



**Universitat de les
Illes Balears**

Facultat de Ciències

Memòria del Treball de Fi de Grau

Refrigeració en estat sòlid: Sistemes MnGeCo

Elvis Balle Ferrer

Grau de Física

Any acadèmic 2013-14

DNI de l'alumne: 43182537Z

Treball tutelat per Eduard Cesari Aliberch
Departament de Física

S'autoritza la Universitat a incloure el meu treball en el Repositori Institucional per a la seva consulta en accés obert i difusió en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació

Paraules clau del treball:

Efecte Magnetocalòric, Aliatge $Mn_{0.915}Cu_{0.085}CoGe$.

0) ÍNDEX

1-Introducció.....	pag 2-3
2-Efectes calòrics.....	pag 4-7
2.1-Efecte magnetocalòric.....	pag 5-7
3-Efectes magnetocalòrics gegants.....	pag 7-12
3.1-Canvi d'entropia magnètica.....	pag 9-10
3.2-Materials amb memòria de forma magnètica....	pag 10-11
3.3-Aliatges Heusler.....	pag12
4-Elaboració de l'aliatge.....	pag 12-17
4.1-Forn d'arc.....	pag13-15
4.2-Forn d'inducció.....	pag15-17
5-Anàlisi amb el “DSC”.....	pag 17-26
6-Conclusions.....	pag 26-27
7-Referències.....	pag 38

1) INTRODUCCIÓ

Tot material magnètic presenta efectes magnetocalòrics (MCE) deguts a l'estreta dependència entre les propietats tèrmiques i magnètiques.

No obstant això, la primera evidència de l'existència de l'efecte magnetocalòric (MCE) no s'obtingué fins que al 1881 Warburg observà els canvis de temperatura induïts en el ferro sota l'acció d'un camp magnètic variable.

A finals de la dècada de 1920 Guiauque i Debye de forma independent proposaren una interpretació basada en la possibilitat d'un refredament per desimantació. Pocs anys després, aquesta interpretació fou contrastada de forma experimental per Guiauque i McDougall [A1].

Durant la dècada de 1930, es va començar a emprar la desimantació adiabàtica per aconseguir obtenir temperatures ultra-baixes (refrigeració criogènica).

El 1976 Brown va aplicar per primera vegada la refrigeració magnètica dins un domini proper a temperatura ambient, emprant Gadolini (Gd) com a material magnètic. D'aquesta forma, s'aconseguí una diferència de temperatura de 47 K sota un camp magnètic de 7 T [A2].

El posterior descobriment dels materials amb MCE gegants, va donar lloc a la recerca de nous materials útils per a la refrigeració magnètica a temperatura ambient.

No obstant això, el gran avenç es va aconseguir gràcies al descobriment de materials, com per exemple els aliatges tipus Heusler, capaços d'experimentar una transició estructural a primer ordre, implicant una variació de les propietats magnètiques del sòlid.

El 1996 es van observar efectes de memòria de forma magnètics en els aliatges tipus Ni_2MnGa , tot i que, en aquest cas, el canvi de forma va lligat a la reorientació de variants de martensita per efecte del camp [A3]. Més recentment s'han trobat materials derivats dels Ni_2MnX (amb $X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) en els que té lloc un veritable efecte de memòria de forma magnètic ja que la transformació martensítica (inversa) pot ser induïda pel camp [A4].

De fet, els materials que sofreixen una transició magnètica de primer ordre generalment mostren MCE molt grans.

Recentment s'ha aconseguit obtenir grans MCE emprant nous aliatges, tals com els Heusler amb base Ni-Mn (exemples d'aquests materials son els aliatges Ni_2MnX citats abans), els materials amb base Mn-As, el $Gd_5Si_2Ge_2$.etc. [A5, A6,A7].

La recerca d'una tecnologia de refrigeració magnètica a temperatura ambient que sigui capaç de substituir a l'actual tecnologia de compressió de vapor, ha estat i encara és un dels principals motors d'impuls per la investigació en el camp dels MCE.

La refrigeració magnètica presenta una sèrie d'avantatges respecte a la tecnologia de compressió de vapor:

En primer lloc, la refrigeració magnètica es una tecnologia respectuosa amb el medi ambient, ja que no utilitza gasos d'efecte hivernacle.

D'altra banda, la refrigeració magnètica presenta un major rendiment. Mentre que la refrigeració per compressió de vapor presenta una eficiència de tan sols un 5 - 15% del cicle de Carnot, l'eficiència de la refrigeració magnètica pot arribar a un 30 - 60% del cicle de Carnot.

Finalment, el camp magnètic necessari per a la refrigeració magnètica pot ser substituït per un electroimant, un superconductor o un imant permanent. D'aquesta forma, no existeix la necessitat de disposar d'un compressor, amb la qual cosa es pot obtenir un refrigerador amb menor vibració i renou, i amb una major durabilitat.

Amb tot això, els refrigeradors magnètics requereixen la combinació d'un camp magnètic intens i d'un material amb un MCE suficient gran.

Per moltes aplicacions domèstiques, els imants magnètics com els $Nd_2Fe_{14}B$ son la millor elecció com a font de camp magnètic. No obstant, els 1-2 T de camp generats per aquests imants no són suficients per molts materials amb MCE petit.

Per tant, el repte actual consisteix en cercar aquells materials amb major MCE dins el rang de temperatura ambient, sense perdre de vista el seu cost econòmic ja que han de ser d'ús comercial.

Uns dels aliatges candidats a ser utilitzats per a refrigeració magnètica amb gran MCE són els tipus MnCoGe, MnNiGe, MnCoSi, en els quals s'intenta obtenir una transició magneto-estructural mitjançant substitució de Mn per Cr, Cu, Fe, Ti, etc..o també substituint el Ge per Al, etc. [A8,A9].

En aquest treball es presenta una primera caracterització d'un aliatge MnCoGe amb substitució del Mn per Cu, és a dir $Mn_{1-x}Cu_xCoGe$.

2) EFECTES CALÒRICS

De forma general els efectes calòrics es produeixen com a resposta tèrmica als canvis de certes variables, com poden ser el volum, la deformació o la magnetització.

Per produir una variació natural d'aquestes variables es necessària l'aplicació (o cessament) de les seves forces conjugades.

Respectivament aquestes forces conjugades son: pressió, esforç i camp magnètic.

L'aplicació d'aquestes forces originarà efectes baro-calòrics, elasto-calòrics o magnetocalòrics respectivament.

Cal emprar el marc de la termodinàmica per tractar de forma macroscòpica els efectes calòrics.

Dins d'aquesta perspectiva, es considera un sistema tancat descrit per n desplaçaments generalitzats $\{X_i\}$ ($i=1, \dots, n$).

El conjugat termodinàmic dels desplaçaments generalitzats son les forces $\{x_i\}$ ($i=1, \dots, n$).

Aquestes forces es poden expressar com [A1]:

$$x_i = \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{S, X_{j \neq i}} \quad (1)$$

On:

$$U = U(S, \{X_i\}) : \text{Energia interna del sistema}$$

Sota aquest punt de vista, la temperatura juga el paper de variable conjugada de l'entropia.

Per quantificar els efectes calòrics, cal expressar els canvis diferencials de l'entropia en termes dels canvis diferencials de la temperatura i dels camps:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X_j} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{T, x_{j \neq i}} \cdot dx_i \quad (2)$$

Aplicant la definició de calor específic a camp constant:

$$\frac{C}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X_j} \quad (3)$$

I tenint en compte les relacions de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{T, X_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{X_j} \quad (4)$$

Es pot obtenir la següent expressió general:

$$dS = \frac{C}{T} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{X_j} \cdot dx_i \quad (5)$$

Si dins l'anterior expressió es considera la magnetització com a variable d'estudi, llavors s'obté una equació que és específica per l'efecte magnetocalòric:

$$dS = \frac{C}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{X_j} \cdot dH \quad (6)$$

2.1) Efecte magnetocalòric

De forma experimental es pot identificar el MCE com aquell refredament o escalfament d'un sòlid magnètic produït per la variació d'un camp magnètic extern.

En essència el MCE en sòlids es el resultat de la variació de l'entropia, fruit d'acoblar un sistema magnètic d'espins amb un camp magnètic (H).

L'entropia total correspon a la suma de l'entropia electrònica (S_E), de l'entropia de la xarxa (S_L) i de l'entropia magnètica (S_M).

A pressió constant, les tres entropies son funcions de la temperatura [A10]:

$$S(T)_P = [S_E(T) + S_L(T) + S_M(T)]_P \quad (7)$$

Així com S_M depèn del camp magnètic (H), S_E i S_L son pràcticament independents del camp.

