 1998), y la temperatura de Curie ha sido medida experimentalmente, pero los valores reportados varían considerablemente: 782 K (Dariel, M), 788 K (Buscho, 1977), 796 K (Buscho, 1977) y 810 K (Zhong, 1985). Fenómeno que se repite con los valores de magnetización de saturación: 1,12 μ_B/mol de átomos, 1,27 μ_B/mol de átomos (Nagai, 1968) y 1.32 μ_B/mol de átomos. Sin embargo, para fines prácticos se trabaja con valores medios aceptados, con una Temperatura de Curie 790 °C y una magnetización de saturación de 1.24 μ_B/mol de átomos (Zinkeivich, 2000).

Los datos relacionados a la celda unitaria, estructura cristalina y parámetros de red del compuesto se conocen gracias al análisis de la muestra en forma de polvo, mediante la técnica de Difractometría de rayos X. Y tal como se muestra en la figura 10, el Fe₂Gadolinio tiene una estructura cristalina icosaédrica, la cual pertenece al grupo espacial 227.



a)



b)

Figura 10. Celda unitaria (a) y Red cristalina del Fe₂Gadolinio (Wallace, 1973)

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS MATERIALES

Todos los materiales experimentan fenómenos magnéticos, ya sea porque presentan magnetización natural, porque al aplicar un campo magnético generan un campo propio en dirección al aplicado u opuesto a este; o simplemente porque no interactúan con campos externos.

Así, los fenómenos magnéticos pueden ser estudiados a nivel macro por medio de Leyes como la de Biot-Savart y Ampere. Pero la naturaleza magnética de un material sólo se puede comprender al estudiar el origen del momento magnético a nivel atómico, la energía de interacción entre los momentos magnéticos de los espines desapareados, la anisotropía magnética, los dominios magnéticos y el ciclo de histéresis. A continuación se presentan los conceptos básicos necesarios para abordar el estudio con fines de investigación de los materiales magnéticos.

Magnetismo en sistemas macroscópicos

Ley de Lorentz

Los campos magnéticos se generan debido a cargas eléctricas en movimiento, de manera que la dirección del flujo eléctrico y el campo magnético generado, son perpendiculares entre sí. Por lo tanto, las cargas eléctricas en condición estacionaria no generan campos magnéticos.

La Ley de Lorentz describe la relación entre una carga en movimiento, el campo magnético en el que se encuentra inmersa y la fuerza que experimenta la carga. Esta interacción se ejemplifica en la Figura 11, donde la corriente eléctrica del cable representa las cargas en movimiento, en dirección perpendicular a la dirección del campo eléctrico, y perpendicular a la dirección del campo está la Fuerza resultante de la interacción de las cargas en movimiento y el campo magnético (Griffiths, 1999).

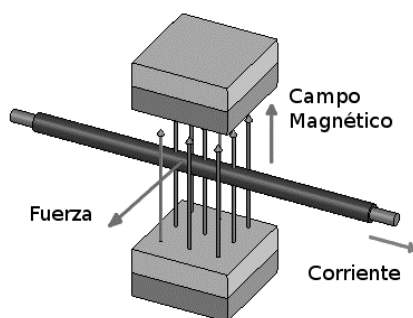


Figura 11. Ley de Lorentz

Esta Ley se establece que la Fuerza magnética experimentada por una carga en movimiento es igual al valor de la carga por el producto cruz de su velocidad con el campo aplicado:

$$\mathbf{F}_{mag} = Q(\mathbf{V} \times \mathbf{B}) \quad \text{Ecuación 1}$$

*Donde Q es la carga, V su velocidad y F_{mag} la fuerza experimentada por la carga debido al campo B en el que está inmersa.

Una de las principales aplicaciones de esta Ley es en la caracterización de materiales por la técnica de espectrometría de masas, en la cual se puede determinar la composición de un material de acuerdo a la relación carga-masa de sus átomos.

Como se puede observar en la Figura 12 la técnica consiste en hacer pasar isótopos ionizados a través de un espacio donde hay campo magnético en dirección perpendicular a la trayectoria de las partículas. Al salir de esta región, el campo magnético atrae a los isótopos, generando un movimiento radial. Dado que la carga del isótopo, su velocidad y el campo magnético aplicado son valores conocidos, el radio descrito por la partícula es el valor que permite determinar la masa de la partícula (Ley de Lorentz).

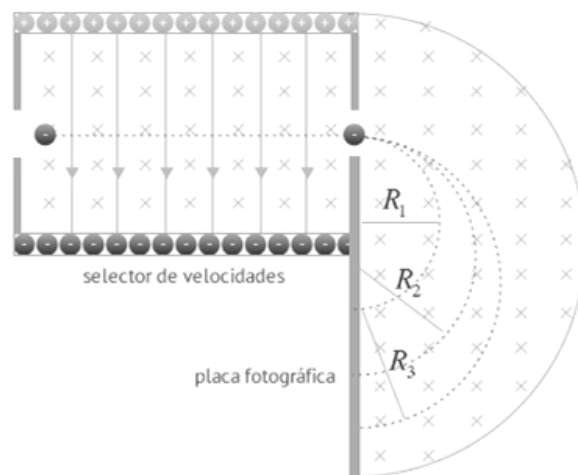


Figura 12. Esquema del funcionamiento de un espectrómetro de masas (Sears, Zemansky, 2009).

Ley de Biot-Savart

Así como la Ley de Coulomb describe la generación de campos eléctricos constantes para cargas eléctricas estacionarias, la Ley de Biot-Savart describe la generación de campos magnéticos constantes para flujos constantes de corriente, es decir, siempre que el valor de corriente sea el mismo en cada parte del recorrido (Barret, 1958).

Aun cuando los sistemas reales no presentan corrientes continuas de manera permanente, esta ley funciona como una excelente aproximación para sistemas reales.

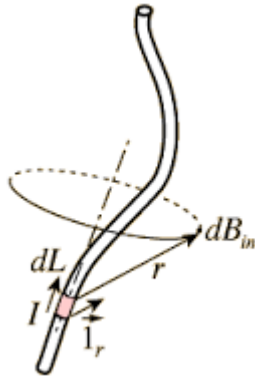


Figura 13. Ejemplificación de la Ley de Biot-Savart (Sears, Zemansky, 2009).

La ley de Biot-Savart permite calcular el campo magnético generado en un diferencial de área por una corriente, como se ejemplifica en la imagen 13 (Sears, Zemansky, 2009):

$$d\mathbf{B} = \frac{\mu_0 I d\vec{\mathbf{L}} \times \mathbf{r}}{4\pi r^2} \quad \text{Ecuación 2}$$

*Donde dB es el diferencial de campo magnético generado por la corriente I en el diferencial lineal dL, μ_0 la permeabilidad magnética del material y r el vector unitario que representa la distancia del flujo de corriente al campo magnético.

En su forma integral queda como:

$$\vec{\mathbf{B}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{I d\vec{\mathbf{L}} \times \vec{\mathbf{r}}}{r^2} \quad \text{Ecuación 3}$$

Además, esta misma Ley puede presentarse en su forma generalizada para el cálculo de campos magnéticos en volúmenes (Sears, Zemansky, 2009):

$$\vec{\mathbf{B}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\vec{\mathbf{j}} \times \vec{\mathbf{r}}}{r^2} dV \quad \text{Ecuación 4}$$

*Con $\vec{\mathbf{j}}$ como el flujo de corriente.

Ley de Ampere

Así como la Ley de Gauss describe el flujo del campo eléctrico a través de una superficie cerrada, la Ley de Ampere permite calcular el campo magnético en una trayectoria (Sears, Zemansky, 2009).

La Ley de Ampere (Ecuación 5) establece que el campo magnético generado en un diferencial de trayectoria depende básicamente de la corriente. Esta relación es válida para conductores y trayectorias de cualquier forma.

$$\oint \vec{B} \cdot d\vec{L} = \mu_0 I \quad \text{Ecuación 5}$$

*Donde \mathbf{B} es el campo magnético total en un punto de la trayectoria, $d\mathbf{L}$ el vector del diferencial lineal, I la corriente y μ_0 la permeabilidad magnética.

Por lo tanto, la Ley de Ampere establece que el campo generado por la circulación de corriente en un contorno cerrado, es directamente proporcional a dicha corriente. En un conductor recto que transporta una corriente I , el campo magnético que se forma es un campo circular, como se puede observar en la Figura 14 (Sears, Zemansky, 2009).

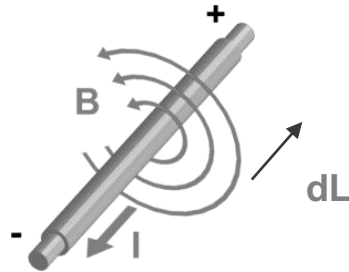


Figura 14. Ejemplificación de la Ley de Ampere en un conductor recto (Sears, Zemansky, 2009).

El campo eléctrico generado por un conductor recto es independiente de su largo y se calcula a partir de la ecuación 6:

$$\oint \vec{B} \cdot d\vec{L} = \oint B \cdot dl \cos 0^\circ = B \oint dl = B 2\pi R \quad \text{Ecuación 6}$$

* $dl=2\pi R$ porque el campo es circular y rodea al conductor

Debido a que el campo es constante en todo el conductor:

$$B 2\pi R = \mu_0 I \quad \text{Ecuación 7}$$

De manera que el valor del campo eléctrico es:

$$B = \frac{\mu_0 I}{2\pi R} \quad \text{Ecuación 8}$$

Campo magnético en una bobina

Las Leyes presentadas anteriormente describen la generación de campos magnéticos en condiciones y geometrías idealizadas. Sin embargo, la manera más usual de generar un campo magnético para aplicaciones industriales es mediante una bobina, como se ilustra en la Figura 15.

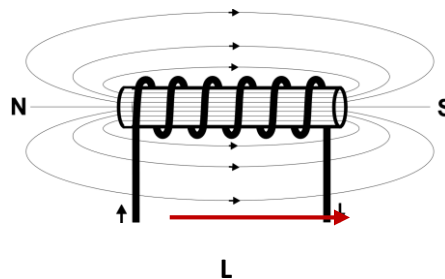


Figura 15. Campo Magnético en una bobina (Sears, Zemansky, 2009)

El campo magnético generado en una bobina se puede calcular a partir del valor de corriente, número de vueltas de acuerdo a la siguiente ecuación (Sears, Zemansky, 2009):

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 I n}{L} \quad \text{Ecuación 9}$$

*Donde L es la longitud, n el número de vueltas, I la corriente que fluye y μ_0 la permeabilidad magnética.

Magnetismo en sistemas microscópicos

Origen del Momento magnético

Los materiales ferromagnéticos están constituidos por átomos que presentan un momento magnético resultante. Este momento magnético, conocido también como momento dipolar, es causado por el movimiento de los electrones alrededor del núcleo y por la rotación del electrón sobre su propio eje.

En el primer caso, el movimiento del electrón respecto al núcleo genera un momento angular orbital \vec{l} , mientras que el movimiento del electrón respecto a su eje genera un momento angular de espín \vec{s} , como se observa en la Figura 16.

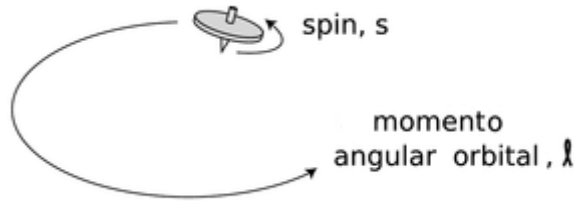


Figura 16. Momento angular Orbital y del Espín

El momento magnético $\vec{\mu}_l$ generado por el momento angular orbital \vec{l} está dado por (Buschow, 2003):

$$\vec{\mu}_l = -\frac{|e|\hbar}{2m} \vec{l} = -\mu_B \vec{l} \quad \text{Ecuación 10}$$

*Donde e es la carga eléctrica del electrón, m es la masa del electrón, \hbar la constante de Planck y μ_B es una constante que se conoce como "magnetómetro de Bohr", mínima unidad de momento magnético.

Por su parte, el momento magnético $\vec{\mu}_s$ generado por el momento angular de espín \vec{s} está dado por (Buschow, 2003):

$$\vec{\mu}_s = -g_e \mu_B \vec{s} \quad \text{Ecuación 11}$$

*Donde g_e el factor espectroscópico.

Cuando hay más de un electrón por átomo, para calcular el momento angular orbital y del espín se debe contemplar todos los electrones, de manera que la resultante está dada por la suma sobre todos los electrones (Buschow, 2003):

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad \text{Ecuación 12}$$

El momento angular total \vec{J} del átomo resulta de la suma de ambos (Buschow, 2003):

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \text{Ecuación 13}$$

Dado que, tanto el momento angular orbital (\vec{L}) como del espín (\vec{S}) generan momentos magnéticos contrarios en dirección (μ_l y μ_s), el momento angular total \vec{J} también genera un momento magnético asociado μ_j . La representación vectorial de los momentos angulares y sus momentos magnéticos asociados se presenta en la Figura 17.

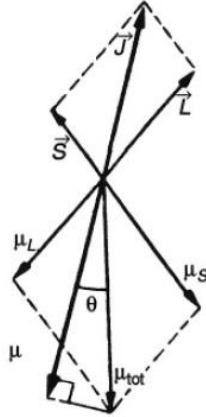


Figura 17. Representación vectorial de los momentos angulares J , S , L y de sus momentos magnéticos asociados μ_L , μ_S y μ_J (Yu, 2003).

Propiedades experimentales

Campo aplicado, H: Es el campo que se aplica mediante bobinas. También se conoce como campo externo.

Magnetización, M: Es el número de momentos magnéticos de un material por unidad de volumen. El momento magnético está asociado a los átomos constituyentes de un sólido.

Inducción magnética, B: Cuando se aplica un campo H a un material magnético, su magnetización M tiende a alinearse con H. La inducción B está dada entonces por (Buschow, 2003):

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad \text{Ecuación 14}$$

*Donde μ_0 es la constante 12.56×10^{-7} H/m correspondiente a la permeabilidad magnética del vacío.

Susceptibilidad magnética, x_m : es el factor de proporcionalidad entre H y M, como se describe en la siguiente ecuación (Buschow, 2003):

$$\mathbf{M} = x_m \mathbf{H} \quad \text{Ecuación 15}$$

Permeabilidad magnética, μ : es el factor de proporcionalidad entre H y B, como se muestra en la ecuación 16:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad \text{Ecuación 16}$$

La susceptibilidad y permeabilidad se relacionan mediante la siguiente expresión:

$$\mu = \mu_0(1 + x_m) \quad \text{Ecuación 17}$$

Clasificación de materiales magnéticos

La susceptibilidad magnética se utiliza para clasificar los materiales en: Diamagnéticos, Paramagnéticos y Ferromagnéticos, los cuales se describen a continuación.

Materiales diamagnéticos

Los materiales diamagnéticos se caracterizan porque en presencia de un campo H, su magnetización resultante es de dirección contraria a H y de muy baja magnitudes (Barret, 1958), por lo que los valores de susceptibilidad son del orden de $x_m = -10^{-6}$, típicamente. En la Tabla 8 se presentan varios ejemplos de materiales diamagnéticos (Coqblin, 1977). Los átomos de los materiales diamagnéticos no presentan momento magnético resultante, es decir, no son átomos magnéticos.

Tabla 8: Valores de susceptibilidad magnética para materiales diamagnéticos a 20 °C (Barret, 1977)

Elemento	Susceptibilidad Magnética $x_m \times 10^{-6}$
Cobalto	-0.18
Cobre	-0.086
Plata	-0.20
Estaño	-0.25
Zinc	-0.157

Materiales paramagnéticos

Este tipo de materiales contiene átomos magnéticos, es decir, átomos que si presentan un momento magnético resultante. Este tipo de materiales tienden a alinear sus momentos magnéticos en presencia de un campo H, pero la agitación térmica genera un reacomodo aleatorio de los momentos que prevalece sobre el efecto del campo H. Por tanto, cuando aumenta la temperatura, la respuesta magnética del material disminuye. Los materiales paramagnéticos presentan una relación lineal entre el campo aplicado y la magnetización generada, y los valores de susceptibilidad magnética típica fluctúan entre $x_m = +10^{-6}$ y $+10^{-2}$, como se puede observar en la Tabla 9 (Smith, 1988).

Tabla 9: Valores de susceptibilidad magnética para materiales paramagnéticos a 20 °C (Barret, 1958)

Elemento	Susceptibilidad Magnética $x_m \times 10^{-6}$
Aluminio	+0.65
Calcio	+1.10
Oxígeno	+106.2
Platino	+1.10
Titanio	+1.25

Materiales ferromagnéticos

Estos materiales contienen átomos magnéticos, pero a diferencia de los materiales paramagnéticos, en los que la magnetización M es resultado de la acción de un campo H , en los ferromagnéticos M se presenta aún sin la acción de H , es decir, poseen una magnetización espontánea. En la naturaleza sólo existen cuatro elementos que presentan este fenómeno de manera natural: Hierro, Cobalto, Níquel y Gadolinio. Los valores típicos de susceptibilidad son entre $\chi_m = +10^2$ y $+10^4$. Esto implica que los materiales ferromagnéticos actúan como “multiplicadores” de campo magnético, ya que para un $H = 1 \text{ A/m}$, pueden presentar una $M = 1 \times 10^4 \text{ A/m}$.

Interacción de intercambio

En los materiales ferromagnéticos, los momentos magnéticos de los átomos constituyentes interactúan entre sí mediante la interacción de intercambio, la cual actúa como una fuerza que tiende a orientar los momentos magnéticos de distintas formas, dando origen a ordenamientos magnéticos diversos, como se indica a continuación:

- **Ferromagnetismo:** Los momentos magnéticos presentan un ordenamiento paralelo entre sí, como se ilustra en la Figura 18a. La suma vectorial resultante da como resultado la “magnetización espontánea” del material. Si hay más de un tipo de átomo magnético presente, con momentos magnéticos diferentes, la resultante es nuevamente, la suma vectorial de todos los momentos magnéticos (Valenzuela, 1994). Este tipo de ordenamiento es típico de elementos puros. Y se presenta en metales de transición: Hierro, Cobalto y Níquel, y muchas de sus aleaciones.
- **Antiferromagnetismo:** Los momentos magnéticos se orientan de forma antiparalela compensada (Figura 18b), por lo que la resultante de la suma vectorial da cero, es decir, su magnetización espontánea es nula (Valenzuela, 1994). Este tipo de ordenamiento es típico de óxidos que contienen subredes de momentos magnéticos de igual magnitud, pero en sentido opuesto. Se presenta en elementos como el Manganeso y Cromo (Smith, 1994).
- **Ferrimagnetismo:** Los momentos magnetismo tienen una orientación antiparalela, pero no compensada, de manera que el momento total resultante es diferente de cero (Figura 18c). Este tipo de ordenamiento es típico de óxidos que contienen subredes de momentos magnéticos de diferente magnitud y sentido opuesto. Y se presenta mayoritariamente en materiales iónicos, también conocidos como ferritas.
- **Otros ordenamientos:** Como se ilustra en la Figura 18 d y e, ordenamientos magnéticos no paralelos también son posibles, de manera que se dan configuraciones de tipo triangular y helicoidal, lo que depende del tipo específico de interacción entre los átomos magnéticos. Este tipo de comportamiento no se encuentra mayoritariamente en sustancias

convencionales, pero se presenta en aleaciones como Cu-Mn, Co-Ga, Eu-Sr-S (Wohlfart, 1980).

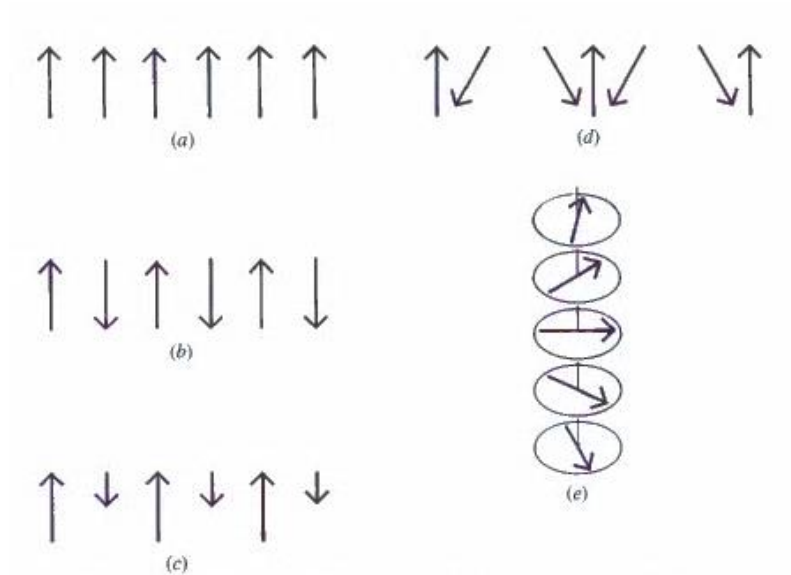


Figura 18. Tipos de orientaciones de los momentos magnéticos. a) Paralelo b) Antiparalelo compensado.

c) Antiparalelo no compensado d) Triangular e) Helicoidal (Valenzuela, 1994).

Energía de Intercambio

La energía de intercambio E_{ex} , que hace posible la interacción entre los momentos magnéticos, se puede describir en términos de la Ecuación de Heisenberg (Valenzuela, 1994):

$$E_{ex} = -2J_{ex} S_1 \cdot S_2 = -2J_{ex} S_1 S_2 \cos\theta \quad \text{Ecuación 18}$$

*Donde J_{ex} es una constante conocida como "integral de intercambio", S_1 y S_2 son los momentos magnéticos de dos átomos adyacentes y θ el ángulo entre ambos.

En elementos puros, el signo de la constante J_{ex} determina el tipo de ordenamiento magnético: Ferromagnético si $J_{ex} > 0$ y antiferromagnético si $J_{ex} < 0$. El signo y magnitud de J_{ex} es función de la distancia interatómica, la cual varía de elemento a elemento, tal y como se ilustra en la curva de Bethle –Slater (Figura 19), la cual establece la correlación entre J_{ex} , la distancia interatómica y el elemento, de tal manera que los metales ferromagnéticos como Fe, Co y Ni presentan integrales de intercambio positivas, mientras que los antiferromagnéticos como Mn y Co, presentan integrales de intercambio negativas (Valenzuela, 1994).

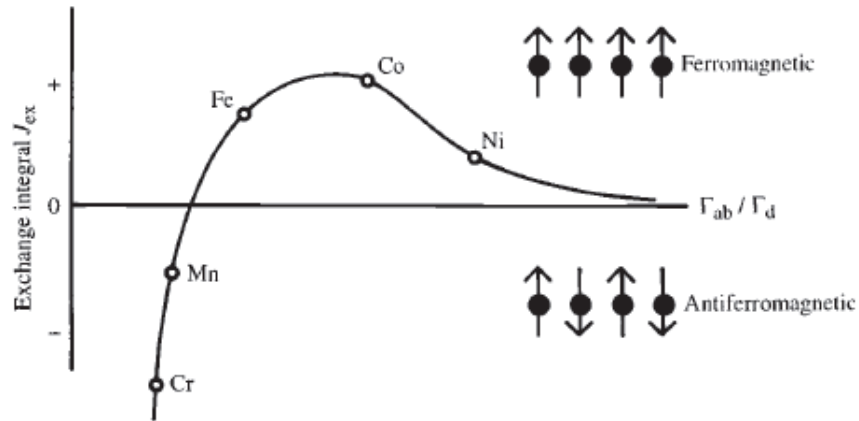


Figura 19. Curva Bethe-Slater para metales ferromagnéticos y antiferromagnéticos (Valenzuela, 1994).

Temperatura de Curie

La interacción de intercambio, descrita anteriormente, depende de la temperatura del material. De manera que, todo aumento en la temperatura del material genera agitación térmica en los átomos, lo que implica que conforme se aumenta la temperatura del material, la agitación genera un grado de desorden en el ordenamiento atómico, que contrarresta la orientación magnética de manera gradual, hasta un valor de temperatura crítica conocida como Temperatura de Curie (T_c). A partir de este valor, la agitación térmica es tal que produce que los átomos del material pierdan totalmente su orientación magnética, generando una transición de fase orden-desorden, donde se pasa de un estado ferromagnético a uno paramagnético.

La interacción de intercambio puede llegar a ser muy intensa, de manera que en los elementos Co y Fe se necesita calentar hasta 770 °C y 1131 °C, respectivamente, para destruir su ordenamiento magnético (Smith, 1994).

Este efecto es reversible, ya que si el material se enfría debajo de T_c , aparece nuevamente el ordenamiento magnético original.

Ley de Curie

Pierre Curie fue el primer investigador en medir de manera sistemática y en muchos materiales, la susceptibilidad magnética (Franco, 2012). A partir de los datos obtenidos descubrió que en materiales paramagnéticos, la susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura absoluta:

$$x_m = \frac{C}{T} \quad \text{Ecuación 19}$$

*Donde x_m es la susceptibilidad magnética, T la temperatura absoluta en K, y C la constante de Curie.

Posteriormente, el físico Weiss establece que los momentos magnéticos interactúan entre sí, y que esta interacción puede describirse como un campo magnético interno (Cullity, 2009), por lo que propuso modificar la Ley de Curie de la siguiente forma:

$$x_m = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Ecuación 20}$$

*Donde θ corresponde a una constante que contempla la interacción entre los momentos magnéticos. Esta Ley se conoce como Ley de Curie-Weiss

Anisotropía Magnética

En un material magnético cristalino es posible encontrar una dirección cristalográfica para la cual la magnetización está orientada de manera preferencial, en el sentido de que se requiere de mínima energía para mantener la magnetización a lo largo de dicha dirección (Valenzuela, 1994). Esta dirección se conoce como dirección de fácil magnetización o eje fácil.

Por ejemplo, para el Cobalto cuya celda es de tipo HCP (Figura 20), el eje fácil ($\langle 001 \rangle$) se distingue porque se llega a la magnetización de saturación con campos externos H bajos. Mientras que para un eje difícil, la magnetización se satura para campos H mucho más grandes, por ejemplo, la dirección $\langle 100 \rangle$ en la celda HCP, como se ilustra en la Figura 20.

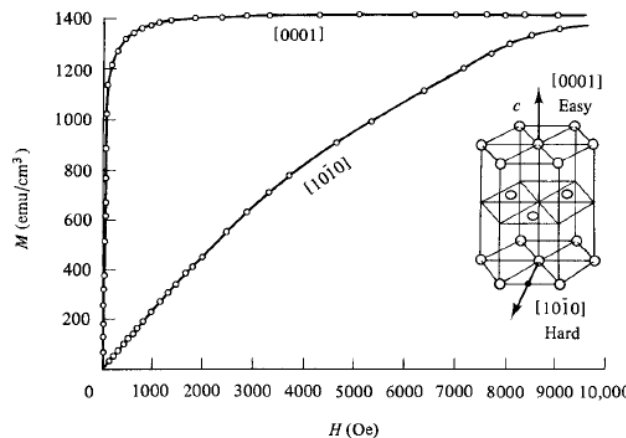


Figura 20. Ejes de magnetización para Co (Cullity, 2009)

La energía E_k , necesaria para desviar el vector de magnetización de la dirección fácil se conoce como “energía de anisotropía” y para estructuras cristalinas cúbicas, E_k se puede representar en función de los cosenos directores α_i de los ángulos polar y acimutal entre el vector de magnetización y los ejes cristalinicos, como se muestra en la Ecuación 21 (Valenzuela, 1994):

$$E_k = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad \text{Ecuación 21}$$

*Donde K_1 y K_2 se conocen como “constantes de anisotropía magnetocristalina” de material.

