



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS S. C. MAESTRÍA EN CIENCIA DE LOS
MATERIALES**

Aleaciones Ferromagnéticas Para Aplicación como Barreras Térmicas Inteligentes

MAESTRÍA EN CIENCIA DE LOS MATERIALES

Alumno: Ing. Josué Javier Martínez Flores

Director de Tesis: Dr. Jaime Álvarez Quintana

JULIO 2012
APODACA, NUEVO LEON, MÉXICO

Dedicatoria

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mis padres y a mi hermano, que son directamente responsables de todo lo que he conseguido.

Así mismo, dedico todo mi trabajo realizado a la memoria de mi madrina Lidia Yomar Flores Flores, quién desafortunadamente dejo de acompañarme durante este periodo.

Agradecimientos

Agradecimientos

Agradezco al CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS S. C. unidad Monterrey por la formación académica que recibí aquí, además de permitirme desarrollar mi tesis dentro de sus instalaciones y por el apoyo otorgado para el cumplimiento de los objetivos planteados en este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.

Al doctor Jaime Alvarez Quintana por apoyarme y compartir sus conocimientos conmigo a lo largo de este trabajo de tesis, además de la acertada dirección con la que me ayudo a desarrollar este trabajo de tesis.

Agradezco sinceramente al grupo consolidado de investigación GENES por el seguimiento y el apoyo que prestaron durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Jesús Manuel Castro Román y el Dr. Francisco Alfredo García Pastor por su apoyo durante la realización de la tesis.

Al cuerpo técnico de los laboratorios de caracterización del CIMAV unidad Monterrey, en especial al Ing. Miguel Ángel Esneider Alcalá.

A mis sinodales la Dra. Ana María Arizmendi Morquecho y al Dr. Eduardo Martínez Guerra por su excelente disposición, correcciones y comentarios que ayudaron a mejorar este documento.

A mis padres Amelia Flores Flores y Javier Martínez Lara por su apoyo incondicional, así como a mi hermano Joel de Jesús Martínez Flores.

A mi novia, Andrea Aguilar Solís. Gracias por tu apoyo, cariño y por alentarme en los momentos más difíciles.

INDICE GENERAL

	Página
RESUMEN	I
1 INTRODUCCION	1
1.1 Transferencia de calor por conducción.....	5
1.2 Justificación.....	16
1.3 Objetivos.....	17
1.4 Hipótesis.....	18
2 EXPERIMENTACION Y METODOS DE CARACTERIZACION	19
2.1 Materiales.....	21
2.2 Obtención de aleaciones ferromagnéticas por: aleado mecánico y prensado isostático en caliente.....	21
2.3 Obtención de aleaciones ferromagnéticas por fusión.....	23
2.4 Métodos de caracterización.....	25
2.4.1 Caracterización estructural.....	26
2.4.2 Caracterización térmica.....	27
2.5 Fabricación y caracterización del diodo térmico.....	30
3 RESULTADOS Y DISCUSIONES	33
3.1 Resultados y discusión de la etapa 1.....	33

Índice

3.2 Resultados y discusión de la etapa 2.....	41
3.3 Desarrollo y evaluación del diodo térmico.....	54
4 CONCLUSIONES.....	66
5 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	67
APENDICE A IMPEDANCIA TÉRMICA Y PROPIEDADES	
TÉRMOFÍSICAS DE SÓLIDOS.....	70
A.1 Impedancia térmica: un concepto general.....	70
A.2 Modelado de impedancia térmica	71
A.2.1 Impedancia térmica de una capa de espesor	
infinito.....	71
A.2.2 Impedancia térmica de una capa de espesor	
finito.....	73
A.3 Referencias apéndice A.....	79
APENDICE B PUBLICACIONES.....	80
Comprehensive Characterization of Thermophysical Properties in Solids Using Thermal Impedance.....	81
Magnon-Mediated Thermal Rectification for Smart Thermal Barriers.....	82

Indice

INDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 1.1	Temperaturas de Curie (Tc) para metales ferromagnéticos.....	13
Tabla 1.2	Temperatura de Curie (Tc) del nique al adicionarle impurezas.....	14
Tabla 2.1	Características del proceso los procesos utilizados durante la molienda mecánica.....	22
Tabla 3.1	Modelos para calcular el factor de rectificación térmica.....	58
Tabla 3.2	Valores obtenidos del factor de rectificación térmica bajo el modelo $R=Q^+/Q^-$	64

INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 a) Comportamiento de una barrera térmica, y b) de un diodo térmico frente a un flujo de calor aplicado en ambas direcciones del material.....	2
Figura 1.2 Transferencia de calor a través de un material solido.....	5
Figura 1.3 a) Proceso Umklapp y b) proceso normal para la interacción fonón-fonón.....	10
Figura 1.4 Comportamiento típico de la conductividad térmica k en función de la temperatura para un solido cristalino. La grafica también incluye los procesos de interacción que predominan en los diferentes rangos de temperatura.....	10
Figura 1.5 Comportamiento de los materiales bajo la influencia de un campo magnético.....	12
Figura 1.6 a) Orientación de los spin en estado basal para los materiales ferromagnéticos y b) materiales antiferromagnéticos.....	12
Figura 1.7 Disposición helicoidal del spin en materiales ferromagnéticos.....	13
Figura 1.8 Magnones (spin waves) transmitiéndose a lo largo de la red.....	13
Figura 2.1 Metodología general utilizada en este trabajo.....	20
Figura 2.2 Imágenes del dado y la prensa utilizados en el prensado isostático en caliente.....	23
Figura 2.3 Diagrama de fases Ni-Cu en equilibrio.....	24
Figura 2.4 Grafica tiempo-temperatura para la solidificación de una aleación Ni-	25

Indice

	Cu 50%.....	
Figura 2.5	a) Esquema detallado del criostato y b) imagen del criostato.....	28
Figura 2.6	Configuración del método de cuatro puntas para le determinación de la resistencia eléctrica.....	28
Figura 2.7	Muestras preparadas para la caracterización magnética.....	29
Figura 2.8	a) Configuración básica para el diseño del diodo térmico, b) Cámara convencional de vacío y tarjeta de adquisición de datos.....	31
Figura 3.1	Vista transversal y b) frontal para la muestra Ni85-15% Cu Obtenida por el método HIP. Presión: 10 Toneladas, Temperatura: 300°C, Tiempo: 30 minutos.....	34
Figura 3.2	a) Vista transversal y b) frontal para la muestra Ni85-15% Cu Obtenida por el método HIP. Presión: 12 Toneladas, Temperatura: 300°C, Tiempo: 30 minutos.....	34
Figura 3.3	Polvo de níquel, obtenido mediante la molienda mecánica en el molino planetario Pulverisette a diferentes magnificaciones.....	35
Figura 3.4	Polvo de cobre a) y b), obtenido mediante la molienda mecánica en el molino planetario Pulverisette.....	35
Figura 3.5	a) Muestra A (30 minutos) y b) Muestra B (60 minutos), composición Ni85-15% Cu Obtenidas por el método HIP, a una presión de 12 Toneladas y un temperatura de 300°C.....	36
Figura 3.6	Difractogramas probeta A. Presión: 12 Toneladas, Temperatura: 600°C, Tiempo de sinterización: 30 minutos.....	37
Figura 3.7	Difractogramas probeta B. Presión: 12 Toneladas, Temperatura: 600°C, Tiempo de sinterización: 60 minutos.....	37

Indice

Figura 3.8	Micrografías de las aleaciones fabricadas con polvos de granulometría inferior a 137 μ m. Presión: 12 Toneladas, Temperatura: 600°C, Tiempo de sinterización: 60 minutos.....	38
Figura 3.9	Imágenes de SEM de las aleaciones fabricadas con polvos de granulometría inferior a 137 μ m. Presión: 12 Toneladas, Temperatura: 600°C, Tiempo de sinterización: 60 minutos.....	39
Figura 3.10	Dados y pistones utilizados para el proceso de prensado isostático en caliente a 15 toneladas y 700°C.....	40
Figura 3.11	Patrones de difracción de los materiales producidos mediante Aleado Mecánico en las diferentes concentraciones y los blancos con los cuales coinciden (Ni, NiCu).....	41
Figura 3.12	Cuatro de las probetas obtenidas mediante la técnica de fisión en orden izquierda a derecha en incremento del contenido de níquel.....	42
Figura 3.13	Imágenes de SEM de la muestra MONEL a a) 2000X y b) 30000X.....	43
Figura 3.14	Micrografías de las aleaciones con composición (a) 55-45 Cu y (b) 85-15 Cu respectivamente.....	43
Figura 3.15	Diagrama de fases de la aleación níquel-cobre, con amplificación en la concentración 55% de contenido de níquel.....	44
Figura 3.16	Diagrama de fases de la aleación níquel-cobre, con amplificación en la concentración 85% de contenido de níquel.....	45
Figura 3.17	Micrografías de la aleación 55-45 Ni-Cu a) fase dendrítica y b) muestra cristalizada. c) Comparación de los resultados de DRX de las dos microestructuras y d) imagen de SEM de la muestra policristalina.....	47

Índice

Figura 3.18	Micrografías de la aleación 60-40 Ni-Cu a) fase dendrítica y b) muestra cristalizada. c) Comparación de los resultados de DRX de las dos microestructuras y d) imagen de SEM de la muestra policristalina.....	47
Figura 3.19	Micrografías de la aleación 75-25 Ni-Cu a) fase dendrítica y b) muestra cristalizada. c) Comparación de los resultados de DRX de las dos microestructuras y d) imagen de SEM de la muestra policristalina.....	48
Figura 3.20	Micrografías de la aleación 85-15 Ni-Cu a) fase dendrítica y b) muestra cristalizada. c) Comparación de los resultados de DRX de las dos microestructuras y d) imagen de SEM de la muestra policristalina.....	48
Figura 3.21	a) Patrones de difracción de las muestras dendríticas y b) patrones de difracción de las muestras policristalinas comparadas con la muestra comercial Monel.....	50
Figura 3.22	Resultados DSC de las diferentes aleaciones sintetizadas, incluyendo la aleación Monel.....	51
Figura 3.23	Resistencia eléctrica en función de la temperatura para una muestra de Monel y la aleación Ni ₇₀ Cu ₃₀	52
Figura 3.24	Comportamiento de inductancia contra temperatura para las aleaciones con diferentes concentraciones.....	53
Figura 3.25	Inductancia en función de la temperatura para la aleación Ni ₈₅ Cu ₁₅ y Níquel.....	54
Figura 3.26	Graficas QvsΔT, Para a) Silicio monocristalino y b) SiO ₂ amorfo.....	55
Figura 3.27	Graficas QvsΔT, Para el diodo formado por Silicio monocristalino y SiO ₂ amorfo.....	26

Indice

Figura 3.28	Curvas de Conductividad térmica en función de la temperatura para a) Silicio monocristalino y b) SiO ₂ amorfo.....	57
Figura 3.29	Graficas QvsΔT, para los diodos térmicos fabricados con las aleaciones Niquel ₇₀ Cobre ₃₀ y Niquel ₆₅ Cobre ₃₅ , con Silicio y sílice.....	58
Figura 3.30	Graficas Factor de Rectificación (Q ⁺ /Q ⁻)vsΔT, de los diodos fabricados con las aleaciones Niquel ₇₀ Cobre ₃₀ y Niquel ₆₅ Cobre ₃₅ , con Silicio monocristalino y sílice.....	60
Figura 3.31	Temperaturas de Curie obtenidas por medios de las diferentes técnicas de caracterización propuestas.....	62
Figura 3.32	Graficas QvsΔT, Para el diodo formado por Si/Gd y SiO ₂ /Gd.....	63
Figura 3.33	Graficas Factor de Rectificación (Q ⁺ /Q ⁻)vsΔT, de los diodos Si/Gd y SiO ₂ /Gd.....	63
Figura 3.34	Graficas Factor de Rectificación (Q ⁺ /Q ⁻)vsΔT, de los diodos fabricados y evaluados en esta investigación.....	64
Figura A.1	a) Calefactor planar metálico depositado sobre el sustrato y b) la difusión del calor un-dimensional generado por el calefactor planar. Se supone que el calor fluye solamente en el sustrato debido a que las pérdidas por convección y radiación son despreciables. Aquí L_d es la profundidad de penetración de la onda térmica y P el flujo de calor...	71
Figura A.2	Modelo eléctrico para la difusión de calor unidimensional en una capa de espesor infinito.....	72
Figura A.3	Materiales en perfecto contacto térmico.....	73
Figura A.4	Impedancia térmica para las muestras de sílice y silicio.....	77

RESUMEN

La invención del diodo, el transistor y otros dispositivos electrónicos los cuales controlan el flujo de carga eléctrica han permitido un impresionante desarrollo tecnológico el cual ha cambiado significativamente muchos aspectos de la vida diaria. Sin embargo, el control de carga eléctrica y calor nunca han sido tratados y desarrollados de manera paralela. El principal problema es que es mucho más difícil controlar el flujo de calor en un sólido que el flujo de electrones en el mismo. Esto es debido a que los principales portadores de calor, *los fonones* a diferencia de los electrones no tienen carga y masa, por lo tanto no pueden ser afectados por campos electromagnéticos.

En un modelo ideal, un rectificador térmico es el equivalente térmico del diodo eléctrico. Un dispositivo de dos terminales el cual conduce mayor flujo de calor térmico en una dirección que en otra, dependiendo de la dirección en que este sea aplicado. Actualmente, los mecanismos utilizados para lograr tales efectos de rectificación térmica se basan principalmente en efectos geométricos, electrónicos, interacciones fonon-electrón y vibraciones anarmónicas de la red. Sin embargo a través de estas estrategias no se ha evidenciado que el factor de rectificación pueda alcanzar un orden de magnitud, el cual es un límite arbitrario requerido para considerar este efecto útil a nivel de aplicación. En el presente trabajo de tesis se reportan rectificadores térmicos los cuales rectifican el calor vía un nuevo mecanismo basado en la activación y desactivación de magnones en aleaciones ferromagnéticas. Este nuevo enfoque abre el camino para alcanzar este límite arbitrario a temperatura ambiente en una forma simple y abre una nueva ruta hacia la próxima generación de barreras térmicas: barreras térmicas inteligentes.

1. INTRODUCCION

La generación de energía térmica así como su transferencia en sistemas y materiales son procesos intrínsecos en muchas aplicaciones de ingeniería. Por ejemplo, el calor generado por sistemas electromecánicos, automotrices o electrónicos debe ser disipado para mejorar su funcionalidad, de manera que para poder protegerlos de daño térmico y fallas prematuras así como de pérdidas en eficiencia, sistemas de protección térmica tales como disipadores de calor, radiadores de calor, ventiladores y barreras térmicas son utilizados actualmente. Sin embargo, estos sistemas presentan varias desventajas debido a su robustez y el mantenimiento continuo que requieren, por no mencionar el uso de refrigerantes incompatibles con el medio ambiente que algunos de ellos necesitan para su funcionamiento. Por lo tanto, el desarrollo de dispositivos de estado sólido que ayuden a controlar y dirigir el exceso de calor a regiones del sistema donde su presencia no represente efecto alguno sobre su óptimo desempeño es de crucial importancia.

El invento del diodo, el transistor y en general de otros dispositivos electrónicos relevantes que controlan el flujo de carga eléctrica ha permitido un impresionante desarrollo tecnológico el cual ha cambiado considerablemente muchos aspectos de nuestra vida diaria. Sin embargo el control del transporte eléctrico y el control transporte térmico nunca han sido tratados y desarrollados de manera paralela. Por ejemplo, esta claro que dispositivos similares para controlar el flujo de calor aun no están disponibles y solo algunos cuantos esfuerzos teóricos durante un periodo relativamente reciente (2002-2011) se han hecho para desarrollar tales dispositivos térmicos [1-16]

El problema principal es debido a que es mucho más difícil controlar el flujo de calor en un sólido que el flujo de electrones en el mismo. La razón es porque los principales portadores de calor (fonones) no tienen masa y carga, por lo tanto no pueden ser afectados por campos electromagnéticos, tal como los electrones.

El reciente surgimiento de la fonónica (símil de la electrónica pero para desarrollo de dispositivos de control térmico) [17, 18] ha abierto la posibilidad del desarrollo de dispositivos los cuales permiten el control del flujo de calor a manera conveniente. Por ejemplo, la rectificación térmica es un fenómeno físico, donde la resistencia al flujo de calor depende de la dirección del flujo de energía térmica a través del sólido. De esta

manera, a través de este efecto se podrían desarrollar diodos térmicos los cuales permitan el flujo de calor en forma asimétrica, tal como lo hacen los diodos eléctricos, con el flujo eléctrico. Se pueden producir barreras térmicas que produzcan un bloqueo al flujo de calor, según sea conveniente. Aunque los primeros estudios relacionados al desarrollo de diodos térmicos datan alrededor de 1930 por Chauncey Starr sobre una interface formada por cobre y oxido de cobre [19], sólo recientemente se ha retomado con seriedad este tema, esto debido a que las técnicas experimentales para la medida de la conductividad térmica en aquellos años eran poco fiables, generando una gran incertidumbre en los resultados y por lo tanto la medida del flujo de calor en ambas direcciones no era muy concluyente. Con los recientes métodos de medida [20-21], el efecto de rectificación térmica queda plenamente confirmado de manera experimental y teórica a partir del año 2002 [1-16], esto a motivado al diseño de materiales los cuales presenten factores de rectificación térmica mayores comparados con los pocos estudios que hasta ahora se han reportado, por ejemplo; recientemente en 2006 e inspirado por el gran avance teórico C. W. Chang construye un diodo térmico de estado sólido basado en un nanotubo de carbón el cual estaba recubierto desde su parte media hasta uno de sus extremos por nanoparticulas de platino, este dispositivo era capaz de conducir 7% más de flujo de calor en una dirección que en la opuesta [22]. Unos pocos meses después R. Scheibner reporta un dispositivo con un factor de rectificación térmica del 11% utilizando también un material nanoestructurado[23], tales como los reportados recientemente por H. Hayashi (2011) [15]. También Markus Schmotz recientemente ha reportado evidencia de rectificación térmica mediante defectos inducidos en un material [16].

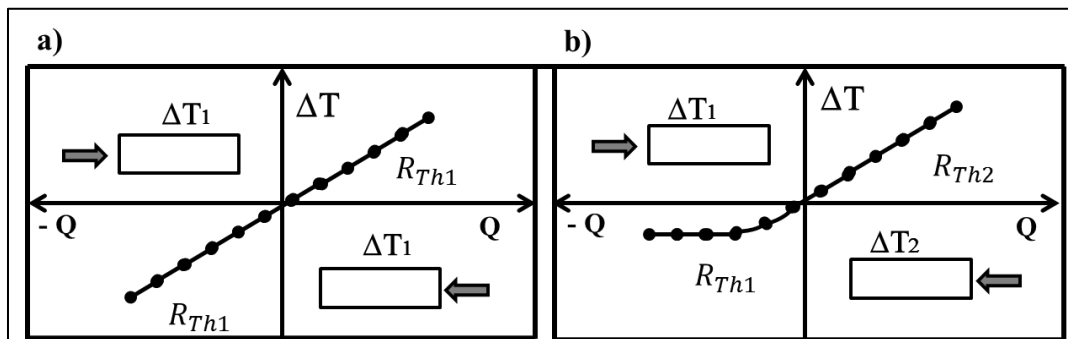


Figura 1.1. a) Comportamiento de una barrera térmica, y b) de un diodo térmico frente a un flujo de calor aplicado en ambas direcciones del material.

En referencia a la figura 1a) y por analogía con la ley de Ohm, el flujo de una corriente térmica Q aplicado a través de un material sólido, induce una diferencia de potencial térmico ΔT , el cual está definido por la ecuación 1, donde R_{Th} es la resistencia térmica del sólido que se opone al flujo de calor.

$$\Delta T = R_{Th}Q \quad (1)$$

Tal relación nos indica que si de manera experimental se aplican flujos de calor idénticos en ambas direcciones, esto nos inducirá gradientes de temperatura simétricos, de modo que se tendrá un comportamiento lineal indicando que el flujo de calor fluye de manera similar en ambos sentidos. A partir de la pendiente de dicha recta se obtiene por lo tanto la resistencia térmica del material tal como con la ley de Ohm, para su contraparte eléctrica.

De esta manera se ilustra el comportamiento típico de una barrera térmica al aplicarle un flujo de calor en ambos sentidos, donde se logra apreciar que sin importar la dirección de flujo, se tendrá el mismo comportamiento. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la rectificación térmica es un fenómeno físico, donde la resistencia al flujo de calor depende de la dirección del flujo de energía térmica a través de un sólido. La figura 1b) muestra el comportamiento de una barrera de rectificación térmica, donde se puede apreciar la asimetría en el flujo de calor. De este modo, se pueden producir barreras térmicas que produzcan un bloqueo al flujo de calor, según sea conveniente.