Sota una variació del camp $\Delta H = H_2 - H_1$, S_M varia en ΔS_M , mentre que S_E i S_L romanen constants. El valor de ΔS_M depèn tant de ΔH com de la T absoluta.

D'aquesta forma, un canvi isoterm de H implicarà un canvi d'entropia magnètica:

$$\Delta S_M(T)_{T,\Delta H,P} = [S_M(T)_{H2} - S_M(T)_{H1}]_{T,P} = [S(T)_{H2} - S(T)_{H1}]_{T,P} \quad (8)$$

Podem expressar aquest canvi d'entropia en termes de l'equació (6):

$$\Delta S(0 \rightarrow H) = S(T, H) - S(T, 0) = \mu_0 \int_0^H \varepsilon_M dH \quad (9)$$

On:

$$\varepsilon_M = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H : \text{Funció resposta que quantifica el canvi d'entropia}$$

En el cas de tenir una variació adiabàtica de H el canvi d'entropia total ha de ser nul, i per tant l'entropia electrònica i l'entropia de la xarxa hauran de satisfer:

$$\Delta(S_L + S_E) = -\Delta S_M \quad (10)$$

Això es degut al fet que l'entropia de configuració en un sòlid roman constant durant la variació del camp magnètic.

Així, tan sols la variació de les entropies S_E i S_L resulta en un canvi mesurable en la temperatura, que anomenarem canvi adiabàtic (o "temperatura adiabàtica") (ΔT_{ad}) del material magnètic.

Considerant la T com a funció de S, llavors el MCE en termes de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H,P}$ és també funció de la temperatura:

$$\Delta T_{ad}(T)_{T,\Delta H,P} = [T(S)_{H2} - T(S)_{H1}]_{S,P} \quad (11)$$

Expressant el canvi de temperatura adiabàtica en termes de l'equació (6):

$$\Delta T(0 \rightarrow H) = T(S, H) - T(S, 0) = -\mu_0 \int_0^H \frac{T \varepsilon_M}{C} dH \quad (12)$$

Cal dir que en tot moment s'ha assumit M com la magnetització en la direcció del camp aplicat:

$$M = \mu_0 H \quad (13)$$

D'acord amb les equacions (9) i (12), quan en un material magnètic es determina el comportament de l'entropia total del sòlid com a funció de T i H , llavors el seu MCE queda completament determinat.

Com ja s'ha dit, els MCE normalment son induïts per l'aplicació o cessament d'un camp magnètic extern.

Quan la variació del camp magnètic es produeix de forma adiabàtica, llavors el sistema magnètic experimenta un canvi de temperatura.

D'altra banda, una variació isoterma del camp implica un canvi d'entropia del sistema.

Tot i que generalment la funció resposta (ϵ_M) es negativa, els valors positius no estan prohibits.

Quan un MCE convencional ($\epsilon_M < 0$) és produït per l'acció d'un camp magnètic isoterm, llavors es detecta una emissió de calor. En canvi, si el camp és aplicat de forma adiabàtica llavors el que es detecta és un decreixement de l'entropia.

Quan ϵ_M adopta valor positius, llavors el MCE es diu que és d'efecte invers.

En un MCE invers s'observa un augment d'entropia quan s'aplica un camp magnètic de forma isoterma, o un descens de temperatura quan el camp es aplicat de forma adiabàtica.

3) EFECTES MAGNETO-CALÒRICS GEGANTS

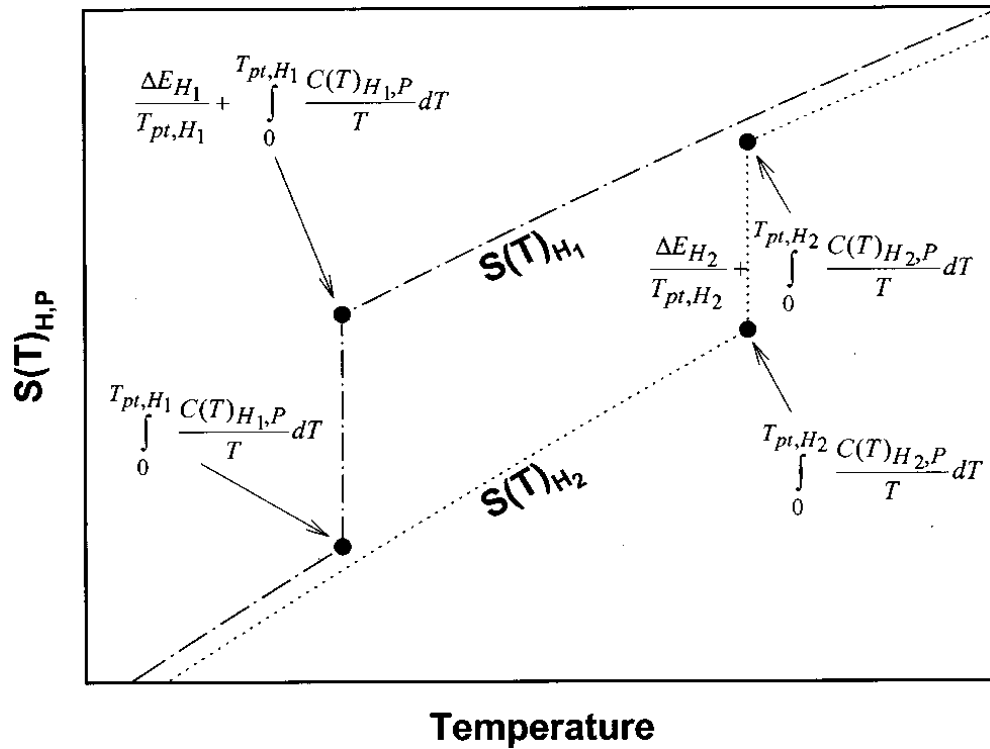
A l'apartat anterior hem estudiat sistemes on l'entropia total del material magnètic era una funció continua de la temperatura.

Per tant, les expressions obtingudes anteriorment únicament son útils per descriure materials magnètics sense transicions de fase o amb transicions de segon ordre.

No obstant, els grans MCE s'espera que ocorrin en sistemes amb transicions de fase de primer ordre, els quals presenten grans discontinuïtats en la entalpia [A11].

Per tant, ens resultarà d'interès descriure de forma detallada el comportament del canvi d'entropia en un material amb transició de fase de primer ordre.

A continuació es presenta el diagrama T-S corresponent a un sistema amb transició de primer ordre [A10]:



Quan s'aplica un camp magnètic extern H_i ($i=1,2$) la transició de fase es produeix a temperatura T_{pt,H_i} , implicant un canvi d'entalpia ΔE_{H_i} associat a la transició.

D'aquesta forma, a T_{pt,H_i} s'obté un canvi d'entropia discontinu ja que:

$$\Delta S_{H1} = \frac{\Delta E_{H1}}{T_{pt,H1}} \quad (14)$$

Durant la transició de fase es produeix histèresi amb la temperatura i amb el camp magnètic. Per tant, es necessari fer l'anàlisi en la direcció del canvi del camp magnètic.

Per tenir en compte la histèresi, s'ha de considerar diferents temperatures de transició segons sigui el camp magnètic aplicat.

Es important remarcar que en aquesta memòria s'assumeixen en tot moment els canvis de fase com a processos d'equilibri.

Per tant es consideren negligibles els efectes fora de l'equilibri com puguin ser l'anisotropia, el camp coercitiu o la romanència.

3.1) Canvi d'entropia magnètica

Una transició de primer ordre implica que la capacitat calorífica sigui infinita i que el canvi d'entropia sigui discontinu a temperatura constant.

Quan una transició de fase de primer ordre s'esdevé a T y P constants, llavors l'entropia magnètica s'expressa com [A10]:

$$S_M(T)_{H_1,P} = \int_{T_1 \rightarrow 0}^{T_{pt,H_1}} \frac{C^l(T)_{H_1,P}}{T} \cdot dT + \frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt,H_1}} + \int_{T_{pt,H_1}}^T \frac{C^h(T)_{H_1,P}}{T} \cdot dT \quad (15)$$

Com ja s'ha dit, T_{pt,H_1} i ΔE_{H_1} corresponen a la temperatura i a l'entalpia de transformació sota un camp magnètic H_1 .

D'altra banda, $C^l(T)$ és la capacitat calorífica en la fase de baixa temperatura (estable a $T \leq T_{pt}$) i $C^h(T)$ és la capacitat calorífica en la fase d'alta temperatura (estable a $T \geq T_{pt}$).