Para cristales uniaxiales (con simetría hexagonal o tetragonal), la expresión para E_k es la siguiente (Valenzuela, 1994):

$$E_k = K_1(\sin^2 \theta) + K_2(\sin^4 \theta) \quad \text{Ecuación 22}$$

*Donde θ es el ángulo entre el vector de magnetización y los ejes axiales de la estructura cristalina.

Dominios magnéticos

Todos los materiales ferromagnéticos presentan una magnetización resultante de la alineación de los dipolos magnéticos en su interior. Sin embargo, en la experiencia cotidiana, al poner en contacto dos trozos de Hierro ordinario, sin la acción de campo magnético alguno, no se observa ningún tipo de interacción entre ambos. Esto significa que el Hierro está desmagnetizado, es decir, que su magnetización externa es cero (si hubiera magnetización externa en cada trozo, cada uno actuaría como un imán y en consecuencia, se produciría una atracción).

Esta ausencia de fuerza de atracción entre dos trozos de Hierro se debe a que los materiales ferromagnéticos se dividen en su interior en regiones llamadas Dominios Magnéticos, en las cuales todos los momentos magnéticos ahí contenidos se encuentran alineados a lo largo de la dirección preferencial, es decir, cada sección presenta saturación magnética. La orientación de la magnetización de un dominio a otro se da de tal forma que la resultante vectorial es cero, por lo que, la magnetización externa también es cero (Valenzuela, 1994). Esto se ilustra en la Figura 21.

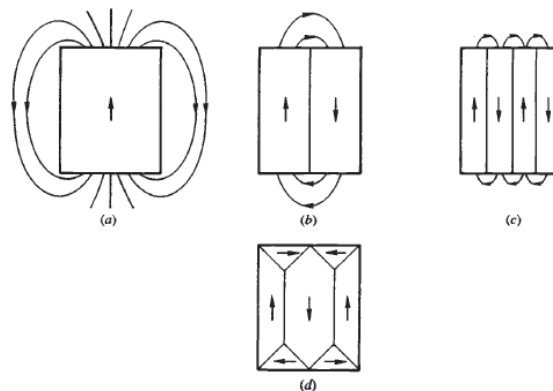


Figura 21. Estructura de dominios magnéticos cuya resultante de magnetización externa es cero (Valenzuela, 1994).

Como se puede observar en la Figura 22, si un material con múltiples dominios magnéticos se somete a la acción de un campo magnético externo H , ocurre que los dominios con dirección paralela a H crecen progresivamente, debido al alineamiento gradual de los dipolos de los dominios vecinos, lo que provoca una reconfiguración de la estructura de dominios que tiende a desaparecer conforme aumenta la intensidad de H .

Como se explicó anteriormente, en estado inicial el sólido no presenta magnetización resultante, porque los dominios están orientados de tal manera que el flujo magnético externo se cancela, como se ilustra en las imágenes del estado inicial del cristal. Pero al aplicarse un campo magnético externo H hacia la derecha, los dominios en esta dirección crecen a costa de los demás dominios, como se observa en las dos imágenes inferiores de la Figura 22.

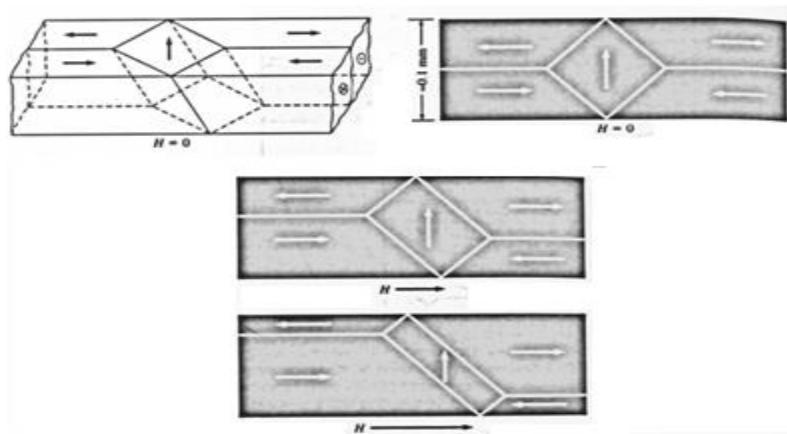


Figura 22. Reconfiguración de dominios magnéticos debida a la acción de un campo magnético externo (Smith, 1994).

La magnetización M que presenta un material respecto a un campo externo aplicado H , puede medirse experimentalmente de acuerdo con la intensidad en la que aumenta H , pues este aumento es una manifestación de la reorientación de los momentos magnéticos en la dirección H , o sea un aumento de M .

Así, en una curva experimental M - H que parte de $H=0$, conocida como Magnetización inicial, se puede observar que los cambios de M , producidos por la reconfiguración de dominios magnéticos, se producen en tres etapas:

- a) Una etapa inicial reversible: Donde la intensidad de $H < H_{cr}$ en la que la dependencia $M(H)$ es lineal, de manera que al reducir la intensidad de H , la M regresa a cero.
- b) Aumento irreversible de M : Si el campo H sigue aumentando de intensidad de manera que $H > H_{cr}$, se presenta entonces un aumento súbito de la M , el cual es irreversible. Lo que implica que al reducir la intensidad de H , el valor de M no será cero, sino que existirá una magnetización resultante de que una parte de los dominios se orientaron en dirección al campo aplicado.
- c) Rotación de espines: Conforme la intensidad de H sigue aumentando hasta un valor lo suficientemente alto (el cual depende de cada material), se alcanza una etapa estacionaria, en la que M ya no varía, por lo que se dice que el material está saturado. Esto se debe a que cuando todos los dominios desaparecen, hay dipolos que se encuentran orientados en direcciones diferentes a la del campo aplicado, de manera que la energía se invierte en cambiar su orientación. Estas etapas se ilustran en la Figura 23.

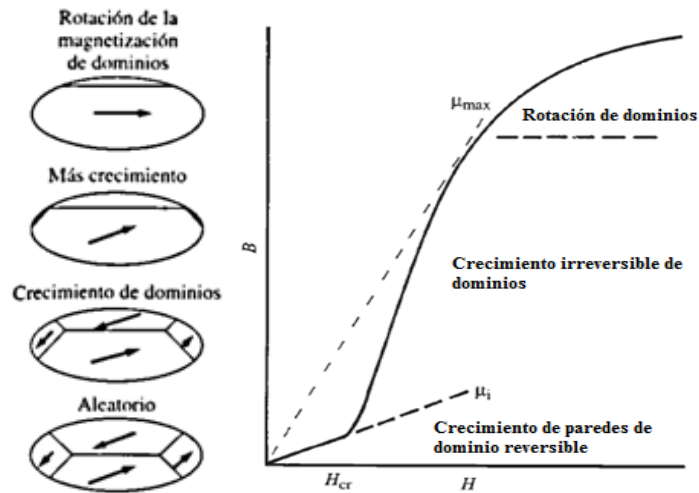


Figura 23. Magnetización inicial de un material ferromagnético (Cullity, 2009)

Si ahora el campo H reduce su magnitud, la M no regresa por la curva inicial, sino que traza una trayectoria diferente, de forma que para $H = 0$, M retiene un valor distinto de cero. Este valor se conoce como magnetización remanente.

Al aplicar el campo H en dirección opuesta a la anterior, se obtiene una trayectoria descendente que cruza por el eje del campo aplicado H a un valor de intersección H_c conocido como campo coercitivo, después del cual, conforme $-H$ aumenta gradualmente su intensidad, se alcanzará la saturación magnética de sentido opuesto. Si se regresa a cero, el campo $-H$ y se vuelve a aumentar intensidad hasta alcanzar la saturación positiva, se observa que M sigue una trayectoria diferente a todas las anteriores, generando lo que se conoce como Curva de histéresis del material, la cual se muestra en la Figura 24.

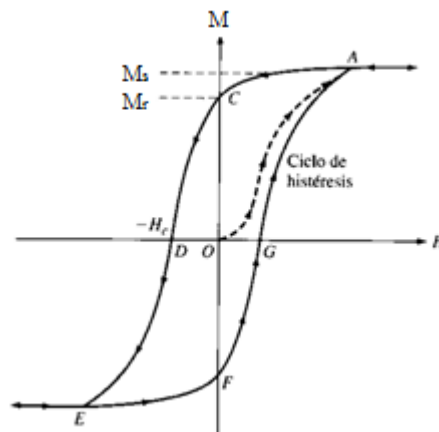


Figura 24. Curva de histéresis de un material ferromagnético, en el que se indican las propiedades de saturación, remanencia y campo coercitivo [Smith, 1994 y Cullity, 2009].

Clasificación de los materiales de acuerdo a su coercitividad

Materiales magnéticamente blandos

Los materiales magnéticos se pueden clasificar en blandos y duros según el valor de campo coercitivo H_c que presenten. Los materiales magnéticos blandos se magnetizan y desmagnetizan con facilidad, pues posee ciclos de histéresis estrechos y de bajo campo coercitivo (Figura 25). Esto quiere decir que tienen ciclos de magnetización muy delgados, que pueden alcanzar la saturación a campos magnéticos de baja magnitud.

En estos materiales las impurezas o imperfecciones cristalinas actúan como barreras que impiden la reconfiguración de dominios magnéticos que ocurre durante las curvas de histéresis, de manera que es más difícil de alcanzar la magnetización de saturación, por lo que se dice que el material se “endurece” magnéticamente. Este endurecimiento va acompañado de un aumento significativo del H_c . Algunos ejemplos de materiales magnéticamente blandos son las aleaciones de Hierro aleado con 3-4% de Silicio, las cuales son utilizadas para la fabricación de transformadores motores y generadores (Smith, 1994).

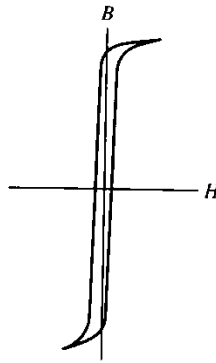


Figura 25. Ciclo de Histéresis para un material magnéticamente suave (Smith, 1994).

Materiales magnéticamente duros

Este tipo de materiales presentan ciclos de histéresis muy anchos (Figura 26), caracterizados por campos coercitivos altos. Debido a esta característica, el proceso de desmagnetización (es decir, de reorientación de la magnetización hacia la dirección opuesta, pasando por el campo coercitivo), requiere mucha energía. Esta energía externa se almacena en forma de energía potencial y es proporcional al área encerrada por ciclo de histéresis. Dentro de los materiales que tienen este comportamiento se encuentran algunas aleaciones de Tierras Raras, aleaciones Hierro-Cromo-Cobalto, aleaciones Alnico (aluminio, níquel cobalto) y Ferritas (Smith, 1994).

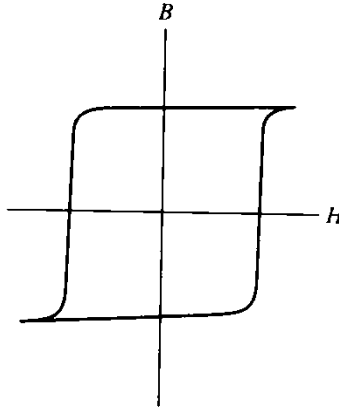


Figura 26. Ciclo de Histéresis para un material magnéticamente duro (Smith, 1994).

Efecto magnetocalórico

Para materiales ferromagnéticos cristalinos, el efecto magnetocalórico se puede describir en términos de la entropía total S del material, la cual tiene dos contribuciones principales: la entropía magnética S_M y la entropía de red cristalina S_L (ecuación 23). La entropía magnética S_M está asociada al grado de desorden en la orientación de los dipolos magnéticos en el sistema, mientras que la entropía S_L está asociada al grado de desorden en la red cristalina, el cual se debe a las vibraciones propias de la red que ocurren por encima del cero absoluto (a 0 K) (Franco, 2012). La entropía total S y la entropía magnética S_M del material dependen de la temperatura T y del campo aplicado H , mientras que la entropía de red S_L solo depende de la temperatura.

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_L(T) \quad \text{Ecuación 23}$$

* S_M Entropía magnética, S_L Entropía de la Red (Lattice).

El efecto magnetocalórico se produce cuando el material ferromagnético se somete a la acción de un campo magnético H en condiciones adiabáticas. El campo H hace que los dipolos magnéticos se orienten en su dirección, lo que produce una disminución de la entropía magnética, pues los espines se orientan en una dirección preferencial. Las condiciones adiabáticas implican que $\Delta S = 0$, por lo que la disminución en la entropía magnética se compensa con un aumento en la entropía de la red, el cual a su vez se manifiesta como un aumento en la temperatura del material (Franco, 2012). Este cambio de temperatura producido por la magnetización del material en condiciones adiabáticas, este fenómeno se define como efecto magnetocalórico y es reversible y puede generar aumentos de temperatura de entre 1 y 28°C, al aplicar campos de entre 10 y 20 kOe, dependiendo del material (Cullity, 2009). Para cuantificar el cambio de entropía magnética $\Delta S_M(H, T)$, se utiliza la ecuación 23:

$$\Delta S_M = \mu_0 \int_0^{H_{m\acute{a}x}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad \text{Ecuación 23}$$

La cual se aplica para efectos prácticos mediante la fabricación de curvas isotérmicas de la magnetización $M(H,T)$ para valores de H que aumentan gradualmente de un H determinado hasta H máximo, y valores de T que van desde valores inferiores a T_c , hasta mayores a este valor, con aumentos graduales de paso ΔT . Posteriormente se calculan los valores bajo cada una de las curvas isotérmicas, y se grafican estos valores respecto a la temperatura la curva resultante representa el valor de ΔS_M para cada temperatura utilizada en el proceso. Esta curva de $\Delta S_M(H, T)$ presenta un valor máximo de entropía magnética. El cual es utilizado como referencia general para comparar materiales magnetocalóricos.

El efecto magnetocalórico fue descubierto por Warburg en 1881 (Warburg, 1881), pero sus principios físicos fueron establecidos hasta 1918 por Weiss and Picard (Weiss, 1918). Fue hasta 1976 que Brown propuso un prototipo para aplicaciones de refrigeración magnética (Weiss, 1918), el cual consistía en un refrigerador magnético que funcionaba mediante un ciclo de Ericsson, con Gadolinio como material base y con un campo magnético creado por superconductores magnéticos (Brown, 1976).

El interés para aplicar el efecto magnetocalórico en la fabricación de sistemas de refrigeración, surge de la necesidad de contar con sistemas de enfriamiento más eficientes y menos contaminantes. Esto se debe a que, a diferencia de los sistemas de enfriamiento tradicionales que usan ciclos de compresión-expansión de gases refrigerantes, los sistemas de refrigeración magnética suponen varias ventajas, entre ellas que este proceso de no tiene efectos negativos sobre la capa de ozono, pues no utiliza sustancias clorofluorocarbonadas y ocupa menos espacio pues no necesita compresores o partes móviles. Pero la principal ventaja es que los prototipos desarrollados presentan una eficiencia de 30-60% en el ciclo de Carnot, mucho mayor a los sistemas tradicionales de 5-10% de los refrigeradores convencionales. Por esto, los sistemas de refrigeración magnética han sido considerados como una opción a futuro bastante viable, pues generan menor impacto ambiental, son mucho más eficientes y ocupan mucho menos espacio (Yu, 2003).

El mecanismo para sistemas de refrigeración que funcionen a partir del efecto magnetocalórico se puede dividir en cuatro etapas. En un estado inicial el material se encuentra a una temperatura específica mayor a los 0 K, con sus espines orientados de manera aleatoria (Franco, 2012), como se ejemplifica en la Figura 27.

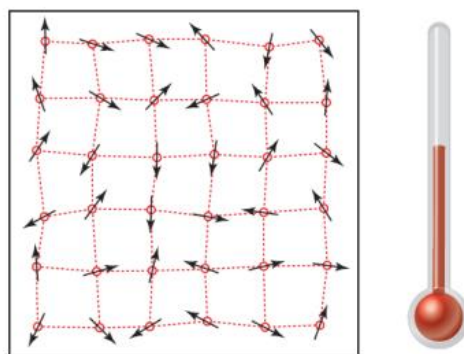
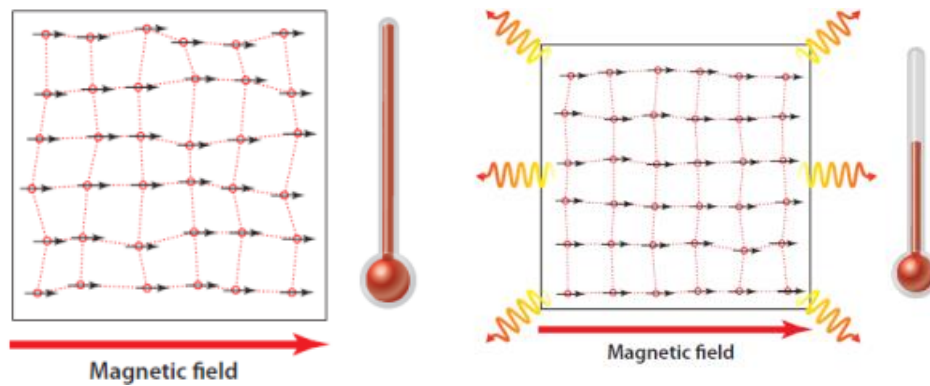


Figura 27. Estado inicial del proceso de refrigeración magnética: orientación aleatoria de espines a $T > 0$ K (Franco, 2012)

Si se aplica un campo magnético en condiciones adiabáticas, los dipolos magnéticos del material se alinean en dirección al campo aplicado. Este ordenamiento preferencial produce una disminución en la entropía magnética, que se compensa con un aumento en la entropía de la red, el cual se

manifiesta como un aumento en la temperatura del sistema, pues al ser un sistema adiabático no hay flujo de calor, como se ejemplifica en la Figura 27 a).

Si luego se pone el material en contacto con un fluido enfriador a una temperatura menor (manteniendo el campo H), se genera un flujo de calor saliente del material hacia el fluido, lo que implica una disminución de la temperatura del sistema (Franco, 2012) (Figura 28 b)).



a) Aplicación de campo magnético en condición adiabática b) Flujo de calor y disminución de temperatura

Figura 28. Material ferromagnético en presencia de un campo magnético (Franco, 2012)

Si se vuelve a una condición adiabática y se remueve el campo magnético, los espines se orientarán de manera aleatoria generando un aumento en la entropía magnética y una disminución de la entropía de la red. Lo que a su vez se manifiesta como una disminución de la temperatura total del sistema (Figura 29).

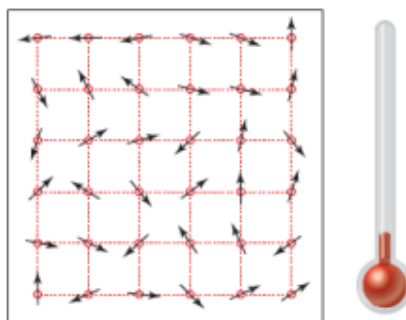


Figura 29. Estado final del proceso de refrigeración magnética (Franco, 2012)

Si el proceso anterior se realiza de manera cíclica haciendo uso de un líquido enfriador, se tendría como resultado un sistema de refrigeración magnética, cuya eficiencia se puede evaluar al calcular la capacidad refrigerante RC , o la potencia de refrigeración relativa RCP mediante la siguiente ecuación (Franco, 2012):

$$RC(H) = \int_{T_{frio}}^{T_{caliente}} \Delta S_M(T, H) dT \quad \text{Ecuación 25}$$

Técnicas Experimentales

Técnicas para la obtención de las aleaciones

Fundición por horno de arco

El principio básico de cualquier proceso de fundición es calentar un material hasta que este llegue a su punto de fusión. En el caso de la fundición por arco eléctrico el material se calienta gracias a la formación de un arco eléctrico, el cual se produce entre dos electrodos por los que se hace pasar una corriente en una atmósfera con un gas capaz de ionizarse. La descarga eléctrica hace que el gas se ionice y se forme un arco eléctrico entre los electrodos en forma de plasma. El choque de los iones contra el material hace que este se caliente, generando temperaturas de hasta 1900°C (Smith, 1998). Este fenómeno se ilustra en la Figura 30, donde se muestra el electrodo, la punta de plasma y el material a fundir.

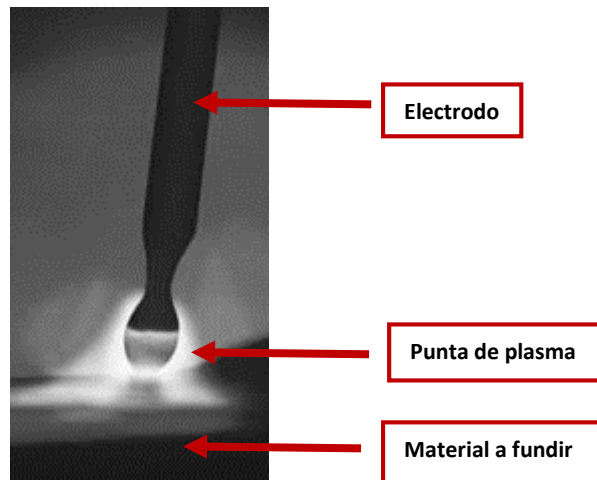


Figura 30. Fundición por arco eléctrico

Colado en molde metálico.

Como se describió anteriormente, este tipo de fundición utiliza dos electrodos entre los que se forma un arco eléctrico, que en el caso del sistema de colado por molde metálico, el arco se forma entre la punta metálica y el molde metálico, quienes funcionan como electrodos (Figura 31).

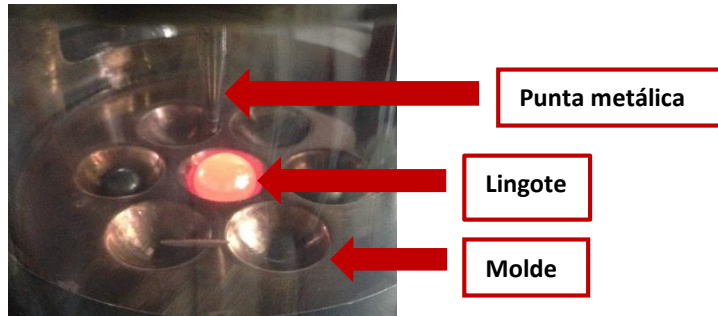


Figura 31. Horno de fundición por arco eléctrico

El molde metálico tiene cavidades en forma de media esfera, esto con el fin de facilitar el proceso de fundición pues la forma de la cavidad hace más simple depositar los componentes de la fundición y también para que los lingotes resultantes de la fundición tengan una semiesférica.

Colado por succión molde metálico.

Este tipo de fundición utiliza el principio físico descrito anteriormente, se forma un arco eléctrico entre la punta y la placa. Pero difiere en que la placa utilizada tiene una cavidad en el centro (Figura 32, a)), donde se introduce un molde cilíndrico (Figura 32 b)). De manera que la parte inferior de la placa se encuentra conectada a un sistema de presión (Figura 33), lo que permite que al fundir se pueda activar un sistema que ejerce presión al metal para que el metal caiga al molde y se obtenga la forma cilíndrica deseada (Figura 32, c)).

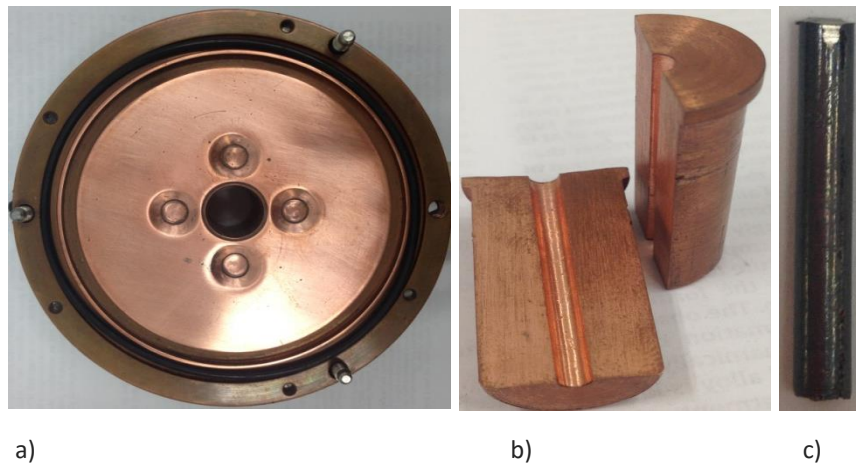


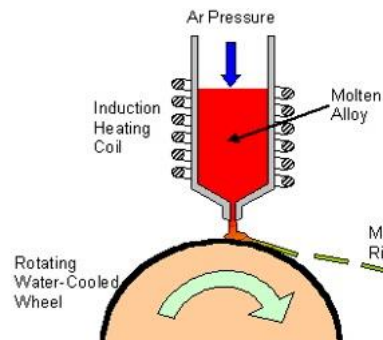
Figura 32. Equipo y muestra de Colado por succión
a) Placa metálica b) Molde cilíndrico c) Cavidad cilíndrica interna del molde d) Muestra obtenida



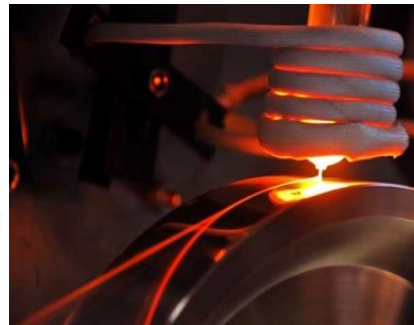
Figura 33. Sistema de presión del colado por succión

Solidificación ultrarrápida Melt-Spinning

Como se muestra en la Figura 34 a), en este proceso se coloca el lingote del metal que se desea fundir en un crisol de cuarzo en forma de tubo, con un orificio en la parte inferior. El crisol se monta dentro de una bobina por la cual se hace pasar altas corrientes en una atmósfera inerte. La corriente en la bobina induce corrientes de Joule en el material, haciendo que se caliente hasta fundirse.



a) Esquema del sistema



b) Fundición por "Melt-Spinning"

Figura 34. Proceso de Solidificación ultrarrápida

Al fundirse el material se inyecta una presión por la parte superior del crisol que lo empuja a salir por el orificio de la parte inferior, como se puede observar en la Figura 34b). El metal es expulsado del crisol y choca contra una rueda de cobre que gira a una velocidad determinada.



Figura 35. Cintas obtenidas del proceso de solidificación ultrarrápida

El choque del metal fundido con la rueda produce una solidificación ultra rápida (con una rapidez de enfriamiento de hasta 10^6 K/s). Como resultado se obtienen cintas muy delgadas del material fundido (Figura 35), cuyas dimensiones típicas son: 1-2 mm de ancho, 20-30 μm y una longitud aproximada de 1-20 cm. Los parámetros controlables del proceso utilizado son: diámetro del orificio del crisol, ángulo de inclinación del crisol, potencia de la bobina, presión de eyección y velocidad de la rueda.