Esta claro que los trabajos previamente reportados son muy alentadores pero aun queda mucho por avanzar en este campo de la fonónica tan ligeramente explorado. El diodo térmico representa un gran avance, sobre todo si su factor de rectificación se llega a equiparar en un futuro al factor de rectificación del diodo eléctrico ($R=5$), este avance por si solo ya representaría una gran primicia tanto a nivel fundamental como a nivel experimental y de aplicación. Sin embargo la evidencia teórica y experimental indica que el nivel de rectificación depende de un gran número de factores importantes [1–16]. Principalmente se han establecido varios mecanismos como posibles medios para lograr la rectificación térmica, los cuales son [24]:

- **Geométricos:** rectificación térmica inducida por medio de cambios en la geometría del sistema por dilatación térmica o por patrones geométricos inducidos ya sea a nivel macro/nanoescala tal como lo propone recientemente D. Sawaki en su trabajo, comparando

un dispositivo en forma de pirámide, en contra de uno rectangular, obteniendo excelentes resultados en la rectificación térmica. [14,15]

- **Superficie e interface:** rectificación térmica inducida por la barrera de potencial térmica formada a través de interfaces metal/dieléctrico o por defectos y rugosidades presentes entre las superficies en contacto. [25-27]

- **Coefficiente de conductividad térmica:** rectificación térmica inducida por la dependencia de la conductividad térmica con la temperatura, en este tipo de rectificación a partir de las diferencias de los coeficientes de conductividad térmica presentes entre dos materiales se modifica la transferencia de calor en forma asimétrica. [12-13]

- **Moleculares:** los mecanismos arriba mencionados están principalmente relacionados con materiales a macroescala, los moleculares se relacionan con efectos observados en materiales de bajas dimensiones o nanoestructurados. Entre ellos están las *vibraciones anarmónicas de red* en donde la rectificación térmica es inducida por gradientes de masa existentes a lo largo del eje de transferencia de calor [22-23]. adicionalmente se encuentra la rectificación térmica inducida en *nanomateriales con asimetría geométrica* a lo largo del eje de transferencia de calor tal como lo demostro H. Hayashi en el 2011 [15].

A lo largo de este trabajo de tesis, frecuentemente se estarán utilizando conceptos y desarrollando experimentos relacionados con la transferencia de calor por conducción; por lo tanto, en la siguientes subsecciones se presenta de manera general una explicación acerca de los fundamentos y conceptos básicos acerca de la transferencia de calor por conducción en solidos.

1.1 Transferencia de calor por conducción

Dado que la transferencia de calor por conducción es un fenómeno de difusión, la conductividad térmica es una propiedad muy sensible a la microestructura y se define como el calor Q que se transfiere por unidad de tiempo a través de un plano de área A al imponer un gradiente de temperatura ΔT tal como se muestra en la figura 2 [28].

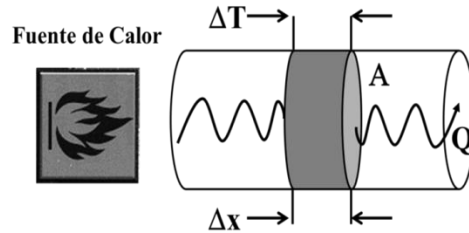


Figura 1.2. Transferencia de calor a través de un material sólido.

De manera general, la conductividad térmica k , se puede expresar como la suma de todas las excitaciones que intervienen en la transmisión de la energía calorífica a través de un cuerpo, tal como se muestra en la ecuación 2:

$$k = \sum_{\alpha} k_{\alpha} \quad (2)$$

Donde α denota una excitación. Las conductividades térmicas de los sólidos varían drásticamente tanto en magnitud y dependencia de la temperatura de un material a otro. Esto es provocado por diferencias en su naturaleza cristalina, o defectos en su microestructura como dislocaciones, vacancias, o concentración de portadores de carga (electrones), interacción de portadores de carga con ondas de red (fonones), etc.

La teoría cinética define k como:

$$k = - \frac{\vec{Q}}{\vec{\nabla T}} \quad (3)$$

Donde \vec{Q} es el vector de flujo de calor a través de una unidad de sección transversal perpendicular al flujo de \vec{Q} y T es la temperatura absoluta. Para la formulación cinética de

la conducción térmica de los gases, supongamos que c es la capacidad calorífica de cada partícula y n es la concentración de las partículas. Para una partícula que viaja con velocidad v su energía debe cambiar en relación de:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = c\vec{v} \cdot \vec{\nabla}T \quad (4)$$

La distancia media que una partícula viaja antes de ser dispersados es vt , donde t es el tiempo de relajación. La tasa media del total de flujo de calor por unidad de área considerando todas las partículas es por lo tanto:

$$\vec{Q} = -ntc\langle\vec{v}|\vec{v}\rangle\vec{\nabla}T = -\frac{1}{3}nctv^2\vec{\nabla}T \quad (5)$$

Ya que la ecuación anterior considera la velocidad promedio de todas las partículas, por lo tanto, si la sustituimos en la ecuación 3, la conductividad térmica quedaría expresada por:

$$k = -\frac{1}{3}nctv^2 = -\frac{1}{3}Cvl \quad (6)$$

Donde $C=cv$ es la capacidad calorífica total, $l=vt$ representa el recorrido libre medio de las partículas que se presentan en la conducción de calor en los sólidos (fonon, electrón) [29].

En general, la energía térmica se transfiere mediante dos mecanismos importantes: transferencia de electrones libres y vibraciones de la red cristalina o fonones. De aquí que, la naturaleza eléctrica y cristalina de los materiales, influyen directamente en la conductividad térmica. Por lo tanto; materiales dieléctricos, ya sean amorfos o policristalinos, carecen de portadores de carga y de una estructura cristalina ordenada para transportar el flujo de calor por electrones o fonones respectivamente, lo que resulta en materiales con bajos valores de conductividad térmica k menores a 3 W/m*K, un ejemplo es el óxido de silicio ($k_{SiO_2}=1.5$ W/m*K) [30].

En el caso de semiconductores cristalinos, la transferencia de calor se debe mayoritariamente a fonones, esto a que se considera que cuentan con poca cantidad de

electrones, como resultado de esto presentan valores medianos de k , por ejemplo $k_{Ge}= 60$ W/m*K y $k_{Si}= 139$ W/m*K [31-32].

Teóricamente en metales, la conductividad térmica es relativamente alta, (Plata, $k_{Ag}= 400$ W/m*K), debido a la gran cantidad de portadores de carga disponibles. Teóricamente, la k está directamente relacionada con la conductividad eléctrica σ , mediante la ley de Wiedemann-Franz a través de la constante de Lorentz, tal como se muestra en la siguiente ecuación [29]:

$$\frac{k}{\sigma T} = L = 1.11 \times 10^{-8} \frac{W \cdot \Omega m}{K^2} \quad (7)$$

Donde, L es la constante de Lorentz, T temperatura absoluta, k es la conductividad térmica y σ representa la conductividad eléctrica, donde σ es el inverso de la resistividad ρ_0 , por lo tanto se tiene que la aportación electrónica a la conductividad térmica está dada por

$$k_e = \frac{L_0}{\rho_0} T \quad (8)$$

Dicho esto, la conductividad térmica en los metales, se debe en mayor parte, a conducción por electrones.

Es importante mencionar que para metales muy puros, la ley de Wiedemann-Franz y la constante de Lorentz (L_0) aplica excepcionalmente solo a temperaturas bajas y altas, ya que la concentración de impurezas o defectos microestructurales provocan errores en esta ley a temperaturas intermedias. Esto es debido a que a temperaturas altas o bajas, los electrones tienen dispersiones elásticas, mientras que a temperaturas intermedias, se producen dispersiones inelásticas.

Si se considera que la naturaleza eléctrica y estructural los materiales determina sus propiedades térmicas, podemos inferir que la conductividad k para los materiales, viene dada de la siguiente manera:

$$k_{conductores} = k_e + k_p \text{ donde } k_e \gg k_p \quad (9)$$

$$k_{semiconductores} = k_p + k_e \text{ donde } k_p > k_e \quad (10)$$

$$k_{dielectricos} = k_p + k_e \text{ donde } k_p \gg k_e \quad (11)$$

Un caso excepcional es el diamante, un material dieléctrico (ausencia de electrones libres) el cual posee una estructura cristalina de alta periodicidad y una conductividad térmica la cual es superior a la de todos los materiales metálicos ($k_{\text{Diamante}} = 2000 \text{ W/m}^*\text{K}$), incluyendo los metales, de aquí que se puede concluir que los fonones son mas eficientes en la transferencia de calor que los electrones, por lo tanto se considera en general que la transferencia de calor es mayoritariamente debida a fonones y no a electrones. Esto implica que cuando la conducción es a través de una red cristalina dieléctrica con un arreglo casi perfecto, la conducción será muy eficiente, ya que no existirán puntos de dispersión para el fonon.

La teoría cinética tal como lo muestra la ecuación 6 solo tiene en cuenta modos de vibración fononica a una sola frecuencia, por lo tanto esta claro que al aplicar un flujo de calor a un material sólido se generaran diferentes frecuencias de vibración en la red cristalina, de modo que la conductividad térmica total del sistema estará dada por:

$$k_p = \int_0^{\infty} \frac{1}{3} C_{\omega} v_{\omega} l_{\omega} d(\omega) \quad (12)$$

Donde C es la capacidad calórica del material, v es velocidad del sonido y l corresponde al recorrido libre medio del fonon, aquí el subíndice ω indica las diferentes frecuencias de oscilación del fonon [29]. Por lo tanto, una de las estrategias a seguir en el desarrollo de materiales con baja conductividad térmica para aplicaciones en sistemas de protección térmica es la reducción del recorrido libre medio del fonon (l). Un fonon, es la medida cuantizada de las vibraciones de los átomos provocadas por el aumento de la temperatura, y su energía puede ser descrita por como $E_t = h\omega$, donde h es una constante universal (la constante de Planck) y ω es la frecuencia (número de oscilaciones por segundo) a la que vibra la red cristalina. El recorrido del fonon a través de una red cristalina es obstaculizado por diferentes mecanismos de dispersión, los cuales a si mismo, tienen diferentes temperaturas de relajación, lo cual significa, que los mecanismos de dispersión presentes en un material dependerán del rango de temperatura al cual dicho material se encuentre. Los mecanismos de dispersión del fonon, son los mismos que para un electrón, (interacción

fonón-fonón, impurezas, defectos de cristal, fronteras de grano). Además, dependiendo de la temperatura algunos mecanismos de dispersión pueden ser más significativos que otros. Por otra parte, si tenemos varios mecanismos de dispersión, el número de dispersión por segundo $1/\tau$ es la suma de la tasa de dispersión de cada mecanismo de dispersión, y queda expresado con la regla de Matthiessen:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{fonon}} + \frac{1}{\tau_{electron}} + \frac{1}{\tau_{superficie}} + \frac{1}{\tau_{imperfeccion}} \quad (13)$$

Como anteriormente se menciona el fonon se desplaza a una velocidad v (velocidad del sonido), por lo tanto, el recorrido libre medio $l=v\tau$ esta dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_{fonon}} + \frac{1}{l_{electron}} + \frac{1}{l_{superficie}} + \frac{1}{l_{imperfeccion}} \quad (14)$$

De manera general, podemos referirnos a los mecanismos de dispersión como la aniquilación de los fonones. Para el caso de la interacción fonón-fonón, considerando que el fonon cuenta con una cantidad cuantizada de energía, el choque de estos, producirá un tercer fonón, el cual puede tener menor o mayor energía que los que lo produjeron. Tomando en cuenta que los fonones son partículas hipotéticas sin masa, entonces la energía resultante depende del vector de onda \mathbf{K} del fonon. Si dicho vector de onda \mathbf{K} del fonón resultante es menor que la primera zona de Brillouin ($\mathbf{K} < \pi/a$) el momentum del cristal neto no se altera y por lo tanto este proceso no afecta a la conductividad térmica. Este tipo de dispersión se conoce como proceso normal (N-Process). Antagónicamente, si el vector de onda \mathbf{K} resultante del nuevo fonón va más allá de la primera zona de Brillouin ($\mathbf{K} > \pi/a$) el momentum del cristal neto se altera, y dado que el momentum de cristal necesita ser conservado, un impulso adicional debe ser transferido al cristal mediante la participación de un vector de red recíproca, \mathbf{G} , de modo que el fonón recién creado estará de nuevo dentro de la primera zona de Brillouin. Este tipo de proceso disminuye la conductividad térmica del sistema y se llama proceso Umklapp (U-Process). En la figura 1.3, se muestran los procesos normales y Umklapp [33].

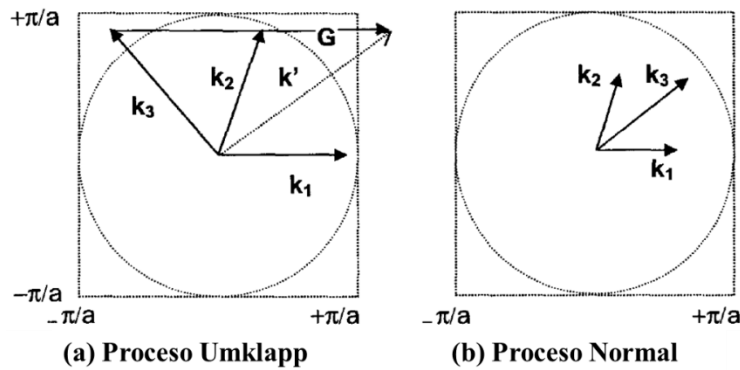


Figura 1.3. a) Proceso Umklapp y b) proceso normal para la interacción fonón-fonón [33].

En la figura 1.4, se muestra la dependencia de la conductividad térmica k en función de la temperatura para un material cristalino. En tal figura se muestran los procesos o mecanismos de dispersión de los fonones dentro el material.

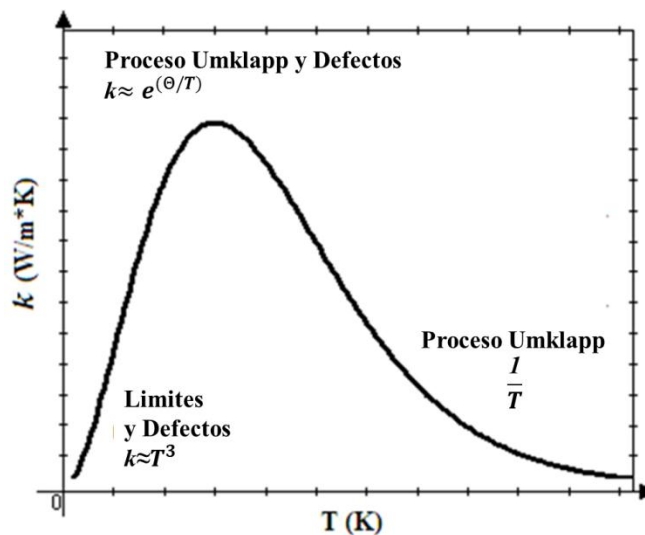


Figura 1.4. Comportamiento típico de la conductividad térmica k en función de la temperatura para un sólido cristalino. La gráfica también incluye los procesos de interacción que predominan en los diferentes rangos de temperatura [29].

En la gráfica anterior podemos apreciar que a temperaturas medias los mecanismos de dispersión se desprecian ya que son procesos normales, y por lo tanto no afectan la conductividad térmica, mientras que a altas temperaturas se presentan los procesos umklapp, los cuales aumentan la resistencia térmica del sólido debido a que al superar la temperatura de activación del fonón ($\Theta \approx 300\text{K}$), conocida como Temperatura de Debye, lo

que aumenta la probabilidad de la interacción fonón-fonón, disminuyendo el recorrido libre medio y de esta manera, reduciendo la conductividad térmica k . Por otra parte a temperaturas extremadamente bajas cercanas al cero absoluto el recorrido libre medio del fonon es muy grande, comparable al tamaño de la muestra o de sus granos en el caso de un material policristalino, esto hace que el fonon sea dispersado debido a estos límites del material, lo que resulta en una disminución drástica en su conductividad térmica [29].

Previamente se ha mencionado que para los metales la conductividad térmica estará dada por la ecuación 9. Sin embargo, al momento de hablar de metales ferromagnéticos o aleaciones ferromagnéticas, se debe considerar una aportación adicional a la conductividad térmica de dichos materiales. Tal aportación es generada por las ondas de giro de los electrones (spin waves), los cuales, así como una onda de red cuantificada es llamada fonon, una onda de giro cuantificada es llamada magnón.

Por lo tanto, en una aleación ferromagnética la conductividad térmica k , no es un efecto puramente de transporte de electrones (K_e) y fonones (k_f); en este caso la transferencia de calor se puede realizar también por magnones, y separar las diferentes contribuciones es difícil, por lo general podemos decir que la conductividad térmica k para aleaciones ferromagnéticas está dada por la siguiente relación [29]:

$$k_{Fm} = k_e + k_p + k_m \quad (15)$$

De acuerdo a su naturaleza magnética los materiales pueden ser clasificados como diamagnéticos, paramagnéticos o ferromagnéticos, dependiendo de su susceptibilidad o permeabilidad magnética, es decir, de la capacidad que tiene dichos materiales para permitir el paso de un flujo magnético sobre ellos. La figura 1.5, muestra la influencia de las líneas de un campo magnético externo sobre cada tipo de material antes mencionado, donde se puede apreciar, que los materiales ferromagnéticos (Hierro, Níquel, Cobalto), concentran las líneas de campo magnético a través de su cuerpo, mientras que el material paramagnético (Óxido de cobre, óxido de titanio y óxido de vanadio), es dependiente de la intensidad del campo magnético externo, por lo que a campos muy intensos, podría comportarse como ferromagnético. Por otra parte, un material diamagnético (Cobre, dióxido de titanio), repele las líneas de campo y evita que el flujo pase a través de él.

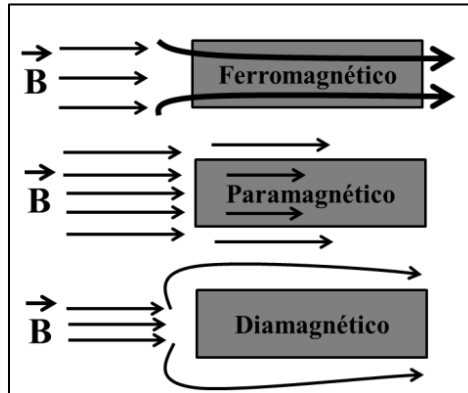


Figura 1.5. Comportamiento de los materiales bajo la influencia de un campo magnético.

La causa del comportamiento ferromagnético en los materiales son los niveles de energía no totalmente ocupados en el nivel $3d$ del Hierro, Níquel y Cobalto y sus aleaciones. En los materiales ferromagnéticos, los dipolos permanentes no apareados se alinean con facilidad con el campo magnético debido a la interacción de intercambio o al refuerzo mutuo que ejercen los dipolos; se obtienen grandes magnetizaciones incluso con pequeños campos magnéticos, lo que resulta en un valor muy alto en su susceptibilidad, alrededor de 10^6 .

Un ferromagnético simple en su estado fundamental tendrá todos los spin paralelos como se muestra en la figura 1.6a, a diferencia de los materiales antiferromagnéticos 1.6b.

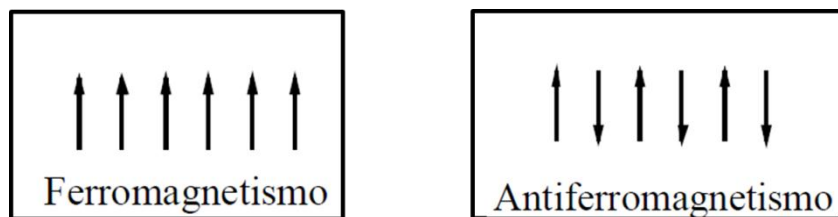


Figura 1.6. a) Orientación de los spin en estado basal para los materiales ferromagnéticos y b) materiales antiferromagnéticos.

En los materiales ferromagnéticos, al ser excitados térmicamente se generan pequeñas excitaciones en los spin, esto les induce un movimiento de carácter ondulatorio (ver figura 1.7). Dichas excitaciones generan una oscilación periódica a lo largo de la red, tal oscilación periódica es conocida como magnón, u onda de spin (spin waves, ver figura 1.8) [34].

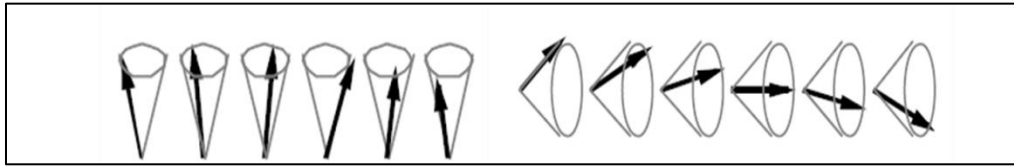


Figura 1.7. Disposición helicoidal del spin en materiales ferromagnéticos.

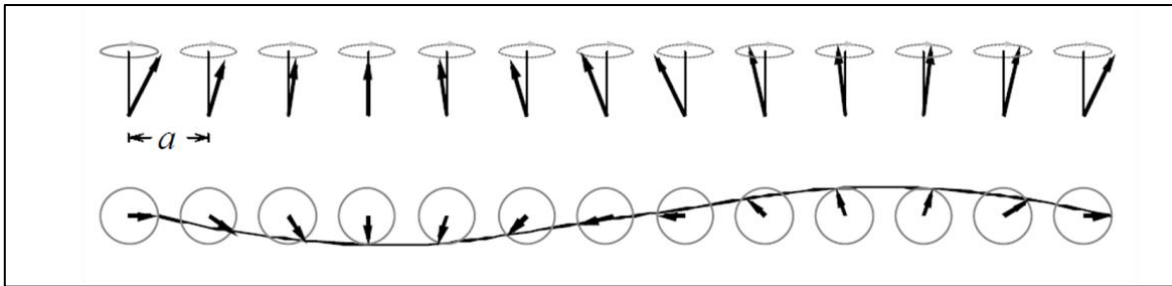


Figura 1.8. Magnones (spin waves) transmitiéndose a lo largo de la red.