La fase de baixa temperatura rep el nom de fase martensita mentre que la fase d'alta temperatura s'anomena fase austenita.

Per simplificar el tractament analític, considerarem que la fase martensita i la fase austenita presenten una capacitat calorífica semblant:

$$C^l(T)_{H_1} \cong C^h(T)_{H_1} \cong C(T) \quad (16)$$

Per tant, assumint que $T_{pt,H_2} > T_{pt,H_1}$, podem diferenciar tres casos:

a) Per $T < T_{pt,H_1}$

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,P} \cong \int_0^T \frac{[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_P}{T} dT \quad (17)$$

b) Per $T_{pt,H_1} \leq T < T_{pt,H_2}$

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,P} \cong \int_0^T \frac{[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_P}{T} dT - \frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt,H_1}} \quad (18)$$

c) Per $T \geq T_{pt,H2}$

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,P} \cong \int_0^T \frac{[C(T)_{H2} - C(T)_{H1}]_P}{T} dT - \left(\frac{\Delta E_{H1}}{T_{pt,H1}} - \frac{\Delta E_{H2}}{T_{pt,H2}} \right) \quad (19)$$

Aquestes expressions son una bona aproximació per materials amb transició de fase de primer ordre, ja que en aquest tipus de material el camp magnètic té una gran influència sobre la temperatura de transició i una influència molt menor sobre la capacitat calorífica per sobre de $T_{pt,H2}$ i per davall de $T_{pt,H1}$.

Per tant, és legítim assumir que $C(T)_{H1} \approx C(T)_{H2}$ a qualsevol temperatura excepte a $T_{pt,H1}$ i $T_{pt,H2}$.

Dins el rang de temperatures $T_{pt,H1} \leq T < T_{pt,H2}$, el canvi d'entropia magnètica s'esdevé molt gran i aproximadament constant:

$$\Delta S(T)_{\Delta H,P} \cong -\frac{\Delta E_{H1}}{T_{pt,H1}} \cong -\frac{\Delta E_{H2}}{T_{pt,H2}} \quad (20)$$

Analitzant les expressions obtingudes en aquesta secció (17-20), s'arriba a la següent conclusió:

Durant una transició de fase de primer ordre, la major contribució al canvi d'entropia es deguda a l'entropia de transformació de fase.

Per tant, el valor de l'entalpia de la transició de fase a primer ordre es la variable que determina la magnitud del MCE gegant en termes de $\Delta S_M(T)_{\Delta H,P}$ en el rang de temperatures $T_{pt,H1} \leq T < T_{pt,H2}$.

Realitzant un anàlisi semblant per al canvi de temperatura en un procés adiabàtic, s'arriba a la següent expressió [A10] :

$$-\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H,P} = -\frac{T_1}{C(T_1)_P} \cdot \Delta S_M(T)_{\Delta H,P} \cong \frac{T_1}{C(T_1)_P} \cdot \frac{\Delta E_{H1}}{T_{pt,H1}} \quad (21)$$

3.2) Materials amb memòria de forma magnètica

Hi ha materials que mitjançant un escalfament sobre una certa temperatura, son capaços de recuperar la forma inicial després d'haver estat sotmesos a una deformació gran (deformació pseudo-plàstica). Aquest tipus de materials reben el nom de materials amb memòria de forma.

El comportament d'aquests materials s'origina a causa d'una transició de fase estructural denominada transició martensítica [A1].

Sota un refredament, la transició ocorre entre una fase d'elevada simetria (fase austenita, moltes vegades cúbica) i una fase de menor simetria (fase martensita).

Degut a la baixa simetria la fase martensita es degenerada, ja que existeixen un cert nombre d'orientacions possibles amb la mateixa estructura, que anomenarem variants.

Degut a l'energia elàstica emmagatzemada en la xarxa, la transició no ocorre a una temperatura fixada.

Si a més tenim en compte la naturalesa de primer ordre de la transició, aquesta ha de mostrar una certa histèresi en temperatura.

El mecanisme responsable de la memòria de forma pot explicar-se de la següent manera:

Quan l'aliatge es refreda per sota de la temperatura de transició, la fase martensita mostra una microestructura formada per diferents variants.

Si s'aplica una tensió externa uniaxial, llavors es romp la degeneració martensítica, produint-se una variació de forma de l'aliatge.

Quan s'escalfa l'aliatge per sobre la temperatura de transformació inversa, l'aliatge recupera la fase cúbica austenítica, recuperant la forma original.

L'efecte de memòria de forma magnètica s'origina degut a la possibilitat de controlar la memòria de forma per mitjà d'un camp magnètic.

Per tant, els aliatges de memòria de forma magnètica son aliatges amb memòria de forma convencional, amb un grau de llibertat extra (el camp magnètic) que se suma a la temperatura i la tensió.

3.3) Aliatges Heusler

Tot i que inicialment tan sols es descobriren efectes de memòria de forma magnètica (deformacions basades en la reorientació de variants) en els aliatges Heusler tipus Ni_2MnGa , recentment s'han aconseguit grans MCE emprant aliatges Heusler amb base Ni-Mn-X ($X = \text{In, Sn, Sb}$), els quals presenten realment efecte de memòria de forma magnètic, associat a la transformació inversa induïda pel camp.

Com succeeix amb tots els materials amb un MCE gegant, aquests aliatges presenten un fort acoblament entre la estructura cristal·lina i el magnetisme, ja que el camp magnètic indueix un canvi simultani entre les entropies magnètica i de la xarxa.

En el Ni-Mn-Ga s'observa la fase martensita amb un major moment respecte la fase austenita, amb la qual cosa s'obté un MCE directe convencional.

Per contra, en els aliatges Ni-Mn-X (essent $X: \text{In, Sb o Sn}$) s'observa un refredament per imantació i un escalfament per desimantació [A7].

Aquest MCE invers s'origina degut a la transició magneto-estructural que es produeix entre la fase martensita paramagnètica/antiferromagnètica i la fase austenita ferromagnètica, quan s'aplica un camp extern.

Com que la quantitat de calor absorbit degut a la transició estructural excedeix al calor originat pel canvi del subsistema magnètic, llavors la temperatura neta decreix amb la imantació.

4) ELABORACIÓ DE L'ALIATGE

En aquesta memòria es pretén fer un estudi inicial de les propietats magnetocalòriques de l'aliatge $\text{Mn}_{0.915}\text{Cu}_{0.085}\text{CoGe}$ en vista a les possibles aplicacions magnetocalòriques.

En aquest apartat es durà a terme una descripció completa sobre els procediments experimentals seguits per tal de poder elaborar l'esmentat aliatge.

Concretament es farà una descripció de les dues tècniques de fosa emprades: forn d'arc i forn d'inducció

4.1) Forn d'arc

Es poden distingir quatre etapes: pesatge, fosa, anàlisi EDX i tractament tèrmic.

a) Pesatge

En primer lloc, hem hagut de determinar la massa necessària de cada element per tal de poder formar els 20g de l'aliatge:

Mn_{0.915}(% Masa)	Cu_{0.085} (% Masa)	Co (% Masa)	Ge (% Masa)
26.847	2.885	31.474	38.795
Mn_{0.915} (g)	Cu_{0.085} (g)	Co (g)	Ge (g)
5.5693	0.5769	6.2948	7.7589

A les dues primeres fileres de la taula s'expressen els % en massa de cada element, obtinguts directament a partir de la relació estequiomètrica i de les masses atòmiques de cada element.

A les dues darreres fileres s'expressen el grams de cada element que s'han de preparar per tal d'obtenir 20g de l'aliatge desitjat.

Cal dir que la massa del manganès que es mostra, correspon a un percentatge en massa de 27.847% (un 1% major).

Aquesta correcció s'ha de tenir en compte per tal de compensar la pèrdua de Mn durant el procés de fusió, ja que el Mn es el material que més s'evapora.

El pesatge s'ha realitzat amb una precisió de 0.1mg, emprant materials amb una puresa superior al 99.9%.

b) Fosa

El forn d'arc elèctric (EAF) és un forn capaç d'encalentic materials mitjançant un arc elèctric.

L'arc elèctric es genera degut a l'aplicació d'una gran diferència de potencial entre els terminals del forn. D'aquesta forma, situant el material damunt del terminal pla (l'altre terminal té forma de punxa), s'aconsegueix que tot el corrent entre terminals passi a través del material.

Abans d'iniciar la fosa hem realitzat quatre cicles de purga per tal d'aconseguir eliminar qualsevol partícula que pugui contaminar la mostra.