Técnicas de caracterización convencional

Difractometría de rayos X

La radiación se define como la energía emitida por ondas electromagnéticas o partículas subatómicas. El espectro electromagnético (Figura 36) resume los rangos de frecuencia y longitud de onda para todos los tipos de radiación existente, dentro de ellos los Rayos X. Los Rayos X presentan una longitud de onda que varía de 0.01-10 nm.

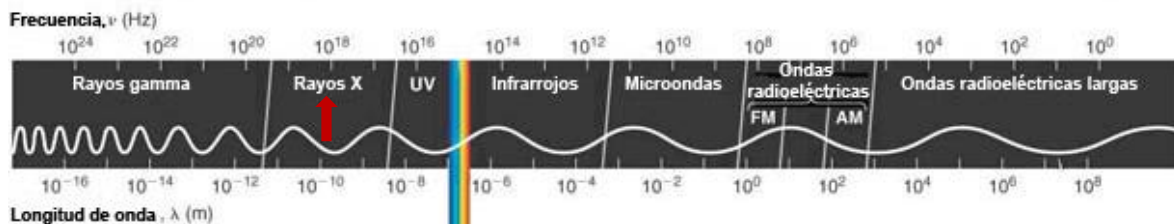


Figura 36. Espectro electromagnético

La difracción es un fenómeno físico asociado a las ondas. Se produce cuando una onda encuentra una serie de obstáculos espaciados regularmente que son capaces de dispersarla y tienen

dimensiones con el mismo orden de magnitud que el de la longitud de la onda como se observa en la Figura 37 (Kaplan, 2004).

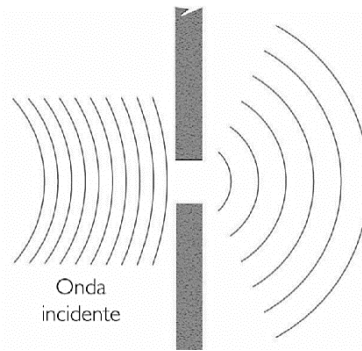


Figura 37. Onda difractada

Considerando que el espacio interatómico de sólidos cristalinos y la longitud de onda de algunos rayos X tienen el mismo orden de magnitud. Esta técnica permite caracterizar materiales cristalinos relacionando la distancia interatómica, de acuerdo al valor de la onda difractada mediante la ley de Bragg (Figura 38):

$$2d \sin(\theta) = n \lambda \text{ Ecuación 26}$$

*Donde n es un número entero, d la distancia entre los planos atómicos, λ la longitud de onda y θ el ángulo de incidencia.

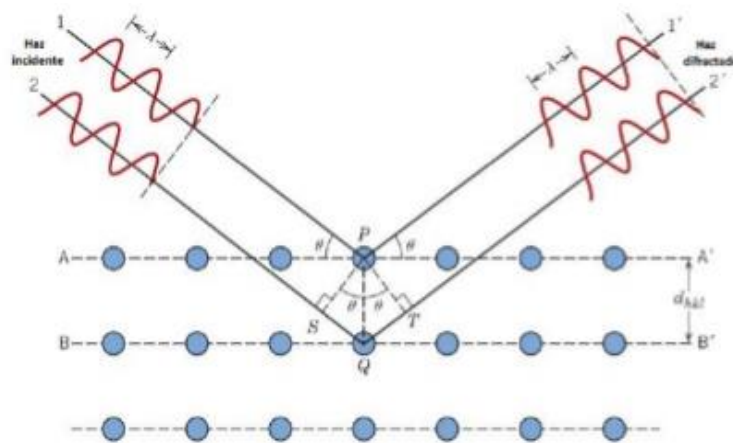


Figura 38. Ley de Bragg en materiales cristalinos

Tal como se muestra en la Figura 39, el funcionamiento del difractómetro de rayos X consiste básicamente en una fuente de Rayos X que irradia una muestra, los cristales presentes en la sustancia a analizar difractan los rayos, los cuales chocan con el detector y de acuerdo al ángulo en que se difractan los rayos, el detector emite una señal eléctrica diferente.

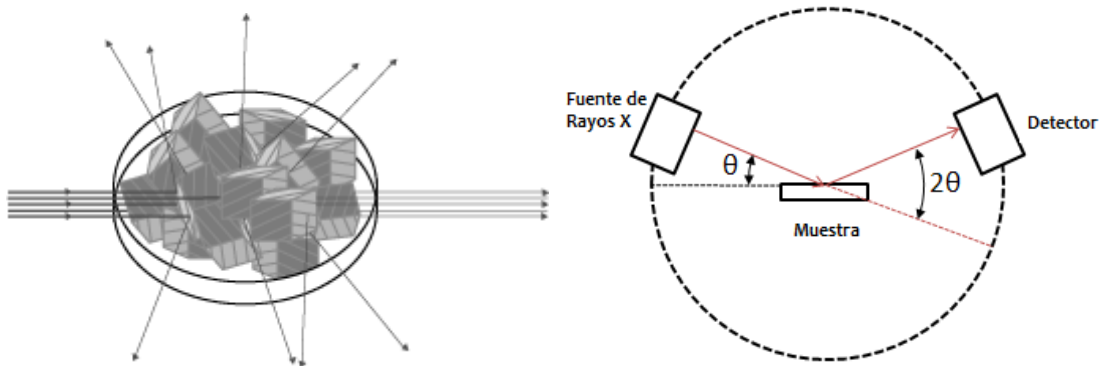


Figura 39. Funcionamiento de un Difractómetro de Rayos X

Cada material tiene un espectro de difracción característico, que se define de acuerdo a los picos principales presentes en el difractograma. Esto se ejemplifica en la Figura 40 el cual corresponde al difractograma de una mezcla entre Cloruro de Sodio (NaCl) y Cloruro de Potasio (KCl), donde los picos en 31° , 45° , 57° y 59° representan la presencia de NaCl y los picos en 28° , 41° , 59° y 66° la presencia de KCl. Esto se debe a que aun cuando la estructura cristalina sea la misma en muchos materiales, los átomos presentes en esta son diferentes.

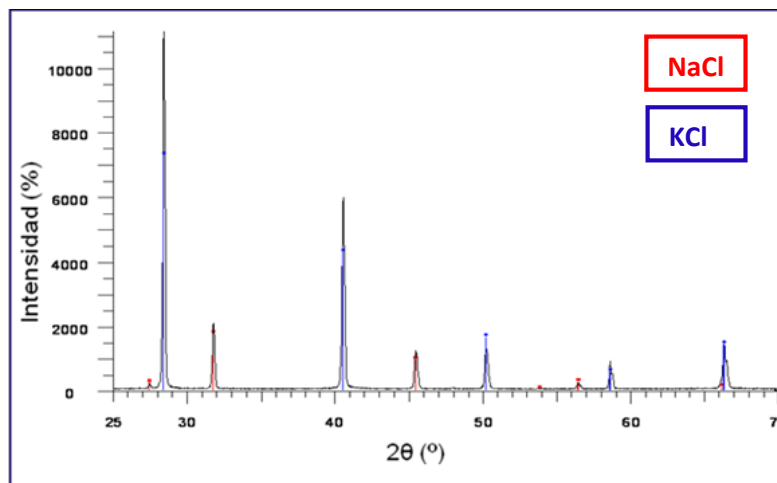


Figura 40. Ejemplo de Difractograma

Por lo tanto, la difracción de rayos X es una técnica que permite caracterizar sólidos cristalinos. Además de aplicarse en el análisis de materiales ingenieriles, esta técnica se utiliza en campos como arqueología, criminología, análisis de fármacos, entre otros.

Técnicas de Microscopía Electrónica:

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los microscopios de barrido electrónico interactúan con la muestra por medio de un haz de electrones. El resultado de la interacción de los electrones con el material se mide por medio de detectores que emiten una señal eléctrica y permiten obtener imágenes, analizar la topografía e incluso determinar composición. De manera que la interacción electrón-muestra hace posible que mediante esta técnica sea posible analizar regiones nanométricas.

Tal como se ilustra en la Figura 41, un haz de electrones se produce al calentar un filamento de Tungsteno, y los electrones que se desprenden se direccionan hacia la muestra por medio de lentes magnéticas en una columna de vacío, generando un voltaje de aceleración máximo de 30 V (Smith, 1998). La interacción haz-muestra produce que los electrones tengan diferentes comportamientos, por lo que se utilizan diferentes tipos de detectores.

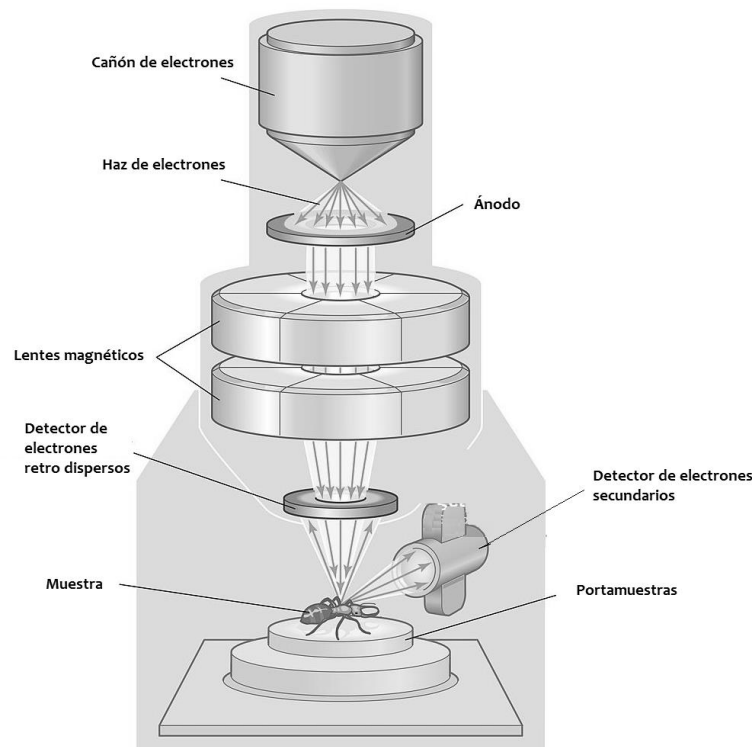


Figura 41. Diagrama del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido

Debido a que es una técnica muy versátil y permite analizar todo tipo de materiales, incluso biológicos; es aplicada en múltiples campos, desde análisis ingenieril, farmacéutico, microbiológico hasta para investigaciones criminológicas. En materiales metálicos permite determinar composición, estudiar fallas, analizar microestructura e incluso deposiciones y tratamientos superficiales.

Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

El funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión consiste en que un haz de electrones se produce al calentar un filamento de Tungsteno, el haz pasa por una columna en vacío y se direcciona mediante lentes magnéticas. Se acelera hacia la parte inferior de la columna con altos voltajes de aceleración de 100-300 V. Posteriormente, los electrones atraviesan la muestra, algunos de manera directa, otros se dispersan y otros interactúan con la muestra generando fenómenos como la emisión de luz, de electrones secundarios y Rayos X. Los electrones que atraviesan directamente generan imágenes denominadas imágenes de campo claro y los que se dispersan imágenes de campo oscuro (Smith, 1998). Lo anterior se ilustra en la Figura 42:

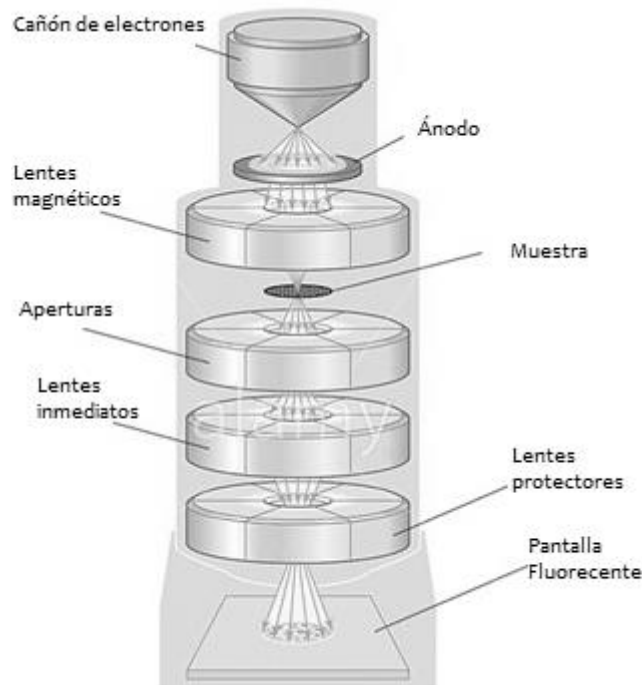


Figura 42. Diagrama del funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión

Como la técnica se basa en que los electrones atraviesen la muestra, es necesario trabajar con muestras de espesores de 100 - 200 nanómetros como máximo (Yao, 2007), dependiendo del voltaje de operación y el instrumento. Así, la preparación de la muestra es crucial para obtener resultados aceptables y se requieren procesos y técnicas complejas para lograrlo.

Mediante esta técnica se pueden estudiar defectos en las estructuras cristalinas, así como las diferentes fases de un material. Incluso es posible observar dislocaciones. Sin embargo, también es una técnica ampliamente utilizada para el estudio de muestras biológicas, especialmente porque en estos campos la preparación de las muestras es más sencilla.

Maquinado por haz de electrones focalizado (Focus Ion Beam).

El principio físico de funcionamiento del *Focus Ion Beam* (FIB) es muy similar al del SEM, como se ilustra en la Figura 43. Ambos consisten en un flujo de partículas cargadas dirigido por un conjunto de lentes y aberturas magnéticas, y sistemas similares, que permiten producir y acelerar partículas para enfocarlas y bombardear zonas específicas de la muestra. Sin embargo, difieren en que el FIB no sólo se utiliza para estudiar superficies sino que además permite hacer desgastes a la muestra, y que en lugar de utilizar electrones para bombardear la muestra, utiliza iones de Ga^+ .

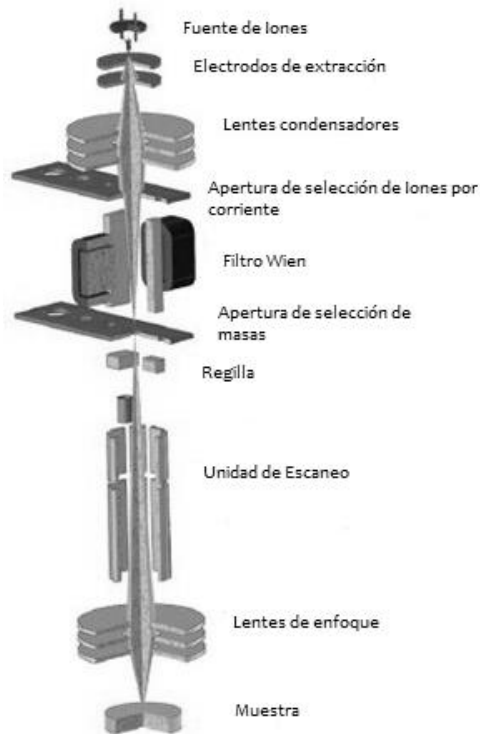


Figura 43. Diagrama del funcionamiento de un microscopio por haz de electrones focalizado

Debido a que los iones Galio tienen mucha más masa que los electrones, la colisión con los átomos superficiales de la muestra genera interacciones diferentes a las producidas en el SEM, lo que permite que esta se utilice para aplicaciones diferentes a las del SEM. Un ejemplo de esto es que si el haz de iones en el FIB se mantiene en un área por un tiempo prolongado, el choque de los iones con la superficie de la muestra genera un desgaste superficial, lo que permite que pueda ser utilizado para desgaste superficial (Yao, 2007). El desgaste generado por este método es tan fino y controlado, que incluso se utiliza para producir láminas que se puedan analizar en el TEM.

Así como la diferencia en la colisión puede ser considerada una ventaja, pues permite aplicaciones que el SEM no puede realizar, también puede ser contraproducente. Por ejemplo, el choque de los iones con los átomos superficiales de la muestra en tiempos prolongados, puede causar alteraciones en la composición de la muestra por la inmersión de iones dentro de la estructura cristalina. Efectos

como este pueden ser disminuidos controlando aspectos como el voltaje, dosis y tiempo de exposición, pero siempre es posible que se presenten (Yao, 2007).

Al igual que en las otras dos técnicas de microscopía electrónica, el FIB tiene múltiples aplicaciones, y cada día se desarrollan más. Sin embargo, a diferencia del SEM y TEM, esta técnica es mayoritariamente utilizada en materiales metálicos cristalinos, debido a que permite observar estructuras cristalinas con gran facilidad y obteniendo buenas imágenes, pero principalmente porque son los materiales donde hay menor interacción entre los iones y la muestra.

Técnicas de Caracterización Magnética

Magnetometría de Muestra Vibrante.

Para detectar los cambios en la magnetización de un material se utilizan instrumentos llamados magnetómetros, que utilizan una técnica denominada magnetometría de muestra vibrante. La técnica mide el cambio que se produce en la magnetización de una muestra debido a la aplicación de un campo magnético externo. Como se puede observar en la Figura 44, el sistema consiste en una varilla de un material diamagnético que sostiene una pequeña muestra (alrededor de un 1mm de lado), que es conectada a un motor que produce movimientos verticales periódicos. El movimiento del campo magnético generado por la muestra induce un campo eléctrico que se mide como un cambio de voltaje, el cual es proporcional a la magnetización del material (Yu, 2003), que se puede calcular de acuerdo a la ecuación:

$$Vdt = -na \mu_0 M \quad \text{Ecuación 27}$$

* Donde V es el Voltaje generado, dt es diferencial de tiempo, n el número de vueltas de la bobina, μ_0 permeabilidad magnética a área de la sección transversal y M la magnetización generada en el material.

El voltaje generado es detectado por dos bobinas que se encuentran a cada lado de la muestra (Buschow, 2003) Posteriormente la señal se amplifica y se compara con una señal de referencia a la frecuencia de la vibración, para percibir únicamente la señal generada por la magnetización del materia (Buschow, 2003).

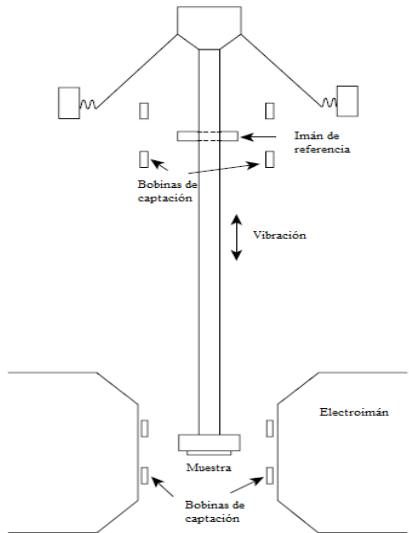


Figura 44. Representación esquemática de un magnetómetro.

Curvas de histéresis.

Las curvas de histéresis son representaciones gráficas del proceso de magnetización y desmagnetización de un material. Debido a que los materiales se magnetizan de manera característica, la magnetización de saturación y la coercitividad son valores constantes a una temperatura específica, por lo que generalmente son utilizados como referencia para caracterizar el comportamiento magnético de un material. Esta se puede obtener experimentalmente por medio de las técnicas de Magnetometría de Muestra Vibrante.

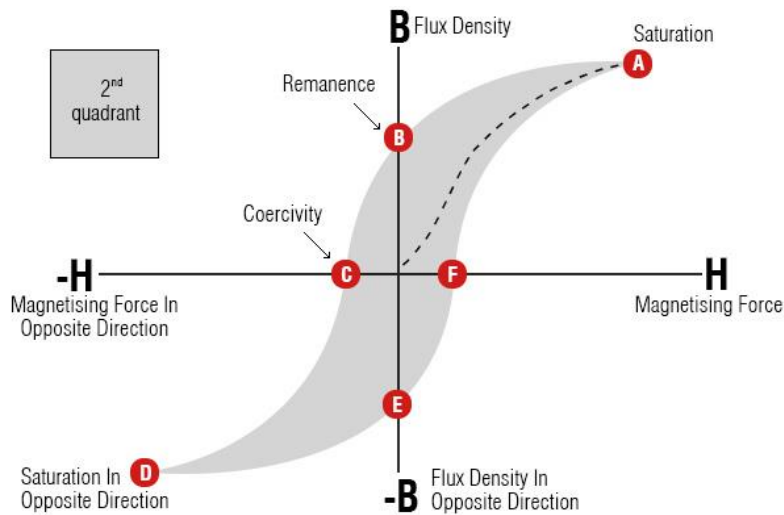


Figura 45: Curva de Histéresis

Medición del efecto magnetocalórico.

La medición del efecto magnetocalórico se basa en el principio de que en un sistema adiabático, los cambios de la orientación de los momentos magnéticos se traducirán en cambios de temperatura.

La caracterización de este fenómeno se puede hacer midiendo el cambio de temperatura adiabático o el cambio en la entropía magnética. Como se describe a continuación

a) Cambio de Temperatura Adiabático ΔT_{ad}

El ΔT_{ad} es el cambio de temperatura al magnetizar/desmagnetizar un material en condiciones adiabáticas, el cual se puede calcular mediante la Ecuación 30 (Yu, 2003):

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_0^{H_{m\acute{a}x}} \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad \text{Ecuación 28}$$

*Donde μ_0 es la permeabilidad magnética, $H_{m\acute{a}x}$ el máximo Campo Magnético aplicado y c_p la capacidad calorífica

Debido a que c_p tiende a ser constante respecto a variaciones en el campo magnético, la Ecuación 1 puede representarse como [40]:

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_0^{H_{m\acute{a}x}} \frac{T \Delta S_M}{c_p} \quad \text{Ecuación 29}$$

b) Entropía magnética ΔS_M

Esta se refiere al grado de aleatoriedad en la alineación de los momentos magnéticos, y se calcula de acuerdo a la ecuación 30 (Yu, 2003):

$$\Delta S_M = \mu_0 \int_0^{H_{m\acute{a}x}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad \text{Ecuación 30}$$

*Donde μ_0 es la permeabilidad magnética, $H_{m\acute{a}x}$ el máximo Campo Magnético aplicado y c_p la capacidad calorífica

A partir de los valores descritos anteriormente, este fenómeno puede medirse de manera directa o indirecta. Directamente aislando la muestra en un sistema adiabático, y mediante un sensor de temperatura, medir los cambios de temperatura en relación a las fluctuaciones del campo magnético. De manera indirecta al medir el cambio de temperatura adiabático o los cambios en la Entropía magnética al utilizar equipos como magnetómetros o calorímetros (Yu, 2003).

III. Materiales y Metodología

En esta sección se describen las técnicas, instrumentación y metodología utilizada en la presente investigación. Inicialmente se presenta un diagrama del proceso realizando, como se muestra en la Figura 46.

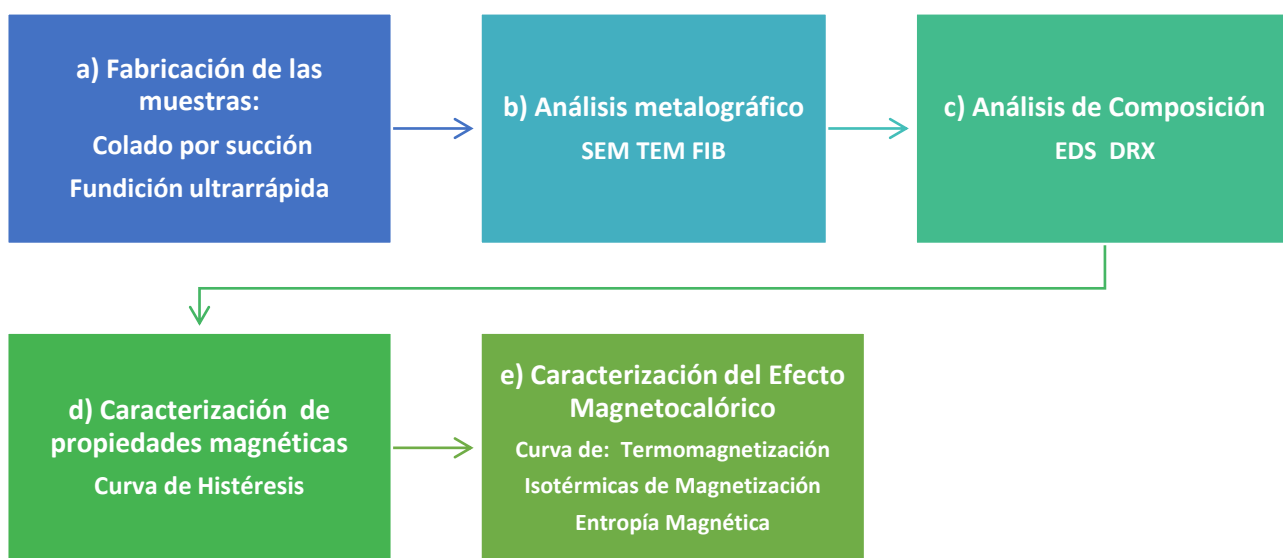


Figura 46. Diagrama del proceso de análisis de las muestras

En primer lugar se describe la fabricación de las muestras mediante las técnicas de colado por succión, fundición ultrarrápida, posteriormente la caracterización estructural y magnética de las muestras. En la caracterización estructural primero se realiza un análisis metalográfico mediante las técnicas de microscopía óptica, de barrido, transmisión y FIB. Posteriormente se realizó un análisis estructural mediante difracción de rayos X y EDS. Y por último se caracterizaron las propiedades magnéticas, mediante el análisis de curvas de histéresis, y el efecto magnetocalórico mediante el análisis de curvas de termomagnetización, isothermas de magnetización y entropía magnética.

a) Fabricación de las muestras

En la investigación se trabajó con cuatro muestras: la primera un lingote de Gadolinio puro obtenido directamente del proveedor, la segunda un lingote de Gadolinio puro refundido mediante colado por succión, y las cintas fabricadas por Solidificación ultrarrápida de Gadolinio puro y de la aleación de 4% Fe y 96% Gadolinio. El material base para la fabricación de las aleaciones fue Gadolinio y Hierro puro de la marca Sigma-Aldrich.

Colado por succión

El proceso de Colado por succión de los lingotes se realizó en un horno de arco eléctrico marca Edmund Bühler GMBH, en una atmósfera de Argón a un vacío medio, de alrededor de 1×10^{-3} . Cada muestra se refundió cuatro veces para garantizar una distribución homogénea del Hierro. De este proceso de fundición se generaron lingotes con geometrías de cilindros achatados de 1 cm de diámetro, como se muestra en la imagen 47.



Figura 47. Lingote de Gadolinio puro obtenido mediante fundición en horno de arco

Posteriormente el lingote de Gadolinio puro fue sometido al proceso de colado por succión, el cual se trabajó con el mismo horno y condiciones que la fundición inicial. Las geometrías obtenidas fueron de forma cilíndrica de 1 mm de diámetro y 2 cm de largo, como se observa en la Figura 48.