Es bien sabido que el comportamiento ferromagnético de los materiales es dependiente de la temperatura, ya que por encima de un valor crítico, llamado, temperatura de Curie (T_c), ocurre una transición de fase magnética de ferromagnético a paramagnético [28]. Esto implica que por arriba de la temperatura de Curie dicho material ferromagnético no presentara magnones debido a tal transición. Lo que resulta en una disminución de su conductividad térmica de acuerdo a lo establecido en la ecuación 15. Por lo tanto, es posible controlar la conductividad térmica de los materiales ferromagnéticos a partir de la temperatura de Curie, sin embargo, para aplicaciones a temperatura ambiente, la mayoría de los materiales ferromagnéticos presentan temperaturas de Curie demasiado altas.

La Tabla 1, muestra las temperaturas de Curie T_c para los materiales ferromagnéticos.

Elemento	T_c (K)
Hierro	1043
Cobalto	1388
Níquel	627

Tabla 1.1. Temperaturas de Curie (T_c) para metales ferromagnéticos.

Investigaciones previas han demostrado que la temperatura de Curie en materiales ferromagnéticos, como el Níquel, pueden reducirse debido a la adición de materiales

paramagnéticos o ferromagnéticos en pequeñas concentraciones. La tabla 2, muestra las temperaturas de Curie del níquel (354 °C Aprox.) al introducir distintas impurezas a diferentes concentraciones [35].

Aleación	Concentración %	T _c °C
Ni(Fe)	0.24	355
	0.63	359
	1.25	364
Ni(Cr)	0.12	349
	0.51	333
	1.13	302
Ni(Mn)	0.50	344
	1.17	338
	1.82	332

Tabla 1.2. Temperatura de Curie (T_c) del níquel al adicionarle impurezas.

Con los resultados mostrados, se puede apreciar que la temperatura de Curie aumenta al adicionar hierro (combinación Ferromagnético/Ferromagnético), mientras que el cromo y manganeso la disminuyen a razón que se incrementa la concentración en el níquel (Combinación Ferromagnético/Paramagnético). De modo que al disminuir la temperatura de Curie, las propiedades ferromagnéticas también disminuyen, esto debido a que se está adicionando materiales paramagnéticos.

Como se mencionó anteriormente, en la ecuación (15), donde se expresa la conductividad térmica de las aleaciones o materiales ferromagnéticos como la suma de las aportaciones en la conducción por electrones, fonones y magnones, en múltiples trabajos han demostrado cambios sensibles en la transferencia de energía térmica al sobrepasar la temperatura de Curie [36-38], donde se ha estudiado el comportamiento en la resistividad térmica y eléctrica de las aleaciones, a lo que se le ha atribuido a una perturbación en la orientación de los spin de los electrones del nivel *d*, quedando perturbados aleatoriamente y produciendo un incremento en la resistividad eléctrica en función con la temperatura [39].

Pocos son los trabajos que reportan la evidencia en la conductividad térmica de los magnones en sólidos ferromagnéticos. En la década de los 70's, Jean-Jacques Forney encontró evidencia de la aportación de los magnones en la conductividad térmica en el sulfuro de Europio, a temperaturas cercanas a los 60 K [40]. Posteriormente, R. Jin (2003) reportó modificaciones en la susceptibilidad magnética en un compuesto monocristalino de

Nd_2CuO_4 a temperaturas cercanas a 0 K, donde reporta un aumento en la conductividad térmica del material, asumiéndolo a la activación de los magnones [41].

Actualmente los mecanismos utilizados para lograr tales efectos de rectificación térmica se basan principalmente en efectos geométricos, electrónicos, vibraciones anarmónicas de la red e interacciones electrón-fonon, tal como los reportados previamente en esta sección de introducción. Sin embargo a través de estas técnicas no se ha evidenciado que el factor de rectificación pueda alcanzar una orden de magnitud, el cual es un límite arbitrario requerido para considerar este efecto útil a nivel aplicación. En el presente trabajo de tesis se reportan rectificadores térmicos los cuales rectifican el calor vía un nuevo mecanismo, basado en la activación y desactivación de magnones en aleaciones ferromagnéticas a temperatura ambiente por medio de la temperatura de Curie.

1.2. Justificación

Los sistemas de disipación y protección térmica son ampliamente utilizados en muchas industrias de alto impacto, tales como aeroespacial, electrónica, etcétera, en los cuales, existe un área de investigación disponible para la mejora y optimización sobre el control de la energía térmica generada en tales sistemas.

Aunado a esto, existe una búsqueda exhaustiva para el desarrollo de barreras térmicas que minimicen el consumo excesivo de energía provocado por el uso de sistemas de calefacción o refrigeración, con la finalidad de disminuir el consumo energético y mejorar la eficiencia, que se ve disminuida debido al intercambio de energía térmica entre el sistema y sus alrededores. Sin embargo, las barreras térmicas comercialmente disponibles como aislantes térmicos en la industria de la construcción tienen deficiencias durante temporadas de invierno por pérdidas de calor del interior al ambiente, mientras que en verano absorben el calor y lo transfieren al interior de los edificios. Este flujo de energía térmica simétrico en ambas direcciones, sugiere un mayor consumo de energía de los equipos de acondicionamiento de ambiente (Enfriamiento/Calefacción) para lograr mantener las temperaturas a las cuales son programados.

De manera general en este trabajo de tesis a partir de aleaciones ferromagnéticas, se pretende obtener barreras térmicas inteligentes, las cuales puedan controlar el flujo térmico de forma asimétrica a través de la activación térmica de los magnones. Esto reducirá el consumo de energía de los equipos de acondicionamiento de ambiente, produciendo un impacto económico favorable al público en general.

Es obvio que materiales diseñados bajo este concepto pueden llegar a jugar un papel importante en lo que a ahorro energético se refiere, es decir, ya no será necesario mantener trabajando constantemente el sistema de aire acondicionado, esto ya por si solo representa una gran reducción en el consumo eléctrico y por lo tanto un gran beneficio económico a la sociedad, sin dejar de mencionar la gran cantidad de sustancias químicas y gases no amigables con el medio ambiente que se dejarían de emitir o consumir debido a que la mayoría de los sistemas de aire acondicionado hacen uso de ellos para su funcionamiento.

Por lo tanto, queda claro que el presente proyecto de tesis representa un gran impacto tecnológico, ambiental y social.

1.3. Objetivos

- Objetivo General

Se llevará a cabo estudio a nivel fundamental y experimental acerca del efecto de rectificación térmica en aleaciones ferromagnéticas con la finalidad de desarrollar y diseñar dispositivos rectificadores de flujo térmica los cuales sirvan como barreras térmicas inteligentes y dispositivos de control de calor.

- Objetivos Particulares

- 1) Desarrollo de aleaciones ferromagnéticas del tipo ferromagnético_x-diamagnético_{1-x} con la finalidad de evaluar el efecto cuantitativo de los magnones sobre la conductividad térmica total de la aleación.

- 2) Realizar una caracterización morfológica, estructural y composicional por microscopía óptica y electrónica (SEM), además de XRD de las aleaciones ferromagnéticas.

- 3) Caracterización termo-magnética de las aleaciones ferromagnéticas por medio de técnicas eléctricas y DSC para un análisis cuantitativo y cualitativo de la aportación de los magnones a la conductividad térmica (k).

- 4) Realizar un estudio fundamental del efecto de rectificación térmica a las aleaciones y analizar que parámetros son los que juegan un papel importante para la obtención de un dispositivo desde un punto de vista experimental con mejor factor de rectificación térmica posible.

1.4. Hipótesis

En estudios previamente desarrollados por C. W. Chang (2006) el funcionamiento de sus diodos térmicos se basa en el hecho de la variación de la frecuencia de resonancia con la temperatura a lo largo de la longitud total de un nanotubo como consecuencia de los átomos pesados de platino presentes en uno de los extremos del nanotubo, esta diferencia de frecuencias es la que permite la rectificación de los fonones en tal dispositivo [42]. En el rectificador térmico reportado por R. Scheibner la asimetría del flujo de calor no es el resultado de las diferencias en las frecuencias de los fonones en la interface entre los dos materiales si no que proviene de diferencias físicas entre los puntos cuánticos y las dos terminales de conexión, en donde el flujo de calor se ve favorecido o disminuido debido a los estados con momentos orbitales diferentes de cero [43]. En nuestro caso, para el desarrollo de los diodos térmicos ninguna de las dos ideas arriba mencionadas será utilizada, ni tampoco ninguno de los mecanismos de rectificación previamente expuestos en la sección I, en particular para el desarrollo de diodos térmicos basados en aleaciones ferromagnéticas se planea sacar ventaja de la activación térmica de los magnones con la temperatura. La transferencia de calor en este régimen no depende totalmente de los electrones y fonones, sino también de los magnones del material. Por lo tanto, si controlamos la activación térmica de los magnones, podemos controlar la conductividad térmica de forma asimétrica a lo largo del cuerpo de la aleación ferromagnética obteniendo con ello un efecto de rectificación térmica.

2. EXPERIMENTACION Y METODOS DE CARACTERIZACION

El punto de partida de este trabajo de tesis de acuerdo a lo previamente explicado en la sección anterior, es la obtención de aleaciones ferromagnéticas concentradas con la finalidad de reducir su temperatura de Curie alrededor de la temperatura ambiente. De modo que para este trabajo intentaremos dos estrategias de sintetizado de estas muestras, a continuación se describe brevemente cada una de ellas.

La primera parte experimental para el desarrollo de este trabajo de tesis, fue llevado a cabo en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) Unidad Monterrey, la cual se baso en la obtención de aleaciones del tipo ferromagnético_(100-x)-diamagnético_x mediante metalurgia de polvos, usando el método de aleado mecánico y prensado en caliente “HP” por sus siglas en inglés (hot pressing). Debido a que con la técnica HIP generalmente se obtienen muestras de muy baja porosidad, y esto puede beneficiar a una buena transferencia de calor de nuestros materiales, aquí en este trabajo de tesis hemos elegido a esta técnica como parte de nuestros métodos de sintetizado. La segunda etapa de nuestro diseño experimental la cual consiste en la obtención de aleaciones por fusión, fue llevada a cabo en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) unidad Saltillo, esto a que uno de nuestros materiales ferromagnéticos presenta punto de fusión superior a los 1450°C, por tal motivo solicitamos apoyo al departamento de metalurgia de dicha institución.

En el siguiente esquema se muestra el trabajo realizado este trabajo de tesis.

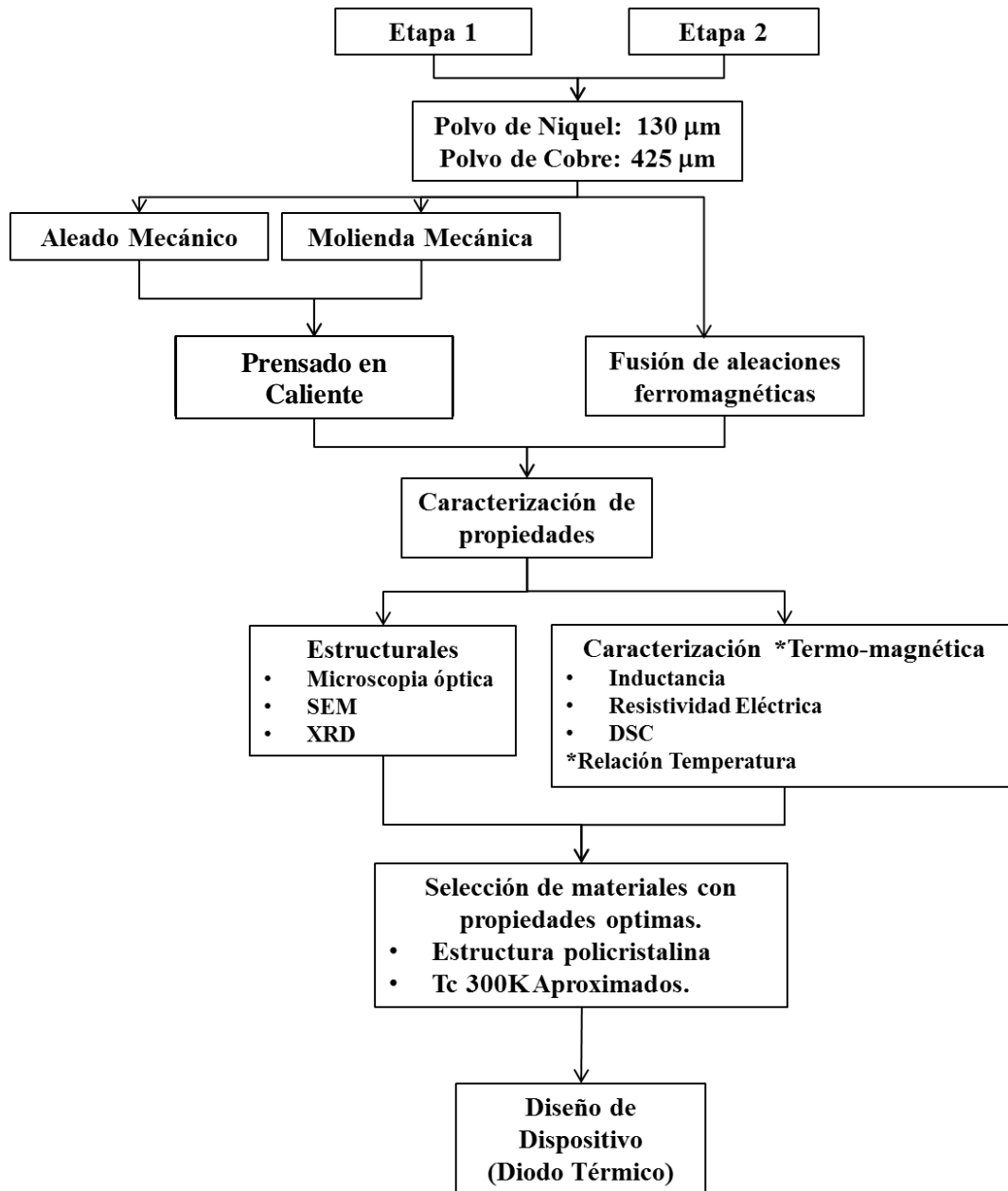


Figura 2.1. Metodología general utilizada en este trabajo.

2.1 Materiales

A continuación se describen las características principales de las materias primas utilizadas durante nuestra investigación en ambas etapas.

Los metales utilizados muestran las siguientes características:

- Cobre 99.5%, Polvo <425 micras, Aldrich Chemistry, #CAS 7440-50-8.
- Níquel 99.8%, Polvo <130 micras, Alfa Aesar a Johnson Matthey Company, #CAS 7440-02-0.
- Gadolinio placa, 99.9%, 0.62mm de espesor 25x25 mm, Alfa Aesar a Johnson Matthey Company, #CAS 7440-54-2.

Con el fin de explorar la probable modificación de la temperatura de Curie de la aleación $\text{Ni}_{100-x}\text{Cu}_x$, se plantearon las diferentes concentraciones, las cuales varían su contenido de níquel en un rango de 55% al 85%. Tales concentraciones fueron idénticas para ambas etapas, esto con la finalidad de realizar una comparación en sus propiedades finales.

2.2 Obtención de aleaciones ferromagnéticas por aleado mecánico y prensado en caliente

Como se menciono anteriormente, la etapa 1 comprende la fabricación de aleaciones níquel-cobre a partir de técnicas de metalurgia de polvos, las cuales son el aleado mecánico y el prensado isostático en caliente. La molienda mecánica se decidió incluir, debido a que la materia prima presentaba un tamaño de partícula cercano a las 500 μm , por lo que sería difícil en primera instancia lograr una difusión total entre las partículas de cobre y níquel.

Utilizando un molino planetario de alta energía Pulverisette 7, se sometieron los polvos de níquel y cobre por separado, con el fin de reducir el tamaño de partícula y que el proceso de sinterización sea más eficiente.

Los tamaños de partícula obtenidos mediante molienda mecánica de alta energía fueron controlados por el tiempo de trabajo y la relación de masa:bolas que se introducen en los viales.

La tabla 2.1, muestra los tiempos de molienda propuestos y la relación masa:bolas que se utilizó para la molienda, es importante mencionar que se usó etanol durante la molienda con la finalidad de reducir la temperatura de los polvos durante la molienda y con ello evitar su posible aglomeración.

Molienda mecánica		
No. de prueba	Tiempo de trabajo *	Relación masa:bolas
1	2 horas	1:10
2	4 horas	1:10

*El tiempo se divide en periodos de 30 minutos, descansando 15 minutos al final de cada periodo.

Tabla 2.1. Características del proceso los procesos utilizados durante la molienda mecánica.

Posterior a la molienda, se optó por realizar un aleado mecánico con las mismas concentraciones propuestas previamente de los polvos de cobre y de níquel en relación peso-peso. En este caso, las condiciones para molienda mecánica en todas las concentraciones, fueron las mismas de las descritas en la prueba 2 de la tabla 2.1.

El método HP, es un método el cual consiste en aplicar de manera simultánea alta presión y temperatura sobre los polvos de material de los cuales se pretende sintetizar la muestra, cabe mencionar que una de las características importantes de este método es la obtención de muestras con ausencia de poros, por esta razón también es llamado sinterizado de alta densidad. Una vez recuperados los polvos mezclados por el método de aleado mecánico, se sinterizó 1 gramo de cada composición por el método HP, utilizando un reactor prefabricado con un diámetro interior de 1/2 pulgada y un diámetro exterior de 2 pulgadas con acero grado herramienta H13. En dicho sinterizado se aplicó una temperatura de 600°C por medio de una resistencia de 800 Watts y una presión de 10 a 15 toneladas. Las variables del proceso antes mencionadas fueron basadas en trabajos reportados con anterioridad, las cuales se mencionan óptimas para este tipo de materiales [44]. En la siguiente imagen, se muestra el dado y la prensa utilizada.



Figura 2.2. Imágenes del dado y la prensa utilizados en el prensado en caliente.

2.3 Obtención de aleaciones ferromagnéticas por fusión.

Como se menciona anteriormente, los rangos de concentración para las aleaciones sintetizadas por el método de fusión fueron las mismas que para la etapa 1 de metalurgia de polvos (55-85% en peso níquel), con el fin de comparar los materiales obtenidos por ambos métodos.

Las aleaciones ferromagnéticas a las diferentes concentraciones, fueron obtenidas a partir de la fusión de los polvos de alta pureza de níquel y cobre, en un crisol de alúmina y utilizando un horno de inducción con atmósfera controlada, el cual se encuentra en el departamento de metalurgia del CINVESTAV unidad Saltillo.

Basándonos en que la aleación níquel-cobre es un sistema binario, es decir, que son solubles en toda concentración, tal como se muestra en la figura 2.3, el cual corresponde a diagrama de fases en equilibrio para dicha aleación, se decidió proceder con la siguiente estrategia experimental. Dicha estrategia experimental consistió en incrementar la temperatura la cual consistió en elevar la temperatura 100°C por encima de la temperatura correspondiente a la línea de liquidus para cada concentración, esto teóricamente indicaría que la última partícula de sólido ha pasado a ser líquido. Cabe mencionar que cada aleación se mantuvo a dicha temperatura un tiempo de permanencia de 20 min, los cuales fueron

constantes para todos los casos. Esto con la finalidad de asegurar una buena difusión entre la mezcla de líquidos.

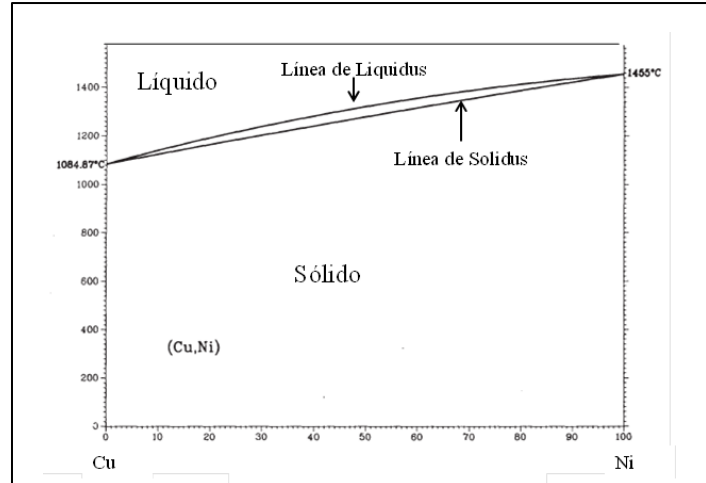


Figura 2.3. Diagrama de fases Ni-Cu en equilibrio.