Un cicle de purga consisteix en fer el buit dins el forn i posteriorment injectar gas argó.

Tots els processos de fosa s'han dut a terme a pressió un poc inferior a l'atmosfèrica, en presència d'argó.

Com a resultat de la primera fosa hem aconseguit unir gran part del material en una sola peça.

No obstant, per aconseguir annexionar la totalitat del material inicial sempre es requereixen varies foses.

Entre els processos de fosa consecutius és necessari netejar la mostra i l'interior del forn.

Tot i anar amb molta cura, durant un dels processos de neteja la mostra es va esmicolar.

Aquest fet fou la primera evidència que tinguérem sobre la gran fragilitat inherent al nostre aliatge.

No obstant això, tan sols varen ser necessaris quatre processos de fosa per tal d'aconseguir unir tot el material en una sola mostra, en principi homogènia, de l'aliatge desitjat.

c) Anàlisi EDX

Una vegada s'ha obtingut una mostra de l'aliatge, es necessari comprovar quina és la composició real de la mostra, ja que durant els procés de fosa el percentatge atòmic pot haver variat de forma considerable.

Per fer-ho, primer hem hagut de tallar una petita porció de la mostra amb una serra de disc de diamant de baixa velocitat.

Aquesta petita porció l'hem dut a analitzar als serveis científico-tècnics de la UIB, mitjançant la tècnica EDX.

Aquesta tècnica empra la emissió secundària de radiació X que es genera quan s'excita una mostra amb una font emissora de raig X.

La radiació X incident (primària) expulsa els electrons de les capes internes de l'àtom, i llavors els electrons de les capes més externes ocupen els llocs vacants.

L'excés energètic resultant de la transició es dissipa en forma de fotons (radiació de fluorescència). Aquesta radiació de fluorescència es característica per cada element químic, amb la qual cosa es possible identificar un element dins un espectre de la mostra.

La concentració de cada element es detecta mesurant la intensitat de l'energia associada a cada transició d'electrons.

Fent la mitjana aritmètica dels valors resultants de fer vint mesures amb l'EDX, s'ha pogut determinar el percentatge atòmic de cada element present en la mostra:

% at. mostra : Mn_{29.5} – Cu_{4.7} – Co_{33.5} – Ge_{32.8}

Per tant, la composició de la nostra mostra no s'allunya massa de la composició nominal de l'aliatge:

% at. nominal : Mn_{30.5} – Cu_{2.8} – Co_{33.3} – Ge_{33.3}

d) Tractament tèrmic

Una vegada hem verificat que la composició química de la mostra obtinguda no s'allunya massa de la composició nominal de l'aliatge desitjat, ja tan sols queda preparar la mostra per als posteriors anàlisis tèrmics amb el calorímetre.

Per fer-ho, cal sotmetre a la mostra a un tractament tèrmic dins un forn a 850°C, durant 48 hores. Amb aquest tractament es pretén garantir l'homogeneïtat de la mostra.

Per introduir la mostra dins el forn cal fer-li un encapsulat de quars i baix buit d'argó per tal d'evitar l'oxidació el màxim possible.

Després del tractament tèrmic de 48 hores, una vegada la mostra s'hagi refredat, li hem de llevar l'òxid i altres restes amb molta cura emprant paper de vidre.

4.2) Forn d'inducció

a) Pesatge

En aquest cas, com en el forn d'inducció hi cab una major quantitat de material, hem pogut preparar 25g de l'aliatge:

Mn_{0.915} (g)	Cu_{0.085} (g)	Co (g)	Ge (g)
6.9616	0.7212	7.8685	9.6986

Els materials emprats i les condicions de pesatge han estat idèntiques a les emprades amb la primera mostra.

b) Fosa

En aquest cas emprarem un forn d'inducció per dur a terme la fosa dels elements.

Un forn d'inducció és un forn elèctric en el qual l'escalfament es produeix per la inducció elèctrica d'un medi conductor (elements metàl·lics) dins un gresol, entorn del qual s'hi troben bobines magnètiques.

Quan la mostra dins el cressol arriba a estat líquid, cal injectar-la dins un motlle en forma cilíndrica per evitar que es solidifiqui dins el gresol.

El forn d'inducció és més eficient que el forn d'arc ja que és capaç de fer arribar la mostra a estat líquid, la qual cosa implica que amb una sola fosa l'aliatge obtingut és completament homogeni. A més, la mostra obtinguda amb el forn d'inducció és més neta que la corresponent mostra del forn d'arc, ja que no presenta pràcticament òxids.

No obstant això, per fondre materials amb punts de fusió molt elevats (no és el nostre cas) es necessaria emprar el forn d'arc, donat que el forn d'inducció tan sols pot arribar als 1400°C.

Durant el procés de fosa, una menor pressió de treball afavoreix que les bombolles contingudes dins l'aliatge puguin escapar. En el nostre cas hem fixat una pressió de treball de -0.35 atm.

A l'hora d'extreure la mostra de dins del motlle s'ha tornat a fer evident la fragilitat de l'aliatge, ja que la mostra s'ha trencat en cinc trossos d'una grandària acceptable.

c) Anàlisi EDX

Els trossos trencats de la mostra obtinguda amb el forn d'inducció ja presentaven una grandària adequada per poder ser analitzats amb l'EDX. Per tant, en aquesta ocasió no ha estat necessari tallar una porció de mostra amb la serra de diamant.

El percentatge atòmic de cada element s'ha pogut determinar fent la mitjana aritmètica per deu mesures amb l'EDX:

% at. mostra : Mn_{30.1} – Cu_{3.5} – Co_{32.7} – Ge_{33.7}

Per tant, la composició de la mostra obtinguda amb el forn d'inducció encara s'aproxima més a la composició nominal de l'aliatge:

% at. nominal : Mn_{30.5} – Cu_{2.8} – Co_{33.3} – Ge_{33.3}

d) Tractament tèrmic

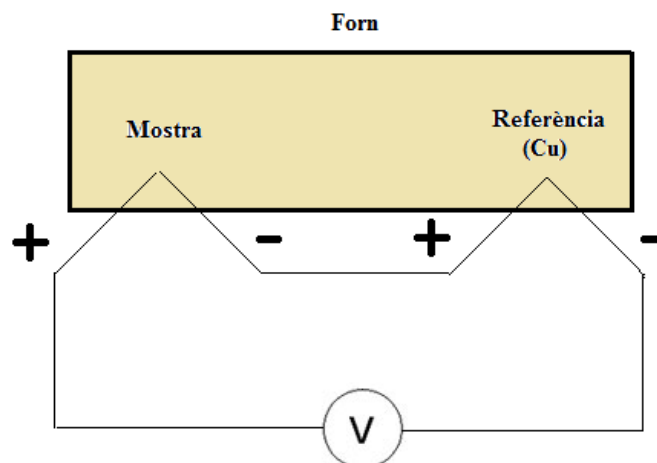
Tal i com vàrem fer amb la primera mostra, hem sotmès l'aliatge a un tractament tèrmic a 850°C durant 48 hores.

Després del tractament tèrmic de 48 hores, una vegada la mostra s'hagi refredat, li hem de llevar les restes d'òxid amb molta cura emprant paper de vidre.

5) ANÀLISI AMB EL "DSC"

Per estudiar el comportament en temperatura del nostre material, emprarem una calorimetria d'escombrada diferencial o DSC (Differential Scanning Calorimetry).

A continuació es presenta de forma simplificada el disseny experimental dels DSC:



El DSC es una tècnica en la qual la diferència de temperatura entre una mostra i una referència es mesurada com una diferència de potencial entre dos termoparells amb terminal comú.

La mostra i la referència es mantenen aproximadament a la mateixa temperatura, dins un forn que permet fer un escombrat de temperatures.

Generalment l'anàlisi DSC es dissenya per tal que la temperatura del portador de mostra augmenti o disminueixi linealment com a funció del temps.

La referència (en el nostre cas coure inert) ha de tenir una capacitat calorífica ben definida (no presentar transicions) dins l'interval de temperatures del nostre escombrat.

D'aquesta forma, quan la mostra experimenta una transformació física tal com una transformació de fase, es requereix un major/menor flux de calor cap a la mostra que cap a la referència per mantenir ambdues a la mateixa temperatura. Conseqüentment es detecta un pic en la diferència de potencial entre els dos termoparells.

El resultat d'un experiment DSC tant pot ser una corba senyal versus temperatura com una corba senyal versus temps.