Figura 48. Geometría de las fundiciones de colado por succión.

Fundición ultrarrápida

Dos de las muestras, una del lingote de Gadolinio puro y otra de la aleación de 4% Fe, únicamente se fundieron por horno de arco sin realizar el proceso de Colado por succión. Posteriormente fueron sometidas al proceso de solidificación ultrarrápida (conocido en inglés como *Melt Spinning*), en el cual se trabajó con una velocidad de rueda de 35 m/s, 60 Hz 0,4 Bar de presión de eyección, 20% de Potencia y 2,5 mm de separación entre el crisol y la rueda. Las cintas obtenidas se ilustran en la figura 49:



a) Gadolinio Puro



b) Aleación 4%Fe 96%

Figura 49. Cintas obtenidas por el proceso de Solidificación ultrarrápida

b) Análisis metalográfico

Esta sección contempla el estudio morfológico y microestructural únicamente del lingote de Gadolinio puro, esto mediante las técnicas de microscopía óptica, de barrido, de transmisión. Con la excepción de análisis por FIB donde se estudiaron las cintas fabricadas por fundición ultrarrápida.

Metalografía

El análisis metalográfico se realizó mediante dos procedimientos diferentes: convencional y electrolítico. En ambos casos, la preparación previa de las muestras fue la misma: las muestras se devastaron con lijas grado 320, 400, 600, 1000, 1500 y 2000.

Para procedimiento convencional se lijó la muestra como se describió anteriormente, luego se pulió con paño de tela y pasta de diamante, posteriormente se atacó con Nital en los primeros cinco intentos al 4% y en los restantes al 8% por aproximadamente 10 segundos. El proceso se repitió en 15 ocasiones.

En el procedimiento electrolítico, se pulió electrolíticamente con Ácido Perclórico a 60 V por aproximadamente 30 segundos, enfriado con Nitrógeno líquido. El proceso se repitió en 5 ocasiones, para dos muestras, una pulida a espejo y otra pulida hasta lija 2000.

Maquinado por haz de electrones focalizado (Focus Ion Beam, FIB)

El proceso de fabricación de lamelas para el análisis microestructural en TEM se realizó en un equipo de maquinado por haz de electrones focalizados (FIB) de modelo JEM 9320 FIB, a medio vacío y un voltaje de 30kV.

El análisis del lingote se realizó con dificultad, el procedimiento que generó los mejores resultados consistió en cinco etapas: inicialmente se fabricaron las dos cajas con un haz 3 y una dosis de 10. Posteriormente se realizaron dos pulidos gruesos para devastar el material al máximo, uno con haz

4 y otro 5, ambos con dosis 10. Por último, se realizaron dos pulidos finos con haz 7 luego 8 y dosis 1 luego 3.

Microscopía electrónica de Transmisión TEM

En esta técnica se analizaron las muestras de Gadolinio puro fabricadas mediante Fundición Ultrarrápida, en secciones donde se encontraban agujeros producidos durante el proceso de fundición, lo que permite analizar la muestra en las secciones que rodea el agujero. Las muestras se analizaron en un TEM modelo JEOL JEM-1200Ex a 120 kV.

Sin embargo el equipo presentó un desperfecto mecánico en la bomba de vacío, y no fue posible obtener los negativos de las imágenes obtenidas.

Microscopía electrónica de Barrido SEM

Esta técnica fue utilizada para analizar la microestructura y morfología únicamente de la muestra de Gadolinio Puro. Para esto, se trabajó con un equipo JEOL JSM 7600F, con un Filamento de Tungsteno, medio vacío y un Voltaje de 15 kV.

c) Análisis de composición

En esta sección se describen las técnicas utilizadas para determinar y comprobar la composición de las muestras en estudio.

Difractometría de rayos X (DRX)

Se obtuvieron patrones de difracción en un difractómetro Siemens D5000 a un Voltaje de 34 kV y un amperaje de 30 mA. Este equipo utiliza una Fuente de Cobalto (Co K α) y genera una longitud de onda de 1.7903 Å.

Los difractogramas se obtuvieron utilizando un intervalo 2 θ de 15°-100°, para lapsos de: 1 h, 1.5 h, 2 h, 2.5 h y 12 h; con un paso de 0.009.

Y por último, los parámetros de red se calcularon a partir de los índices de Miller y la distancia interatómica de los ángulos de los picos principales de cada difractograma, mediante la ecuación presentada a continuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ecuación 30 (Cullity, 1956)}$$

*Donde d representa distancia interatómica, h / k los Índices de Miller y a c los parámetros de la red cristalina.

Debido a que las muestras presentaban diferencias en su geometría, la preparación y montaje necesario para su análisis fue diferente según el proceso de fundición utilizado. Para el análisis de las muestras obtenidas mediante el proceso de Colado por succión, se cortó la sección final del cilindro obtenido, de aproximadamente 1mm de largo; posteriormente se montó en baquelita como se muestra en la Figura 50a). Debido a que la geometría de las muestras es tan reducida, el análisis se realizó durante 12h.

Por su parte para el análisis de las muestras fabricadas mediante el proceso de Solidificación ultrarrápida, las cintas obtenidas se cortaron trozos de aproximadamente 1cm de largo y se pegaron una junto a otra hasta tener un ancho aproximado de 1cm, como se muestra en la Figura 50b).



a) Proceso de Colado por succión b) Solidificación ultrarrápida

Figura 50. Muestras para análisis de Rayos X

Espectroscopia energía dispersiva de rayos X (EDS)

Todas las muestras fabricadas se analizaron mediante esta técnica y los resultados reportados se obtuvieron directamente del software del equipo. Las muestras se analizaron con un equipo JEOL JSM 7600F, con un Filamento de Tungsteno, a medio vacío y un Voltaje de 15 kV.

d) Caracterización de las propiedades magnéticas

En esta sección se describe la metodología utilizada para el análisis de las curvas de histéresis, de las cuales se obtuvieron los valores de magnetización de saturación y campo coercitivo.

Magnetometría de muestra vibrante

Para la determinación de los valores de campo coercitivo y magnetización de saturación se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante LDJ 9600, donde se aplicó un campo máximo de 10 kOe a temperatura ambiente.

En este equipo se analizaron las muestras producidas mediante el proceso de colado por succión fundición ultrarrápida y el Gadolinio en su estado original. Todas las muestras de con geometrías distintas pero con dimensiones menores a 1mm de lado. Para las muestras de colado por succión, se analizó un disco de aproximadamente 1mm de largo, de la parte inferior del cilindro generado en la

fundición Para las muestras de fundición ultrarrápida, se seleccionaron las cintas más uniformes y que presentaran la menor cantidad de óxido posible. Las masas de las muestras utilizadas se resume en la tabla 10:

Tabla 10. Masas de las muestras para análisis en el magnetómetro

Número de muestra	Descripción	Masa ($\pm 0,0001$)g
1	Gadolinio puro del lingote original	0.0323
2	Fundición por Colado por succión de Gadolinio puro	0.0379
3	Fundición por Solidificación ultrarrápida de Gadolinio puro	0.0015
4	Aleación 4%Fe 96% Gadolinio por Solidificación ultrarrápida	0.0016

Los valores de Campo Coercitivo se obtuvieron realizando un promedio del valor del campo en cada lado de la intersección con el eje x:

$$H_c = \frac{|H_1| + |H_2|}{2} \quad \text{Ecuación 31}$$

*Donde H1 representa el valor de Campo de la primera intersección, H2 el valor de Campo de la segunda intersección.

Por su parte, el valor de Magnetización de saturación se determinó como el valor máximo reportado por el equipo en el eje X.

e) Caracterización del efecto magnetocalórico

El equipo utilizado fue un Sistema de medición magnética Quantum Design Versalab, capaz de variar la temperatura de 50 a 350K; con una incertidumbre en la medición de magnetización de $\pm 0.01\%$.

Tabla 11. Masas de las muestras para análisis del Efecto magnetocalórico

Número de muestra	Descripción	Masa ($\pm 0,0001$)g
1	Fundición de Colado por succión de Gadolinio	0.0023
2	Cinta de Gadolinio formada mediante Solidificación ultrarrápida	0.0146
3	Cinta de la Aleación 4%Fe 96% Gadolinio por Solidificación ultrarrápida	0.0008
4	Gadolinio puro del lingote original	0.0208

Curva de Termomagnetización

La determinación de la Temperatura de Curie experimental a partir de los resultados de las curvas de termomagnetización (es decir de curvas de magnetización M en función de la temperatura T), se realizó calculando la temperatura promedio de la sección recta del gráfico, es decir en la transición del comportamiento magnético al no magnético.

Curvas Isotérmicas

La medición de las curvas isotérmicas se realizó graficando el cambio de la magnetización respecto al Campo aplicado, a valores de temperatura fija, las cuales varían de 200 K y 370 K con pasos de 5 K.

Curvas de Entropía magnética

A partir de las curvas isotérmicas graficadas, se calculó el área bajo cada una de estas mediante el método de integración numérica por la regla de Simpson.

De manera que la integral numérica, es decir el valor de entropía magnética, se obtiene a partir del cálculo del área bajo la curva de cada isoterma entre el promedio de la temperatura. Y por último se graficaron los valores de entropía calculados respecto a su valor de temperatura promedio asociado.

IV. Resultados y su análisis

En esta sección se concentran los resultados obtenidos en el análisis de las muestras en estudio. Así, las muestras serán analizadas de manera individual, comenzado por los resultados obtenidos en las técnicas de análisis de composición (EDS, DRX) y posteriormente se describirán los resultados relacionados a las propiedades magnéticas (curva de histéresis, termomagnetización y efecto magnetocalórico). En el análisis individual de las muestras se realizará únicamente una descripción general de los resultados obtenidos, debido a que el comportamiento magnético de todas las muestras será analizado de manera integral, en último apartado de esta sección.

Lo anterior con la excepción de la muestra del lingote de Gadolinio puro, cuyo análisis presenta una sección del estudio microestructural, de los resultados relacionados al análisis metalográfico.

a) Lingote de Gadolinio puro

Análisis microestructural

Análisis metalográfico de la muestra pulida convencionalmente

El lingote original de Gadolinio puro se sometió al proceso de lijado y pulido descrito en la sección de Materiales y Metodología, el cual se repitió en 15 ocasiones. En la Figura 51 se presentan las dos mejores imágenes obtenidas del proceso de análisis metalográfico.

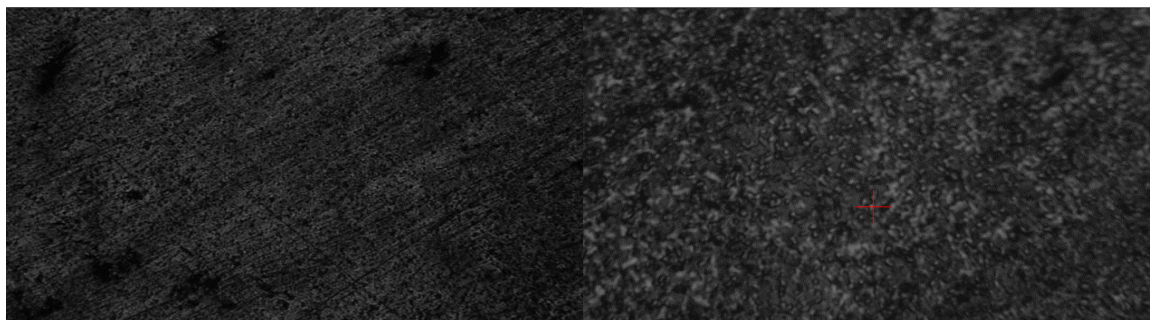


Figura 51. Gadolinio atacado con nital al 8%, microscopio óptico 10X (izquierda) y 40X (derecha).

Si se comparan las imágenes obtenidas en la Figura 51 con la micrografía de referencia, presentada en la Figura 6, es posible afirmar que estas no revelan la microestructura del Gadolinio con claridad. A partir de esto es posible afirmar que el procedimiento aplicado produce un desgaste superficial, insuficiente para revelar la microestructura satisfactoriamente.

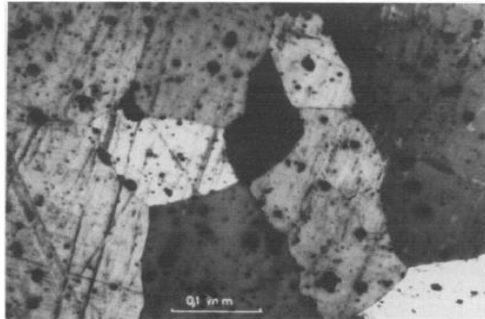


Figura 6. Microestructura de Gadolinio, obtenida por pulido electrofórico (Asomoza, 1982)

Análisis metalográfico de la muestra pulida electrofóricamente

Como se describe en la sección de Materiales y Metodología, el proceso de pulido electrofórico se aplicó en cinco ocasiones al Lingote de Gadolinio puro, la mejor imagen obtenida del proceso se presenta en la Figura 52.

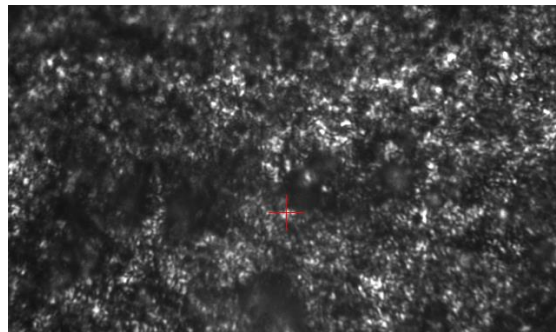


Figura 52. Gadolinio pulido electrofóricamente, microscopio óptico 40 X.

Ahora, si se compara la Figura 52 con la metalografía de referencia, Figura 6, es posible afirmar que el procedimiento realizado no permite observar la microestructura del Gd con claridad. Y que al igual que en el pulido convencional, el ataque realizado fue superficial, aunque en este caso un poco profundo, pero de igual manera insuficiente para poder observar la microestructura del Gadolinio.

Dado que no fue posible observar la microestructura del Gadolinio mediante ninguno de los procedimientos de ataque, convencional y electrofórico, se decidió analizar las muestras atacada mediante la técnica de microscopía de barrido, con el fin de definir con certeza si los procesos de ataque fueron efectivos.

Paralelamente se decidió analizar el lingote de Gadolinio puro mediante la técnica de maquinado por haz de electrones focalizado, proceso en el cual se desgasta el material por medio de un haz de electrones hasta revelar la microestructura del mismo. Lo anterior con el fin de tener un proceso alternativo que permita observar la microestructura de las muestras.

Microscopía electrónica de Barrido

Se escogió una de las muestras atacadas mediante cada procedimiento, convencional y electrolítico. Y luego de descartar que se pudiera observar microestructura con el microscopio óptico, se observaron con el microscopio de barrido electrónico (SEM).

De las dos muestras analizadas, la atacada utilizando Nital al 8% durante 10 segundos, fue la única que presentó secciones similares a una frontera de grano, pero no de manera homogénea en todo el material como se muestra en la metalografía de referencia en la Figura 6; sino en algunas zonas de la muestra.

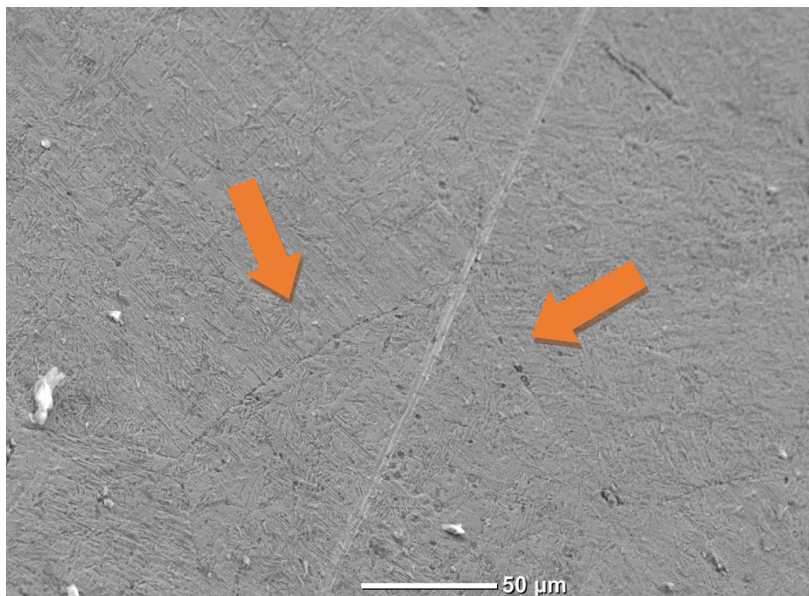


Figura 53. Imagen de SEM de Gadolinio puro pulido con nital al 8%

Así, el análisis de las muestras mediante el microscopio de barrido electrónico permite afirmar que aun cuando las técnicas de pulido utilizadas permiten un desgaste superficial en la muestra, este no es suficiente para revelar la microestructura del material, por lo que debe investigarse más en este aspecto.

Maquinado por haz de electrones focalizado (Focus Ion Beam, FIB).

La técnica de maquinado por haz de electrones consiste en realizar un desgaste superficial del material hasta llegar a la microestructura. Sin embargo, si este desgaste se hace desde dos ángulos

opuestos se pueden fabricar láminas de espesor nanométrico que pueden ser analizadas en el microscopio de transmisión.

En el caso de la presente investigación se realizaron ambos procedimientos, únicamente para la muestra del lingote de Gadolinio puro. Como se describe en la metodología, el proceso de desbaste para el análisis de la muestra se realizó con dificultad, ya que los desgastes producidos no permitían observar una estructura granular clara.

Sin embargo, a pesar de los cambios en las condiciones del análisis de la muestra, los resultados obtenidos no revelaron una microestructura clara. Del último procedimiento, descrito en la metodología como aquel que generó los mejores resultados, se obtuvo la figura 55. En esta se puede observar que el material fue desgastado hasta formar un agujero en forma cúbica, donde los restos del material desbastado se depositaron en la parte inferior del mismo y que la pared del fondo corresponde a la sección del material desgastada por el haz, en la cual se debería observar la microestructura del Gadolinio. De manera que, como es posible observar en la figura 55, las imágenes obtenidas no permiten observar una microestructura clara o definir un tamaño de grano.

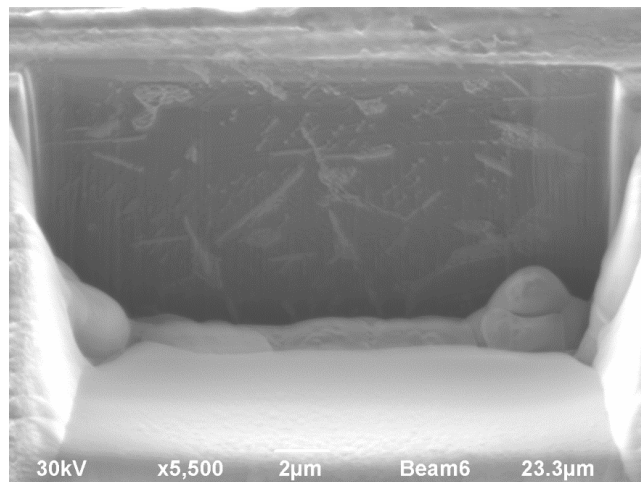


Figura 54. Imagen del Lingote de Gadolinio obtenida mediante FIB

Teniendo en cuenta que la figura 55 es la mejor imagen de los resultados obtenidos mediante esta técnica, es posible afirmar que los procedimientos aplicados no permiten revelar la microestructura del Gadolinio con claridad, especialmente si se compara con la micrografía de referencia para el Gadolinio, Figura 6 presentada anteriormente.

Análisis final de las técnicas de análisis microestructural

Como se describió en las secciones anteriores del presente análisis, todas las técnicas de estudio microestructural demostraron que los procedimientos pulido, tanto convencional como electrolítico, generaron un desgaste superficial en las muestras el cual fue insuficiente para revelar satisfactoriamente la microestructura del Gadolinio.

Así, dado que los procedimientos de pulido no generaron resultados que permitan caracterizar microestructuralmente el material, para las demás muestras se concentrará el análisis en comprobar la composición de la muestra y analizar las propiedades magnéticas de la misma,

relacionando los resultados obtenidos al procesos de fabricación que genere los resultados más satisfactorios.

Y se recomienda para investigaciones posteriores retomar el análisis microestructural del Gadolinio, con el fin de determinar condiciones de análisis que permitan revelar satisfactoriamente su microestructura.

Análisis de composición del lingote de Gadolinio puro

Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Además del análisis morfológico, el SEM fue utilizado para analizar la composición del lingote de Gadolinio mediante el espectrómetro energía dispersiva de rayos X (EDS), parte del SEM. Tal como se mencionó en la metodología, en equipo reporta los resultados directamente. De manera que, tal como se observa en la figura 56, dado a que la difracción generada por la muestra coincide totalmente con el patrón de difracción del Gd, es posible afirmar que el lingote estudiado es 100% Gadolinio.

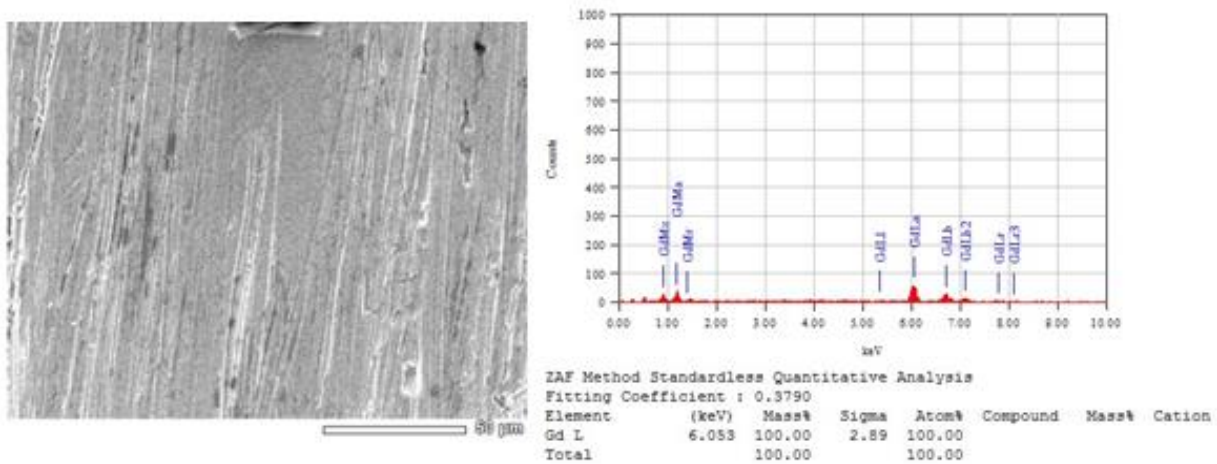


Figura 55. EDS Gadolinio lingote original

Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X tiene múltiples aplicaciones, una de las principales es determinar la pureza del material. En este caso se utilizó, mediante la determinación de los parámetros de red, para comprobar que el material comprado tenía la pureza asegurada y en el caso de las fundiciones para confirmar que el material mantuvo la integridad después del proceso de soldadura.

Se analizó mediante esta técnica la muestra de Gadolinio puro del lingote original. El difractograma obtenido se muestra en la figura 56. Todos los picos que se observan en los ángulos $2\theta = 33,33; 36; 36,35; 38,06; 49,95; 59,16; 66,19; 69,42; 71,29; 72,33; 76,61; 81,01; 86,03; 94,65; 97,67$, corresponden a Gadolinio metálico, según la ficha ICDD 01- 089-2924.

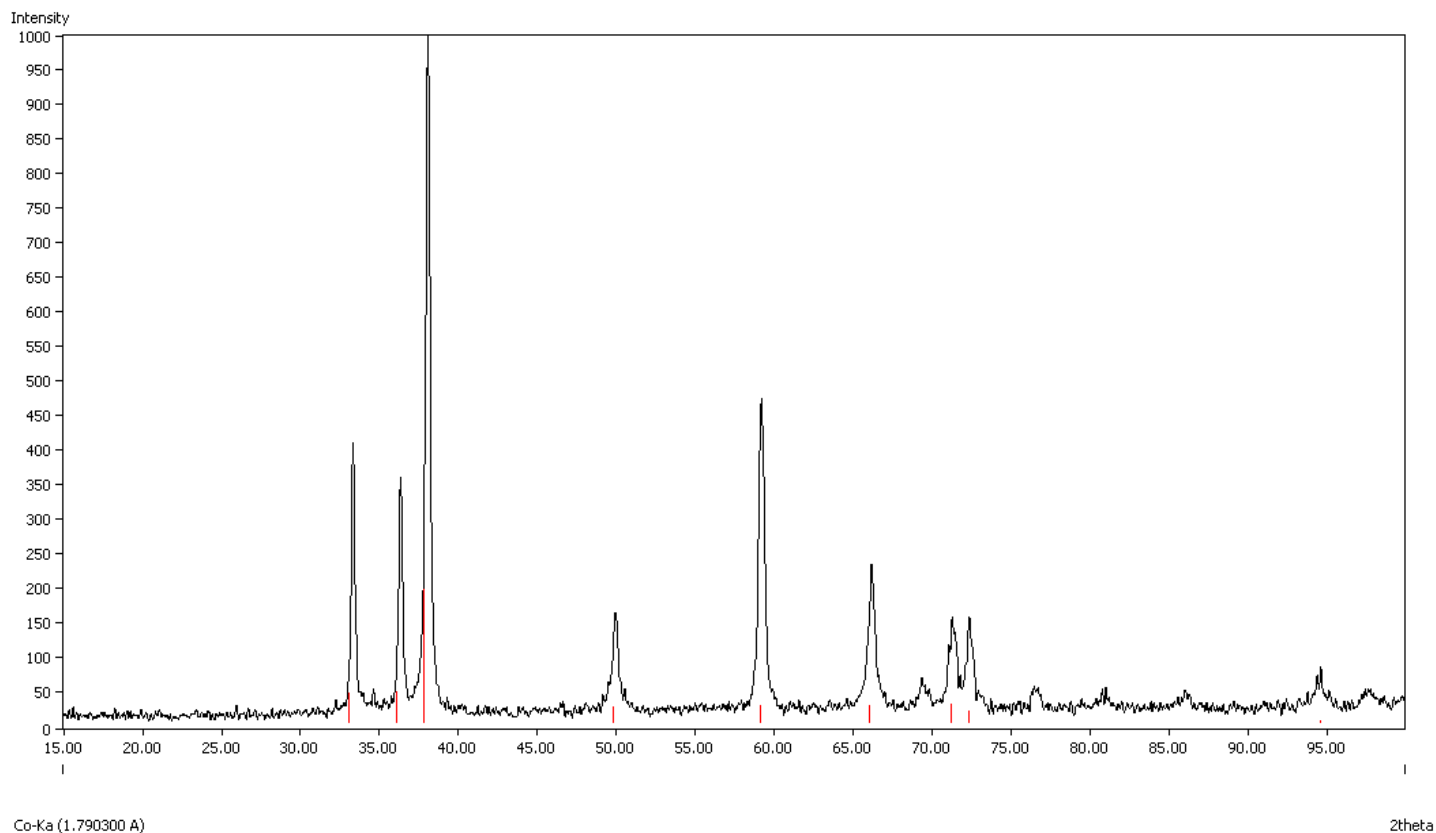


Figura 56. Difractograma de Gadolinio puro, lingote original.