Es importante mencionar, que debido a las características del horno y su sistema refractario, las aleaciones tuvieron un enfriamiento lento, para evitar una fractura del sistema refractario o del mismo crisol por choque térmico. El diagrama de la figura 2.4b), representa la velocidad de enfriamiento teórica que se pudo presentar durante la solidificación de las aleaciones, esto es característico de las aleaciones las cuales presentan una cristalización tipo dendrítica. Esto es debido al líquido que se va segregando durante la nucleación y cristalización. En dicha figura se presenta un ejemplo corresponde a una aleación níquel-cobre, al 50 %.

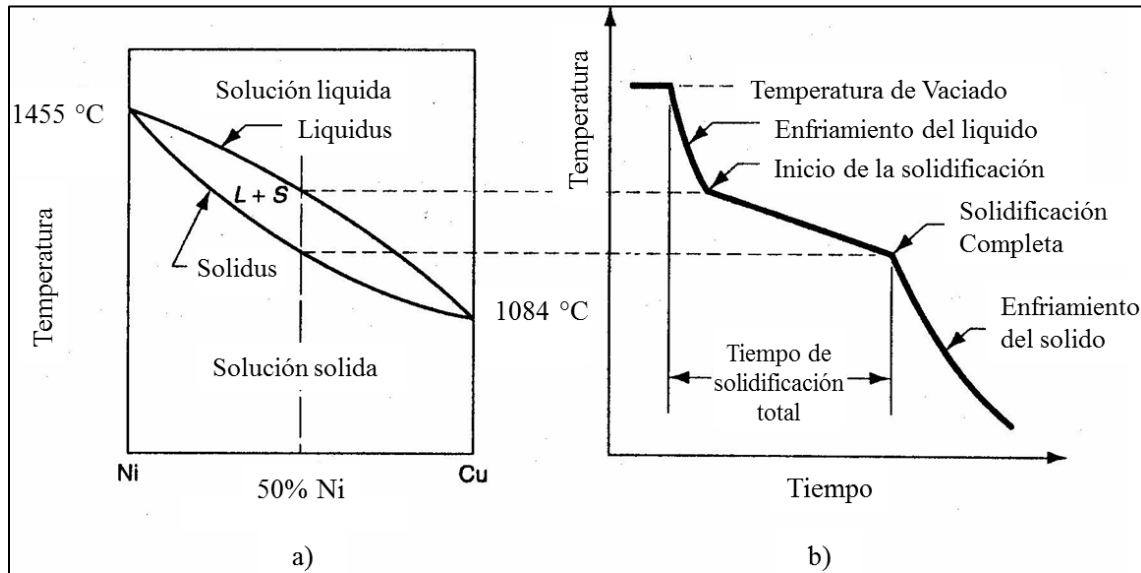


Figura 2.4. Grafica tiempo-temperatura para la solidificación de una aleación Ni-Cu 50%

De acuerdo a lo anterior, entonces, se espera que las aleaciones presenten una microestructura dendrítica, lo cual, para nuestra aplicación en específico, es preferible una estructura policristalina, para evitar el máximo desorden en los dominios magnéticos.

Existen varios métodos para recrystalizar las aleaciones del tipo dendrítico, siendo uno de los más comunes, el rolado. Este puede ser en frío o en caliente, pero debido que en nuestras instalaciones no se cuenta con un molino de rolado, en este caso las muestras fueron forjadas y sometidas a un tratamiento térmico posterior de recocido para liberar los esfuerzos generados durante la deformación ya que en nuestro caso, dichos esfuerzos claramente fueron muy significativos, dado que la muestra sufrió una reducción de alrededor del 70% en su espesor después del forjado.

2.4 Métodos de caracterización

En esta etapa se caracterizaron tanto estructural, térmica y magnéticamente las muestras obtenidas por ambas estrategias. Esto con la finalidad de comparar ambas técnicas de sintetizado y seleccionar las muestras que presenten las propiedades óptimas de acuerdo con la aplicación que aquí se pretende. A continuación se describe de manera detallada de cada una de los métodos de caracterización.

2.4.1 Caracterización estructural

Mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica (SEM), además de la técnica de difracción de rayos X (XRD) se determinó la microestructura de nuestras aleaciones y la composición de las fases respectivas.

Estas técnicas son no destructivas, pero se requiere una preparación conocida como preparación metalográfica para poder ser sometida a análisis. Es importante mencionar que las probetas obtenidas del prensado isostático en caliente son pastillas de 12.5 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor, mientras que las obtenidas por fundición miden aproximadamente 17 mm de diámetro y 10 mm de espesor. Mediante un corte con el uso de una cortadora de precisión de la marca LECO modelo VC-50 utilizando un disco diamantado y aceite como refrigerante se tomó una muestra representativa de cada una de las probetas obtenidas por el método de fundición, esto con la finalidad de que el resto de las muestras fueran utilizadas para los subsecuentes análisis. En seguida los cortes fueron encapsulados en baquelita, utilizando éste material ya que es muy duro y retiene muy bien los bordes de la muestra. El encapsulamiento de las probetas prensadas y las cortadas se hizo, en una prensa LECO modelo PR-32, una vez encapsuladas las muestras se procedió a desbastar y pulir la superficie, empleando una pulidora/desbastadora LECO modelo SS1000. Para el desbaste se utilizaron papeles de lija de carburo de silicio (180, 240, 320, 400, 600, 800 y 1200) y para el pulido, un paño de fieltro con pasta de diamante de 1 micrón como abrasivo. Generalmente al proceso de desbaste progresivo y pulido, mejor conocido como preparación metalográfica, mejora la calidad de la imagen de las técnicas de microscopía. Adicionalmente para verificar la microestructura correspondiente a las aleaciones esperadas en el caso de las probetas obtenidas por fusión fue necesario realizar un ataque químico sobre la muestra, el cual se hizo con una solución llamada Glyceregia (10mL HNO₃, 20mL HCl, 30–40mL glycerol).

Como se mencionó previamente, se utilizó un microscopio óptico OLYMPUS GX-51 y un microscopio electrónico de barrido de Emisión de Campo Modelo Nova NanoSEM 200

Marca FEI para obtener las imágenes de la microestructura de las probetas obtenidas en ambas etapas.

Finalmente, para completar la caracterización microestructura, también se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X en el equipo Empyrean, en el cual, las muestras fueron evaluadas con el método de reflexión de polvos, en un rango de 30-100°, con un ánodo de cobre y una longitud de onda de 1.540598 nm.

2.4.2 Caracterización térmica, eléctrica y magnética

Con el fin de identificar la temperatura de Curie (T_c) de las muestras sintetizadas, se usaron diferentes técnicas tales como: calorimetría diferencial de barrido (DSC), medición de la permeabilidad magnética y medición de resistividad eléctrica.

Debido a que la transición de fase magnética, se lleva a cabo a una temperatura determinada (T_c), tanto la medición de la permeabilidad magnética y resistencia eléctrica, se realizarán en función de la temperatura. Para dicha medición, se utilizó un criostato de helio ARS en el rango de 4K a 500K, en cambio para las medidas de DSC se utilizó el equipo TA Instruments DSC Q200.

La finalidad de usar paralelamente las técnicas de calorimetría diferencial, resistividad eléctrica y permeabilidad magnética para la identificación de T_c , es debido a que, DSC, es una técnica un tanto cualitativa para la identificación de dicho punto, la medición de la resistividad eléctrica y permeabilidad magnética (μ), nos dará información cuantitativa del efecto de los magnones sobre la conductividad térmica k .

La caracterización eléctrica y magnética se llevó a cabo en el criostato donde por medio de un dedo frío y una cámara de alto vacío, se alcanzaron temperaturas mínimas aproximadas a los 4 K con una alta estabilidad. La figura 2.5 a) muestra un diagrama esquemático del sistema utilizado para la medición de la permeabilidad magnética y la resistencia eléctrica en función de la temperatura. La figura 2.5 b) muestra una imagen real de dicho sistema.

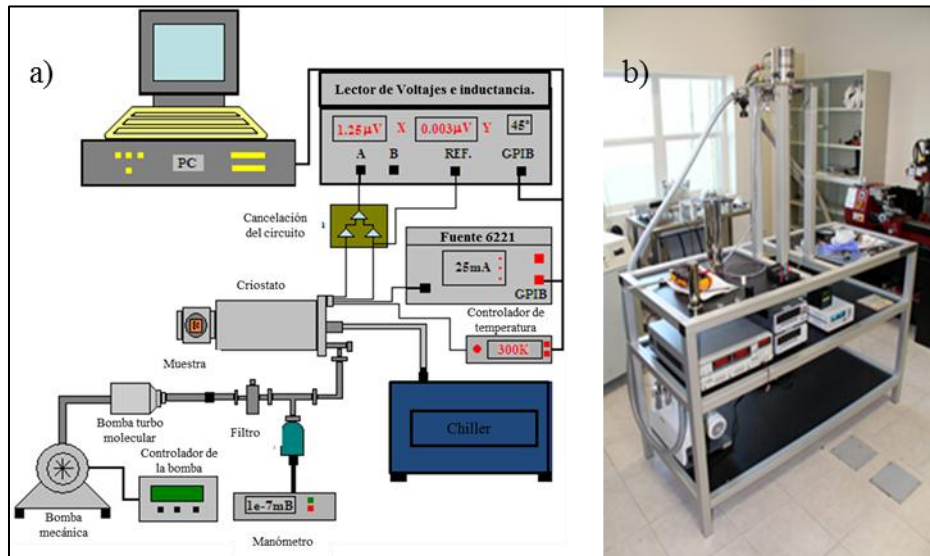


Figura 2.5. a) Esquema detallado del criostato y b) imagen del criostato.

La caracterización eléctrica consistió básicamente en el método de cuatro puntas, tal como se muestra en la figura 2.6. A través de una fuente de corriente Keithley 6221 se aplican diferentes niveles de corriente eléctrica y paralelamente se miden las caídas de voltaje generadas por dichas corrientes con el detector de voltajes Keithley 2182A. A partir de dichos datos experimentales se obtienen las curvas I vs V de dicha muestra, a partir de la pendiente de dicha curva se obtiene la resistencia eléctrica. Este proceso se realizó en un rango amplio de temperaturas con la finalidad de identificar la temperatura de curie. En la figura 2.6, se muestra un esquema del método antes mencionado.

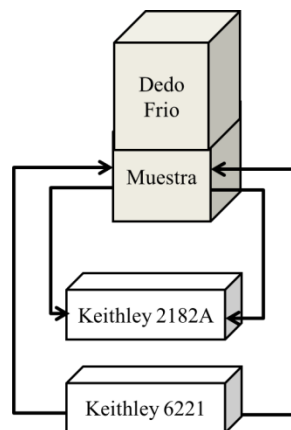


Figura 2.6. Configuración del método de cuatro puntas para la determinación de la resistencia eléctrica.

Este método se a optado para la identificación de la temperatura de Curie debido a que diferentes autores han encontrado anomalías en la resistencia eléctrica de estas aleaciones a temperaturas cercanas a la temperatura de Curie (T_c) [35, 36, 45]. Las condiciones de temperatura e intensidad de corriente prevalecerán para todos los experimentos con la finalidad de que los resultados sean comparables. Iniciando a una temperatura de 230-400 K en incrementos de 10 K para cada medición y alimentando 5, 10 y 15 mA. Este rango de temperaturas fue seleccionado debido que se espera que nuestras aleaciones tengan su temperatura de Curie alrededor de los 300K, es decir a temperatura ambiente.

Para la caracterización e identificación de la temperatura de Curie de las aleaciones se ha optado por medir su permeabilidad magnética de manera indirecta a través de medidas de inductancia en función de la temperatura. Para tal fin, se han fabricado bobinas consistentiendo de 20 vueltas de alambre magneto de diámetro de 200 μm embobinadas sobre cada una de las aleaciones tal como se muestra en la figura 2.7. El principio de medición es muy sencillo, tales bobinas se colocan sobre el dedo frío del criostato, y en seguida se hace variar la temperatura en el rango de 230 a 500K con incrementos de 10K. A cada temperatura se mide la inductancia eléctrica de la muestra por medio de un inductometro convencional, en el momento que la muestra presente una transición ferromagnética a paramagnética a una determinada temperatura, la medida de la inductancia eléctrica caerá drásticamente, indicando con ello la temperatura de Curie.

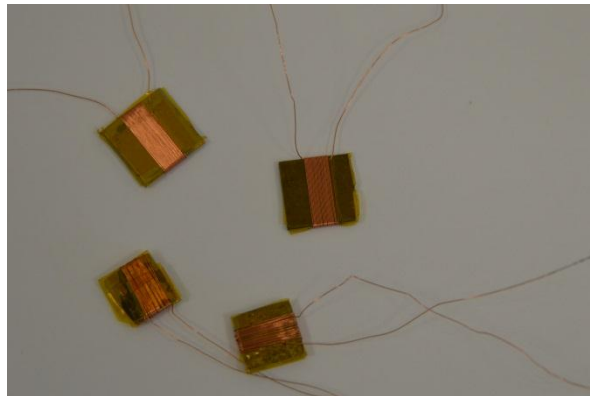


Figura 2.7. Muestras preparadas para la caracterización magnética.

2.5 Fabricación y caracterización del diodo térmico

A partir de las mediciones de DSC, resistencia eléctrica y permeabilidad magnética contra temperatura, se seleccionaron solo las aleaciones ferromagnéticas las cuales presentaran una temperatura de Curie cercanas a la temperatura del medio ambiente. Dichas muestras fueron usadas para la fabricación del rectificador térmico, el cual básicamente consistió en unir las interfaces de cada una de las muestras seleccionadas con una muestra de silicio y otra de silica (SiO_2), ver figura 2.8a). Estos materiales fueron elegidos debido a que el silicio es un material monocristalino y por lo tanto, un buen conductor térmico ($k_{\text{Si}}= 139 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), en cambio la silica es amorfa y por lo tanto un mal conductor térmico ($k_{\text{SiO}_2}=1.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$). De esta manera se pretendió abarcar el comportamiento de los diodos térmicos con materiales los cuales presentaran propiedades térmicas opuestas.

La figura 2.8b), corresponde al sistema de vacío convencional utilizado para la caracterización térmica de los diodos. Dicho sistema cuenta con dos sistemas de enfriamiento; un plato frío peltier y un Chiller de recirculación. Además cuenta con un elemento calefactor tipo resistivo (resistencia eléctrica $1\text{K}\Omega$ para alta potencia), tanto el sistema de enfriamiento como el calefactor se utilizan para inducir el flujo de corriente térmica sobre la muestra. Las muestras de los diodos térmicos se colocan a manera de sándwich entre el sistema calefactor y el de enfriamiento, cabe mencionar que la temperatura entre la parte fría y la parte caliente del diodo térmico se mide por medio de microtermopares los cuales están directamente conectados a una tarjeta de adquisición de datos marca National Instruments NI USB-9162 y mediante el software en plataforma LabView se adquiere la información de ambos termopares.

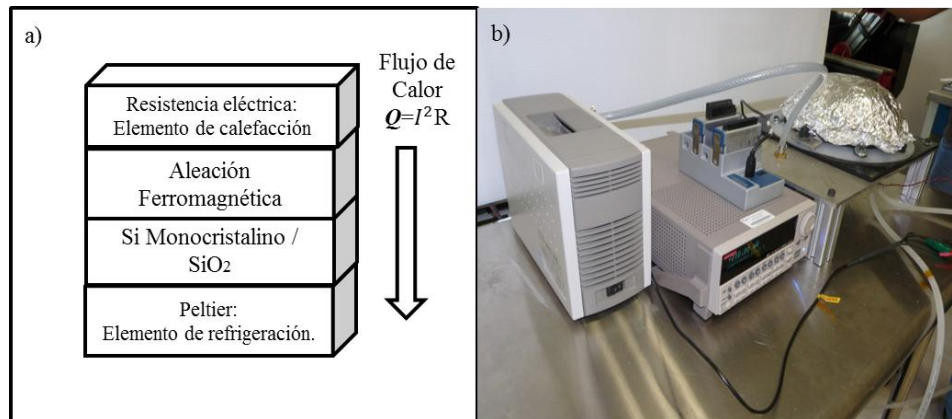


Figura 2.8. a) Configuración básica para el diseño del diodo térmico, b) Cámara convencional de vacío y tarjeta de adquisición de datos.

Con las muestras en que mostraron un comportamiento óptimo en la etapa de caracterización eléctrica y magnética, se diseñó un diodo térmico, el cual consiste en unir superficialmente un material con una baja conductividad térmica k ($k_{\text{SiO}_2}=1.5 \text{ W/m}^*\text{K}$ y $k_{\text{Si}}= 148 \text{ W/m}^*\text{K}$) y muestras distintas aleaciones. La figura 2.8a, corresponde a una cámara de vacío convencional, la cual cuenta con un plato frío peltier (Sistema de refrigeración: Chiller de recirculación) y un elemento calefactor (resistencia eléctrica $1\text{K}\Omega$), entre los cuales se colocaron los diodos térmicos, es importante mencionar que tanto el sistema de enfriamiento, como el calefactor, cuentan con micro termopares conectados a una tarjeta de adquisición de datos marca National Instruments NI USB-9162. Adicionalmente mediante un software se adquiere la información de ambos termopares.

Un punto importante a tener en cuenta es el efecto que pudiera llegar a tener la transferencia de calor a través de cada una de las interfaces formadas por la muestra y los elementos de inyección de potencia térmica, si existe un contacto térmico deficiente entre interfaces el flujo de calor aplicado sobre la muestra puede generar incrementos de temperatura en la región de cada una de las interfaces, esto induciría incertidumbre en las medidas. Para evitar dichos gradientes de temperatura en las interfaces las muestras seleccionadas fueron sometidas en ambas superficies a una preparación metalográfica, con la finalidad de obtener un acabado tipo espejo. Dicha preparación consistió en un pulido secuencial con diferentes lijas (180, 240, 320, 400, 600, 800 y 1200) sobre dichas superficies. Finalmente un pulido con pasta de diamante para obtener una superficie altamente lisa.

Por otra parte, como se mencionó en la primera sección de esta tesis, la idea es obtener curvas de corriente térmica en función de incrementos de temperatura (similarmente a las curvas I vs V utilizadas en caracterizaciones eléctricas de materiales). Para la obtención de dichas curvas se inyectaron diversos niveles de corriente eléctrica sobre el elemento calefactor resistivo y a partir del efecto Joule ($Q=I^2R$), se obtuvieron los diferentes niveles de corriente térmica aplicados a la muestra bajo prueba, cada uno de estos niveles de corriente térmica genera su correspondiente incremento de temperatura, a partir de aquí se grafican los datos Q vs ΔT y se observa si su comportamiento es lineal o no lineal. Un comportamiento lineal indicaría que el sistema se comporta como una barrera térmica convencional, por el contrario, un comportamiento no lineal indicaría que la muestra es un rectificador térmico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En esta sección, se mencionan y discuten los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo de investigación. Tales resultados se presentan en etapas de acuerdo a los experimentos descritos en la sección previa.

3.1 Resultados y Discusión de la etapa 1

En la figura 3.1 se presenta la muestra fabricada mediante el método de prensado isostático en caliente, en las cuales se muestra el inicio y la evolución de la investigación. La composición de esta probeta es 85Ni-15% Cu porcentaje peso-peso, y las condiciones de sinterizado fueron 300°C por un tiempo 30 minutos, y fue sometida a 10 toneladas de presión. La finalidad de iniciar el estudio con esta muestra, es debido a que como es la que presenta un mayor contenido de níquel es fundamental conocer los parámetros de presión y temperatura que produzcan un aleado en dicho sistema. A partir de aquí, podemos inferir que una vez se tengan localizados bien estos parámetros, tales condiciones pueden ser aplicadas para la fabricación de las muestras con menos contenido de níquel.

Con la ayuda de un estereoscopio marca Olympus modelo SZX16, se obtuvieron estas imágenes, donde la parte encerrada en rojo, muestran una deficiente compactación y la presencia de poros, los cuales son visibles a bajas magnificaciones, esto debido a una sinterización deficiente. Los poros no son deseables en nuestros materiales, ya que desde el punto de vista de la conducción térmica, son sitios de aire, los cuales alteraran la conductividad térmica del material. Además, se pueden apreciar las partículas de cobre, rodeadas por níquel, lo cual no corresponde a una aleación homogénea.

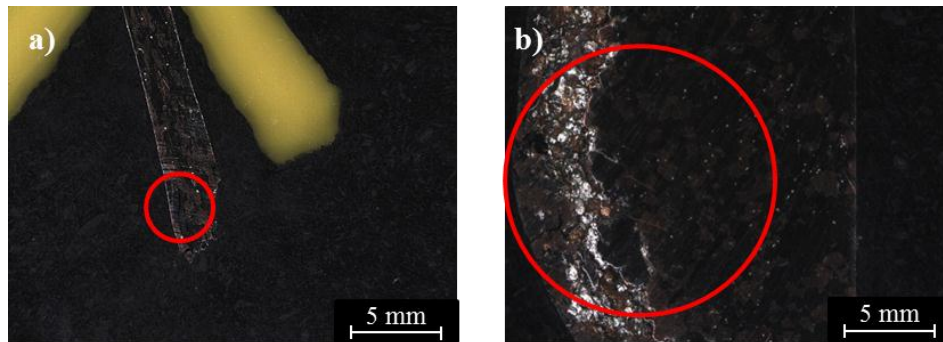


Figura 3.1. a) Vista transversal y b) frontal para la muestra Ni85-15% Cu Obtenida por el método HP. Presión: 10 Toneladas, Temperatura: 300°C, Tiempo: 30 minutos.