De fet, el DSC permet exportar la terna de dades temps-temperatura-senyal dins un fitxer .txt. A l'hora de representar els efectes tèrmics hem adoptat el conveni de mostrar les reaccions exotèrmiques com a pics positius.

Com veurem a continuació en els gràfics obtinguts, es poden calcular les entalpies de les transicions mitjançant la integració del pic corresponent.

Per tant, la entalpia de transició pot ser expressada com:

$$\Delta H = K \cdot A \quad (22)$$

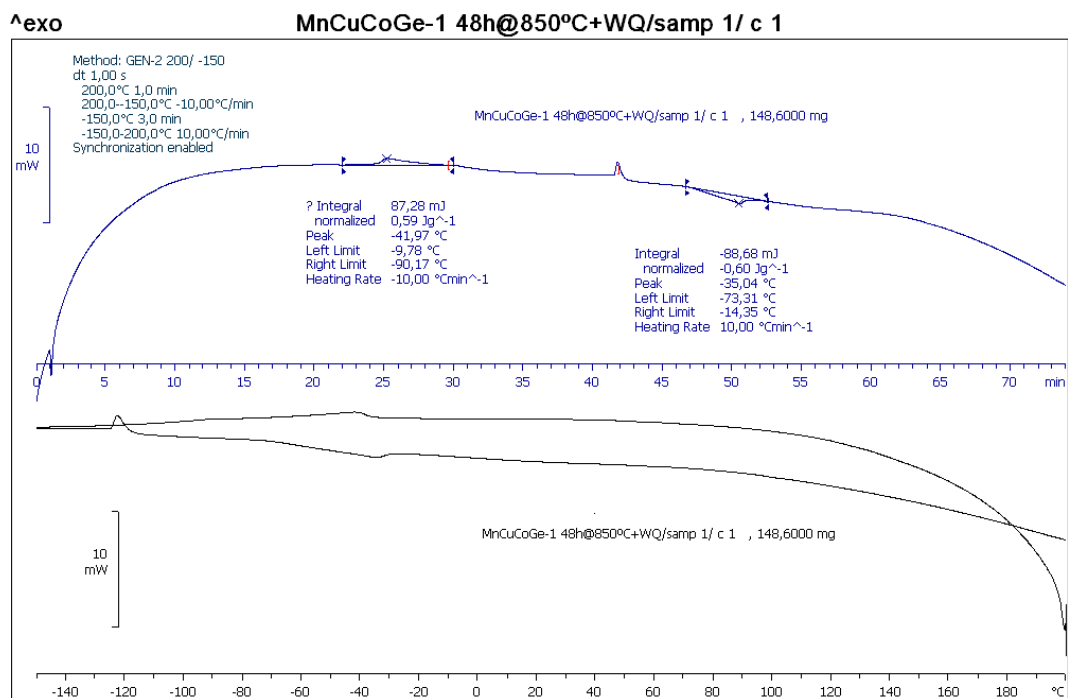
Essent k la constant calorimètrica i A l'àrea sota la corba.

Per tal de poder contrastar els resultats que s'obtinguin, repetirem l'anàlisi amb el DSC dues vegades per cadascun dels materials obtinguts amb els processos de fosa diferents.

A continuació es presenten els resultats obtinguts amb l'anàlisi DSC

- **Mostres obtingudes amb forn d'arc:**

Primer anàlisi:



Prèviament a l'execució de la calorimetria, el software que controla el DSC ens permet triar el mètode d'anàlisi (diferents rampes de temperatura) que més ens convingui entre una llarga llista de "mètodes".

Per exemple, en aquest cas el mètode triat ha establert el següent itinerari:

En primer lloc, la mostra es manté a 200°C durant un minut.

Llavors, la mostra es refreda de 200°C fins a -150°C a un ritme de -10°C/min.

Acte seguit la mostra es manté a -150°C durant 3 minuts.

Finalment, la mostra s'escalfa fins als 200°C amb un ritme de 10°C/min.

Com a resultats de l'anàlisi DSC obtenim la corba senyal-temps (corba superior) i la corba senyal-temperatura (corba inferior).

Si s'analitza la corba senyal-temps podem observar una sèrie de pics:

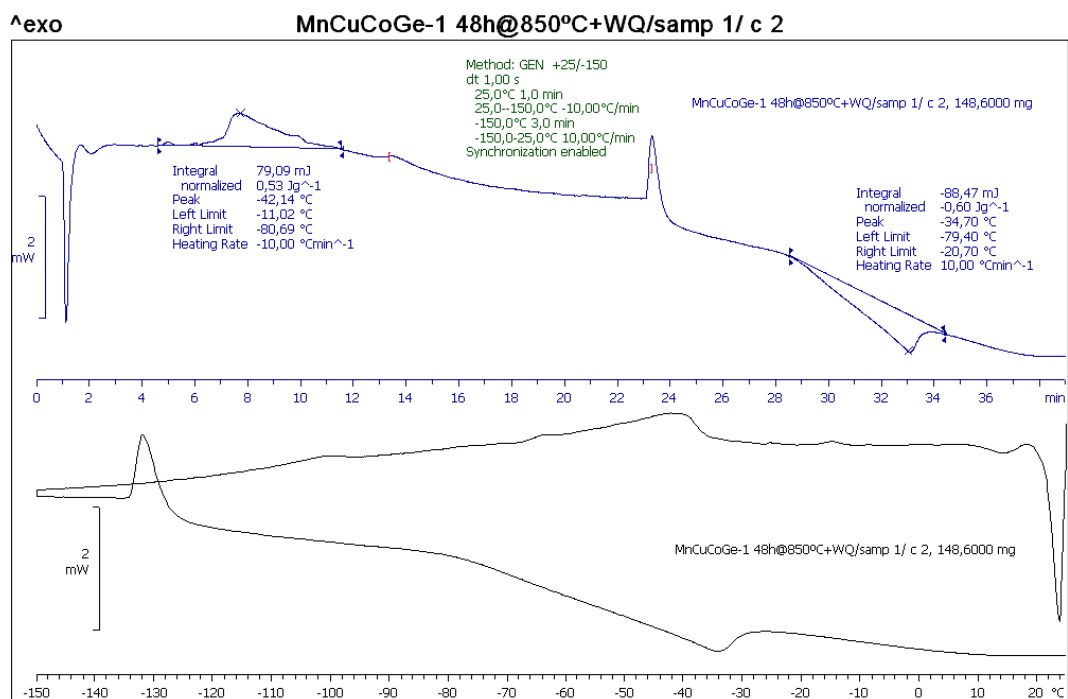
De forma intuïtiva, s'espera obtenir grans pics associats a l'inici dels processos de refredament i d'escalfament (a $t=0$ i $t=t_f/2$ respectivament).

En la gràfica aquests pics s'observen lleugerament desplaçats temporalment.

Aquests desplaçaments són deguts a que a les temperatures extremes (200°C i -150°C) el DSC, com tots els sistemes, no és capaç de refredar/escalfar al ritme establert (10°C/min) a partir d'un tram isoterm sense que hi hagi alguna asimetria entre la mostra i la referència. Per altra banda, al final de la rampa de refredament el sistema no és capaç de seguir-lo a 10°C/min, i per tant quan es canvia la tendència el sistema encara no ha arribat a la temperatura extrema.

No obstant això, els pics d'interès que podrien implicar una transició magnetocalòrica són els que es troben a $T=-44.14^\circ\text{C}$ i $T=-34.70^\circ\text{C}$ amb entalpies de $\Delta H=79.09\text{ mJ}$ i $\Delta H=-88.47\text{ mJ}$ respectivament.