A partir del difractograma obtenido para el lingote de Gadolinio puro, figura 56, es posible afirmar que la muestra estudiada es de alta pureza, esto debido a que todos los picos principales son delgados y coinciden con el patrón de Gadolinio, lo que descarta la presencia de impurezas en la muestra.

Con el fin de determinar si el difractograma obtenido es confiable, se determinaron los parámetros de red y se compararon respecto al valor teórico reportado en ficha ICDD 01- 089-2924. En la Tabla 12 se resumen los valores de Intensidad (I), distancia interatómica y plano de difracción para los ángulos principales del difractograma de la muestra de Gadolinio puro del lingote original, a partir de los cuales se calcularon los parámetros de red.

Tabla 12: Distancia interatómica, Intensidad y plano de difracción para cada ángulo característico del difractograma de Gadolinio puro.

ángulo 2θ	d	Intensidad	Plano de difracción		
			h	k	l
33.33	3.1094	407.47	0	0	2
36.35	2.8566	351.46	1	0	0
38.06	2.7361	1000.00	1	0	1
49.95	2.1145	152.83	1	0	2
59.16	1.8082	432.69	1	0	3
66.19	1.6354	221.53	1	1	0
69.42	1.5635	51.48	1	1	4
71.29	1.5330	142.11	1	1	2
72.33	1.5126	147.65	2	1	1
76.61	1.4443	44.51	2	0	2
81.01	1.3756	42.53	2	0	0
86.03	1.3097	34.96	1	0	4
94.65	1.2157	61.23	2	0	3
97.67	1.1851	26.53	2	1	0

A partir de los valores de Índices de Miller y distancia interatómica presentados en la Tabla 12, se calcularon los parámetros de red de la estructura cristalina de la muestra del lingote de Gadolinio, los cuales se resumen en la tabla 13.

Tabla 13: Parámetros de red calculados

Parámetro de Red	a	c
Promedio	3.6713	5.7717
Desviación Estándar	0.7706	1.1729

A partir de la comparación de los parámetros de red calculados respecto a los valores teóricos presentados en la ficha del patrón utilizado, como presenta en la Tabla 14, es posible afirmar que el análisis es confiable, pues la diferencia entre los parámetros de red calculados y teóricos es cercana al 1%, error que puede asociarse a la incertidumbre del equipo. Pero además este valor permite afirmar que la pureza del material es alta.

Tabla 14: Comparación de los Parámetros de red calculados respecto a

los teóricos de la ficha Gadolinio 00-089-2924

Parámetro de Red	Valor Teórico	Valor Experimental	Diferencia Porcentual (%)
a	3.6713	3.631	1.109
c	5.7717	5.777	0.920

Propiedades magnéticas

Curva de Histéresis

Como se puede observar a partir de la Figura 57, la curva de Histéresis de la muestra del lingote de Gadolinio puro a temperatura ambiente es muy angosta, lo que implica que en estas condiciones la muestra se comporta como un material magnéticamente blando. La curva además de ser angosta, tiene secciones irregulares, esto se debe a que la geometría utilizada para el análisis no era completamente simétrica ni homogénea, por lo que el equipo registra pequeños errores en las mediciones.

A pesar de esto, se puede afirmar que el Gadolinio puro presenta una Magnetización de saturación de 87.3460 emu/g y Campo Coercitivo de 175.0739 Oe, valores que se resumen en la Tabla 15.

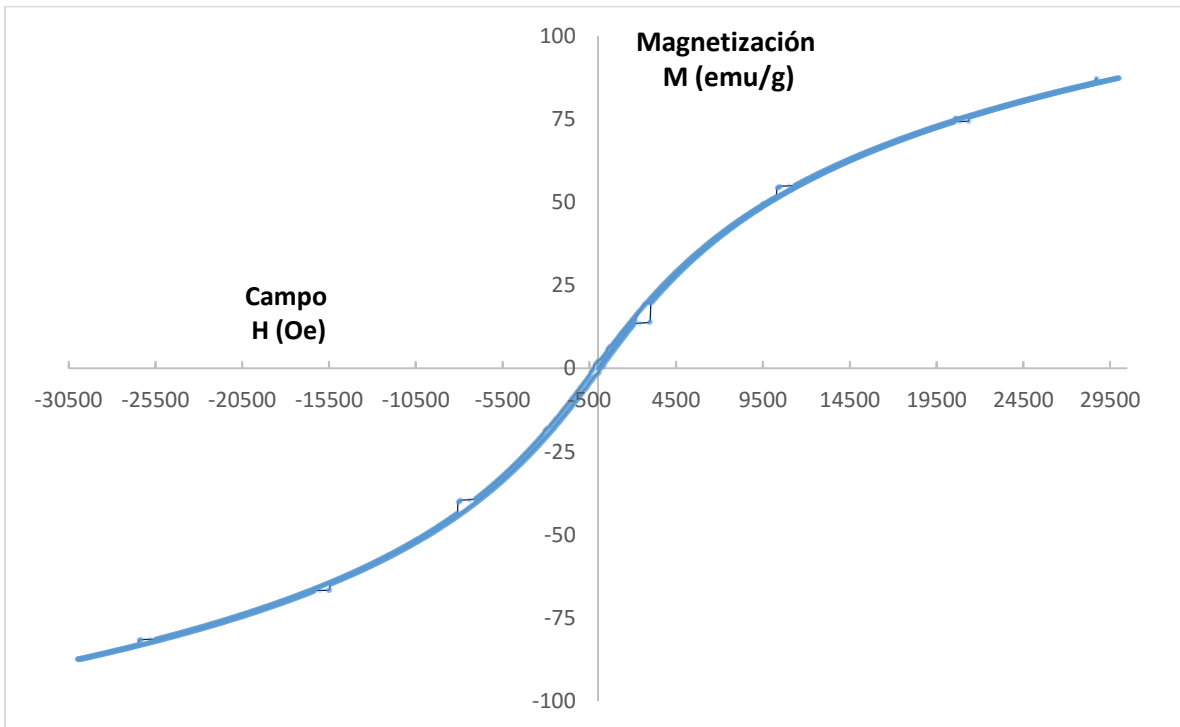


Figura 57. Curva de Histéresis para Gadolinio puro, lingote original

Tabla 15: Propiedades magnéticas del Gadolinio puro, lingote original obtenidas

Propiedad Magnética	Valor
Magnetización de saturación (emu/g)	87.3460
Campo Coercitivo (Oe)	175.0739

Curva de Termo magnetización

Las curvas de termomagnetización relacionan el grado de magnetización de una muestra con la temperatura a la que se encuentra, de manera que si el rango de estudio coincide con la temperatura de transición magnética, temperatura de curie, es posible determinar gráficamente este valor.

En el caso de la curva de termomagnetización del lingote de Gadolinio puro, tal como se puede observar en la figura 57, esta transición del comportamiento magnético al no magnético se da a una temperatura de aproximadamente 290 K. Lo que implica que el valor de Temperatura de Curie obtenido presenta una diferencia de un 1.13 % respecto al reportado en la literatura, de 293.3 K.

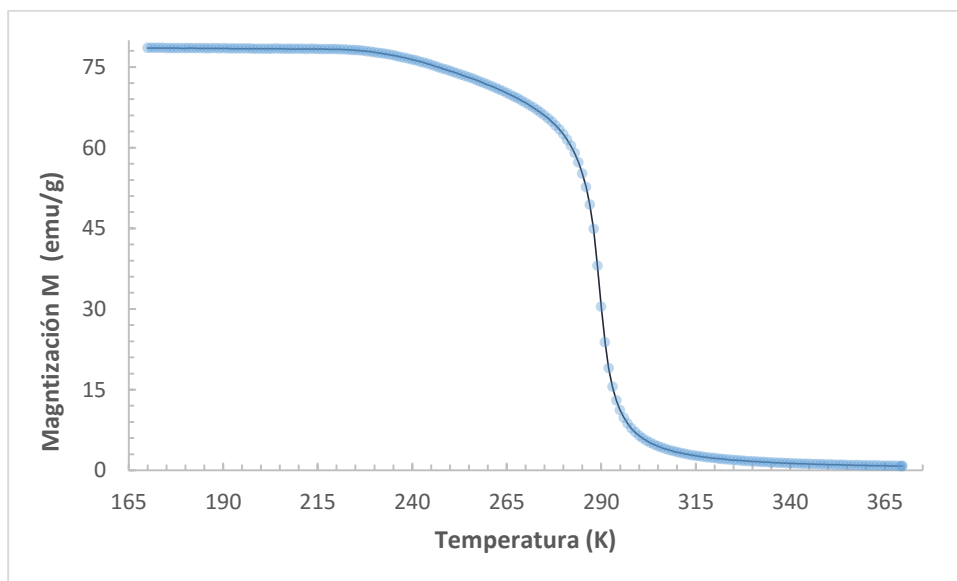


Figura 58. Curva de Termo magnetización para Gadolinio puro, lingote original

Efecto magnetocalórico

La Figura 59 presenta las curvas isotérmicas para el Gadolinio puro extraído del lingote original, para un intervalo de temperaturas de 200 K - 370 K.

Al igual que en la curva de termomagnetización, las curvas isotérmicas del lingote de Gadolinio presentan una transición del comportamiento magnético a no magnético que se evidencia en un cambio en la forma de la gráfica a partir de 295K. A temperaturas por debajo de los 295 K las curvas presentan forma logarítmica, característica de un comportamiento magnético; mientras que a temperaturas por encima de los 295 K, las curvas toman forma lineal creciente, características de un material no magnético. La transición que se da a los 295 K, debido a que es el valor de temperatura más cercano en la medición a la Temperatura del Curie del Gadolinio.

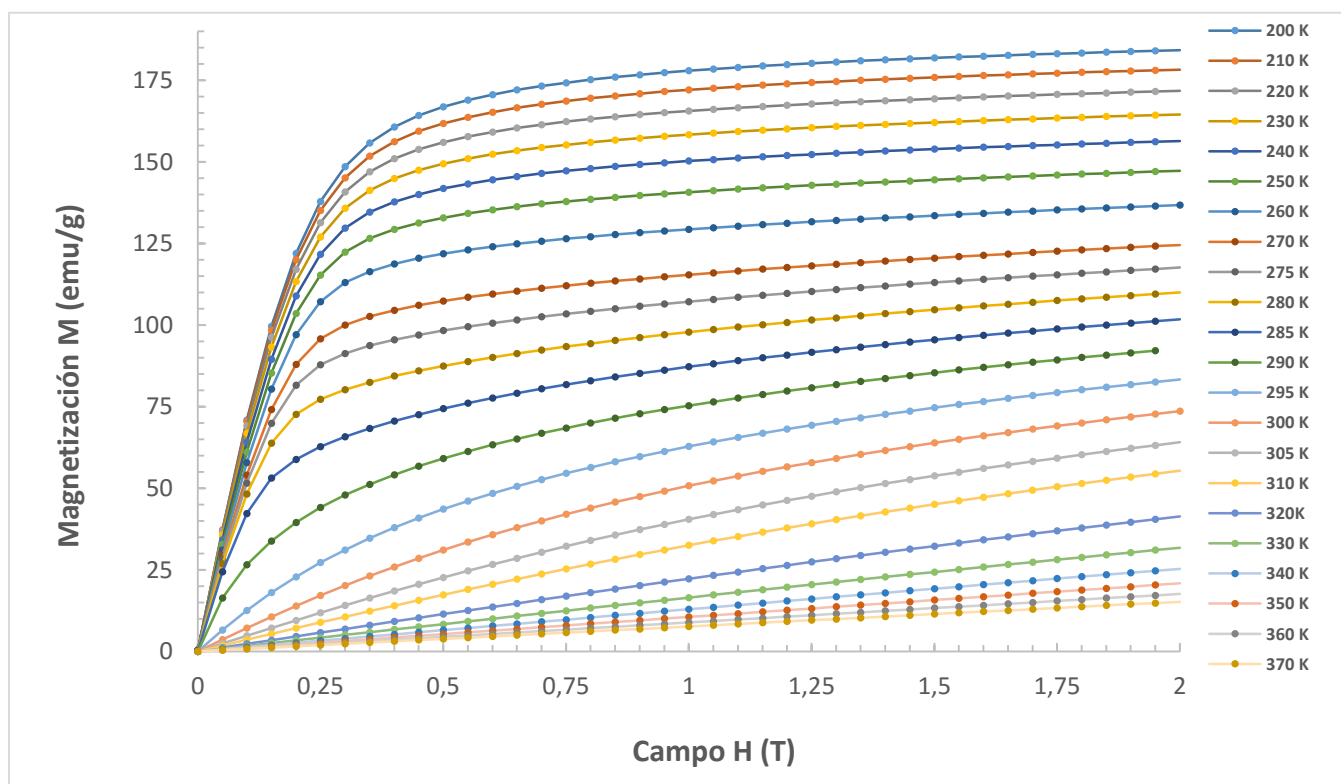


Figura 59. Relación de la Magnetización respecto al Campo aplicado para Temperaturas de 200 K-370 K para el lingote de Gadolinio puro

Tal como se describe en la última sección de la sección de Metodología: *Propiedades magnéticas de materiales*, se determinó la variación de la Entropía magnética ΔS_M mediante la integración numérica de la Ecuación 24 para el intervalo de temperatura de 200 K – 370 K. La curva ΔS_M (T) se muestra en la Figura 60.

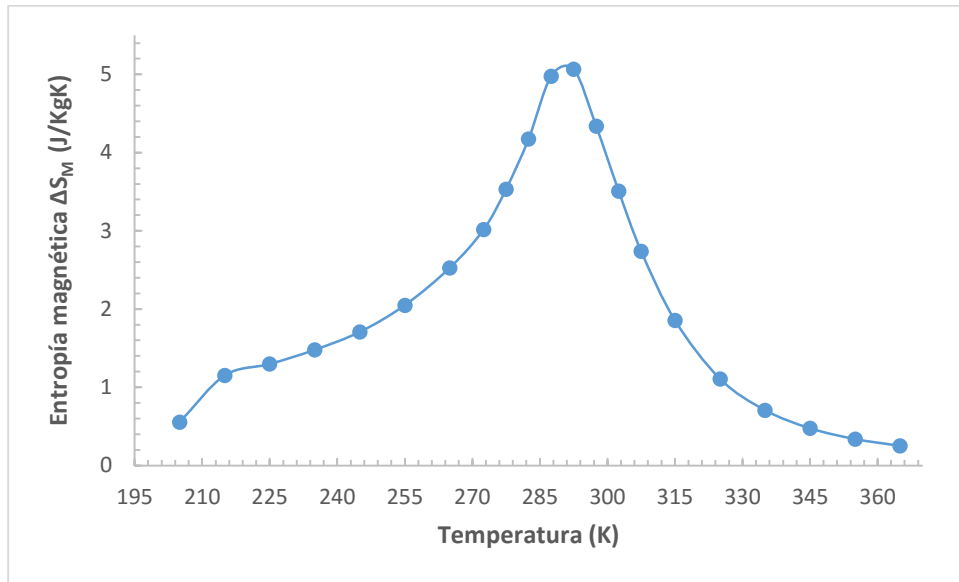


Figura 60. Entropía magnética para Temperaturas de 200 K-370 K para el lingote de Gadolinio puro

Como se puede observar en la Figura anterior, el Gadolinio presenta un aumento en su valor de Entropía magnética a una temperatura de 294 K. Si se comparan los valores obtenidos con la bibliografía consultada, la temperatura de transición debería darse en la temperatura de Curie de 293.3 K, es decir que hay una diferencia de 1,36% entre el valor reportado y el obtenido en este trabajo.

Por otro lado, si se compara el valor de Entropía magnética calculada de 5.0656 J/(kg/K) respecto al valor obtenido por Yu (Yu, 1997) de 5.6 J/(kg/K), la diferencia es de 9,5%, la cual puede ser asociada a la incertidumbre del equipo más el error asociado y propagado por los cálculos del valor de entropía magnética.

b) Lingote de Gadolinio, fabricado mediante colado por succión

Análisis de Composición

Debido a que los procesos de fundición pueden generar contaminaciones indeseadas en las muestras, se decidió comprobar la composición del material utilizado mediante la técnica de EDS. Como es posible observar en la Figura 61, se comprobó que el material analizado es 100 % Gadolinio, es decir, que el proceso de fundición no generó contaminaciones indeseadas.

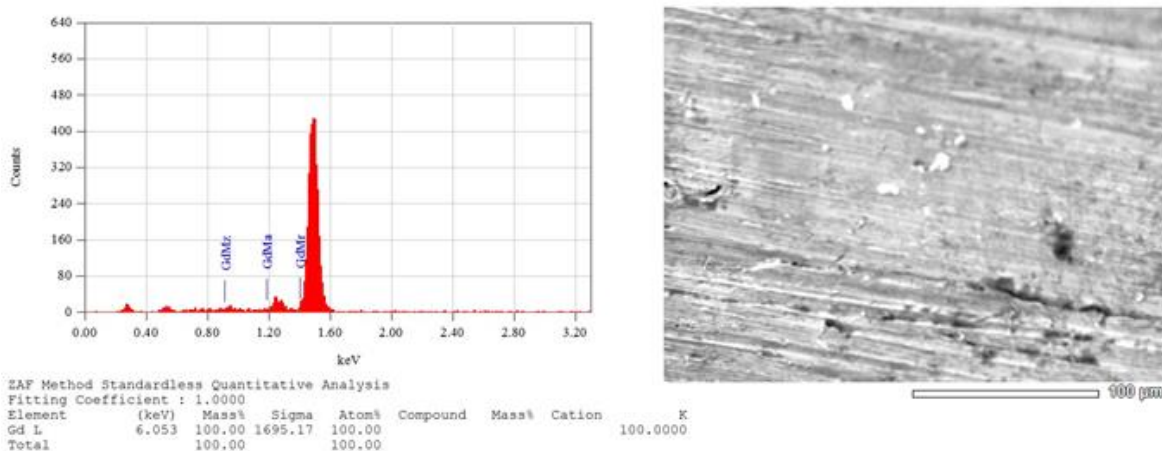


Figura 61. EDS de la aleación de Gadolinio fabricada mediante el método de Colado por succión

Difracción de Rayos X

Para la muestra del lingote de Gadolinio fabricado mediante colado por succión no fue posible realizar el análisis por DRX, esto debido a que la muestra posee una geometría cilíndrica hueca lo que imposibilita la detección de la estructura cristalina en el equipo. Sin embargo el análisis de composición se realizó mediante la técnica de EDS como se describió en la sección anterior.

Propiedades magnéticas

Curva de Histéresis

Al igual que la curva del lingote de Gadolinio puro, el lingote fabricado mediante colado por succión es muy angosta lo que implica que a temperatura ambiente el material es magnéticamente blando (Figura 62). Pero también presenta algunas irregularidades, las que se deben a la geometría de la muestra utilizada para el análisis, que genera pequeñas irregularidades en la medición.

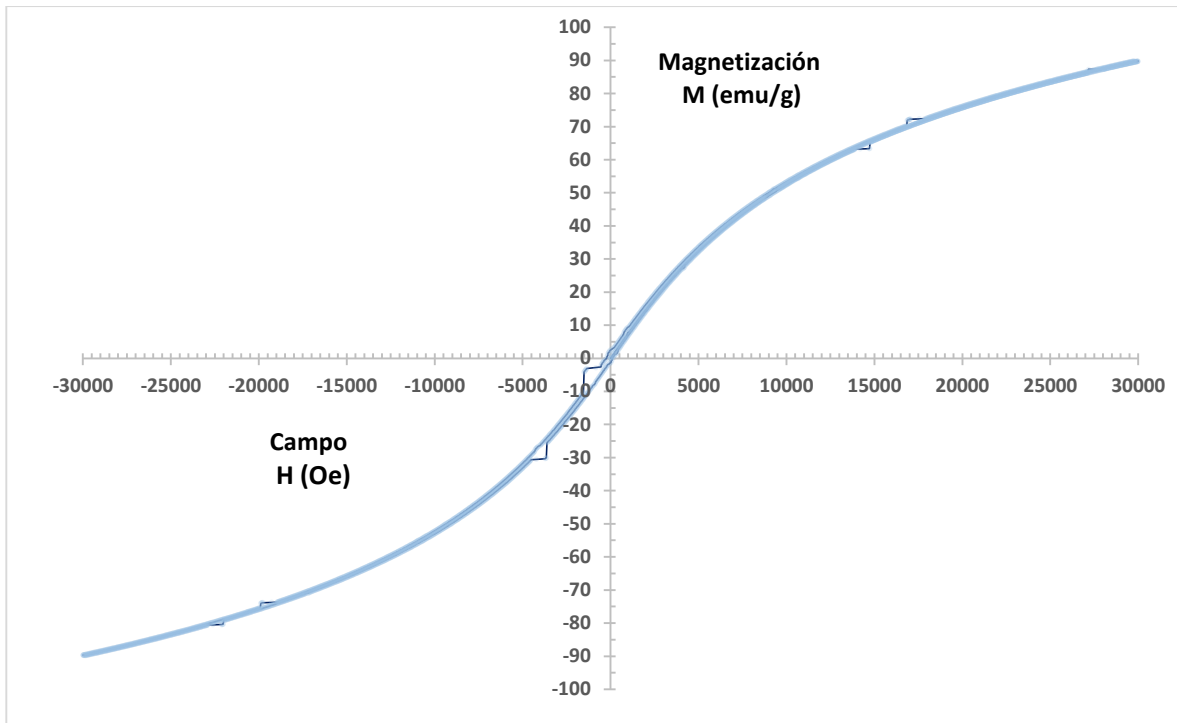


Figura 62. Curva de Histéresis para el lingote de Gadolinio puro fabricado mediante la técnica de Colado por succión

Los valores de magnetización de saturación y campo coercitivo se calcularon siguiendo el procedimiento descrito en Materiales y Metodología, al igual que la muestra del lingote de Gadolinio. El lingote de Gadolinio fabricado mediante colado por succión presentó una magnetización de saturación de 89.7107 emu/g y Campo Coercitivo de 319.9492 Oe, valores que se resumen en la Tabla 16.

Tabla 16: Propiedades magnéticas del Lingote de Gadolinio obtenido mediante colado por succión

Propiedad Magnética	Valor
Magnetización de saturación (emu/g)	89.7107
Campo Coercitivo (Oe)	319.9492

Curva de Termomagnetización

La temperatura de Curie es el punto de transición de un comportamiento magnético a no magnético para cualquier material ferromagnético. En el caso del lingote de Gadolinio fabricado mediante colado por succión, aun cuando el proceso de fabricación es diferente al del Gadolinio puro, el material base este sigue siendo ferromagnético, por lo que esta muestra si presenta la transición del comportamiento magnético al no magnético, tal como se evidencia en la figura 63.

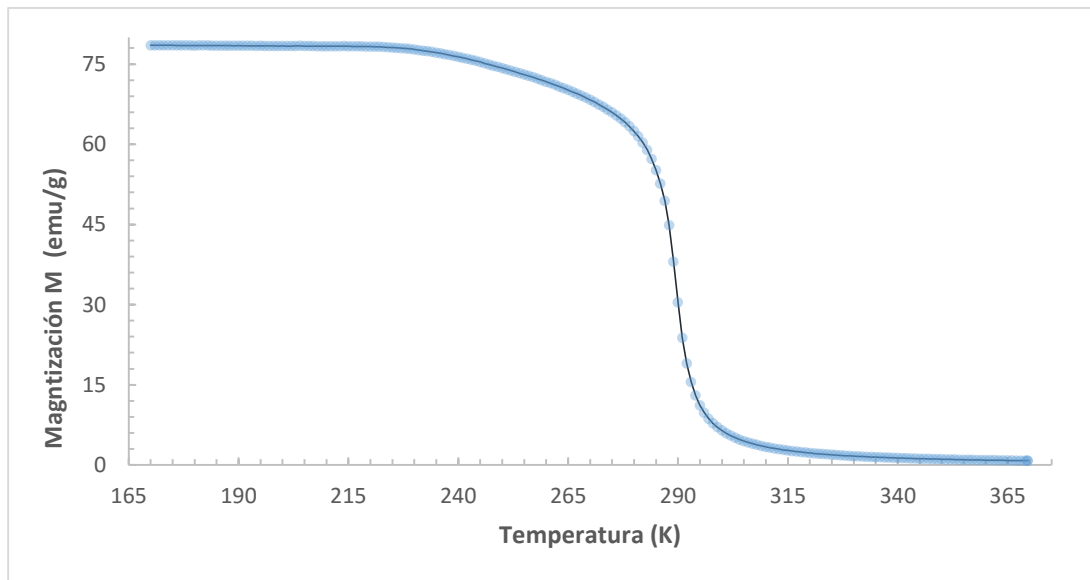


Figura 63. Curva de Termo magnetización para Gadolinio puro, lingote original

La transición de comportamiento magnético a no magnético para el lingote de Gadolinio puro fabricado mediante colado por succión, se da aproximadamente a los 290.5 K. De manera que la Temperatura de Curie reportada para esta muestra aumenta un 0.17 % respecto a la del Lingote de Gadolinio de 290 K, y es 0.95% menor al valor de Tc teórico de 293.3 K.

Por otro lado, el valor máximo de magnetización fue de 88.04 emu/g, 12 % mayor respecto al valor máximo reportado para el lingote de Gadolinio puro.