Con la finalidad de reducir la presencia de poros y obtener una muestra mas compacta, enseguida se sintetizó una muestra con la misma composición anterior, con la diferencia que en este caso se incrementó la presión a 12 toneladas, manteniendo la misma temperatura durante 30 minutos. En la figura 3.2 se observa que la sinterización fue mas eficiente, ya que a simple vista se nota un solido mas compacto, pero al igual que la primera síntesis, las marcas rojas en la imagen 3.2b) resaltan partículas de cobre sin allear, por lo que se opto en reducir la granulometría de la materia prima para las aleaciones (níquel y cobre), ya que las iniciales eran aproximadamente 500 micras.

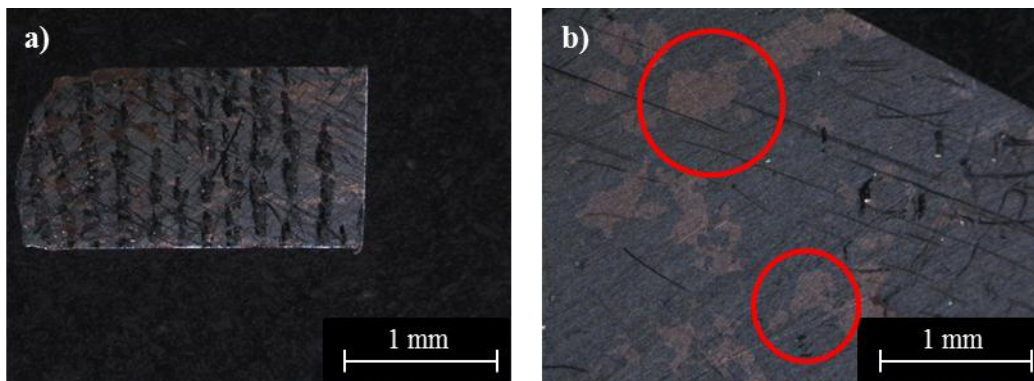


Figura 3.2. a) Vista transversal y b) frontal para la muestra Ni85-15% Cu Obtenida por el método HP. Presión: 12 Toneladas, Temperatura: 300°C, Tiempo: 30 minutos.

Posteriormente mediante molienda mecánica, en un molino planetario Pulverisette 7 Fritsch con viales de acero inoxidable, se redujo el tamaño de partícula del níquel y del cobre, y con ayuda de un tamizador estándar **ASTM E11** [46] para agregado fino de la malla No.

100 (-137 micras) se separaron los polvos obtenidos del molino planetario tras haber sido reducidos mecánicamente para su posterior sinterización a alta presión.

Los polvos obtenidos fueron analizados por microscopía electrónica de barrido para conocer el tamaño aproximado de las partículas obtenidas de la molienda mecánica, donde en la figura 3.3, se puede observar que las partículas de níquel tienen un tamaño inferior a las 137 μm , incluso algunas tan pequeñas como 5 μm . De manera similar, se comprobó el tamaño de partícula para los polvos de cobre, esto se muestra en la figura 3.4.

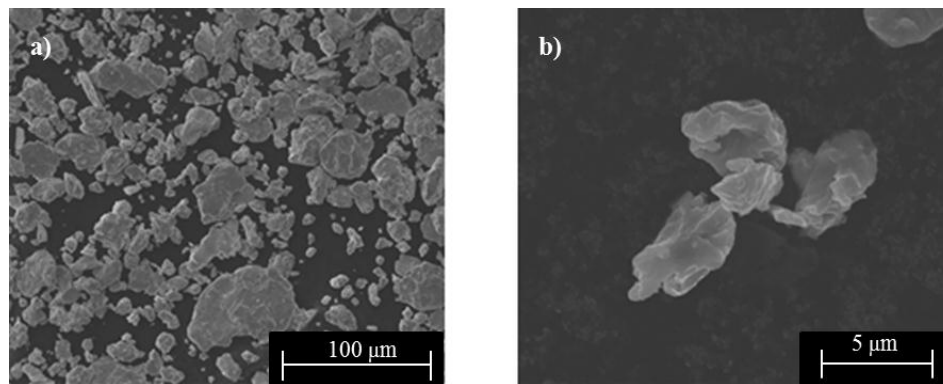


Figura 3.3. Polvo de níquel, obtenido mediante la molienda mecánica en el molino planetario Pulverisette a diferentes magnificaciones.

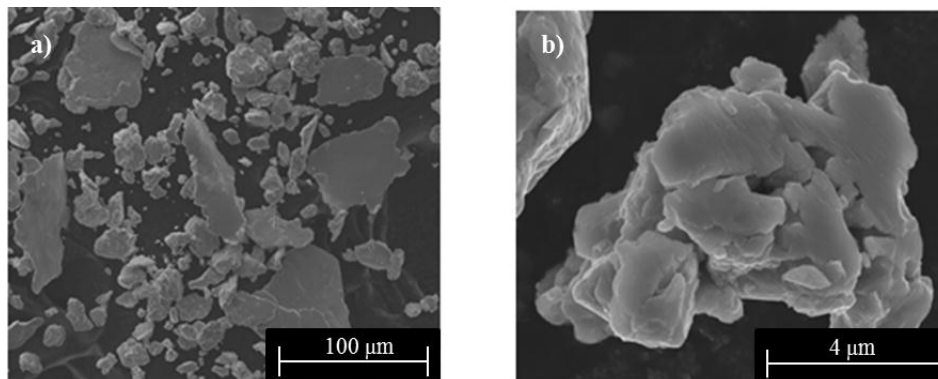


Figura 3.4. Polvo de cobre a) y b), obtenido mediante la molienda mecánica en el molino planetario Pulverisette.

Tras lograr obtener una cantidad considerable de polvos de níquel y cobre por medio del proceso de molienda mecánica y una vez separados los polvos con granulometría menor a 130 micras con ayuda del tamizador de malla 100, se procedió a elaborar dos aleaciones de idéntica composición peso-peso, la cual consistió en 85Ni15% Cu, para este sintetizado la

presión y la temperatura de mantuvieron en 12 toneladas y 300°C respectivamente, solo el tiempo de sinterizado fue variado, para una muestra fue de 30 minutos y para la segunda fue de 60 minutos.

En la figura 3.5, se presentan las imágenes obtenidas con el estereoscopio. Esta claro que no se observan partículas de cobre embebidas en la matriz de níquel como anteriormente se mostro en la figura 3.2, por lo que se recurrió a la técnica de difracción de rayos x, para tratar de identificar las fases presentes en las probetas recién obtenidas.

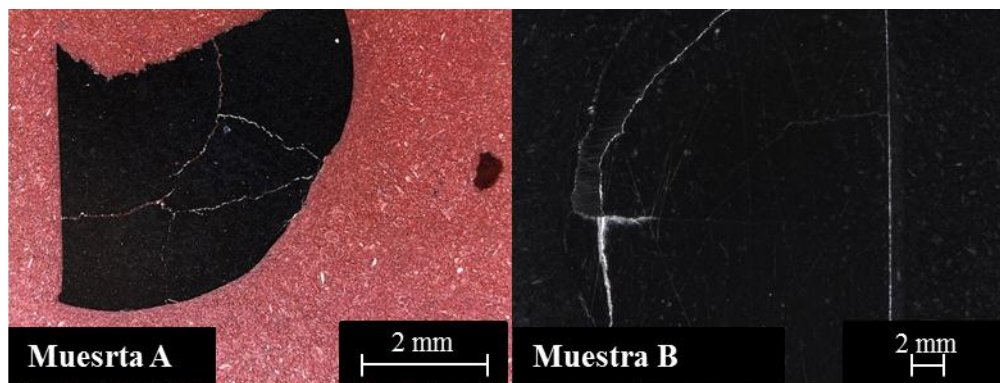


Figura 3.5. a) Muestra A (30 minutos) y b) Muestra B (60 minutos), composición Ni85-15% Cu Obtenidas por el método HP, a una presión de 12 Toneladas y un temperatura de 300°C.

Por lo tanto, dichas muestras denominadas “A” y “B”, fueron analizadas por difracción de rayos-x en un equipo Panalytical modelo Epyream, con la finalidad de verificar o descartar la presencia de cobre o níquel residual sin alear.

El difractograma de la probeta “A” se muestra en la figura 3.6, donde podemos apreciar que la aleación fue deficiente, ya que muestra fases de cobre y níquel sin alear. Además, se muestra en la misma figura una aproximación de la composición cuantitativa del material, donde el 80% corresponde a la fase de la aleación Ni-Cu, mientras que el 11% y el 9%, corresponden a cobre y níquel sin alear, respectivamente. Esto confirma el resultado predicho por DRX.

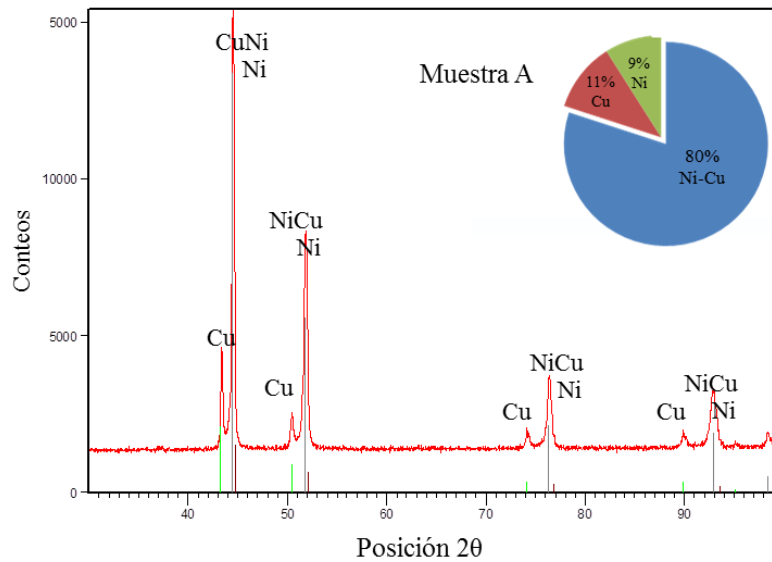


Figura 3.6. Difractograma probeta A. Presión: 12 Toneladas, Temperatura: 600°C, Tiempo de sinterización: 30 minutos.

Por otro lado, el difractograma correspondiente a la probeta “B” (figura 3.7), la cual corresponde a un tiempo de sinterización de 60 minutos presenta los picos correspondientes a la fase de la aleación níquel-cobre, por lo tanto, estas condiciones de sinterizado, aparentan ser las optimas.

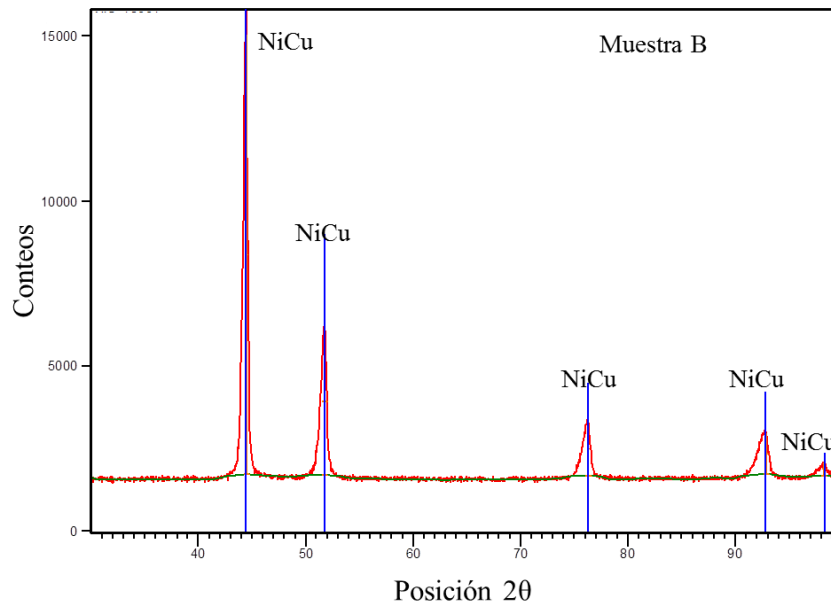


Figura 3.7. Difractograma probeta B. Presión: 12 Toneladas, Temperatura: 600°C, Tiempo de sinterización: 60 minutos.

Tras comprobar que las condiciones de presión, tiempo y temperatura utilizados en la probeta B, además de el uso de polvos de níquel y cobre con un tamaño de partícula menor a las 137 micras, eran condiciones ideales para el proceso, se fabricaron tres probetas bajo estas condiciones, variando la composición química, en un rango de contenido de níquel del 55 al 75%. Posterior a la sinterización, las proveas fueron sometidas a un proceso de preparación metalográfica para ser observadas en el microscopio óptico OLYMPUS GX-5, confirmando que el conformado fue eficiente y carente de grietas. Tal comportamiento se puede observar en la figura 3.8, donde de manera ascendente se presentan as diferentes concentraciones de las aleaciones a una resolución de 1000X, tanto para una vista transversal, como una vista frontal de las diferentes aleaciones.

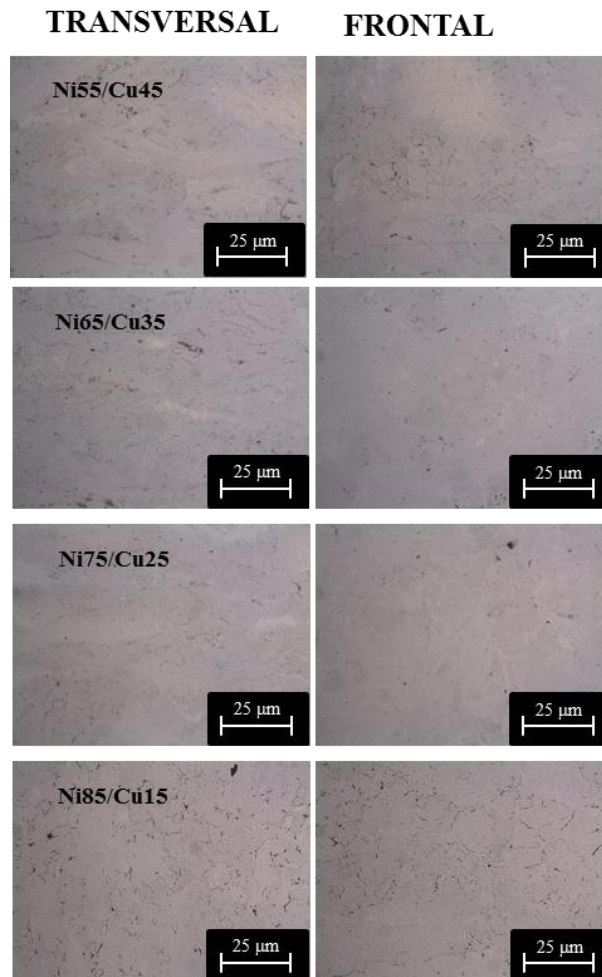


Figura 3.8. Micrografías de las aleaciones fabricadas con polvos de granulometría inferior a 137 μ m. Presión: 12 Toneladas, Temperatura: 600°C, Tiempo de sinterización: 60 minutos.

Subsecuentemente, para verificar los resultados obtenidos por rayos-x y microscopía óptica se decidió realizar un análisis de imagen por medio de microscopía electrónica de barrido, desafortunadamente tal como muestra la figura 3.9 dichas imágenes muestran una gran cantidad de microgrietas en lugar de un material sólido policristalino.

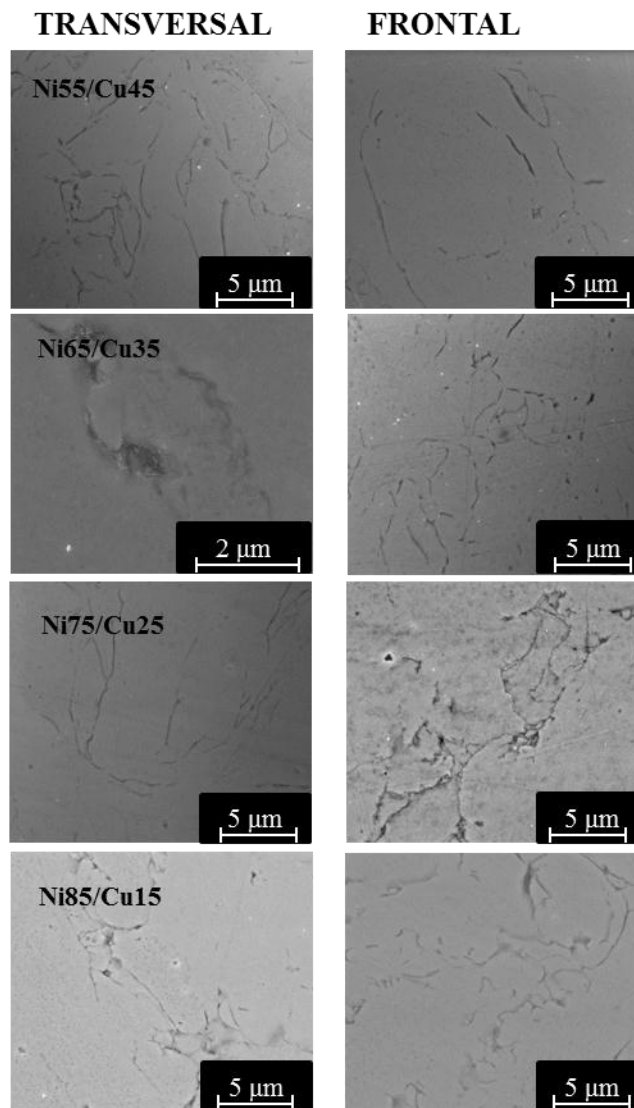


Figura 3.9. Imágenes de SEM de las aleaciones fabricadas con polvos de granulometría inferior a 137μm. Presión: 12 Toneladas, Temperatura: 600°C, Tiempo de sinterización: 60 minutos.

Tras estos resultados, se decidió modificar la estrategia, es decir aumentar la presión y la temperatura, con la idea de obtener una aleación policristalina. Lamentablemente los

materiales con los que estaban fabricados los pistones (acero grado herramienta H13) no soportaron un incremento de temperatura y presión mas allá de las 12 toneladas y los 600°C, como resultado los pistones y los reactores sufrieron deformación, impidiendo intentar una nueva sinterización bajo estas condiciones. En la figura 3.10, se presentan imágenes de los dados que no soportaron el proceso de prensado en caliente, por lo que fue imposible seguir adelante en el proceso de síntesis de las muestras con esta técnica.



Figura 3.10. Dados y pistones utilizados para el proceso de prensado en caliente a 15 toneladas y 700°C.

En las imágenes se puede apreciar que los pistones no soportaron la presión a altas temperaturas, debido que las propiedades mecánicas van disminuyendo conforme aumenta la temperatura, dicho esto, a falta de materiales que tengan una excelente resistencia a la compresión, no se pudo continuar con la técnica de prensado en caliente.

Sin embargo, con la idea de que un pre-aleado mecánico de los polvos pudiera ser suficiente para sinterizar las aleaciones ferromagnéticas a las condiciones máximas permisibles de 12 toneladas y 600°C de temperatura, se procedió a la obtención de dicho pre-aleado mecánico en el molino planetario con una serie de muestras a las diferentes composiciones, esperando una mejora en la calidad y homogeneidad de la aleación.

En la figura 3.11 mostramos los difractogramas obtenidos para esta serie de muestras.

Automáticamente, el equipo identificaba para todos las concentraciones, la presencia de níquel sin alear, y dado que esto afecta el comportamiento magnético de nuestras aleaciones, se decidió descartar el método de pre-aleado mecánico como método de síntesis.

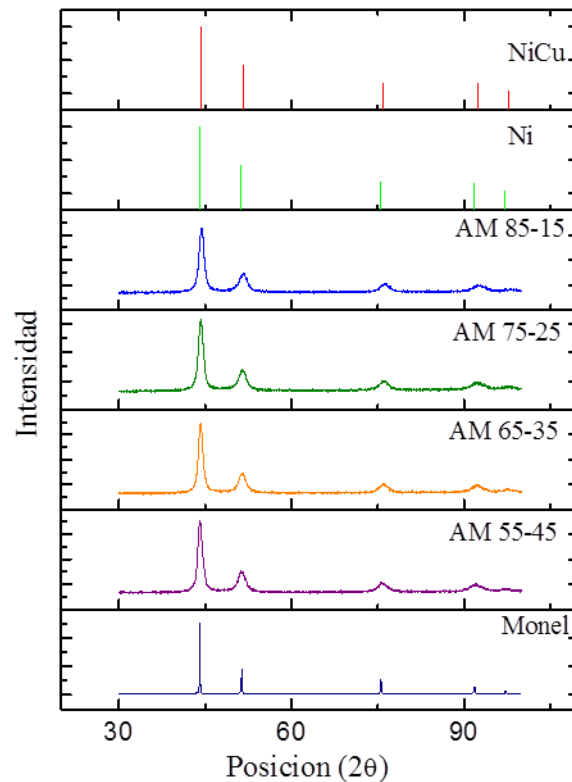


Figura 3.11. Patrones de difracción de los materiales producidos mediante Aleado Mecánico en las diferentes concentraciones y los blancos con los cuales coinciden (Ni, NiCu).