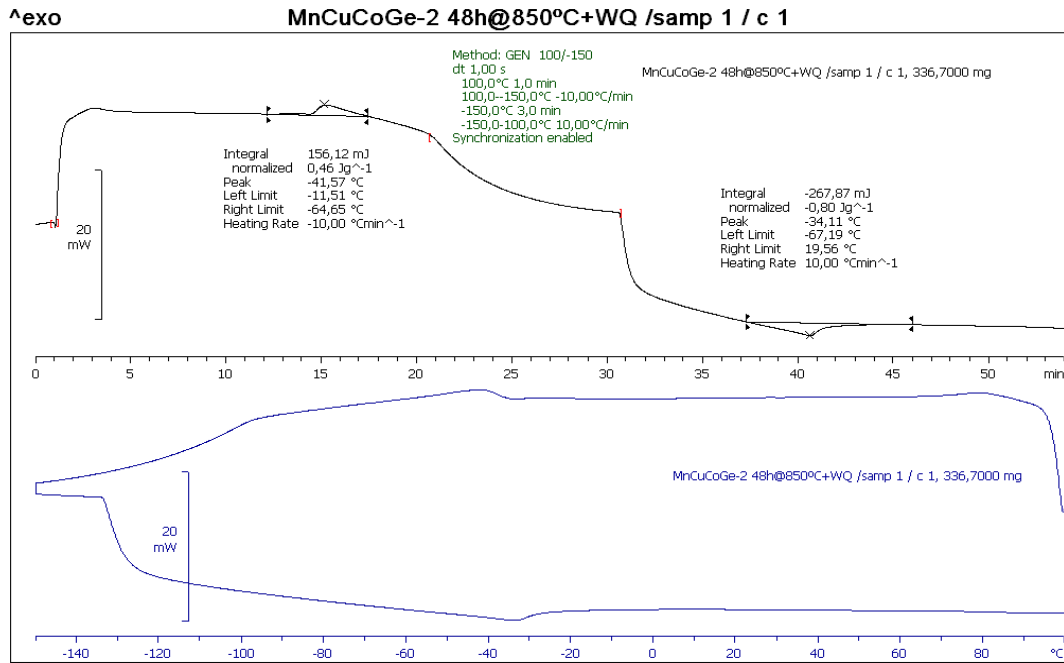
Segon anàlisi:



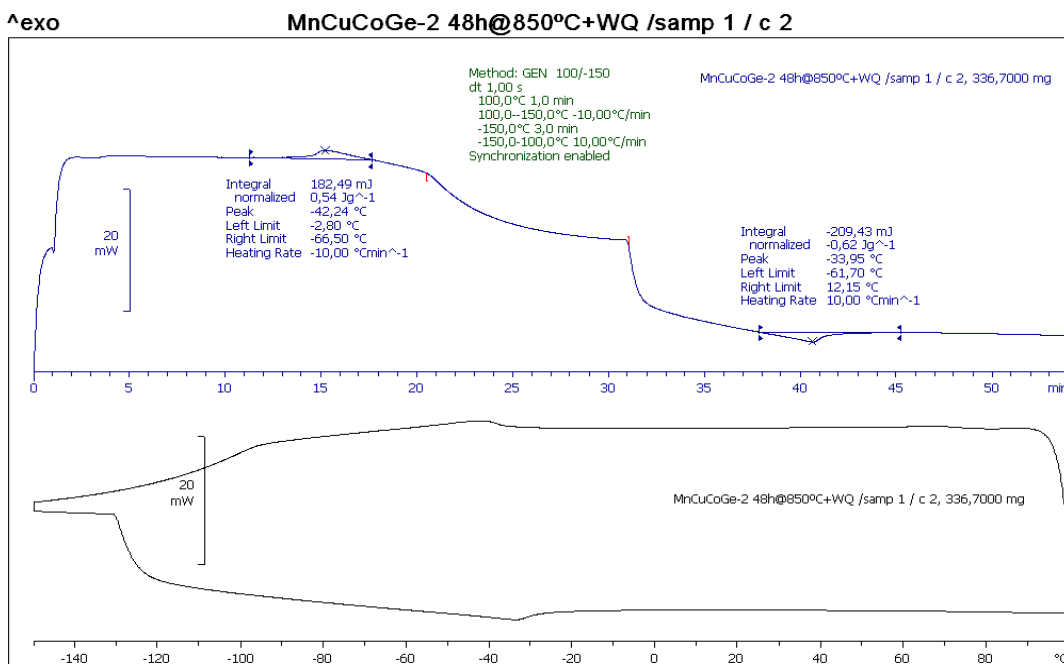
Els pics que s'observen en aquesta segona mostra presenten una gran concordança de temperatura i energia respecte els pics obtinguts amb la primera mostra.

- Mostres obtingudes amb forn d'inducció:

Primer anàlisi:



Segon anàlisi:



Ambdós gràfics presenten pics molt semblants en temperatura i energia.

Si es comparen el pics d'energia obtinguts amb els dos processos de fosa diferents, es pot observar una perfecta concordança en quant a la temperatura dels pics.

No obstant, amb la fosa per inducció s'obtenen energies de pic més elevades respecte a les mostres obtingudes amb el forn d'arc.

Una vegada tenim a la nostra disposició les calorimetries per cadascuna de les mostres, cal discernir si els pics d'energia observats son deguts a la presència d'una transició de fase de primer ordre.

Després d'analitzar i comparar els valors de temperatura i energia dels pics obtinguts a les diferents mostres, vàrem arribar a la conclusió de que els pics observats als gràfics eren deguts a la temperatura de Curie del nostre aliatge, i que per tant no s'estava produint la transició desitjada.

A continuació es presenten els raonaments que ens varen conduir a l'anterior conclusió:

En primer lloc, vàrem reparar en el fet que a les dues mostres s'obtenien temperatures de pic molt similars.

Aquesta observació ens va fer dubtar de la presència d'una transició de fase de primer ordre, ja que usualment qualsevol petita variació en la composició de la mostra sol implicar una diferencia detectable sobre la temperatura del pic.

D'altra banda, els valors d'energia dels pics obtinguts eren massa petits en comparació als valors d'energia estipulats a la literatura per al nostre aliatge.

Cercant dins la literatura varen trobar la següent taula on s'expressen els valors del canvi d'entropia i de la temperatura de Curie per al nostre aliatge [A11]:

Material	T_C (K)	$-\Delta S_M$ (J/kg K)
$Mn_{1-x}Cu_xCoGe$		
$x = 0.08$	321	53.3
$x = 0.085$	304	52.5
$x = 0.09$	289	41.2
$x = 0.095$	275	34.8
$x = 0.1$	249	36.4

(T21)

Comparant les temperatures de transició obtingudes experimentalment amb els valors de la temperatura de Curie mostrades a l'anterior taula, podem confirmar que els pics detectats de forma experimental realment corresponen a les temperatures de Curie del nostre material.

La temperatura de Curie es aquella temperatura en la qual un material ferromagnètic perd el seu magnetisme, i passa a comporta se com un material purament paramagnètic. Aquest canvi de fase magnètica respon a una transició magnètica de segon ordre.

No obstant, el nostre material també sofreix un canvi estructural ja que presenta una fase austenita i una fase martensita diferenciades (es a dir que varia la seva estructura en funció de la temperatura).

Per tant, en aquest tipus de materials s'ha de definir una temperatura de Curie per la fase de baixa temperatura (martensita) i una temperatura de Curie per la fase d'alta temperatura (fase austenita).

De forma genèrica, els materials amb transició estructural i transició magnètica presenten les següent fases:

Austenita paramagnètica
T_C (austenita)
Austenita ferromagnètica
T_{MT}
Martensita paramagnètica
T_C (martensita)
Martensita ferromagnètica

D'aquesta forma, la temperatura de Curie austenita marcaria la transició entre la fase austenita paramagnètica i la fase austenita ferromagnètica.

Per la seva banda, la temperatura de Curie martensita marcaria la transició entre la fase martensita paramagnètica i fase martensita ferromagnètica.

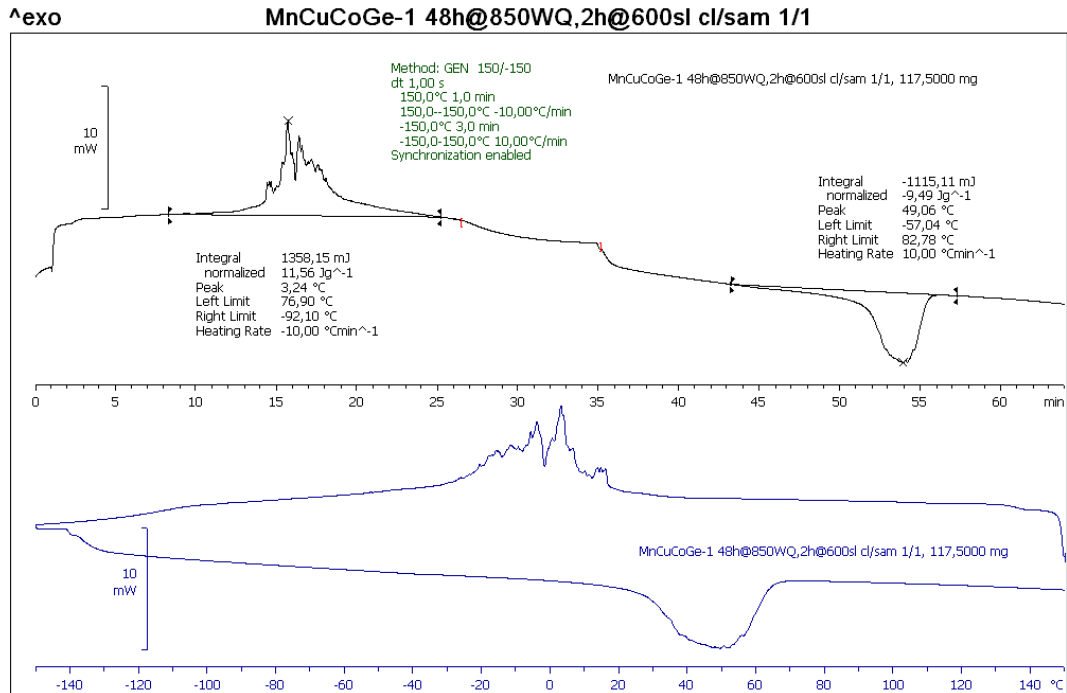
De fet, els pic observats en els gràfics anteriors corresponen a les temperatures de Curie de l'austenita en les rampes de refredament i escalfament.