Efecto magnetocalórico

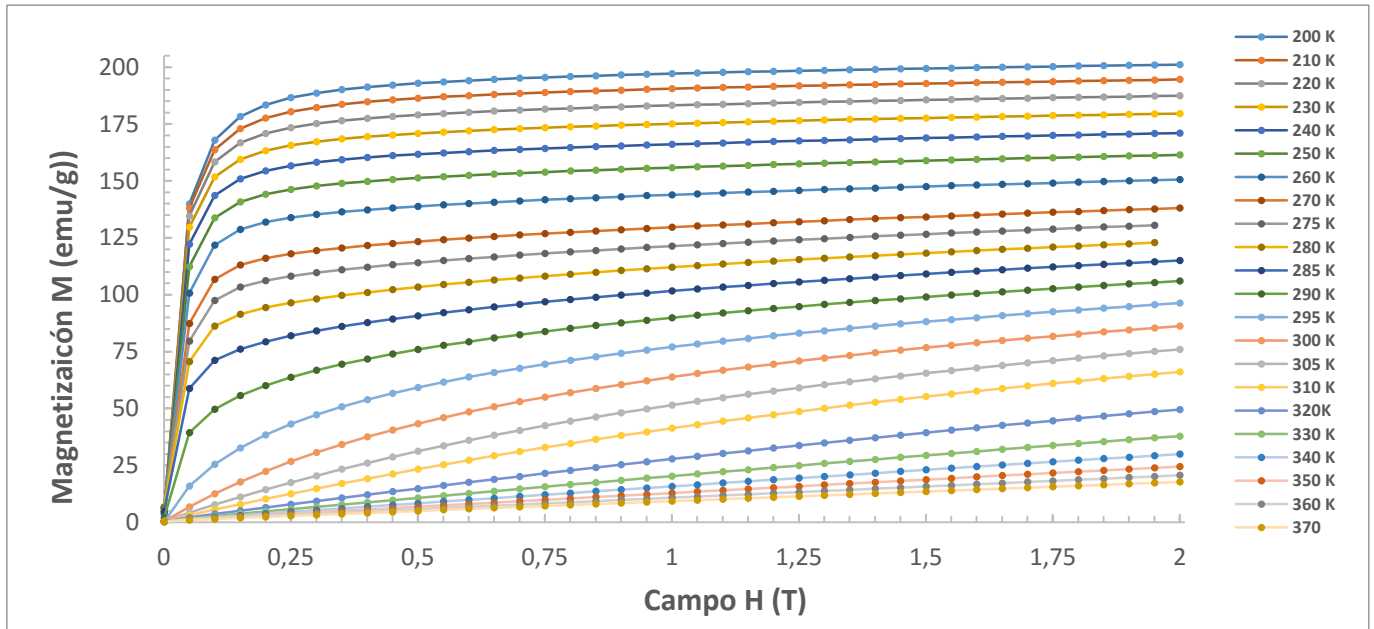


Figura 64. Relación de la Magnetización respecto al Campo aplicado para Temperaturas de 200 K-370 K para el lingote de Gadolinio fabricado mediante Colado por succión

Tal como se describe en la metodología de esta investigación, se calculó el cambio de la magnetización respecto al campo aplicado, en un rango de temperaturas de 200 K a 370 K, para el lingote de Gadolinio fabricado mediante colado por succión, como se presenta gráficamente en la Figura 64. A partir de estas curvas se calculó su integral numérica y se obtuvo el valor de la Entropía magnética en el rango de temperaturas descrito, los resultados obtenidos se resumen en la Figura 65.

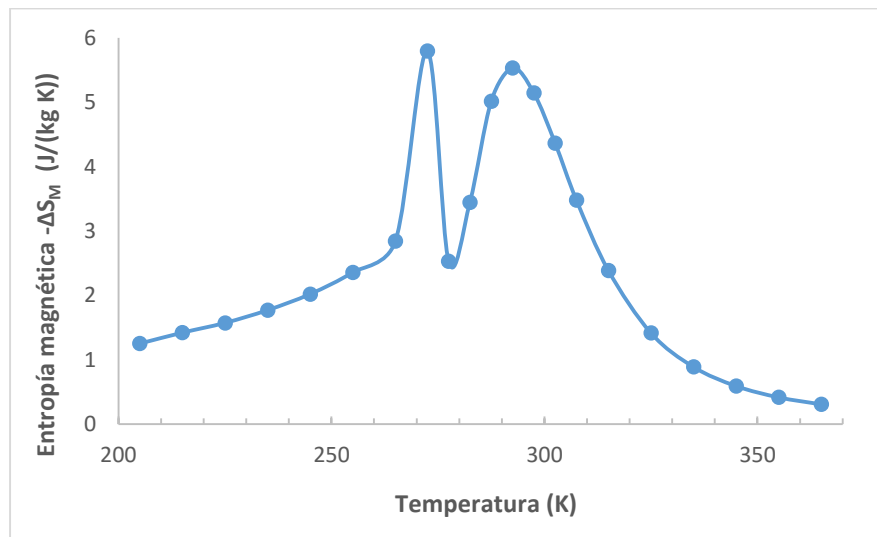


Figura 65. Entropía magnética para Temperaturas de 200K-370K para el lingote de Gadolinio fabricado mediante Colado por succión

A diferencia del comportamiento esperado, donde el cambio de entropía magnética respecto a la temperatura presenta un solo máximo, en la muestra analizada se obtuvieron dos picos. El primero se da a los 272.5K con un valor de $-\Delta S_M$ de 5.7967 J/(kg K), es decir un 3.5% menor que el valor teórico reportado de 5.6 J/(kg K) (Yu, 1997). Mientras que el segundo pico da cerca de la temperatura de Curie, pues se da a los 292.5K con un valor de $-\Delta S_M$ 5,5301 J/(kg K), es decir, con una diferencia de 9.7% respecto al valor teórico reportado.

c) Cinta de Gadolinio, fabricada mediante solidificación ultrarrápida

Análisis de Composición

Al igual que en la muestra fabricada mediante colado por succión, se realizó un análisis de composición a las cintas obtenidas con el fin de descartar posibles contaminaciones durante la fundición. Los resultados obtenidos descartan la posibilidad de presentar contaminaciones en la estructura, pues se obtuvo una composición de 100%, como se evidencia en la Figura 66.

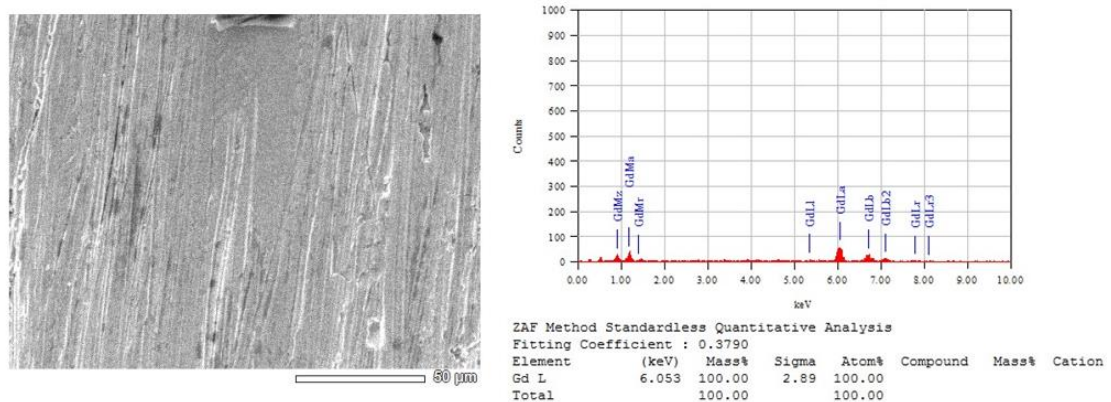


Figura 66. EDS de la cinta de Gadolinio fabricada mediante el método de solidificación ultrarrápida

Difracción de Rayos X

El difractograma producto del análisis de la cinta de Gadolinio se presenta en la imagen 67, a partir de esta es posible observar que los picos característicos de la muestra están en los ángulos $2\theta=33.80$; 36.11 ; 37.82 ; 49.77 ; 59.08 ; 66.06 ; 69.41 ; 72.32 ; 76.60 de acuerdo con la ficha ICDD 01- 089-2924.

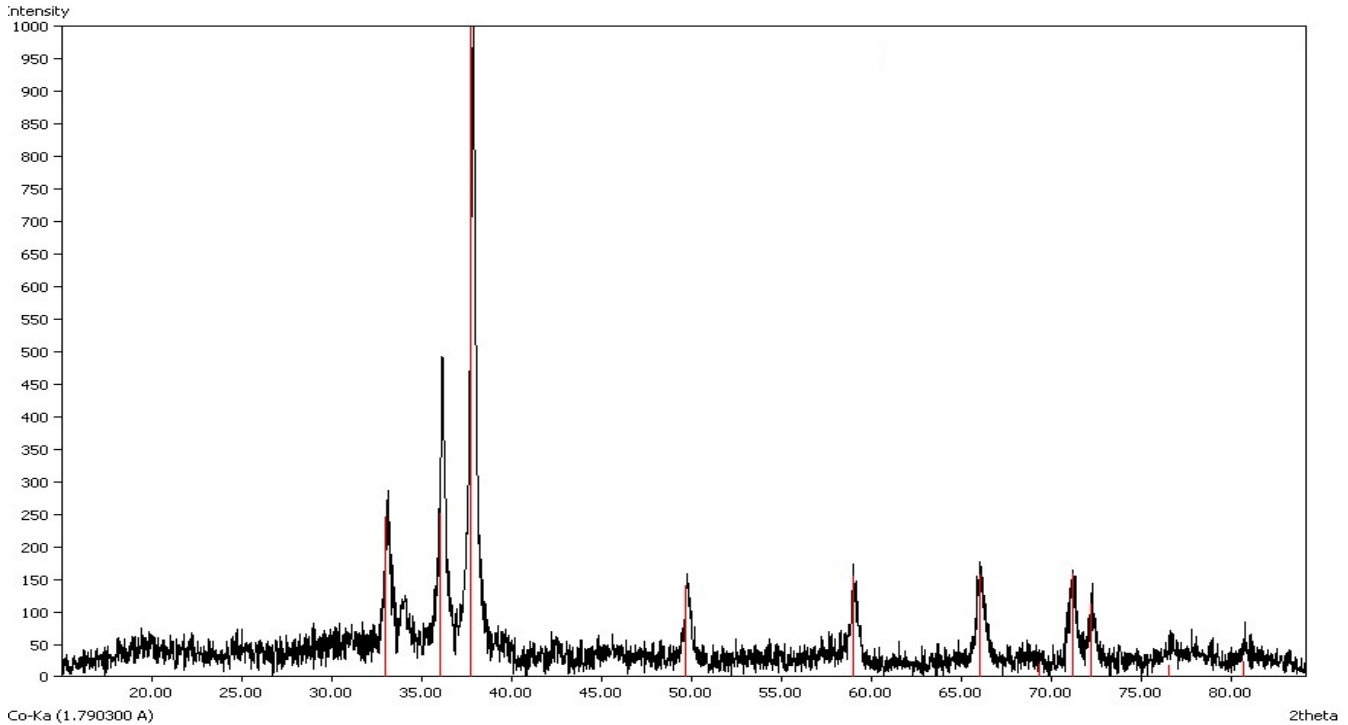


Figura 67. Difractograma de cinta de Gadolinio

Esta técnica también se utilizó con el fin de descartar posibles impurezas en el proceso de fundición, de manera que al comparar el difractograma del Lingote de Gadolinio respecto al obtenido por la cinta de Gadolinio (Figura 68), es posible observar que los picos principales de ambas muestras están en los mismos ángulos, lo que están compuestas del mismo material y que la cinta analizada no está contaminada.

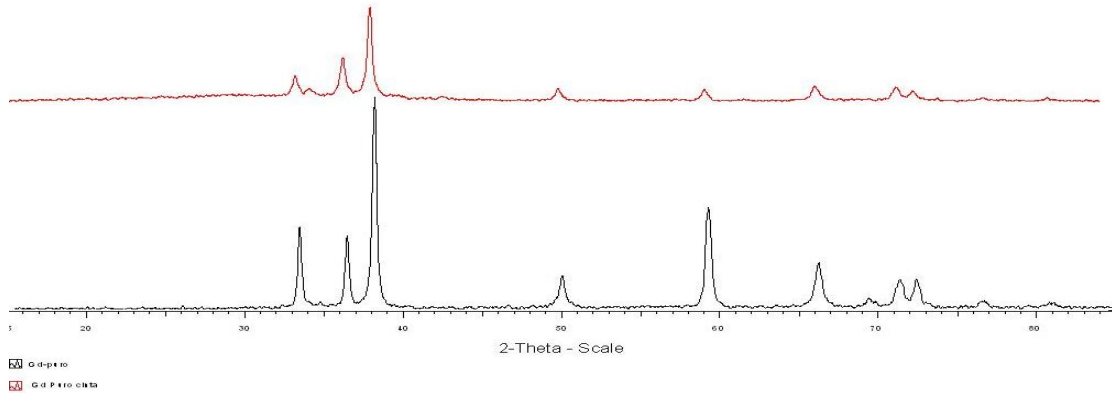


Figura 68. Comparación de difractograma del Lingote de Gadolinio (negro) y las cintas obtenidas por Solidificación ultrarrápida (rojo)

Los valores de Intensidad (I), distancia interatómica y plano de difracción para los ángulos principales del difractograma de las cintas de Gadolinio analizadas se resumen en la Tabla 17, presentada a continuación:

Tabla 17: Distancia interatómica, Intensidad y plano de difracción para cada ángulo característico del difractograma para cintas de Gadolinio.

ángulo 2θ	d	Intensidad	Plano de difracción		
			h	k	l
33.80	3.1303	246.2	0	0	2
36.11	2.8791	252.2	1	0	0
37.82	2.7509	1000.0	1	0	1
49.77	2.1286	141.1	1	0	2
59.08	1.8176	157.1	1	0	3
66.06	1.6457	158.1	1	1	0
69.41	1.5374	22.0	1	1	4
71.23	1.5166	161.1	1	1	2
72.32	1.4436	114.1	2	1	1
76.60	1.3607	20.0	2	0	2

Una vez determinados los valores de Índices de Miller y distancia interatómica establecidos en la Tabla 17, se calcularon los parámetros de red de la estructura cristalina de la cinta de Gadolinio resumidos en la Tabla 18.

Tabla 18: Parámetros de red calculados

Parámetro de Red	a	c
Promedio	3.7592	5.6877
Desviación Estándar	0.7187	1.4619

Si se comparan los parámetros de red calculados respecto a los valores teóricos obtenidos de la ficha ICDD 01- 089-2924, se puede afirmar que los resultados obtenidos son confiables pues la diferencia entre los valores calculados y teóricos es de 1.5% a 2%, la cual puede asociarse a la incertidumbre del equipo así como el error propagado en los cálculos.

Tabla 19: Comparación de los Parámetros de red calculados respecto a los teóricos de la ficha Gadolinio 00-089-2924

Parámetro de Red	Valor Teórico	Valor Experimental	Diferencia Porcentual (%)
a	3.6713	3.7592	2.394
c	5,7717	5.6877	1.456

Propiedades magnéticas

Curva de Histéresis

Al igual que en las muestras anteriores, la curva de Histéresis de la cinta de Gadolinio mostrada en la Figura 72, es angosta lo que se debe a que fue realizada por encima de la T_c y por ende el material se comporta como magnéticamente blando.

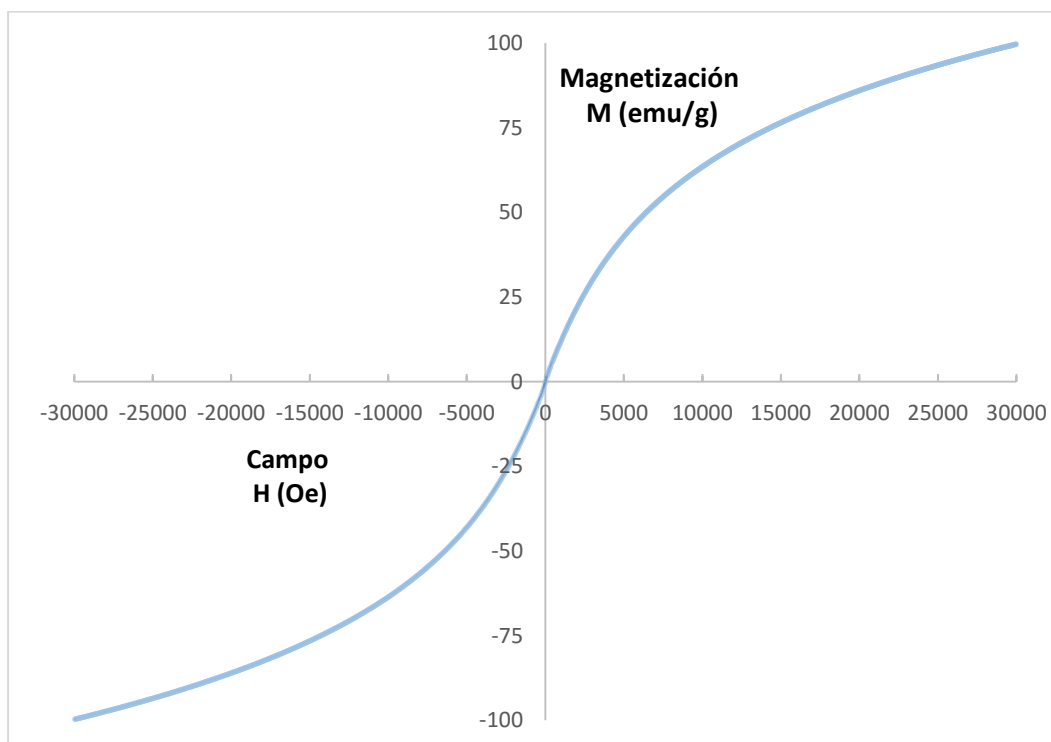


Figura 69. Curva de Histéresis para Cinta de Gadolinio

Al igual que las muestras anteriores, a partir de los datos obtenidos de la curva de histéresis se determinaron los valores de magnetización de saturación y campo coercitivo, tal como se describe en la sección de Materiales y Metodología. De este proceso se obtuvo que la magnetización de saturación para la cinta de Gadolinio es de 99.6410 emu/g, mientras que el Campo Coercitivo es de 76.0240, valores que se resumen en la Tabla 20.

Tabla 20: Propiedades magnéticas de la cinta de Gadolinio

Propiedad Magnética	Valor
Magnetización de saturación (emu/g)	99.6410
Campo Coercitivo (Oe)	76.0240

Curva de Termomagnetización

La curva de termomagnetización de la cinta de Gadolinio puro se muestra en la figura 70, la cual presenta la transición del comportamiento magnético al no magnético que se da aproximadamente a una temperatura de 291.49 K. Es decir, que la Tc experimental obtenida para esta muestra difiere del valor teórico de 293.3K en un 0.6%.

Respecto al valor máximo de Magnetización, la muestra presentó 51.14 emu/g, 34.87% menor al valor máximo reportado para el Lingote de Gadolinio.

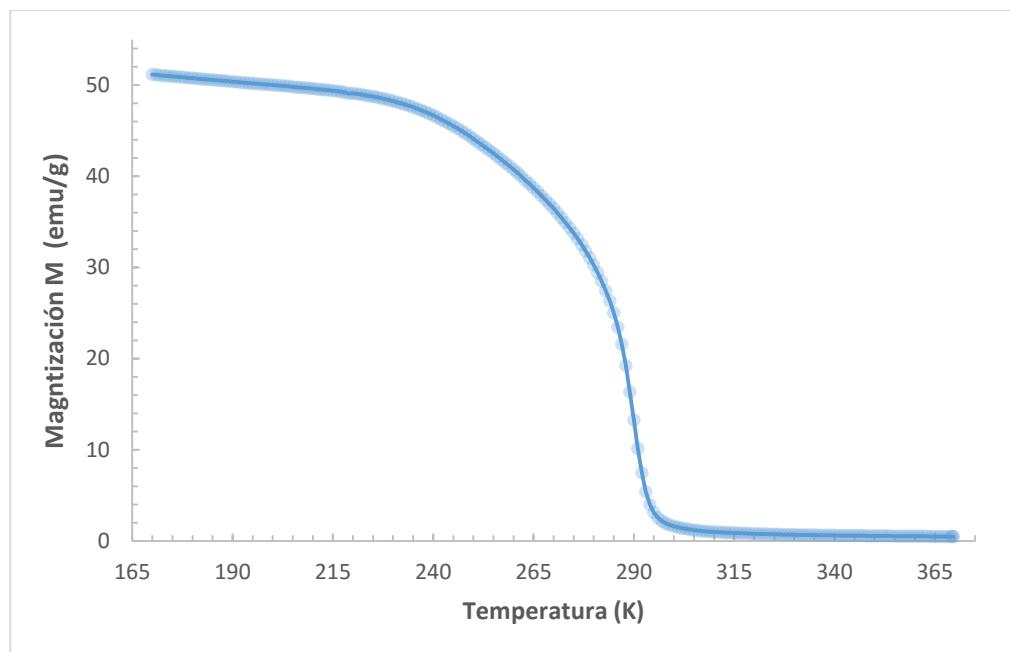


Figura 70. Curva de Termo magnetización para cinta de Gadolinio

Efecto magnetocalórico

En la figura 71 se presentan las curvas isotérmicas que representan el cambio en la magnetización de la muestra, respecto al campo magnético aplicado en un rango de temperaturas de 200 K-370 K.

En esta es posible observar que la muestra presenta la transición del comportamiento magnético a no magnético a partir de los 290 K, lo que se evidencia por el cambio en las curvas las cuales pasan de una forma logarítmica por debajo de los 290 K, a una relación lineal por encima de esta temperatura. La transición se da a los 290 K, una temperatura muy cercana a los 293.3 K, temperatura de Curie para el Gadolinio.

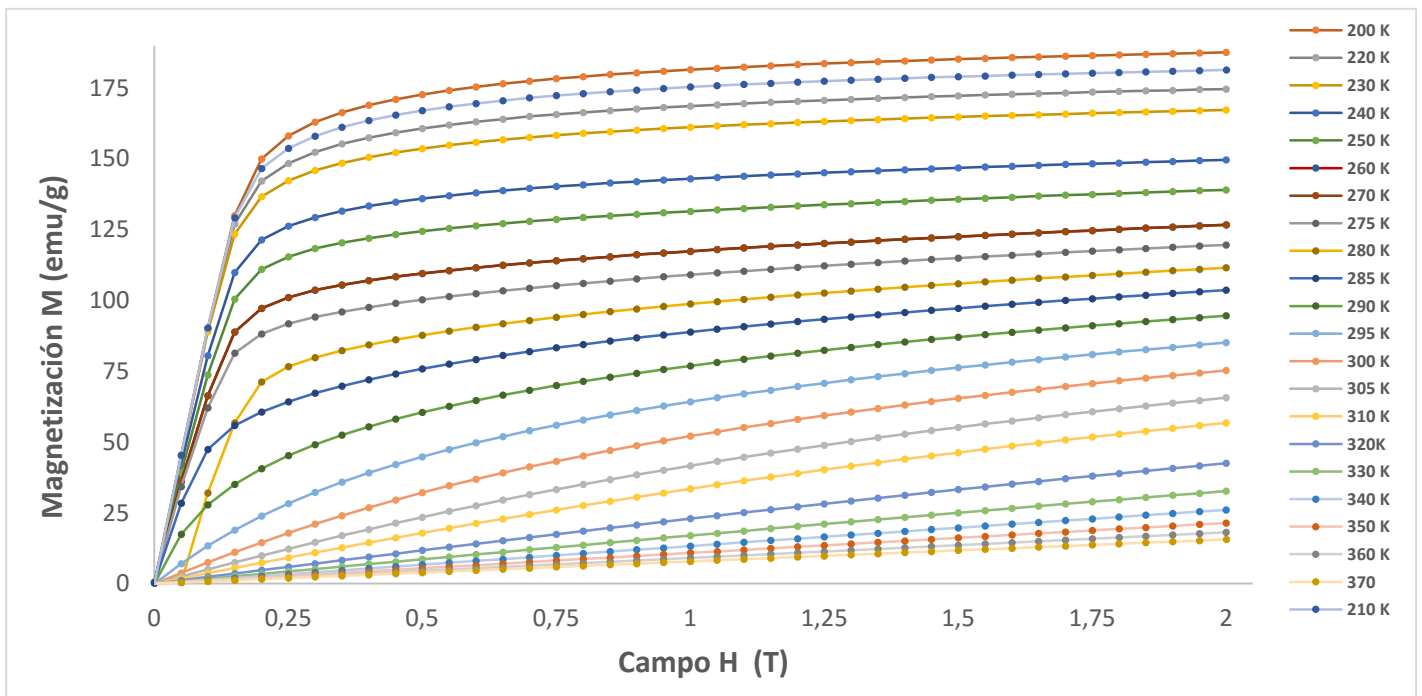


Figura 71. Relación de la Magnetización respecto al Campo aplicado para Temperaturas de 200 K-370 K para la cinta de Gadolinio

Una vez graficado el cambio de la Magnetización respecto a la temperatura para la cinta de Gadolinio (Figura 70), se calculó el área bajo estas curvas con el fin de determinar los valores de entropía magnética en el rango de temperaturas mencionado. El cambio de entropía magnética respecto a la temperatura se representa gráficamente en la Figura 72.

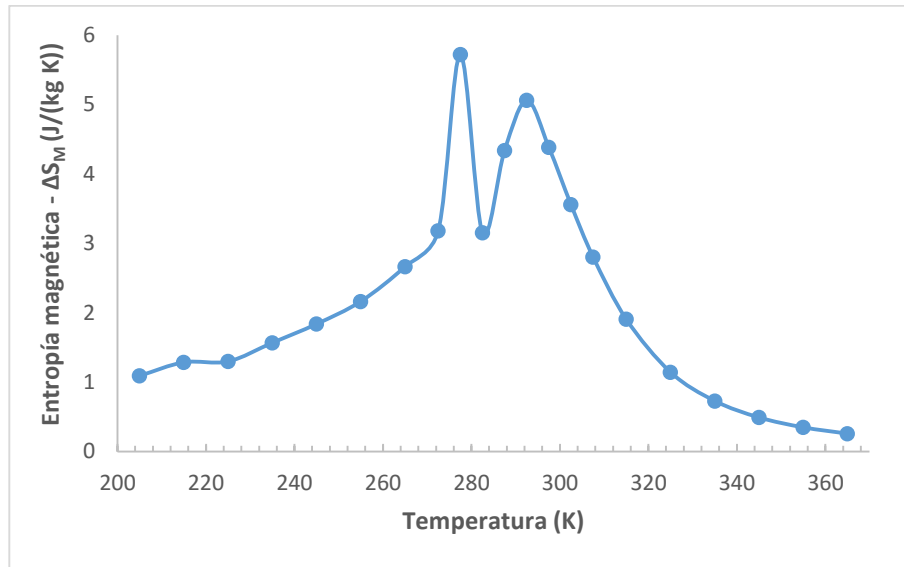


Figura 72. Entropía magnética para Temperaturas de 200 K-370 K para la cinta de Gadolinio

Al igual que en la muestra de Gadolinio fabricada mediante la técnica de colado por succión, el cambio de la Entropía magnética respecto a la temperatura para la cinta de Gadolinio puro no se comporta como es teóricamente esperado, pues presenta dos picos, es decir, dos transiciones de comportamiento magnético a no magnético, en lugar de uno solo a la T_c .

El primer pico se da a los 277.5 K con un valor de $-\Delta S_M$ de 5.7244 J/(kg K), un 13 % mayor del Lingote de Gadolinio. Mientras que el segundo pico se da a 292.5 K con un valor de $-\Delta S_M$ de 5.0627 J/(kg K), lo que implica que se da muy cercano a la T_c y con una diferencia de $-\Delta S_M$ de 0.06 % respecto al valor teórico.

d) Cinta de la aleación de 4% Fe 96% Gadolinio, fabricado mediante solidificación ultrarrápida

Análisis de Composición

Al igual que las muestras anteriores, la cinta de Gadolinio se analizó mediante la técnica de EDS con el fin de descartar posibles contaminantes en su estructura. Como se puede observar a partir de los resultados presentados en la Figura 73, la cinta analizada no presenta contaminantes y la aleación fue realizada con éxito, ya que se obtuvo un 95.29 % atómico de Gadolinio y un 4.71 % atómico. La diferencia respecto al valor teórico (4 %Fe y 96 %Gadolinio) puede deberse a que la distribución del aleante no es totalmente homogénea en todo el material, y que la zona estudiada presenta una concentración de Hierro mayor.