Las muestras obtenidas por la técnica de aleado mecánico quedaran para un posterior estudio, debido a que, con los materiales comercialmente disponibles y el equipo con el que se cuenta, no se pudo adecuar y perfeccionar el método de prensado isostático en caliente. Queda claro que con las técnicas hasta aquí utilizadas no se tuvo éxito en la síntesis de las aleaciones $\text{Ni}_{100-x}\text{-Cu}_x$ policristalinas, por tal motivo, se buscaron otras alternativas. En la siguiente sub-sección se presenta de manera explícita esta nueva alternativa con la cual, se lograron sintetizar las muestras requeridas por nuestra investigación.

3.2. Resultados y Discusión de la etapa 2

En la figura 3.12, se muestran cuatro de las probetas obtenidas mediante la técnica de fusión con concentraciones de 55, 60, 65, 70, 75 y 85% contenido níquel. Estas fueron realizadas en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico

Nacional (CINVESTAV) unidad Saltillo, con el apoyo del Dr. Jesús Manuel Castro, investigador de este centro.



Figura 3.12. Cuatro de las probetas obtenidas mediante la técnica de fisión en orden izquierda a derecha en incremento del contenido de níquel.

Como se explicó en la sección previa, se espera que tales muestras presenten una microestructura dendrítica. Para validar nuestros resultados se optó por adquirir una muestra de este material de la cual la única que existe comercialmente disponible es la aleación Monel 400 ($\text{Ni}_{67}\text{-Cu}_{33}$). Esta aleación se utiliza generalmente en partes de válvulas y bombas, equipos de procesos químicos, contenedores, elementos electrónicos, etc. Dicha aleación, será utilizada como referencia en la sección de caracterización de propiedades eléctricas, térmicas y magnéticas, así como microestructurales. En la figura 3.13 se muestran un par de micrografías obtenidas por medio del microscopio electrónico de barrido a diferentes magnificaciones, se puede observar claramente el carácter policristalino de dicha aleación monel. Un análisis profundo de dichas imágenes revela que el proceso de obtención de este material fue el rolado en frío, seguido de un tratamiento térmico. Esto nos sugirió una estrategia para la microestructura dendrítica de nuestras aleaciones y generar una microestructura policristalina.

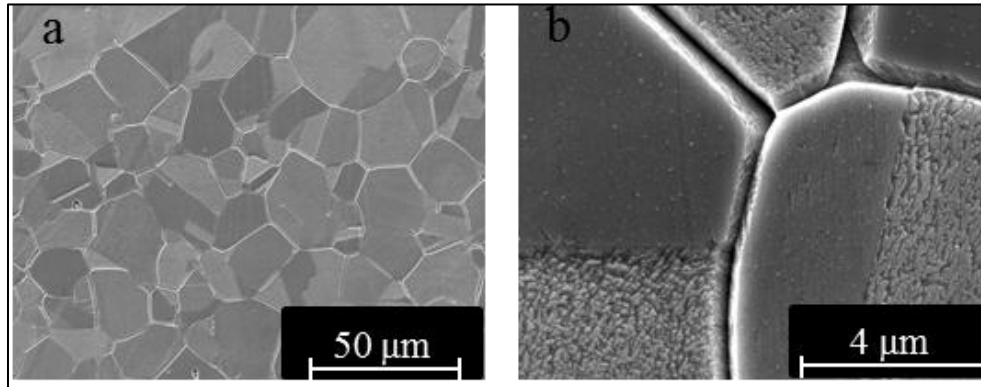


Figura 3.13. Imágenes de SEM de la muestra MONEL a a) 2000X y b) 30000X.

Respecto a las probetas obtenidas por fusión, en la siguiente figura se muestran un par de micrografías obtenidas por microscopía óptica de estas aleaciones. Es importante mencionar que pertenecen a los extremos en cuanto a composición. La figura 3.14a, representa la composición de 55% en contenido de níquel, mientras que la figura 3.14b pertenece a la aleación 85% en contenido de níquel, por lo que asumimos que las composiciones que las aleaciones que se encuentran entre este rango de composición presentan el mismo tipo de microestructura dendrítica, puesto que solidificaron de la misma manera en cuanto a velocidad de enfriamiento.

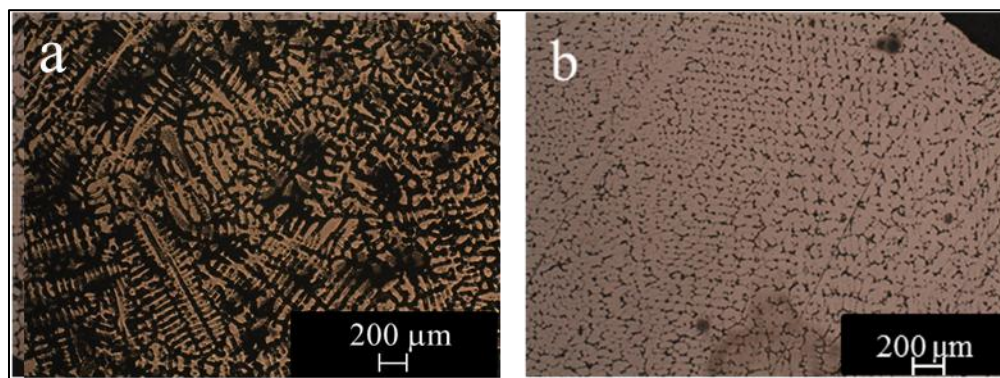


Figura 3.14. Micrografías de las aleaciones con composición (a) 55-45 Cu y (b) 85-15 Cu respectivamente.

Las imágenes de la figura 3.14, hacen evidente que se presentó un crecimiento dendrítico en las aleaciones. La razón de la diferencia en el tamaño de las dendritas se debe principalmente a la diferencia en composición, ya que a mayores concentraciones de níquel de acuerdo al diagrama de fases en equilibrio para la aleación níquel-cobre, se reduce la

diferencia en cuanto a temperaturas que separa la línea de solidus, de la línea de liquidus. La figura 3.15, corresponde a una ampliación del diagrama de fases al 55% de concentración de níquel, indicando la temperatura de liquidus y la temperatura de solidus.

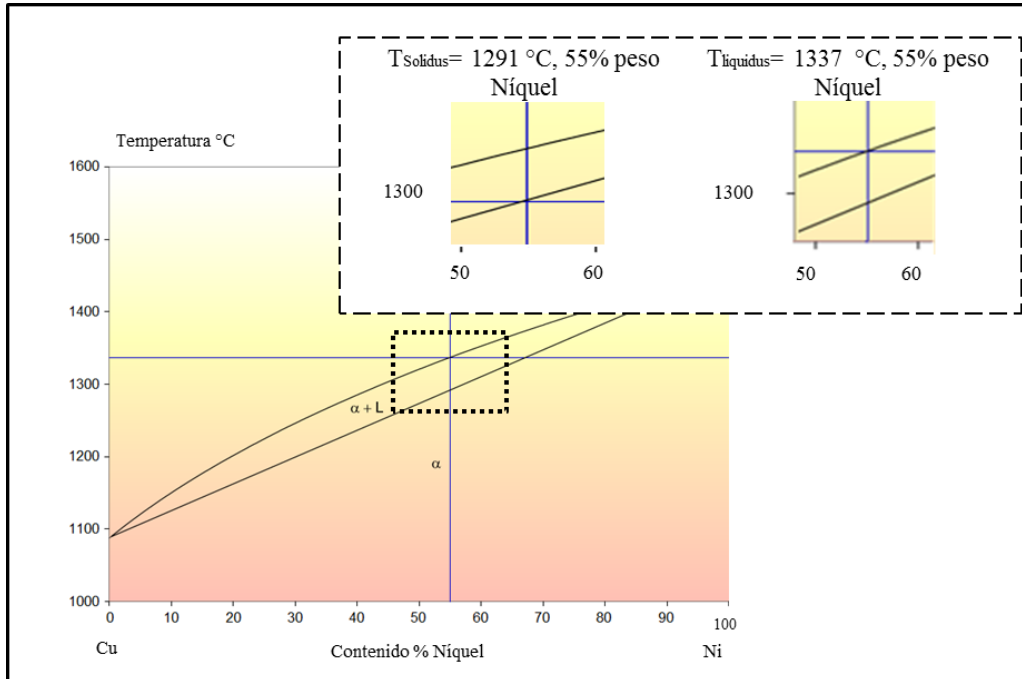


Figura 3.15. Diagrama de fases de la aleación níquel-cobre, con ampliación en la concentración 55% de contenido de níquel.

Desde el punto de vista del enfriamiento de una aleación, la línea de liquidus indica el inicio de la nucleación de pequeñas partículas de sólido, los cuales irán creciendo hasta consumir todo el líquido presente, lo cual se logra al cruzar por debajo de la línea de solidus, esto indica que la última gota de líquido se ha solidificado. Este mecanismo, es el que permite el crecimiento de las dendritas en nuestra aleación. En la misma figura 3.15, se puede apreciar que entre las líneas de liquidus y solidus, existe una diferencia de 46 °C, mientras que la diferencia de su similar, con un 85% de contenido de níquel, es de 17 °C, como se puede observar en la figura 3.16.

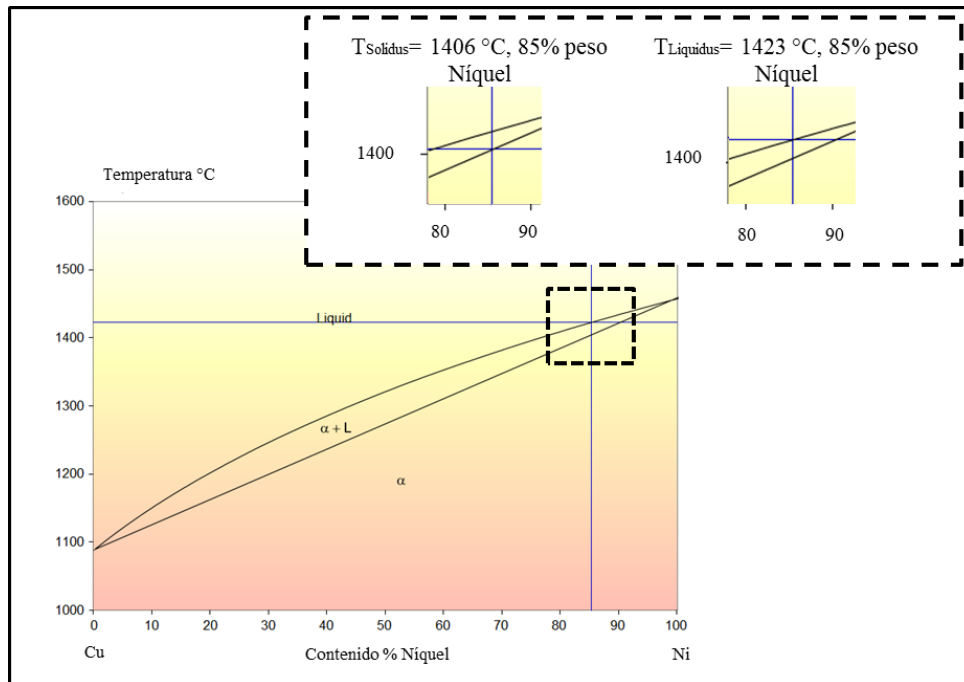


Figura 3.16. Diagrama de fases de la aleación níquel-cobre, con ampliación en la concentración 85% de contenido de níquel.

Esta diferencia de 17 grados entre las líneas de liquidus y solidus, sugiere que el enfriamiento es más rápido, por lo que la cantidad de núcleos que se van generando durante el enfriamiento es mayor, y el crecimiento es obstaculizado por el crecimiento de otros núcleos, es decir, es mayor la cantidad de partículas de sólido generados en relación a las aleaciones de menor concentración de níquel, por lo tanto, el tamaño de grano o dendrita es menor a medida que aumenta la concentración de níquel.

A razón de obtener una estructura policristalina en las diferentes aleaciones sintetizadas por el método de fusión, se procedió a inducirles una severa deformación, seguida de un tratamiento térmico de recocido, esperando producir una recrystalización en las aleaciones. El ASM Speciality Handbook "Nickel, Cobalt and Their Alloys [47], propone dos mecanismos para producir una recrystalización en este tipo de aleaciones. La primera propuesta se basa en que las dendritas son un ejemplo de micro segregación, por lo tanto, mediante un tratamiento térmico a altas temperaturas y un periodo de exposición largo (48 horas), se puede llevar a cabo un homogenizado, igualando los gradientes de concentración a través de la difusión. Mientras que el segundo método de recrystalización sugiere una deformación en frío seguida de un tratamiento térmico.

De las dos técnicas propuestas, en este trabajo de investigación se optó por el segundo método, ya que en el tratamiento de homogenización por difusión, el grado de segregación que debe ser eliminado esta en función de la composición de la aleación.

A falta de un molino de rolado con el cual se pudieran controlar las variables necesarias durante la deformación de las probetas, se opto por forjarlas por medio de la aplicación de presión directa sobre la muestra. Posterior a ser forjadas, se calentaron a 1000°C por un lapso de tres horas, seguidas de un enfriamiento lento. Posterior al tratamiento antes mencionado, se tomo una muestra representativa de cada aleación para ser observada por microscopía óptica y electrónica de barrido, esto con la finalidad de observar, verificar y comprobar que se obtuvo la transformación estructural de dendrítica a policristalina. En las Figura 3.17-3.20 muestran imágenes obtenidas por microscopía óptica y electrónica de las aleaciones sintetizadas por el método de fusión, antes y después de ser cristalizadas. Adicionalmente se muestran los patrones de difracción de rayos-X de cada una de las aleaciones, en fase dendrítica y policristalina, estos resultados son comparados con la muestra comercial Monel la cual sirve como referencia microestructural.

Para cada figura, la imagen (a), pertenece a las probetas con una microestructura dendrítica, antes de ser deformadas y tratadas térmicamente. La imagen (b), corresponde a las probetas recristalizadas, ya con una microestructura policristalina. De igual manera, la imagen (d), pertenece a las probetas ya recristalizadas, pero dicha imagen, fue obtenida por microscopia electrónica de barrido (SEM), y las mencionadas anteriormente, por microscopía óptica. Por ultimo, en la imagen (c) de cada una de las siguientes figuras, podemos visualizar una comparación de los patrones de difracción de cada una de las composiciones sintetizadas, en fase dendrítica y recristalizada, con la muestra comercial Monel.

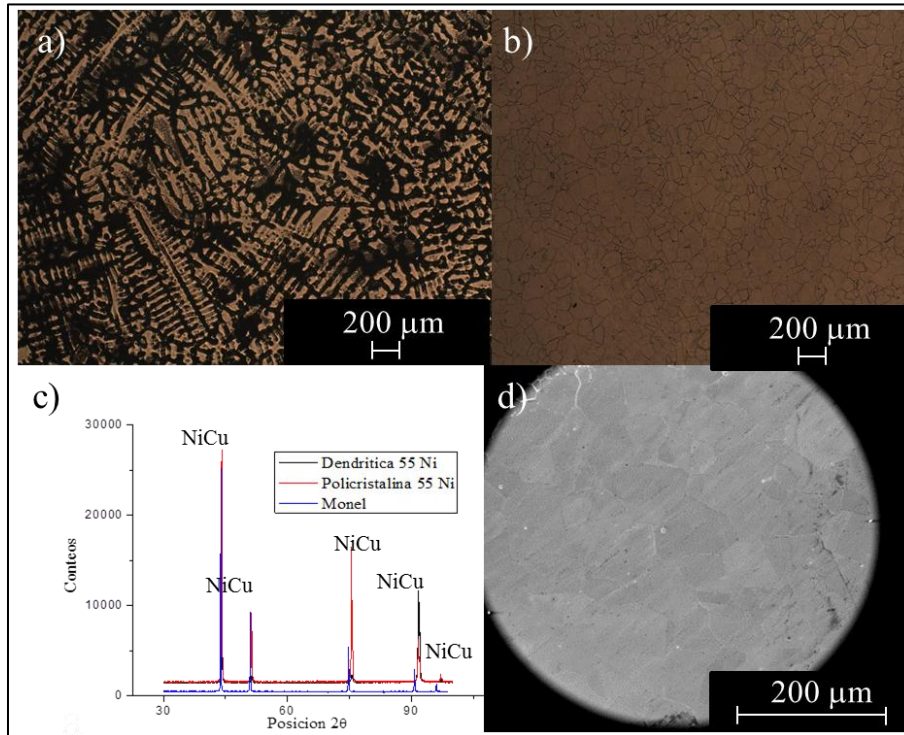


Figura 3.17. Micrografías de la aleación 55-45 Ni-Cu a) fase dendrítica y b) muestra cristalizada. c) Comparación de los resultados de DRX de las dos microestructuras y d) imagen de SEM de la muestra policristalina.

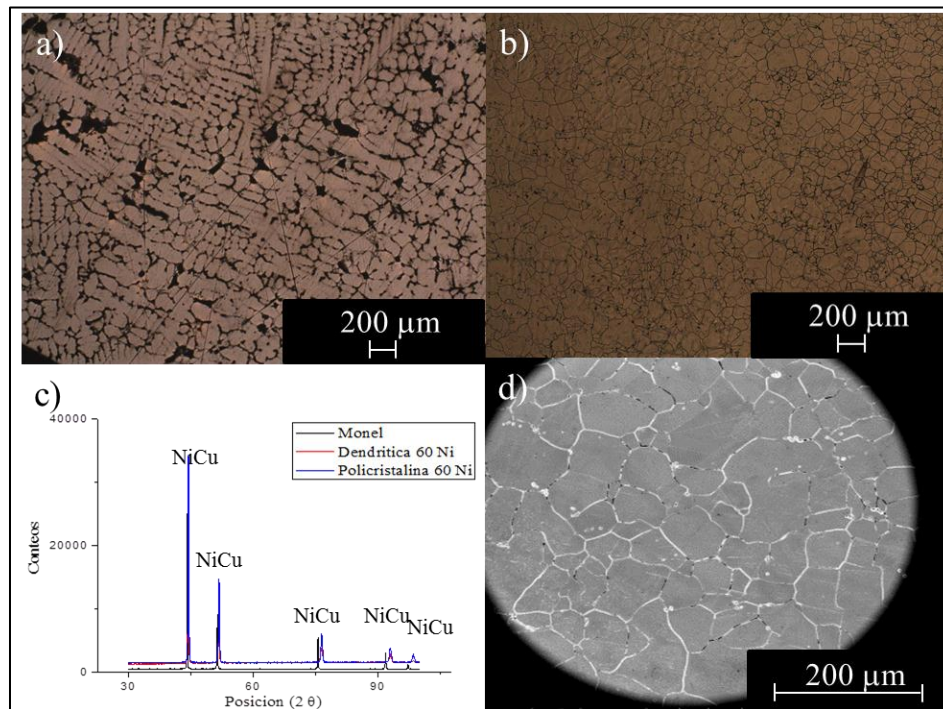


Figura 3.18. Micrografías de la aleación 60-40 Ni-Cu a) fase dendrítica y b) muestra cristalizada. c) Comparación de los resultados de DRX de las dos microestructuras y d) imagen de SEM de la muestra policristalina.

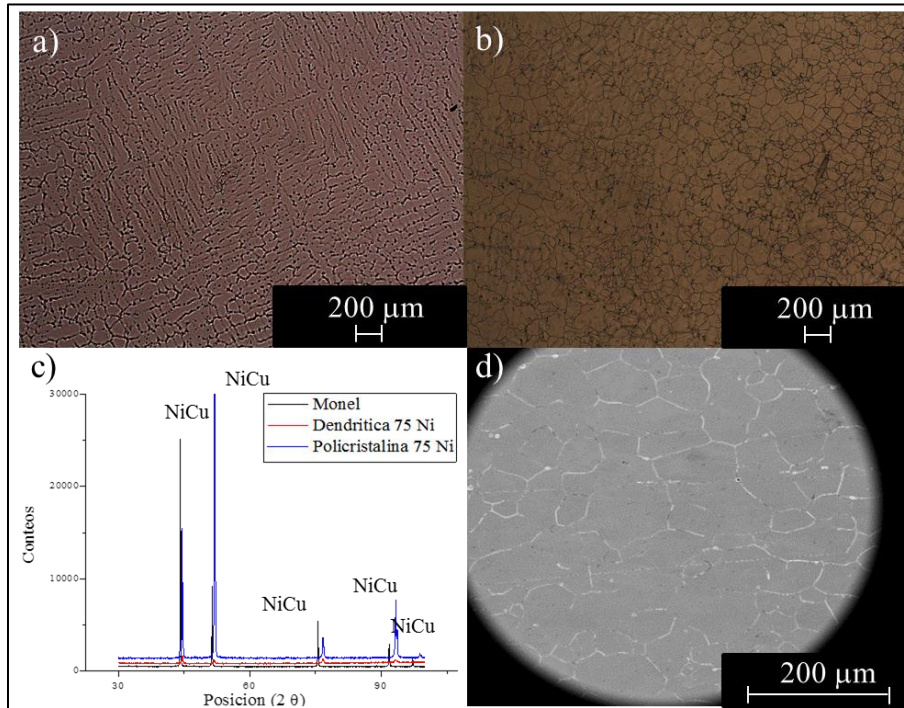


Figura 3.19. Micrografías de la aleación 75-25 Ni-Cu a) fase dendrítica y b) muestra cristalizada. c) Comparación de los resultados de DRX de las dos microestructuras y d) imagen de SEM de la muestra policristalina.