Com que a la primera tanda de mesures amb el DSC no s'han observat les transicions magnetoestructurals desitjades, hem decidit aplicar a les mostres un tractament tèrmic extra consistent en romandre dues hores dins un forn a 600°C. Amb aquest tractament es pretén relaxar les tensions al material que podrien impedir la transformació.

Tal i com hem fet abans, presentarem les corbes obtingudes amb el DSC per cadascuna de les mostres amb el tractament tèrmic.

- Mostres obtingudes amb form d'arc:

Primer anàlisi:



En aquest cas, els pics d'energia obtinguts són molt més grans en comparació als pics obtinguts fins ara.

A més, les temperatures de transició ($T=3.2^{\circ}\text{C}$ i $T=49.1^{\circ}\text{C}$) es situen dins l'interval desitjat de temperatura ambient.

No obstant, un tret que crida l'atenció són les variacions abruptes observades al primer pic. Com podem observar amb la mostra obtinguda amb el fon d'inducció, les variacions abruptes només s'observen a la primera transició durant el primer anàlisi DSC (en el procés de refredament).

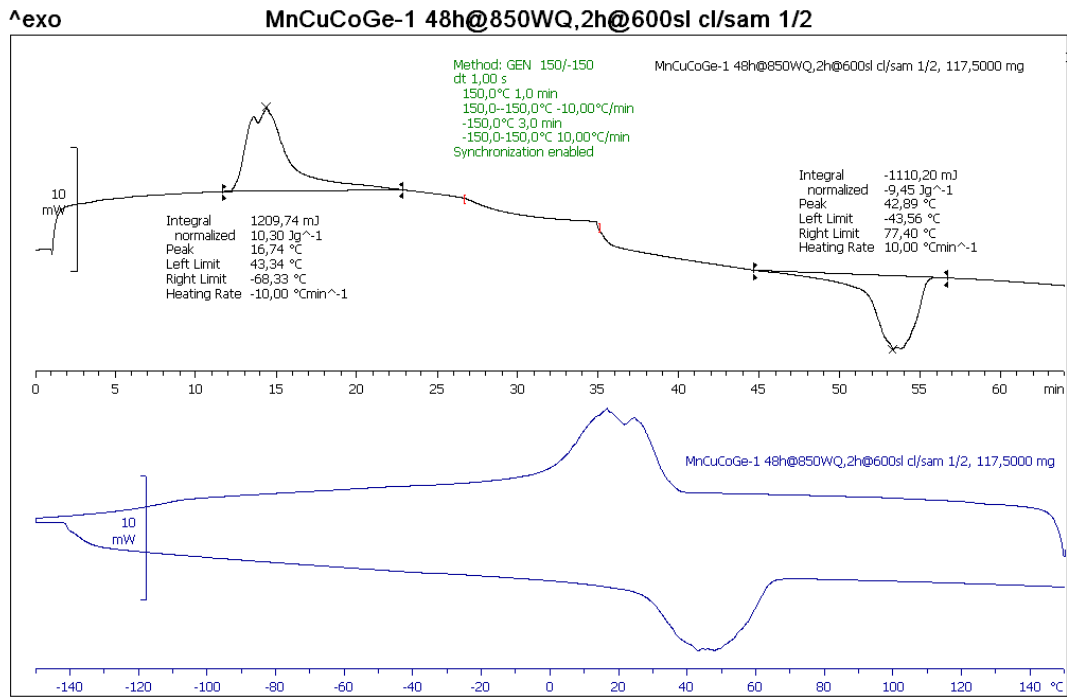
Una vegada finalitzat l'anàlisi DSC, quan hem anat a retirar la mostra de l'interior del dispositiu experimental ens hem trobat amb que la mostra s'havia esmicolat per complet.

Aquest fet pot ser la resposta de les variacions observades al primer pic:

Quan el material sofreix la primera transformació de fase, la variació de volum és tan gran que origina la ruptura del material.

Cal recordar la gran fragilitat de l'aliatge.

Segon anàlisi:



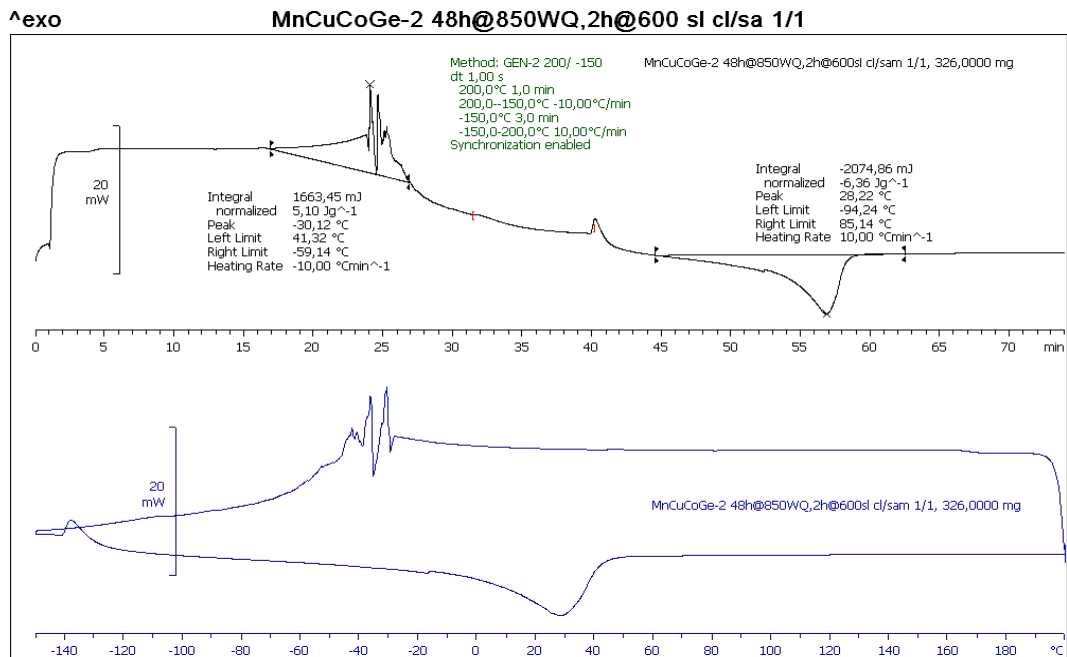
Comparant amb els resultats del primer anàlisi, tan sols s'observen diferències en el primer pic d'energia, el qual ja mostra un perfil suau.

En aquest segon anàlisi la transformació de baixa temperatura mostra una menor entalpia ($\Delta H=10.30$ J/g), i es produeix a una temperatura superior ($T=16.7^\circ\text{C}$).