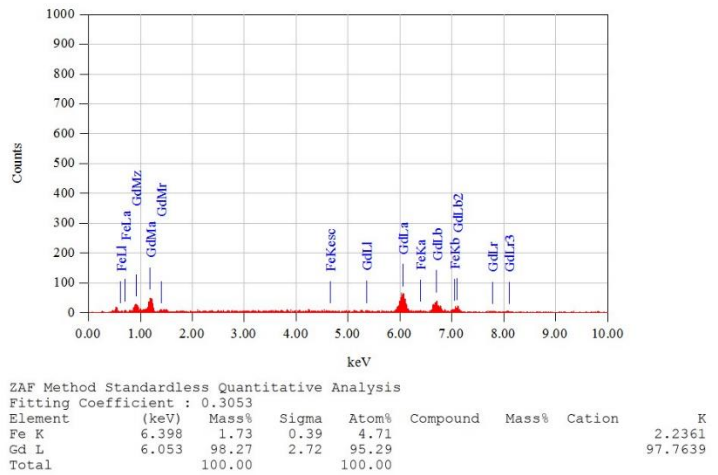
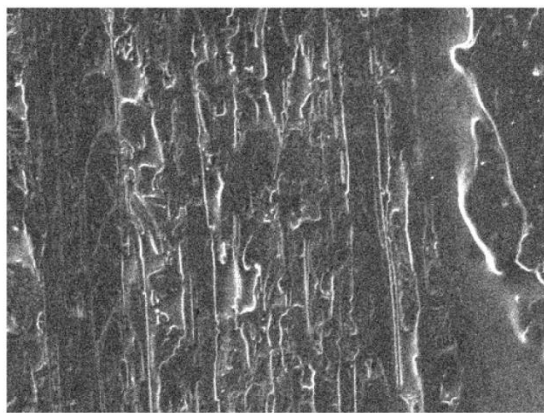


Figura 73. EDS de la aleación de 4 %Fe, fabricada mediante el método de solidificación ultrarrápida

Difracción de Rayos X

El análisis de DRX realizado a la cinta de la aleación de 4 %Fe se evidencia en el difractograma de la Figura 74, donde se puede observar que los picos principales de la muestra se presentan en los ángulos $2\theta = 33.33; 36.35; 38.06; 49.95; 59.26; 66.19; 69.42; 72.33; 76.61; 81.01; 86.03$ y 94.65 , comparado respecto a la ficha ICDD 01- 089-2924.

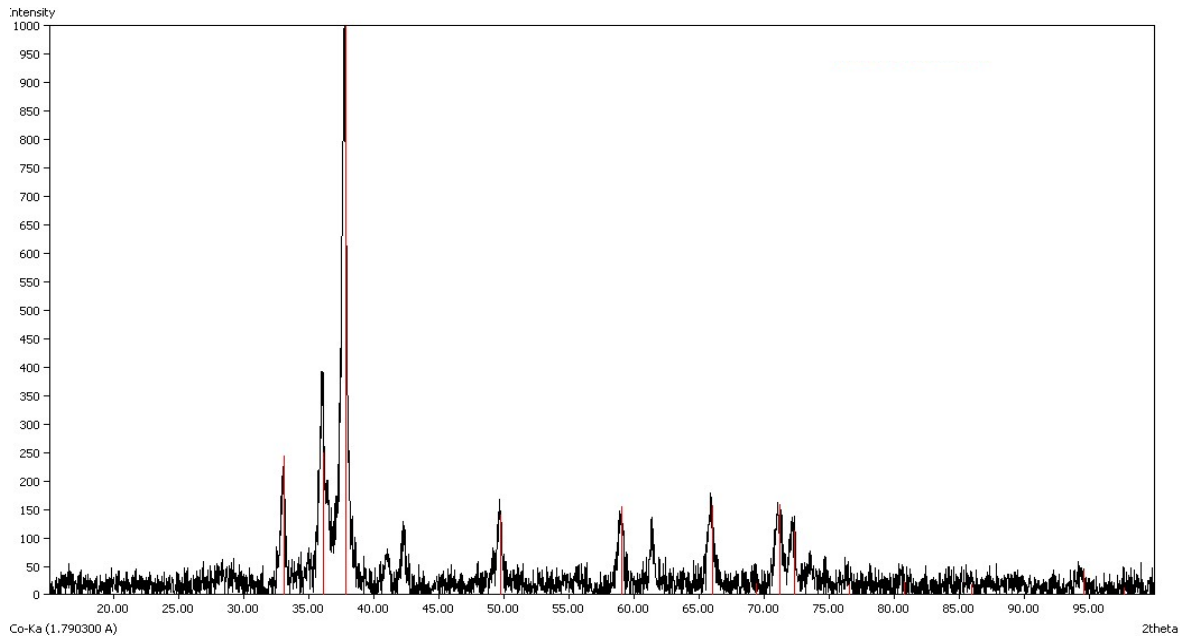


Figura 74. Difractograma de cinta de la aleación de 4% Fe

Al igual que en las muestras anteriores, la técnica de DRX se utilizó con el fin de confirmar la composición del material en estudio y descartar la existencia de posibles impurezas debidas al proceso de fundición. Si se observa la Figura 75, se puede afirmar de nuevo que la cinta de la aleación de 4% Fe no presenta contaminantes, ya que los picos principales de su difractograma coinciden tanto con la cinta de Gadolinio como con el Lingote de Gadolinio, aunque difieren en intensidad debido al tamaño y geometría de la muestra. A pesar de esto el difractograma no confirma presencia de Fe en la estructura, lo que implica que la muestra analizada no contiene compuestos de Fe y que el aleante se distribuyó homogéneamente en la estructura, de manera que no forma estructuras cristalinas detectables por el equipo.

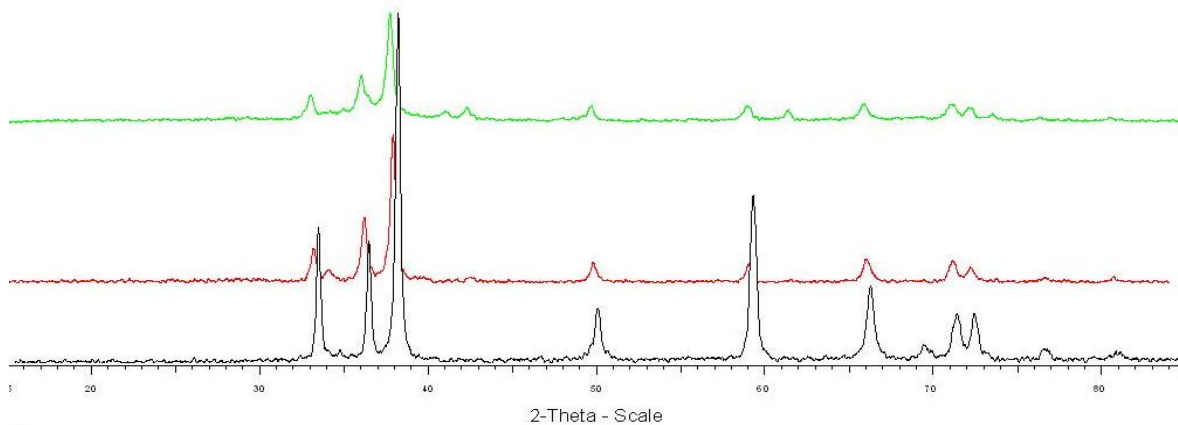


Figura 75. Comparación de difractograma del Lingote de Gadolinio (negro) y las cintas de Gadolinio (rojo) y las cintas de la aleación de 4 % Fe (verde)

A partir del difractograma realizado a la cinta de la aleación de 4% Fe obtuvieron los valores de Intensidad (I), distancia interatómica y plano de difracción para los ángulos principales, estos se presentan en la Tabla 21.

Tabla 21. Distancia interatómica, Intensidad y plano de difracción para cada ángulo característico del difractograma para cintas de la aleación de 4% Fe

ángulo 2θ	d	Intensidad	Plano de difracción		
			h	k	l
33.33	3.1493	407.47	0	0	2
36.35	2.8906	351.46	1	0	0
38.06	2.7684	1000.00	1	0	1
49.95	2.1329	152.83	1	0	2
59.16	1.8117	432.69	1	0	3
66.19	1.6452	221.53	1	1	0
69.42	1.5353	51.48	1	1	4
72.33	1.5165	147.65	2	1	1
76.61	1.4276	44.51	2	0	2
81.01	1.3755	42.53	2	0	0
86.03	1.3142	34.96	1	0	4
94.65	1.2178	61.23	2	0	3

A partir de los valores de Índices de Miller y distancia interatómica determinados en la tabla 21, se calcularon los parámetros de la red hexagonal de la estructura cristalina de la muestra, estos se resumen en la Tabla 22.

Tabla 22. Parámetros de red calculados

Parámetro de Red	a	c
Promedio	3,0267	5.9606
Desviación Estándar	0.5634	0.2927

Si se comparan los parámetros de red calculados respecto a los valores teóricos obtenidos de la ficha ICDD 01- 089-2924, como se describe en la Tabla 23; se puede observar que el parámetro C presenta una pequeña diferencia de un 3% respecto al valor teórico, la cual se debe al error asociado a la incertidumbre del equipo y el error propagado por los cálculos. Sin embargo, el parámetro A presenta una diferencia muy alta, de 17.6%. Esta diferencia puede deberse tanto a al error asociado a la incertidumbre del equipo y el error propagado por los cálculos, así como los errores asociados a analizar una muestra con geometría no homogénea.

Tabla 23. Comparación de los Parámetros de red calculados respecto a los teóricos de la ficha Gadolinio 00-089-2924

Parámetro de Red	Valor Teórico	Valor Experimental	Diferencia Porcentual (%)
a	3.6713	3.0267	17.56
C	5.7717	5.9606	3.27

Propiedades magnéticas

Curva de Histéresis

Finalmente, la cinta de la aleación de 4% Fe, al igual que todas las muestras analizadas anteriormente, presenta una curva de Histéresis angosta, característica de un material magnéticamente blando; lo que se debe a que fue fabricada por encima de la T_c del material. Comportamiento debido a que la curva se realizó a una temperatura por encima de la T_c .

Sin embargo, a partir del análisis se obtiene que la muestra analizada tiene una magnetización de saturación de 76.2245 emu/g y Campo Coercitivo de 25.3983 Oe, cuyos valores se concentran en la Tabla 24.

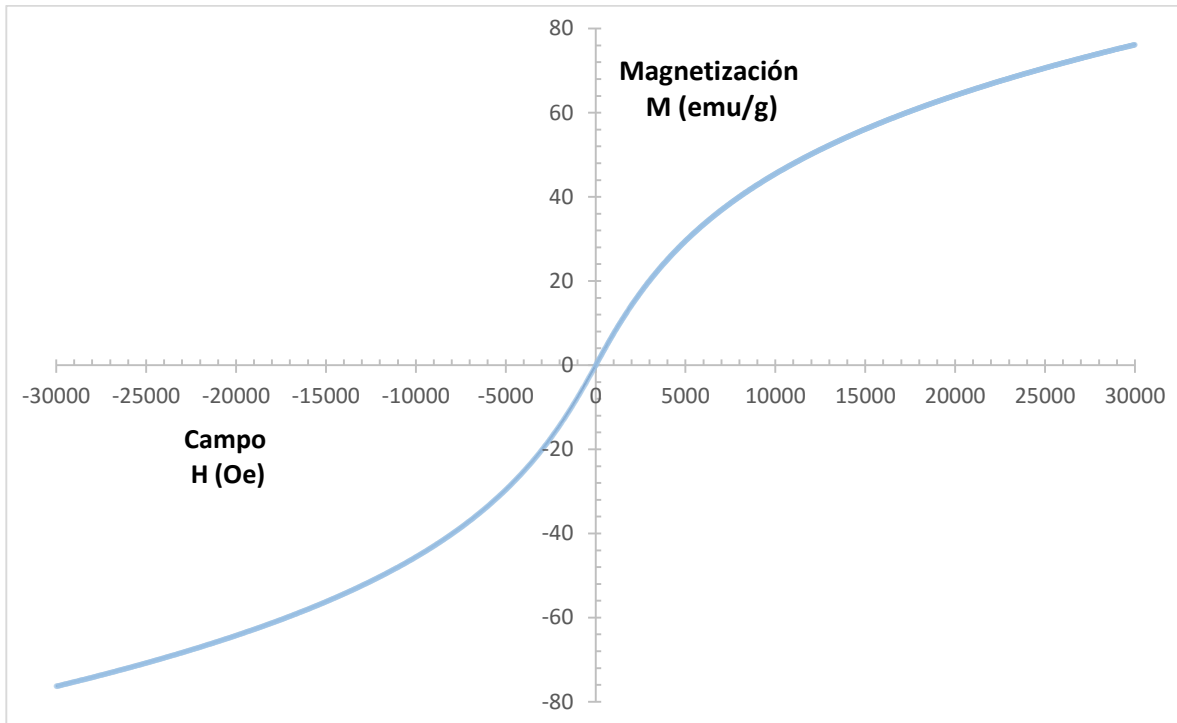


Figura 76. Curva de Histéresis para Cinta de la aleación de 4 %Fe

Tabla 24. Propiedades magnéticas la cinta de la aleación de 4%Fe

Propiedad Magnética	Valor
Magnetización de saturación (emu/g)	76.2245
Campo Coercitivo (Oe)	25.3983

Curva de Termo magnetización

En el caso de la cinta de la aleación de 4% Fe, la curva de termomagnetización muestra una transición del comportamiento magnético a no magnético a una temperatura de 291.49 K, tan sólo 0.6 % de diferencia respecto valor teórico de T_c para el Gadolinio puro. Además, esta transición, a diferencia de las otras muestras analizadas, no se da de manera drástica sino que presenta una disminución progresiva.

Por otro lado, la magnetización máxima para la cinta de la aleación, con un valor de 44.44 emu/g, es un 43.04 % menor al valor máximo obtenido con el Lingote de Gadolinio.

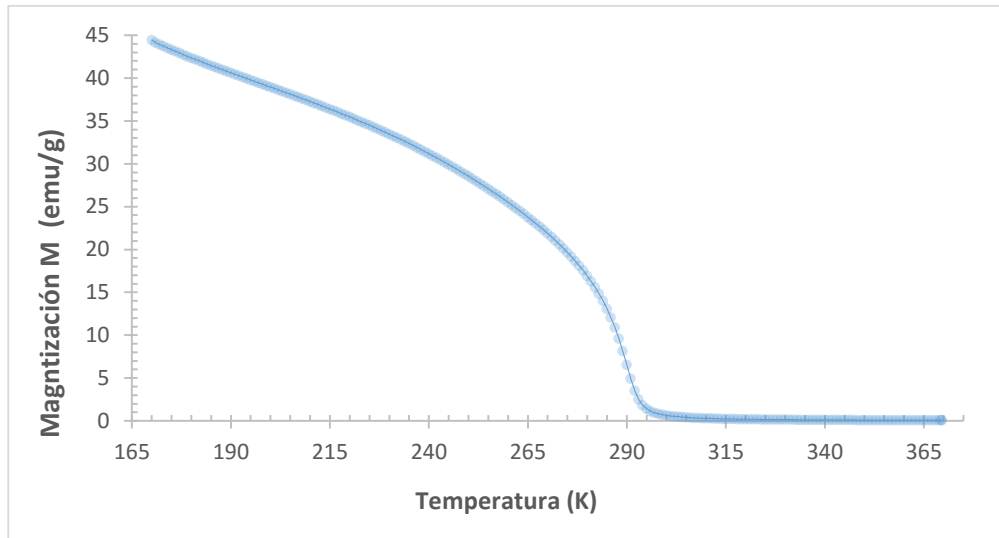


Figura 77. Curva de Termo magnetización para cinta de la aleación de 4 % Fe

Efecto magnetocalórico

El cambio en la magnetización respecto a la temperatura de la cinta de la aleación de 4% Fe, para un rango de 200-370 K, se presenta en la Figura 78. En esta es posible observar que a partir de los 295 K el material cambia de un comportamiento magnético, evidenciado por una curva de magnetización característica con forma logarítmica, a uno no magnético evidenciado por una relación lineal entre la magnetización y la temperatura. Al igual que en las muestras anteriores, la transición se da a una temperatura cercana al valor teórico de T_c 293.3 K.

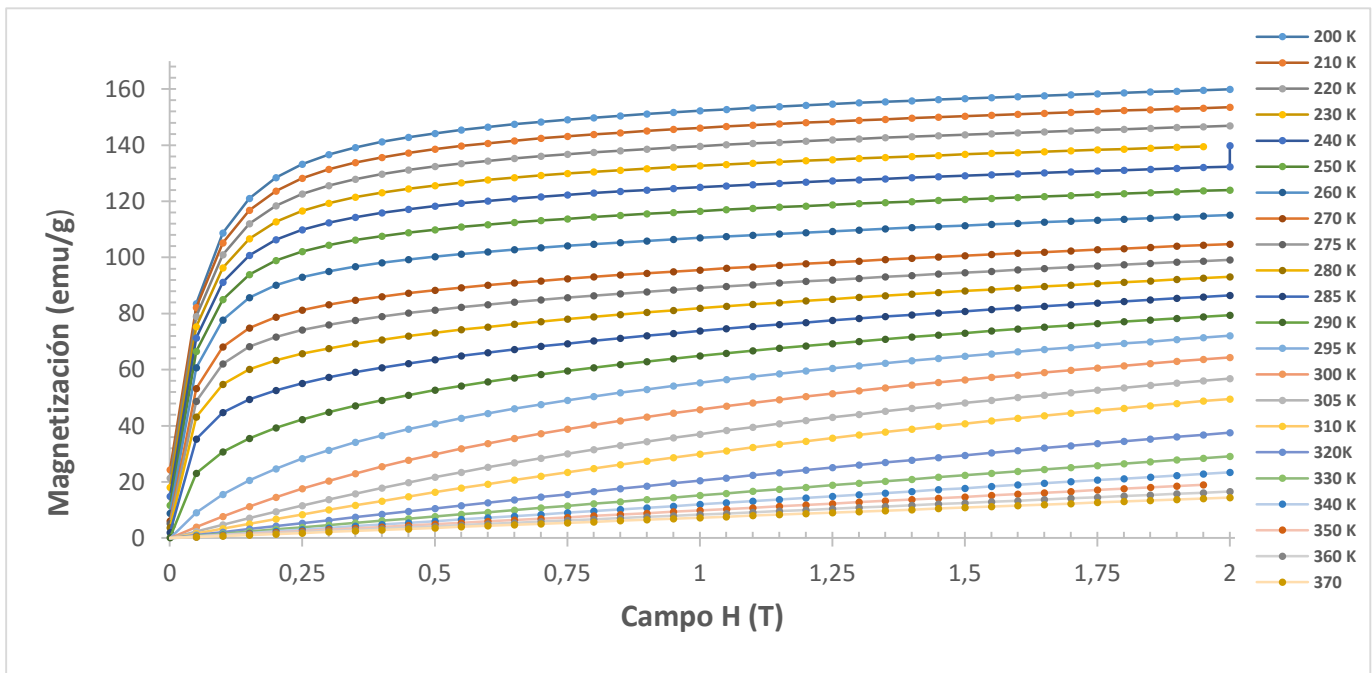


Figura 78. Relación de la Magnetización respecto al Campo aplicado para Temperaturas de 200 K-370 K para la cinta de la aleación de 4 %Fe

Con el fin de determinar la Entropía magnética de la muestra en estudio, se calculó la integral numérica de las curvas graficadas en la Figura 79, los valores obtenidos se presentan en la Figura 78.

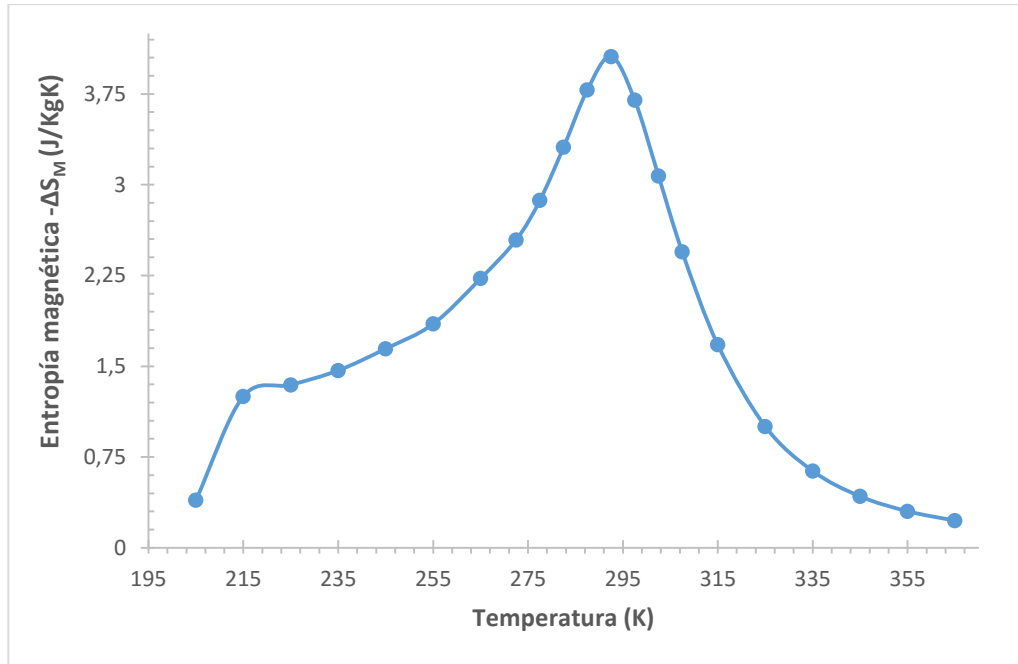


Figura 79. Entropía magnética para Temperaturas de 200 K-370 K para la cinta de la aleación de 4 %Fe

A partir del análisis de la Figura 79 es posible afirmar que la relación entre la entropía magnética y la temperatura, para la cinta de la aleación de 4 % Fe, tiene un comportamiento de acuerdo al esperado, una forma parabólica con un máximo a una temperatura cercana a la T_c . El valor de entropía magnética máxima se da a los 292.5 K y es de 4.0597 J/(kg K), un 19.86 % menor respecto al valor obtenido para el Lingote de Gadolinio.

e) Comparación del efecto magnetocalórico en todas las muestras analizadas

Como se explicó al inicio de esta sección, en este apartado se analizan las propiedades magnéticas de las muestras de manera integral, esto con el fin de comparar el comportamiento de las muestras entre sí. De esta manera, inicialmente se compararán las curvas de histéresis de todas las muestras estudiadas y posteriormente se comparará el efecto magnetocalórico, analizando las curvas de termomagnetización y la relación entre la entropía magnética con la temperatura.

Curva de Histéresis

La figura 80, presentada a continuación, concentra las curvas de histéresis de todas las muestras en estudio: lingote de Gadolinio puro (curva azul), lingote de Gadolinio fabricado mediante colado por succión (curva naranja), cinta de Gadolinio fabricada mediante solidificación ultrarrápida (curva verde) y la cinta de la aleación de 4% Fe fabricada mediante la técnica de solidificación ultrarrápida (curva amarilla).

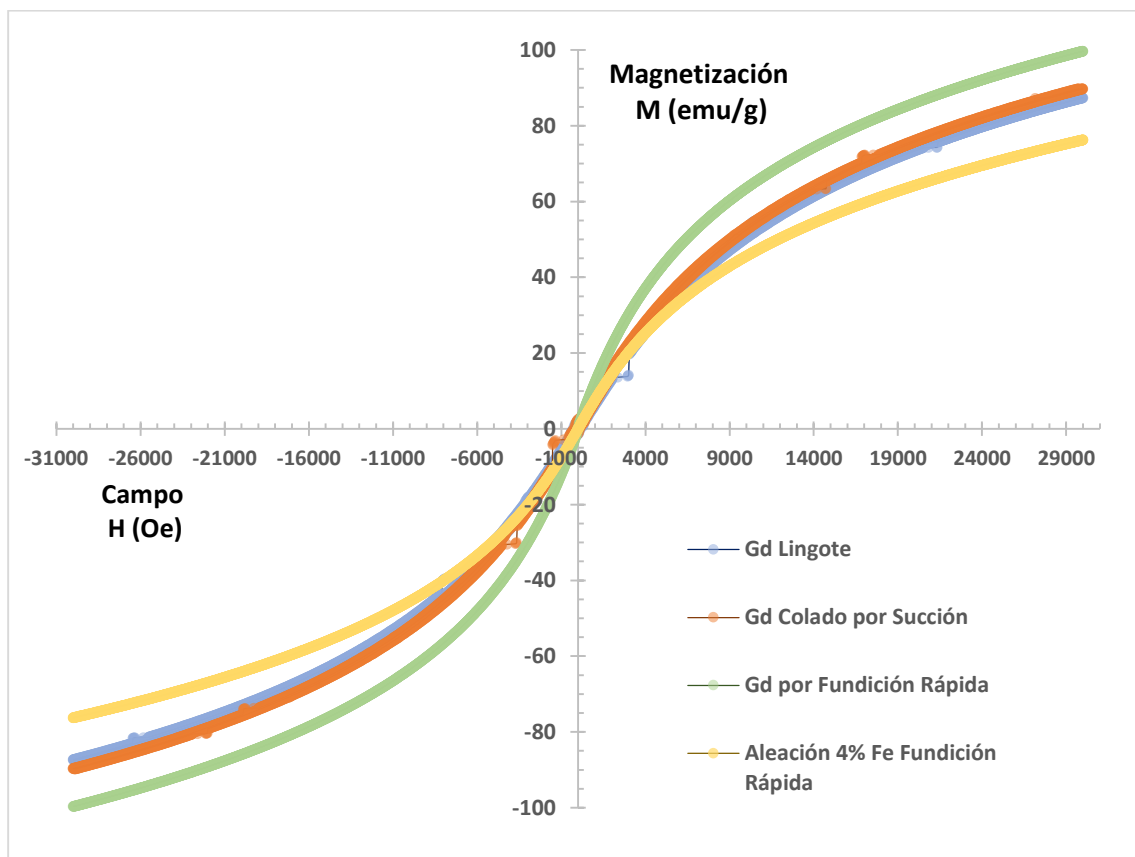


Figura 80. Curva de Histéresis de todas las muestras en estudio

Por su parte, la Tabla 25 concentra los valores de magnetización de saturación y campo coercitivo de todas las muestras analizadas.

Tabla 25. Magnetización de saturación para todas las muestras analizadas y su diferencia porcentual respecto al valor reportado para el Lingote de Gadolinio.

Muestra	Magnetización de saturación (± 0.0001) emu/g	Campo Coercitivo (Oe)
Lingote Gadolinio	87.3460	175.0739
Lingote de Gadolinio fabricado mediante Colado por succión	89.7107	319.9492
Gadolinio fabricado por Fundición Rápida	99.6410	76.0240
Aleación de 4%Fe fabricado por Fundición Rápida	76.2245	25.3983

A partir de la figura 80 es posible comparar el comportamiento magnético de las muestras fabricadas, respecto a la muestra de referencia, el lingote de Gadolinio puro. De esta comparación se puede afirmar que la muestra que genera el mayor aumento en la magnetización de saturación, respecto a la muestra referencia el lingote de Gadolinio puro, es la cinta de Gadolinio fabricada mediante solidificación ultrarrápida, cuya magnetización de saturación es un 14.08% mayor, respecto al del lingote de Gadolinio puro, tal como se presenta en la tabla 26.