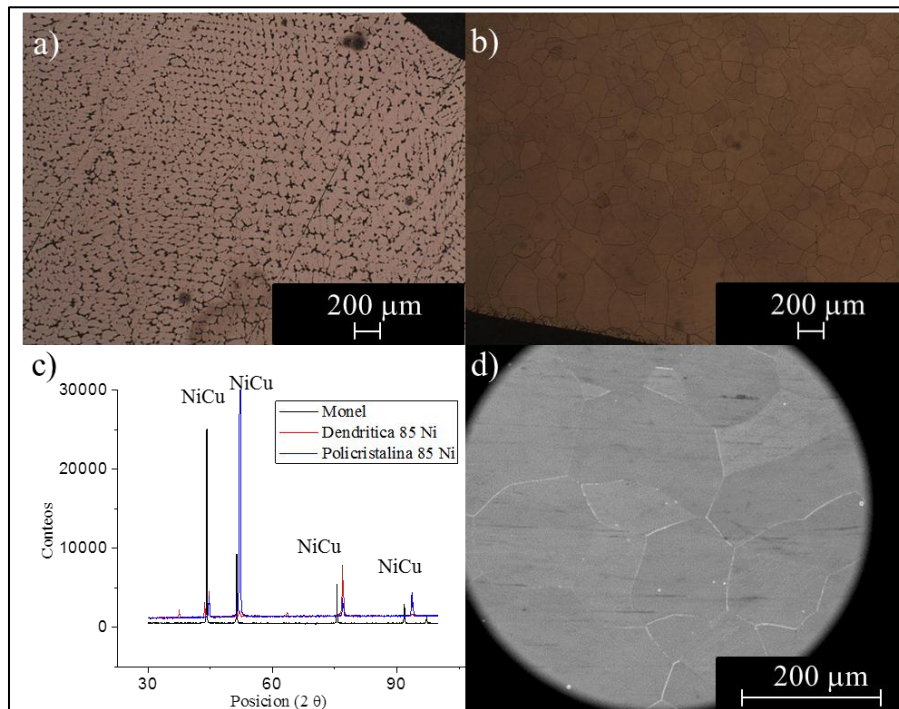


Figura 3.20. Micrografías de la aleación 85-15 Ni-Cu a) fase dendrítica y b) muestra cristalizada. c) Comparación de los resultados de DRX de las dos microestructuras y d) imagen de SEM de la muestra policristalina.

Es evidente, que el método seleccionado para producir una recristalización en las aleaciones dendríticas sintetizadas fue suficiente, ya que todas las probetas presentan una estructura policristalina.

Es bien conocido, que el tamaño de grano de un material o aleación policristalina, puede ser controlado, mediante deformación y tratamientos térmicos, lo cual es conveniente para el desarrollo de materiales para aplicaciones a nivel ingeniería. Esto puede llevarse a cabo bajo condiciones específicas para cada material o aleación, siendo las variables más importantes; la composición y la concentración de los materiales. Sin embargo nuestro interés por obtener aleaciones ferromagnéticas policristalinas, se basa en que los granos de una microestructura ferromagnética, denotan dominios magnéticos bien definidos, mientras que la microestructura dendrítica, podría no presentar estos dominios y por lo tanto, presentar un efecto no favorable en cuanto a lo que se refiere a su transición de fase ferromagnética a paramagnética.

En la figura 3.21a) y b), muestra los patrones de difracción amplificados de las muestras dendríticas y de las muestras recristalizadas. Para tener punto de comparación se integró el patrón DRX correspondiente a la aleación comercial Monel. Es importante mencionar que todas las aleaciones, fueron identificadas como materiales con fases NiCu, pero correspondían a diferentes cartas identificadoras, lo cual es indicativo de las diferencias en la concentración de las aleaciones. También se puede observar de manera general que los picos de intensidad están recorridos, lo cual se relaciona con el estrés generado durante el proceso de forjado de dichos materiales.

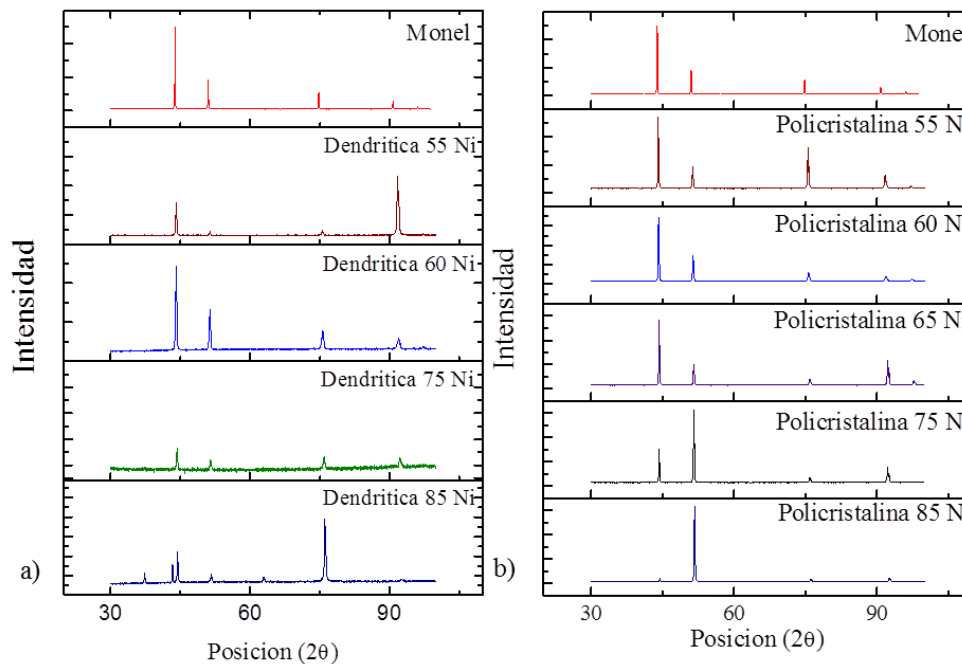


Figura 3.21. a) Patrones de difracción de las muestras dendríticas y b) patrones de difracción de las muestras policristalinas comparadas con la muestra comercial Monel.

Por lo tanto, a través de técnicas metalúrgicas de fusión, deformación y tratamientos térmicos, se pudo obtener aleaciones ferromagnéticas con microestructura policristalinas base níquel y con diferentes concentraciones de cobre.

La siguiente etapa trata de la determinación de las temperaturas de Curie para las diferentes aleaciones mediante la caracterización de sus propiedades eléctricas, térmicas y magnéticas, tales resultados serán explicados a continuación.

La idea de identificar la temperatura de Curie por diferentes técnicas, es con la finalidad de verificar plenamente si un cambio en la concentración de la aleación modifico la temperatura de Curie de dichas aleaciones.

En la figura 3.22, se presentan los resultados de DSC obtenidos para las diferentes aleaciones ferromagnéticas. En dichos resultados no se ve claramente la presencia de alguna transición magnética para las diferentes aleaciones. Por lo tanto se infirió que dicha técnica no alcanza a detectar la transición ferromagnética de las aleaciones ferromagnéticas diluidas. Por tal motivo se prosigió a realizar las medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura.

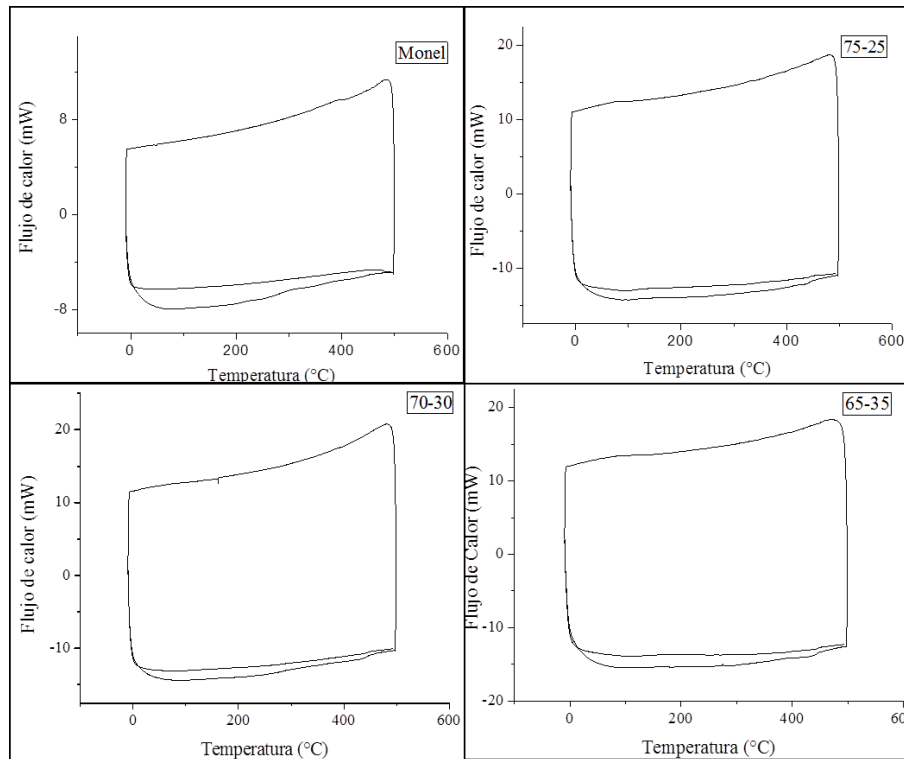


Figura 3.22. Resultados DSC de las diferentes aleaciones sintetizadas, incluyendo la aleación Monel.

Tras analizar cuidadosamente los resultados obtenidos, inferimos que no se alcanza a detectar la transición de fase ferromagnética a paramagnética mediante esta técnica para las aleaciones sintetizadas. Por esta misma razón, en la siguiente imagen se presentan los resultados obtenidos de la caracterización eléctrica para las muestras de monel y $\text{Ni}_{70}\text{Cu}_{30}$. Cabe mencionar que para esta caracterización se han elegido estas dos muestras, por su similitud en su composición. En la figura 3.23 se muestran los resultados obtenidos. Se puede observar claramente que la muestra monel muestra una transición alrededor de los 260K, mientras que la aleación muestra una transición alrededor de los 320K. En el caso de la muestra monel, dicha temperatura no coincide con la temperatura de 300K reportada para dicha aleación, y dado que su concentración es muy similar a la de la aleación, de aquí se puede inferir que la temperatura de 320K obtenida para la aleación tampoco es muy precisa. En base a esto se dedujo que posiblemente esta técnica de caracterización para la temperatura de Curie no es muy fiable o la transición de fase ferromagnética a paramagnética, no es tan significativa para afectar la conductividad eléctrica en este tipo de aleaciones ferromagnéticas, con lo cual se pierde sensibilidad y precisión en la medida.

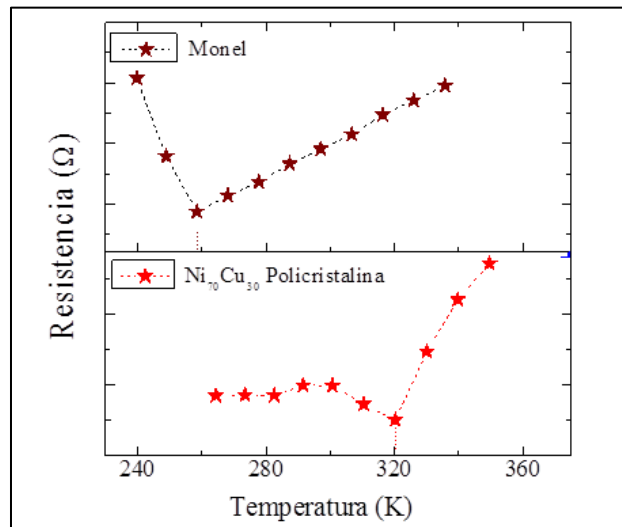


Figura 3.23. Resistencia eléctrica en función de la temperatura para una muestra de Monel y la aleación $\text{Ni}_{70}\text{Cu}_{30}$.

Con el fin, de detectar de una manera más precisa la transición de fase ferromagnética a paramagnética al superar la temperatura de Curie, se optó por medir de manera directa la inductancia magnética en función de la temperatura para todas las aleaciones. Este proceso se describe ampliamente en la sección de técnicas de caracterización.

De esta manera, midiendo la inductancia de las aleaciones a diferentes temperaturas, localizamos los puntos de transformación de fase ferromagnética a paramagnética.

En la figura 3.24, se muestran los resultados obtenidos al medir la inductancia magnética en función de la temperatura para las diferentes aleaciones.

Se observa que a medida que las muestras disminuyen su contenido de cobre, aumentan su temperatura de Curie. Este resultado es importante, ya que de esta manera se logra controlar la temperatura de Curie incluso a valores cercanos a la temperatura ambiente. Otra aportación importante de estas medidas es que las muestras con mayor contenido de cobre, tienden a tener menores valores en sus inductancias magnéticas, esto significa que la aleación cada vez pierde su carácter ferromagnético.

Adicionalmente en dichas figuras, se presentan también los resultados para las muestras dendríticas, se ve claramente que su temperatura de Curie es muy similar a la de su contraparte policristalina, sin embargo su inductancia es menor, esto es indicativo de una transición ferromagnética paramagnética muy débil. Por lo tanto la hipótesis planteada de

que las muestras policristalinas presentarían un mejor carácter ferromagnético que las dendríticas queda plenamente probada. De aquí el hecho de empeñarnos en obtener muestras con estructura policristalina.

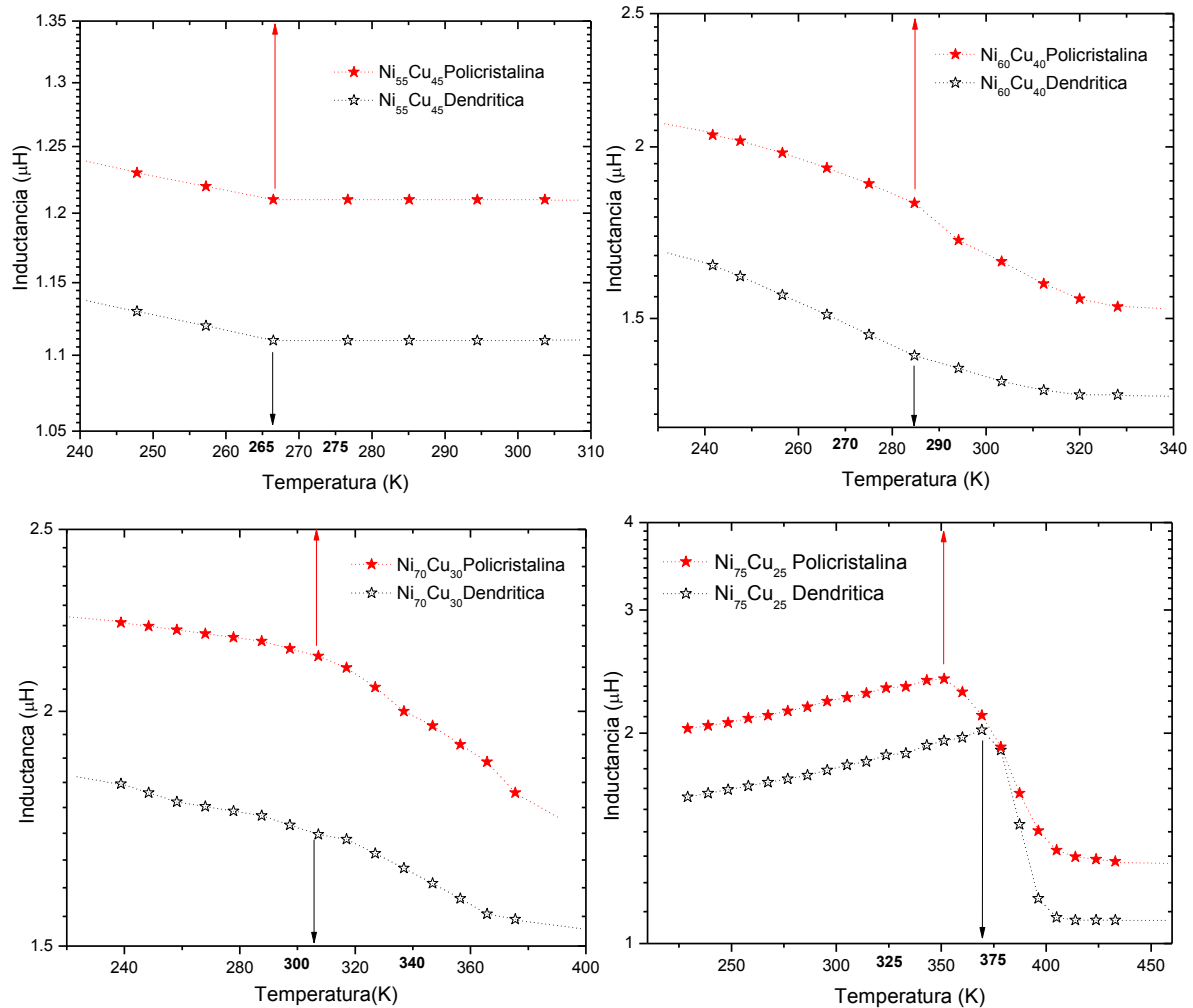


Figura 3.24. Comportamiento de inductancia contra temperatura para las aleaciones con diferentes concentraciones.

Adicionalmente, la figura 3.25 muestra las medidas de inductancia magnética en función de la temperatura para la aleación con un 15% de contenido de cobre, donde podemos apreciar que no es alcanzada la temperatura de Curie y ya que el límite del equipo de medición es hasta 500 K. Dado que la temperatura de Curie del níquel es superior a los 600K y debido a que esta muestra tiene un alto contenido de níquel, posiblemente su temperatura de Curie este muy cercano a los 600K. En el recuadro que aparece en la misma figura presenta la medida de inductancia para una muestra de níquel puro y se observa claramente que debido

al límite del equipo no se superan los 500K, razón por la cual, no se detecta el punto Curie del níquel.

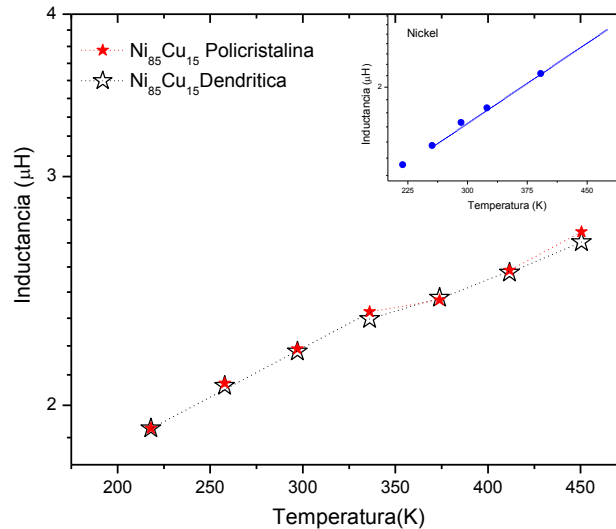


Figura 3.25. Inductancia en función de la temperatura para la aleación Ni85Cu15 y Níquel.

Para el desarrollo del dispositivo de rectificación térmica se optó solamente por las aleaciones níquel 65 y níquel 70, esto con la idea de poder realizar la experimentación a temperatura ambiente y sobre todo buscar aplicaciones de este tipo de fenómenos a dicha temperatura. A continuación se presentan los resultados para los diodos térmicos obtenidos en este trabajo de tesis.

3.3. Desarrollo y evaluación del diodo térmico

Primeramente, comenzaremos mostrando las curvas Q vs ΔT tanto para el silicio, como para la silica. La figura 3.26 a), y b) muestran el típico comportamiento lineal esperado para este tipo de materiales. En ambas gráficas se observa que la pendiente de la recta queda prácticamente constante lo cual es indicativo de que tales materiales se están comportando como una resistencia térmica o barreta térmica convencional, tal como lo hacen las resistencias eléctricas bajo la ley de Ohm.

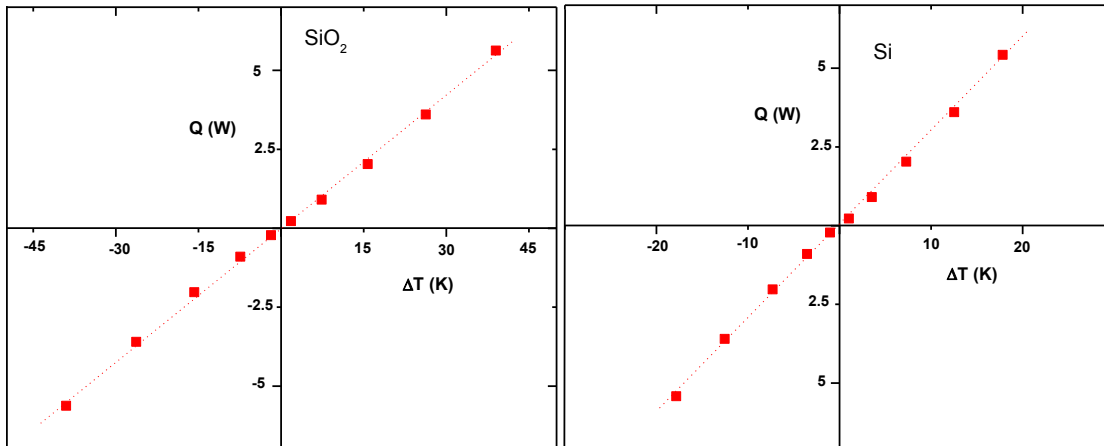


Figura 3.26. Graficas Q vs ΔT , Para a) Silicio monocristalino y b) SiO_2 amorfo.