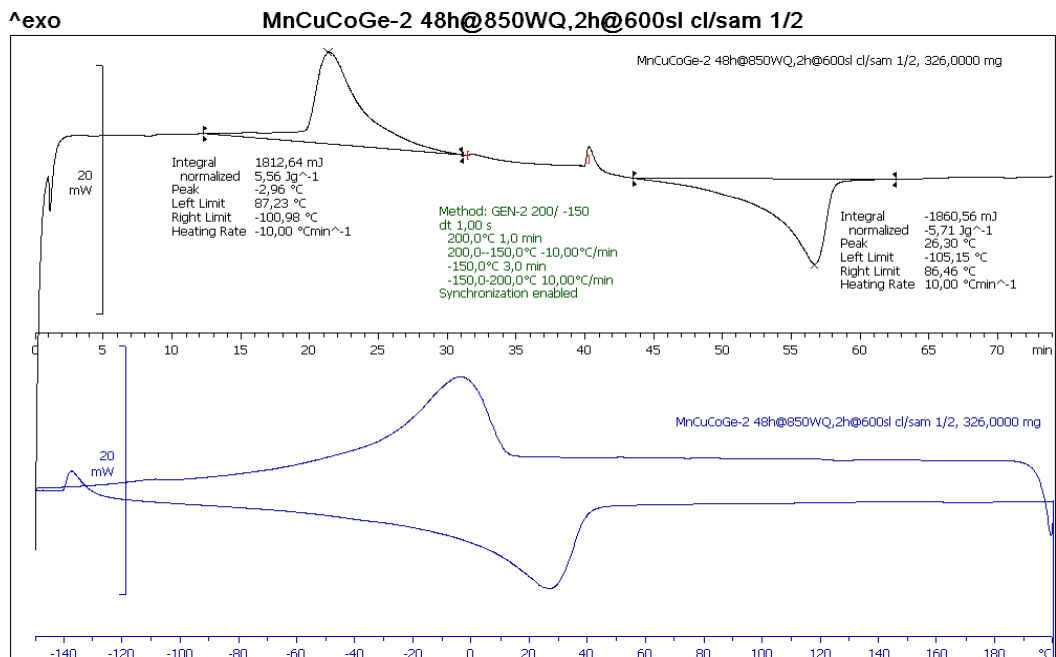
Com que en aquest segon anàlisi el material ja estava esmicolat d'inici, segurament les dades obtingudes pel primer pic son més fidels que les anteriors.

- Mostres obtingudes amb form d'inducció:

Primer anàlisi:



Segon anàlisi:



En el gràfic corresponent al primer anàlisi es torna a observar la ruptura del material durant la transformació a baixa temperatura.

Si considerem els resultats del segon anàlisi com els més fiables, podem confeccionar una taula on es recullin els valors de temperatura i entropia dels pics corresponent a cadascun dels materials:

Mostra obtinguda amb forn d'arc			
Transformació baixa temperatura		Transformació alta temperatura	
T (°C)	ΔH (J/g)	T (°C)	ΔH (J/g)
16.7	10.3	42.9	-9.5

Mostra obtinguda amb forn d'inducció			
Transformació baixa temperatura		Transformació alta temperatura	
T (°C)	ΔH (J/g)	T (°C)	ΔH (J/g)
-3.0	5.6	26.3	-5.7

L'anàlisi exhaustiu d'aquests valors es farà a l'apartat final de conclusions.

No obstant, encara es poden fer dues apreciacions:

En primer lloc, podem observar com els pics originats per la transformació de primer ordre tenen valors d'energia molt més alts que els pics obtinguts inicialment a la temperatura de Curie.

D'altra banda, podem reparar en el fet que no s'observa cap pic associat a la temperatura de Curie.

Això es degut al fet de tenir una temperatura de transició de fase superior a la temperatura de Curie de la fase austenita:

$$T_{MT} \geq T_C(\text{austenita})$$

Per tant, quan el material es refreda i arribaria a la temperatura de Curie de la fase austenita, el material ja es troba en fase martensita i per tant no es produeix la transformació de segon ordre associada a la temperatura de Curie.

6) Conclusions

La histèresi tèrmica observada entre els cicles de refredament i escalfament indica que la transició magnètica i la estructural coincideixen, resultant una única transformació estructural entre un estat paramagnètic i un estat ferromagnètic.

L'aparició de pics endo/exotèrmics ben definits durant els cicles d'escalfament/refredament en les corbes del DSC, juntament amb l'evidència d'histèresi tèrmica entre ambdós cicles, evidencien la naturalesa de primer ordre de la transició de fase.

Recuperant la taula on es presenten les característiques dels pics associats a les transicions:

Mostra obtinguda amb forn d'arc			
Transformació baixa temperatura		Transformació alta temperatura	
T (°C)	ΔH (J/g)	T (°C)	ΔH (J/g)
16.7	10.3	42.9	-9.5

Mostra obtinguda amb forn d'inducció			
Transformació baixa temperatura		Transformació alta temperatura	
T (°C)	ΔH (J/g)	T (°C)	ΔH (J/g)
-3.0	5.6	26.3	-5.7

Observem que les temperatures de transició del material elaborat amb el forn d'arc superen en aproximadament 18-19°C a les temperatures de transició del material fos dins el forn d'arc.

A més, pel material elaborat amb el forn d'arc les variacions d'entalpia son considerablement superiors.

Aquestes diferències entre els dos mètodes segurament son degudes a les petites diferències en la composició atòmica real de les mostres, ja que amb el forn d'arc s'ha produït una major pèrdua de manganès.

D'altra banda, podem comparar les entalpies obtingudes amb el DSC amb els valors d'entropia establerts a la literatura (taula T21).

Per fer-ho, hem d'expressar les entalpies obtingudes en forma d'entropia:

$$\Delta S \left(\frac{J}{g \cdot K} \right) = \frac{\Delta H \left(\frac{J}{Kg} \right)}{T_{pic}(K)}$$

D'aquesta forma, les entropies obtingudes:

Mostra obtinguda amb forn d'arc			
Transformació baixa temperatura		Transformació alta temperatura	
T (K)	ΔS (J/Kg·K)	T (K)	ΔS (J/ Kg·K)
298.9	35.5	316.1	-30.1

Mostra obtinguda amb forn d'inducció			
Transformació baixa temperatura		Transformació alta temperatura	
T (K)	ΔS (J/Kg·K)	T (K)	ΔS (J/ Kg·K)
270.2	20.7	299.5	-19.0

Comparant aquestes entropies amb els valors mostrats a la taula T21, veiem que les entropies obtingudes experimentalment son lleugerament inferiors a les esperades.

Tot i això, podem estar satisfets amb els resultats obtinguts ja que els aliatges que hem elaborat presenten MCE gegants a temperatures compreses dins el rang de temperatura ambient.

No obstant, si s'hagués d'emprar l'aliatge estudiat per desenvolupar una aplicació real (per exemple una gelera) s'hauria de tenir en compte la gran fragilitat de l'aliatge, la qual suposaria un repte tecnològic.

REFERÈNCIES

- [A1] Antoni Planes, Lluís Mañosa and Mehmet Acet, **Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys**, J.Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 233201
- [A2] B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen, **Review on research of room temperature magnetic refrigeration**, International Journal of Refrigeration 26, (2003) 622-636
- [A3] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley and V.V. Kokorin, **Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals**, Appl. Phys. Lett. 69, (1996) 1966.
- [A4] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, T. Kanomata and K. Ishida, **Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation**, Nature 439 (2006) 957.
- [A5] E. Brück, O. Tegus, D.T. Cam Thanh, Nguyen T. Trung, K.H.J. Buschow, **A review on Mn based materials for magnetic refrigeration: Structure and properties**, International Journal of Refrigeration 31 (2008) 763-770
- [A6] Jian Liu, Tino Gottschall, Konstantin P. Skokov, James D. Moore and Oliver Gutfleisch, **Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions**, Nature Materials, NMat. 3334 (2012)
- [A7] Enke Liu, Wenhong Wang, Lin Feng, Wei Zhu, Guijiang Li, Jinglan Chen, Hongwei Zhang, Guangheng Wu, Chengbao Jiang, Huibin Xu & Frank de Boer, **Stable magnetostructural coupling with tunable magnetoresponse effects in hexagonal ferromagnets**, Nature Communications, DOI: 10.1038/ncomms1868
- [A8] N. T. Trung, V. Biharie, L. Zhang, L. Caron, K. H. J. Buschow, and E. Brück, **From single- to double-first-order magnetic phase transition in magnetocaloric Mn_{1-x}Cr_xCoGe compounds**, Appl. Phys. Lett. **96**, 162507 (2010)
- [A9] Tapas Samanta, Igor Dubenko, Abdiel Quetz, Samuel Temple, Shane Stadler et al., **Magnetostructural phase transitions and magnetocaloric effects in MnNiGe_{1-x}Al_x**, Appl. Phys. Lett. 100, 052404 (2012)
- [A10] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., A. O. Pecharsky, A. M. Tishin, **Thermodynamics of the magnetocaloric effect**, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 64, (2001) 144406
- [A11] Tapas Samanta, Igor Dubenko, Abdiel Quetz, Shane Stadler, and Naushad Ali, **Giant magnetocaloric effects near room temperature in Mn_{1-x}Cu_xCoGe**, Appl. Phys. Lett. 101, 242405 (2012)