Por su parte, el lingote de Gadolinio fabricado mediante colado por succión también presenta un aumento en la magnetización de saturación, respecto al valor del lingote de Gadolinio, sin embargo este aumento es de tan sólo 2.7%, como se puede observar en la tabla 26.

A diferencia de las muestras anteriores, la magnetización de saturación de la aleación de 4% Fe fabricada mediante fundición ultrarrápida es 12.73% menor al valor de la muestra de referencia, el lingote de Gadolinio puro.

Tabla 26. Diferencia porcentual del Valor de Magnetización de saturación de las muestras fabricadas respecto al valor obtenido para el Lingote de Gadolinio.

Muestra	Diferencia porcentual respecto al valor del Lingote de Gadolinio (%)
Lingote de Gadolinio fabricado mediante Colado por succión	2.7073
Gadolinio fabricado por Fundición Rápida	14.0762
Aleación de 4%Fe fabricado por Fundición Rápida	12.7327

Comparación del efecto magnetocalórico en todas las muestras analizadas

Curva de Termomagnetización

Las curvas de termomagnetización de todas las muestras estudiadas se concentran en la figura 81, el lingote de Gadolinio puro presenta una curva azul, el lingote de Gadolinio fabricado mediante colado por succión una curva naranja, la cinta de Gadolinio fabricado mediante solidificación ultrarrápida una curva verde y por último la cinta de la aleación de 4% Fe fabricada mediante solidificación ultrarrápida una curva amarilla; todas las anteriores en un rango de temperaturas 170-300 K de

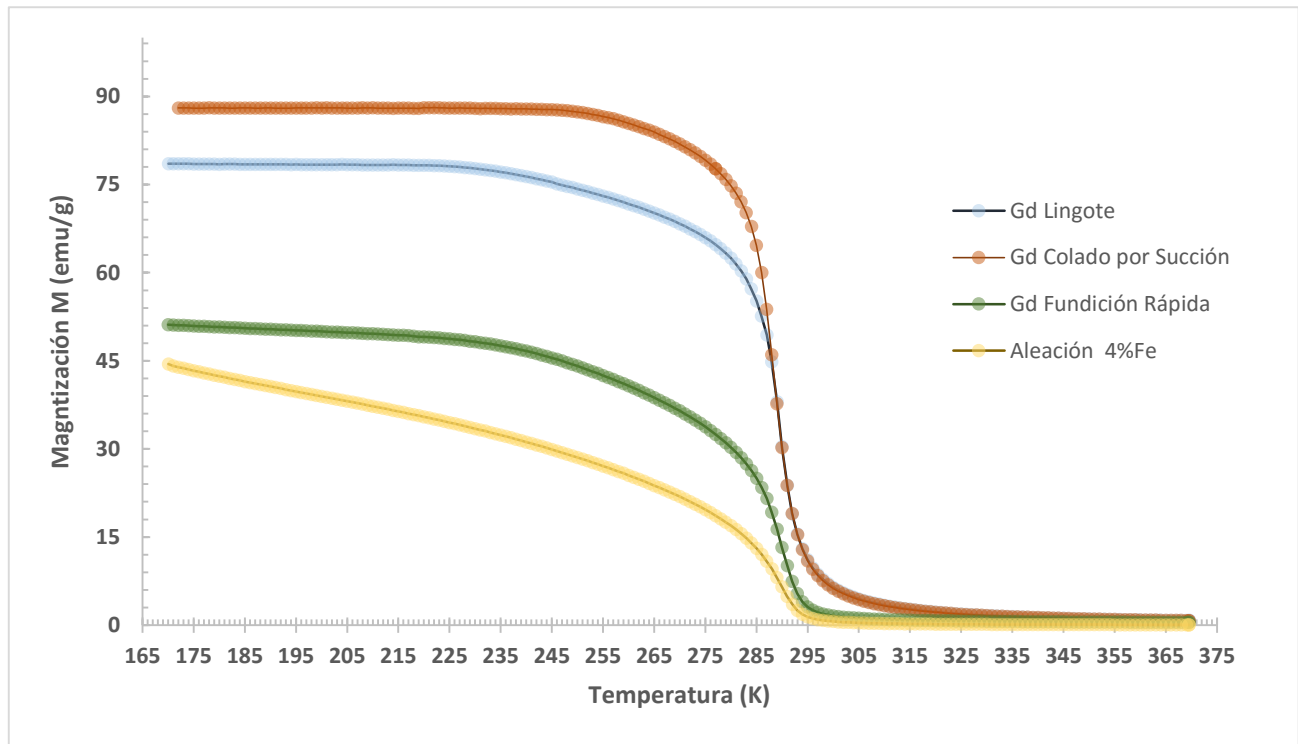


Figura 81. Curva de Termo magnetización de todas las muestras

El valor de temperatura de Curie (T_c) oficial reportado por la literatura es de 293.3 K. Como se puede observar en la Figura 81, todas las muestras analizadas presentan valores de T_c muy similares pero menores a este valor. Esta afirmación se puede analizar con mayor detalle en la Tabla 27, donde se resumen el T_c experimental obtenido para cada muestra y la diferencia porcentual respecto al valor teórico.

Tabla 27: Temperaturas de Curie experimentales y para todas las muestras en estudio

Muestra	Temperatura de Curie Experimental
Lingote de Gadolinio	290.49
Lingote de Gadolinio fabricado mediante Colado por succión	290.49
Cinta de Gadolinio fabricada por Solidificación ultrarrápida	291.49
Cinta de 4%Fe fabricada por Solidificación ultrarrápida	291.49

En esta se puede observar que todas las muestras experimentaron la transición de comportamiento magnético a no magnético a temperaturas menores al valor de referencia de 293.3 K, con una diferencia de un 0.96 % a 0.62 %.

Sin embargo, es importante tomar en cuenta que el valor de T_c del Gadolinio de 293.3 K, mencionado anteriormente, es únicamente un valor de referencia. Pero que si se contemplan los resultados publicados por Yu (Yu, 1997), donde la T_c para el Gadolinio varía de 289-295 K, los valores de T_c para todas las muestras analizadas se encuentran dentro del intervalo reportado.

Para la muestra de Gadolinio puro y el lingote de Gadolinio fabricado mediante colado por succión, el cambio del comportamiento magnético al no magnético se dio progresivamente en un reducido rango de temperatura, lo que generó una pequeña pendiente en la curva de termomagnetización. Este cambio de pendiente en la región de transición magnética se debe a un cambio en la entropía magnética del material, cambio que se evidenciará al estudiar esta propiedad posteriormente.

A diferencia de la temperatura de Curie, en la literatura consultada no se encuentran curvas de termomagnetización que puedan ser utilizadas como referencia. Debido a esto, el análisis de la magnetización máxima de las muestras fabricadas se realizó respecto utilizando como material de referencia el lingote de Gadolinio puro, ya que es respecto a este material cuyas propiedades se quieren comparar o mejorar.

Para el Lingote de Gadolinio puro se obtuvo una magnetización máxima de 78,5196 emu/g. Mientas que los valores de magnetización máxima obtenida en las curvas de termomagnetización de las muestras del Lingote de Gadolinio fabricado por Colado por succión y las cintas de Gadolinio y la aleación de 4% Fe, se resumen en la Tabla 28.

Tabla 28: Temperaturas de Curie experimentales y su diferencia porcentual respecto al valor teórico para todas las muestras en estudio

Muestra	Magnetización máxima ± (0.001) emu/g	Diferencia porcentual a la Magnetización Máxima reportada para el Lingote de Gadolinio
Lingote de Gadolinio fabricado mediante Colado por succión	88.0374	12.12
Cinta de Gadolinio fabricada por Solidificación ultrarrápida	51.1469	34.86
Cinta de 4%Fe fabricada por Solidificación ultrarrápida	44.4391	43.40

Si se analizan los resultados obtenidos a partir de la Figura 82 y la Tabla 28, es posible determinar que la muestra que presenta el cambio más drástico en la magnetización, es el Lingote de Gadolinio fabricado mediante colado por succión. Lo anterior debido a que es la que presenta el mayor valor de magnetización máxima, un 12 % mayor que el obtenido por el Lingote de Gadolinio, y porque es la muestra que realiza la transición del comportamiento magnético a no magnético en el menor rango de temperatura, de aproximadamente 3 K.

Mientras que las cintas fabricadas mediante fusión ultrarrápida, ambas presentan un valor de magnetización máxima menor a la del Lingote de Gadolinio puro de un 35-43 %, como se presenta en la tabla 28, además de una transición gradual del comportamiento magnético a no magnético.

Por lo tanto, si se considera que el material en estudio se pretende utilizar para un sistema de refrigeración magnética que trabaje en un rango de temperaturas cercano a la temperatura ambiente, es decir de 293 K-298 K. Y que además presente una transición del comportamiento magnético al no magnético lo más drástica posible, es decir que genere la mayor diferencia entre el valor de Magnetización máximo y mínimo, en el menor rango de temperaturas posible.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos, debido a que todas las T_c de las muestras analizadas se encuentran dentro del rango reportado por Yu (Yu, 2003), todas las muestras podrían ser utilizadas. Y respecto al cambio drástico en el comportamiento magnético, la única muestra que se comporta de esta manera es el Lingote de Gadolinio fabricado mediante Colado por succión.

Entropía magnética ΔS_M

La Figura 82 resume el cambio de Entropía magnética respecto a Temperatura para todas las muestras en estudio, para un rango de 200 K-370 K.

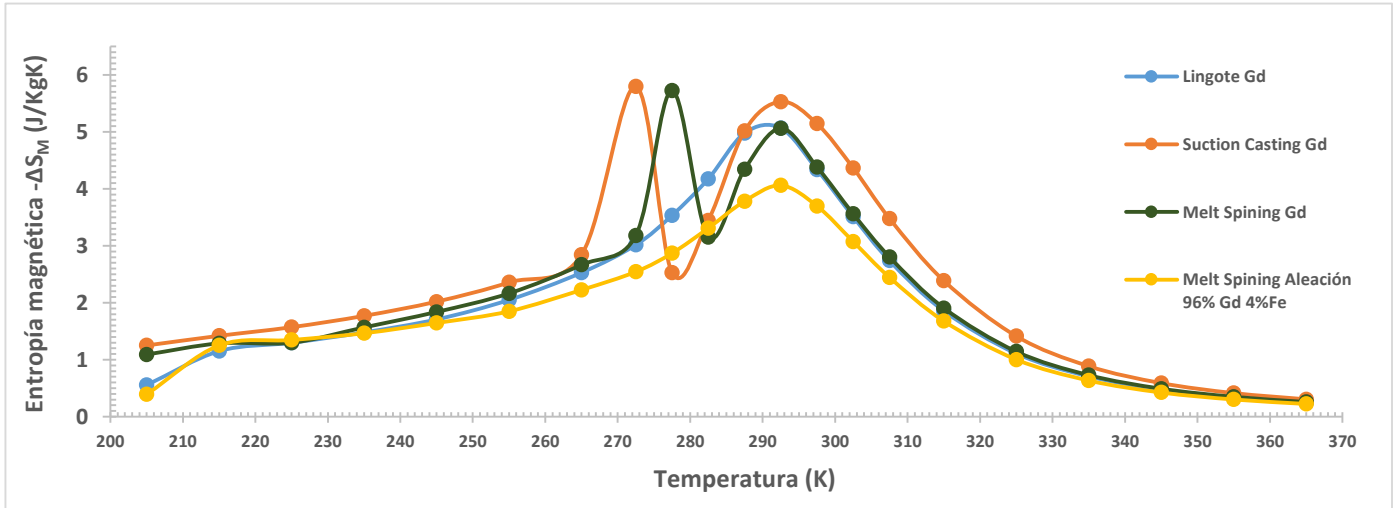


Figura 82. Cambio de la Entropía magnética respecto a la Temperatura

A partir de la Figura 82 se puede observar que todas las muestras analizadas presentan un aumento en el valor de Entropía magnética a 292.5 K, como es teóricamente esperado dado que este es el valor experimental más cercano a la temperatura de transición magnética o T_c . Sin embargo, las muestras del Lingote de Gadolinio fabricado mediante Colado por succión y la cinta de Gadolinio presentan otro aumento en la entropía magnética a una temperatura menor que la T_c . En la tabla 29 se resumen los valores de Entropía magnética máxima para cada muestra y la temperatura a la que se da.

Tabla 29: Entropía magnética máxima, diferencia respecto al valor teórico y Temperatura a la que se presenta para todas las muestras estudiadas

Muestra	Temperatura del valor máximo de Entropía (± 0.1)K	Valor máximo de Entropía (± 0.001) J/(kg K)	Diferencia porcentual respecto al valor Teórico (%)
Lingote de Gadolinio	292.5	5.0656	9.54
Lingote de Gadolinio fabricado mediante Colado por succión	272.5	5.7969	14.44
Cinta de Gadolinio fabricada por Solidificación ultrarrápida	277.5	5.7244	13.00
Cinta de 4%Fe fabricada por Solidificación ultrarrápida	292.5	4.0600	19.86

Como se presenta en la Tabla 29, los picos de entropía de las muestras del Lingote de Gadolinio fabricado mediante colado por succión y la cinta de Gadolinio fabricada por solidificación ultrarrápida, se dan a 272.5 K y 277.5 K, respectivamente. Este comportamiento puede ser asociado a un tipo de transición magnética conocida como reorientación de spin, ya que de acuerdo a los resultados presentados por Yu (Yu, 1997), las muestras de Gadolinio estudiadas presentan una disminución en los valores de Susceptibilidad magnética y capacidad calorífica en un rango de temperaturas de 250 K-300 K, asociados al mismo fenómeno, por lo que existe un precedente para este comportamiento.

Además del máximo mencionado anteriormente, tanto el lingote de Gadolinio fabricado mediante Colado por succión, como la cinta de Gadolinio fabricada por solidificación ultrarrápida presentaron otro pico de $-\Delta S_M$ a 292.5 K. En el caso de la muestra fabricada mediante colado por succión este máximo es de 5.53 J/(kg K), un 8.16 % menor al valor reportado por Yu (Yu, 1997). Mientras que la cinta de Gadolinio, fabricada por solidificación ultrarrápida este valor es de 5.06 J/(kg K), 21.72 % menos que el valor reportado por Yu (Yu, 1997).

Así mismo, tanto el Lingote de Gadolinio puro como la cinta de 4 %Fe fabricada por Solidificación ultrarrápida si presentaron sus máximos de entropía magnética a 292.5K, con una diferencia respecto al valor de $-\Delta S_M$ reportado por Yu (Yu, 1997) de un 9.54 % y 19.86 %, respectivamente.

Si se contempla que el presente análisis se hace con la finalidad de estudiar el comportamiento de las muestras con el objetivo de definir si podrían ser usadas como material base para un prototipo de refrigeración magnética, el comportamiento óptimo para un material en estas curvas sería un cambio lo más drástico posible en el valor de entropía magnética a una temperatura lo más cercana posible T_c , es decir un aumento en su valor y una reducción en el rango de temperatura en el que se realiza la transición.

Por lo tanto, si se toma en cuenta que el valor de entropía máxima de la muestra de la aleación de 4% Fe disminuye respecto al material de referencia, el lingote de Gadolinio, y disminuye respecto al valor reportado por Yu (Yu, 1997); y que además los valores de entropía máxima de las muestras del lingote de Gadolinio y la cinta de Gadolinio fabricada por solidificación ultrarrápida se dan 20 K menos que la temperatura ambiente. Ninguna de estas muestras podría utilizarse como base para la fabricación de un prototipo en refrigeración magnética, en el rango mencionado.

Sin embargo la muestra obtenida mediante el proceso de colado por succión presenta un segundo pico de entropía magnética a 292.5 K, cuyo valor de entropía magnética en un 9.17 % respecto al valor del material de referencia, el Lingote de Gadolinio.

Por lo tanto el único material que podría ser recomendado para la fabricación de sistemas de refrigeración magnética, a partir de su desempeño magnetocalórico, es la muestra fabricada mediante colado por succión ya que registró un aumento en su valor de entropía magnética a 292.5 K.

V. Conclusiones

Métodos de caracterización microestructural

La metodología utilizada para revelar la microestructura por medio de ataque químico, pulido electrolítico haciendo uso de análisis en microscopía óptica y SEM, así como el análisis por FIB, no generaron resultados concluyentes, ya que no permitieron observar satisfactoriamente una microestructura.

Se comprobó a partir de los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización de DRX y EDS, que las muestras fabricadas mediante los métodos de colado por succión y solidificación ultrarrápida no se contaminaron durante en el proceso de fundición.

Además mediante la técnica de DRX se comprobó que ara las cintas de la aleación de 4% Fe fabricadas por solidificación ultrarrápida, el Fe agregado se dispersó homogéneamente en la estructura y no formó compuestos con el Gd.

Caracterización del Efecto magnetocalórico

Curvas de Termomagnetización

Todas las muestras analizadas presentan una transición del comportamiento magnético dentro del rango de 289 K-295 K, sin embargo la única muestra la que presentó el cambio de magnetización más abrupto en la T_c , es decir, la que presentó la pendiente mayor en la curva de termomagnetización a T_c , fue el Lingote de Gadolinio fabricado mediante la técnica de colado por succión. Siendo en este aspecto, la única recomendable para un prototipo en refrigeración magnética.

Entropía magnética

La muestra fabricada mediante el proceso de colado por succión presentó el pico más alto de la curva de Entropía magnética respecto a temperatura, con un valor de 5,53 J/(kg K). Por lo que, dicho método resulta ser el más apropiado para utilizarse en la fabricación de sistemas de refrigeración magnética.

Efecto del Aleante sobre las Propiedades magnéticas

La muestra de la aleación de 4 % de Fe fabricada mediante la técnica de solidificación ultrarrápida, produce una disminución en todas las Propiedades magnéticas analizadas, respecto al Lingote de Gadolinio puro, material de referencia.

Efecto del proceso de Fabricación sobre las Propiedades magnéticas

A partir de los resultados obtenidos de magnetización de saturación, magnetización máxima en la curva de termomagnetización, temperatura de Curie y entropía magnética; el proceso de fundición que genera las mejores propiedades magnéticas es el de colado por succión.

VI. Recomendaciones

Realizar investigaciones que retomen los siguientes tópicos:

- En caso de utilizar Gadolinio para la fabricación de un prototipo de un sistema de refrigeración magnética, se recomienda utilizar un proceso similar al de colado por succión con Gadolinio de la más alta pureza posible.
- Realizar un recocido al Gadolinio puro antes de realizar el análisis metalográfico, con el fin de garantizar que exista un tamaño de grano adecuado para este análisis.
- Generar una metodología que permita determinar la microestructura del Gadolinio mediante las técnicas de análisis metalográfico por ataque electroquímico, pulido electrolítico, FIB, SEM y TEM.
- Alear el Gadolinio con Cobalto, con el fin de analizar si esta composición mejora las propiedades magnéticas estudiadas.

Realizar una investigación con los mismos objetivos que el presente estudio, pero con una mayor cantidad de muestras que confirme los resultados obtenidos.

VII. Bibliografía

1. Anderson, E. y Hume-Rothery, J. (1960). *The metallographic preparation of some rare-earth metals*. Departamento de Metalografía, Instituto Tecnológico de Massachusetts. Cambridge, Estados Unidos de América.
2. Asomoza, R. Fert, A y Reich, R. (1982). *Gadolinium-heavy rare earth alloys: preparation, metallographic study and extraordinary hall*. Laboratorio de Física de Sólidos asociado al Centro Nacional de Investigación Científica de la Universidad de París. París, Francia.
3. ASM Handbook, ASM International (1990). *Properties of Pure Metals, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, Vol 2. Pág. 1099–1201.
4. ASM Handbook, ASM International (1992). Fe (Iron) Binary Alloy Phase Diagrams. *Alloy Phase Diagrams*, Vol 3. Pág. 2.194–2.207.
5. Barrett, S. (1958) *The structure of rare-earth metal surfaces*. London, Imperial College Press. Pág. 2-18.
6. Buscho, K. (1977). *Intermetallic Compounds of Rare-Earth and 3d Transition Metals*. Rep. Prog. Phys., 40. Equi Diagram, Meta Phases, Magnetism; Review. Pág. 1179-1256. Citado por W. Zhang (1998).
7. Buschow, K.; F. Boer. (2003). *Physics of magnetism and magnetic materials*. Ed. Kluwer Academic Publisher. Estados Unidos de América.
8. Brown, GV. (1976) *Magnetic heat pumping near room temperature*. Journal of Alloys and Compounds. Number 47. Pág. 3673–80. Romero (2013).
9. Callister, W.(2007). *Materials Science and Engineering; An Introduction*. Department of Metallurgical Engineering of The University of Utah. 7th ed. United States of America.
10. Compiled by K.A. Gschneidner, Jr. and B.J. Beaudry, Ames Laboratory, U.S. Department of Energy, Iowa State University. Citado por: Coqblin, B. (1977).
11. Colvin, R.V y Legvold, S. (1964), *Solid State Phys Rev.* 120, 741. . Citado por: Coqblin, B. (1977).
12. Coqblin, B. (1977). *The electronic structure of rare-earth metals and alloys: The magnetic heavy rare-earths*. London: Academic. Pág: 1-3.
13. Cullity, B. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. Department of Metallurgy. University of Notre Dame. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading, Massachusetts, USA.
14. Cullity, D. (2009). *Introduction to Magnetic Materials*. IEEE Press Editorial. 2da Edición. Estados Unidos de América.

15. M, Dariel. Atzmony, U y R, Guiser. (1974). *Specific Heat Anomalies at the Magnetic Ordering Temperatures of Rare Earth-Iron Laves Compounds*. J. Less-Common Met., 34. Thermo,Magnetism; Experimental. Pág. 315-319. Citado por W. Zhang (1998).
16. Egerton, R. F. (2005). *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. New York, Springer Verlag. Pág 17-19.
17. Franco, V. Blázquez. J, Ingale. B. y Conde, A. (2012) *The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models*. Departamento Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla. Sevilla, España. Pág. 1-4.
18. Griffiths, D. (1999) *Introduction to Electrodynamics*. Reed College. Ed. Prentice Hall. New Jersey, USA.
19. Gunston, B. (2009). *Cambridge Aerospace Dictionary. Eutectic point*. 2nd Edition Cambridge University Press. Versión digital disponible en: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt008QJNF6/cambridge-aerospace-dictionary/eutectic-point>.
20. International Food Information Service. (2009). *Dictionary of Food Science and Technology (2nd Edition) - Radiation*. International Food Information Service (IFIS Publishing). Versión digital disponible en: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt006QEZE6/dictionary-food-science/rabadi-to--radiation>.
21. Kaplan, S. (2004). *Electrical and Electronics Engineering Dictionary - electric arc*. Steven M. Kaplan. Versión digital disponible en: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00UAPDQL/electrical-electronics/electric-arc>.
22. Ley de Lorenz. Física Lab. Consultado de: <https://www.fisicalab.com/apartado/ley-de-lorentz#contenidos>.
23. Mansmann, W.E. Wallace. (1964). *Magnetic Properties of GadolinioFe₂ and DyFe₂*. J. Chem. Phys., 40. Crys Structure, Magnetism; Experimental. Pág. 1167-1168. Citado por W. Zhang (1998).
24. Nagai, H. Oyama, N. Ikami, Y. Yoshie, H. (1986) Tsujiclose to the Fe side and enthalpies of formation of the interme- mura. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 55 (1). Pág. 177-83. Citado por M. Zinkevich; N. Mattern; H.J. Seifert (2000).
25. Romero, J. Ferreiro, R. A. De Miguel, M. Romero (2013). *Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration*. Department of Energy and Marine Propulsion, ETSNM, University of A Coruna. Department of Industrial Engineering, ETSNM, University of A Coruna. Elsevier. España. Pág. 2.
26. Sears. Zemansky. (2009) *Física Universitaria con Física Moderna*. 12 Ed. Pearson. Universidad de California, Santa Bárbara.
27. Smith, W. (1998). *Fundamentos de Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. McGraw Interamericana de España. 4 Ed. Pág. 107-113; 156-159.Hill/
28. Schaschke, C. (2014). *Dictionary of Chemical Engineering - phase diagram*. Oxford University Press. Versión digital disponible en: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00TW6I45/dictionary-chemical-engineering/phase-diagram>.
29. Tenegawa ,T. (1964), *J. Phys. Soc. Japan* 19, 1168. Citado por: Coqblin, B. (1977).

30. Valenzuela, R. (1994) *Magnetic Ceramics*. Cambridge: Cambridge University Press.
31. Wallace, W y Segal, E. (1973). *Rare-Earth Intermetallics, origin at the temperatures of three-phase equilibria*. Academic Press, New York, NY. Citado por M. Zinkevich; N. Mattern; H.J. Seifert (2000).
32. Warburg, E. (1881). Magnetische Untersuchungenubereinige Wirkungen der Koerzi- " tivkraft. *Annals of Physics*. Number 13:141–64. Citado por J. Romero (2013).
33. Wohlfarth, E. (1980). *The magnetic field dependence of the susceptibility peak of some spin glass materials*. *Journal of Physics F: Metal Physics*, Volumen 10, Número 9. Londres, Inglaterra. Pág. 1.
34. Weiss, P. Piccard, A. (1918). Sur un nouveau phe´nomenemagne ´tocalorique. *Compt Rend Ac Sci*. Number 166. Pág 352. Romero (2013).
35. Yao, N. (2007). *Focused Ion Beam Systems*. Cambridge Univesity Press. Cambbidge New York. Pág. 7-9.
36. Yaws, C. (2012; 2013; 2014). *Yaws' Critical Property Data for Chemical Engineers and Chemists*. Knovel. Versión digital disponible en: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpYCPDCECD/yaws-critical-property/yaws-critical-property>.
37. Yu, B. Gao, Q. Zhang, B; Meng, X, Chen, Z. (2003). Review on reserch of room temperaturamagnetic refrigeration. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University. *International journal of Refrigeration*. Vol. 23. Elsevier
38. Yu, Dan´kov. S, Tishin. M. (1997) *Magnetic phase transitions and magnetothermal properties of Gadolinium*. Physics Departament, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119899, Russia.
39. Zhang,W. Li,W. Su, X. Han, K. (1998). *An Updated Evaluation of the Fe-Gadolinio (Iron-Gadolinium) System*. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. Volume 19, Issue 1. Versión online obtenida de Springer-Verlag. Pág. 56-63.
40. Zinkevich, M. Mattern,N. Seifert, H. (2000). Reassessment of the Fe-Gadolinio (Iron-Gadolinium) System. *Journal of Phase Equilibria* Vol. 21 No. 4 2000.
41. Zhong, W. (1985) *Magnetism of Pseudobinary Rare Earth-Iron Compounds in Cubic Laves Phases*. *Res. Met. Mater*, 11(6). Magnetism; Review. Pág. 1-12. Citado por W. Zhang (1998).