En tales figuras se observa que aunque los comportamientos al flujo de calor de ambos materiales es lineal, existe una gran diferencia en cuanto los ΔT generados por una muestra con respecto a la otra. Esto se debe a que la sílice genera ΔT mucho mas grandes que el silicio debido a la diferencia en sus conductividades térmicas. Este comportamiento es similar a su contraparte eléctrica, es decir cuando se aplican los mismos niveles de corriente eléctrica a dos resistencias de diferente valor, tales dispositivos tienden a generar entre sus terminales diferentes caídas de voltaje.

A partir del modelo propuesto por C. Dames [12], se desarrolló un dispositivo de rectificación térmica preliminar uniendo Silicio monocristalino y sílice, en seguida se le hizo pasar un flujo de calor en dirección $\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2$ y viceversa, $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$, los resultados de las curvas Q vs ΔT se muestran en la figura 3.27.

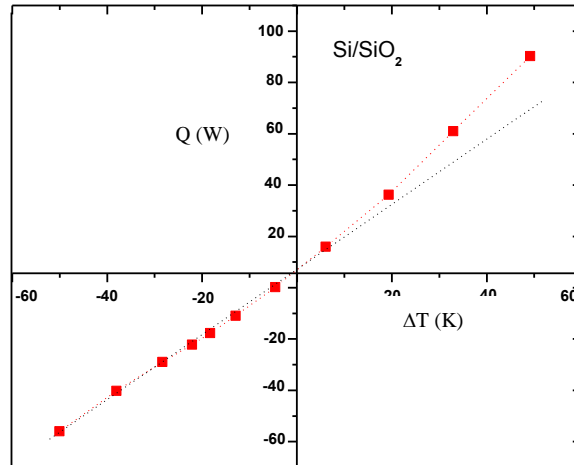


Figura 3.27. Gráficas Q vs ΔT , Para el diodo formado por Silicio monocristalino y SiO_2 amorfo.

En la figura anterior, se comprueba que si utilizamos dos materiales con diferente dependencia de su conductividad térmica con la temperatura, en uno de los sentidos del flujo del calor, se producirá una respuesta no lineal al flujo, mientras que en el sentido contrario, se comportará lineal, tal como las resistencias térmicas comunes. En este comportamiento de flujo asimétrico, se presenta el factor de corrección, el cual se define como la cantidad de calor que fluye en un sentido entre la cantidad de calor que fluye en sentido opuesto, $R = \frac{Q^+}{Q^-}$. En el caso de las curvas Q vs ΔT de la figura 3.26 el factor de corrección es igual a 1. Esto debido a que las resistencias térmicas representadas en este caso por las pendientes de dichas curvas son iguales, de modo que en ambas direcciones oponen la misma resistencia al flujo térmico. Este tipo de rectificador térmico se basa en la dependencia de la conductividad térmica en función de la temperatura y normalmente es necesario que ambos materiales tengan diferentes dependencias. En este caso el silicio presenta un $\frac{dk}{dt} < 0$ y el SiO_2 $\frac{dk}{dt} > 0$, esto se puede observar en las curvas de conductividad térmica k vs ΔT , las cuales se muestran en la figura 3.28.

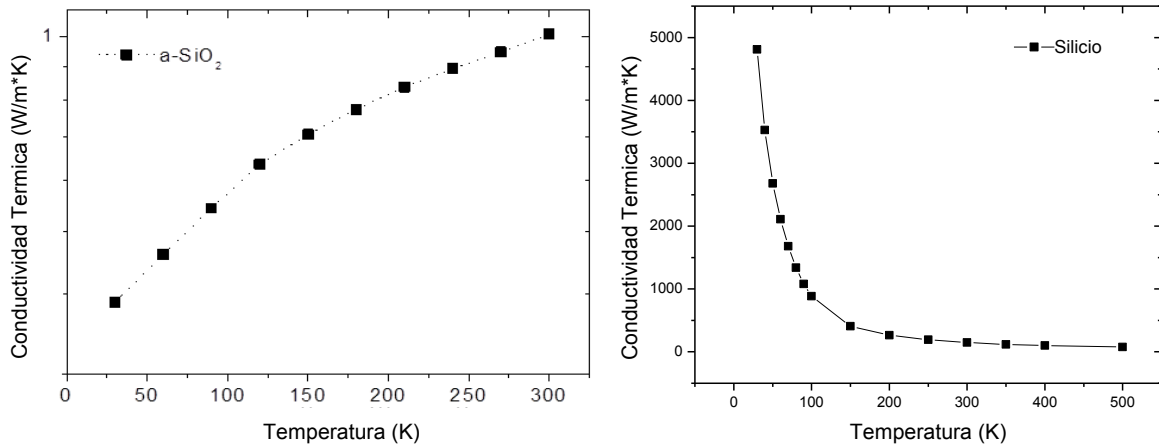


Figura 3.28. Curvas de Conductividad térmica en función de la temperatura para a) Silicio monocristalino y b) SiO₂ amorfo.

Sin embargo este tipo de rectificación presenta factores de muy bajos, de alrededor de $R=1.3$, por tal motivo se le considera una estrategia de rectificación poco prometedora [12]. A continuación se presentan los resultados de los diodos térmicos basados en aleación ferromagnética y silicio o sílice. La figura 3.29 presenta las graficas Q vs ΔT para las aleaciones Niquel₇₀Cobre₃₀ y Niquel₆₅Cobre₃₅ con silicio y sílice en ambas aleaciones.

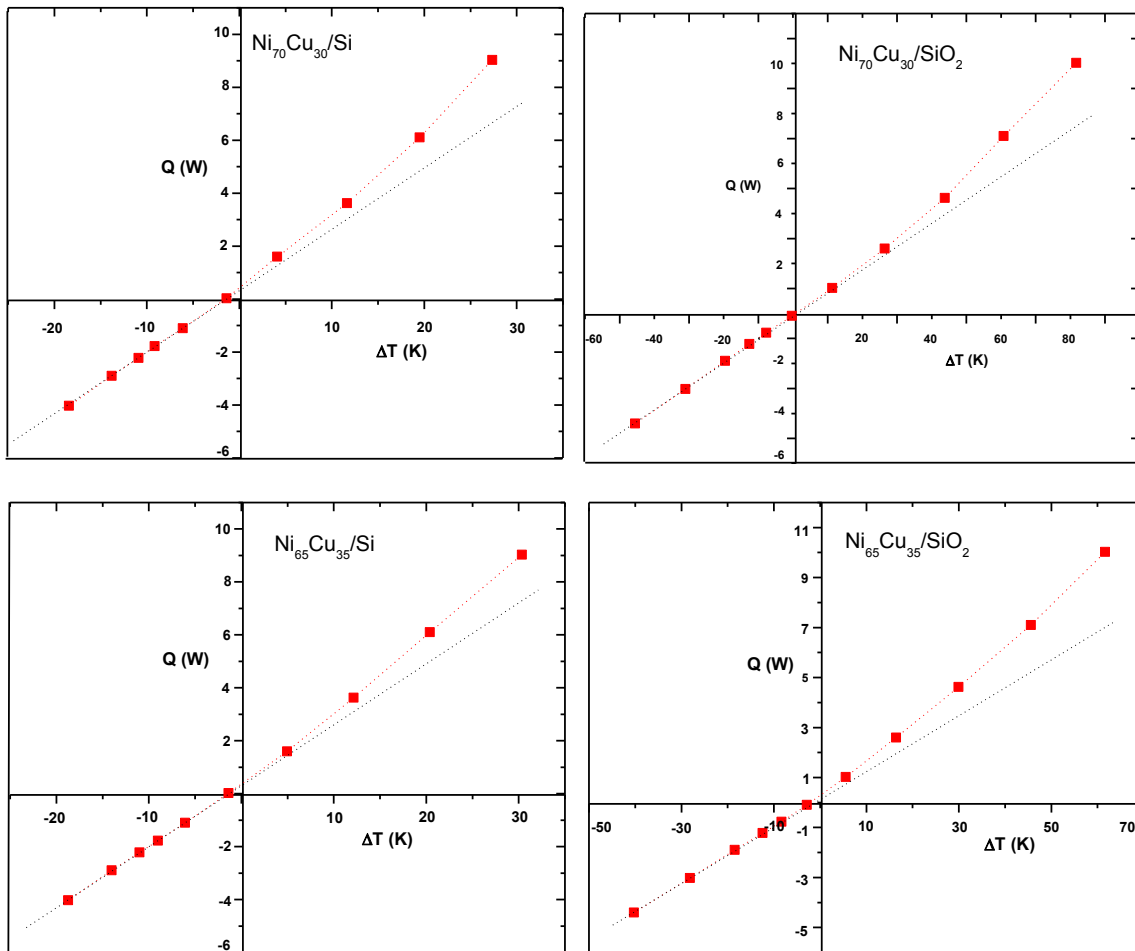


Figura 3.29. Gráficas Q vs ΔT , para los diodos térmicos fabricados con las aleaciones Níquel₆₅Cobre₃₅ y Níquel₇₀Cobre₃₀, con Silicio y sílice.

En general se puede observar un comportamiento de rectificación térmica tanto para los diodos térmicos base silicio, como para los basados en sílice. Nuevamente se observa que para los diodos térmicos base sílice, los incrementos de temperatura son mayores comparados con los base silicio. A pesar de que los flujos de corriente térmica aplicados son esencialmente los mismos.

Esta claro que pese a la diferencia de los ΔT generados ante el flujo de calor, se pueden apreciar los comportamientos asimétricos de la resistencia térmica inducidos con nuestras aleaciones ferromagnéticas, es decir, para flujos en un sentido se ve claramente un comportamiento no lineal, mientras que para los flujos en sentido opuesto la tendencia es totalmente lineal.

La evaluación de los factores de corrección para estos diodos se discutirá a continuación. De manera general, la resistencia térmica (R_{Th}) es igual a $R_{Th} = \frac{\Delta T}{Q}$, por lo tanto $Q = \frac{\Delta T}{R_{Th}}$, lo cual podemos separar como $Q = \frac{1}{R_{Th}} \Delta T$ y dado que R_{Th} es una función de la temperatura $\frac{1}{R_{Th}} = f(T)$, al menos en la parte no lineal de las curvas Q vs ΔT de los diodos aquí presentados, entonces el flujo de calor total en esta dirección viene dado por $Q^+ = \int f(T) \Delta T$, donde $f(T) = \frac{dQ}{dT}$ se obtiene a partir de la derivada de la ecuación que ajusta los puntos experimentales en los datos Q vs ΔT . Por lo tanto la integral de esta derivada, en el rango de temperaturas ΔT da cada cantidad de flujo térmico suministrada en esta dirección. Para la parte lineal de la curva Q vs ΔT la cantidad de calor Q viene dada por el área $Q^- = \frac{1}{R_{Th}} \Delta T$, donde $\frac{1}{R_{Th}}$ es una constante, de esta manera se obtiene la cantidad de flujo térmico aplicado en sentido opuesto. Esta definición del factor de rectificación térmica es la mas ampliamente usada entre los grupos de investigación, dado que cuantifica la cantidad de calor que pasa en un sentido respecto al sentido opuesto. Sin embargo, hay otras definiciones reportadas en la literatura. En la tabla 3.1 se muestran los modelos propuestos por distintos autores:

Referencia	Relación
C. Dames [12]	$\gamma = \frac{Q_{LR} - Q_{RL}}{Q_{RL}}$
D.G. Walker [24]	$\varepsilon = \frac{h_{large} - h_{small}}{h_{small}}$
N.A. Roberts, D.G. Walker [49]	$\varepsilon = \frac{k^+ - k^-}{k^+ + k^-}$

Tabla 3.1. Modelos para calcular el factor de rectificación térmica.

Nosotros en este trabajo hemos calculado el factor de rectificación a partir de $R = \frac{Q^+}{Q^-}$, tal como explicamos previamente.

La figura 3.30, presenta de igual manera los resultados de rectificación térmica obtenidos para los sistemas en los que se utilizaron las aleaciones Niquel₆₅Cu₃₅ y Niquel₇₀Cobre₃₀.

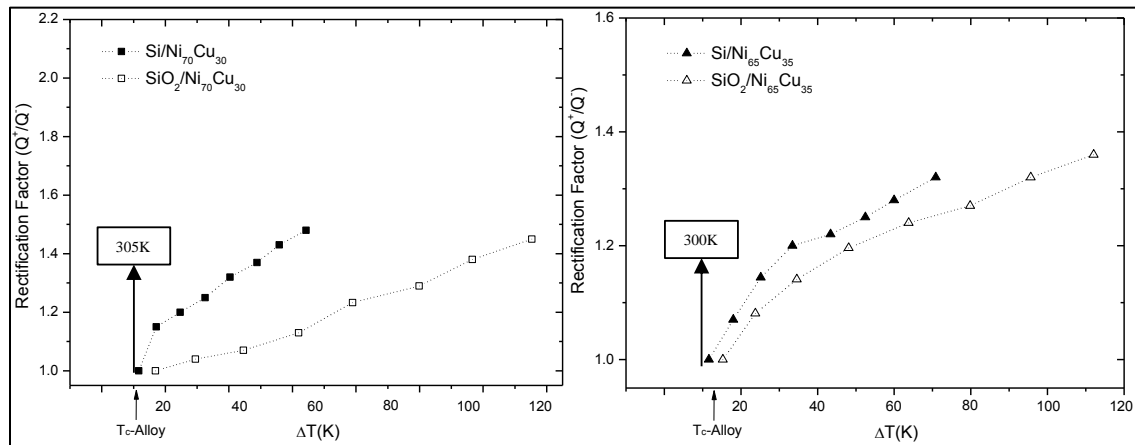


Figura 3.30. Graficas Factor de Rectificación (Q^+/Q) vs ΔT , de los diodos fabricados con las aleaciones Niquel₇₀Cobre₃₀ y Niquel₆₅Cobre₃₅, con Silicio monocristalino y sílice.

En ambas figuras se puede apreciar que los diodos térmicos base silicio independientemente de la aleación, alcanzan valores de rectificación térmica mayores con incrementos de temperatura relativamente bajos comparados con los diodos térmicos base sílice. Por ejemplo, en el caso del diodo Niquel₇₀Cobre₃₀, se observa claramente que la rectificación térmica comienza a partir de la desactivación de los magnones, esto es por arriba de la temperatura Curie de la aleación. En este caso, la temperatura Curie de dicha aleación se presenta alrededor de los 305K y su valor de rectificación térmica es de aproximadamente $R=1.5$ para un incremento de temperatura de 60K por arriba de su T_c . Mientras que para su diodo similar base sílice tiende a tomar un valor de $R=1.4$, pero con un incremento de temperatura de aproximadamente 120K por encima de su T_c . Para la aleación Niquel₆₅Cobre₃₅ se observa un comportamiento similar. Es de destacar que esta aleación presenta factores de rectificación térmica menores que la aleación Niquel₇₀Cobre₃₀, lo cual demuestra el claro efecto de los magnones sobre la rectificación térmica. Cabe mencionar que la muestra Niquel₇₀Cobre₃₀ presentaba un mayor carácter ferromagnético en las curvas de inductancia magnética contra temperatura, que la muestras con mayor contenido de cobre.

Hasta este punto podemos concluir que la rectificación térmica por medio de la activación y desactivación de magnones es una estrategia prometedora en virtud de incrementar dicho factor, por ejemplo los valores de rectificación térmica hasta aquí obtenidos son mayores que los basados en el diodo Si/SiO₂, en el primer caso $R=1.5$ y $R=1.3$ respectivamente. Esta

claro que a través de la rectificación por medio de magnones, pueden obtenerse valores mayores, sin embargo el punto clave esta en obtener aleaciones o materiales altamente ferromagnéticos y con temperaturas de Curie alrededor de la temperatura ambiente.

Por otra parte, se considera que el Fe, Co, Ni, son los únicos materiales ferromagnéticos, esto es verdad si se considera que dicha característica la presentan a por debajo de sus temperaturas de Curie, las cuales son 1043, 1390 y 629K respectivamente. Por lo tanto a temperatura ambiente siempre serán ferromagnéticos. De modo que para desactivar térmicamente sus magnones tendríamos que superar estas temperaturas, a pesar de ser excelentes ferromagnéticos, esta característica los deja fuera de cualquier aplicación como rectificadores térmicos a temperatura ambiente. Un caso especial es el del gadolinio, el cual es un material muy interesante, ya que presenta una temperatura de Curie (292K) ligeramente por debajo de la temperatura ambiente (300K), tal vez por esta razón no se considera en el grupo principal de los ferromagnéticos, ya que generalmente se encontrara en su fase paramagnética. Esta característica lo hace ideal para aplicaciones de rectificación térmica inducida por magnones a temperatura ambiente, ya que presenta por debajo de esta temperatura excelentes propiedades ferromagnéticas.

Aunque la temperatura de Curie de dicho material ya esta plenamente reportada en la literatura [48], en este trabajo le hemos medido a manera de verificación a través de las técnicas de DSC, Resistencia eléctrica e inductancia magnética en función de la temperatura, tal como se explico en secciones anteriores. Los resultados de dichas mediciones se muestran en la figura 3.31.

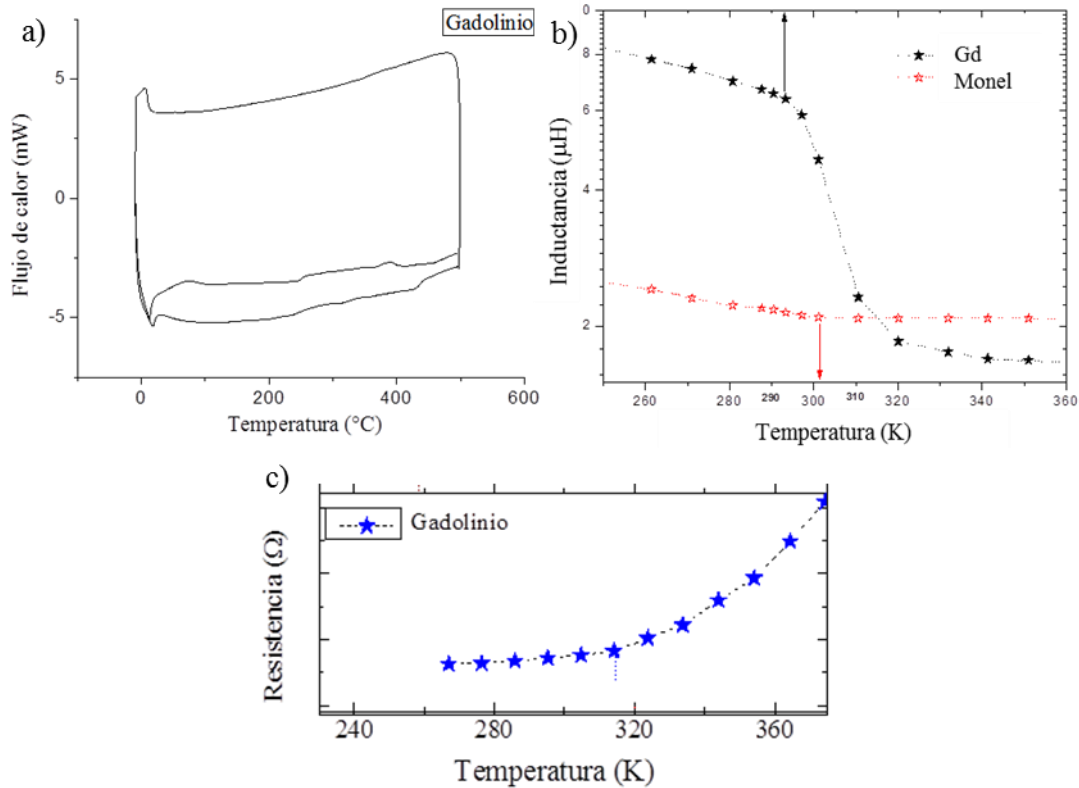


Figura 3.31. Temperaturas de Curie obtenidas por medios de las diferentes técnicas de caracterización propuestas.

Se puede observar claramente de los graficos que temperaturas de Curie de 20°C, 292K y 315K, fueron obtenidos por las técnicas de DSC, resistencia e inductancia en función de la temperatura respectivamente. Indiscutiblemente, la técnica que muestra una sorprendente precisión es la correspondiente a la medida de la inductancia magnética en función a la temperatura.

A continuación se muestran en la figura 3.32 las curvas Q vs ΔT , para diodos fabricados en la configuración Gd/Si y Gd/SiO₂.

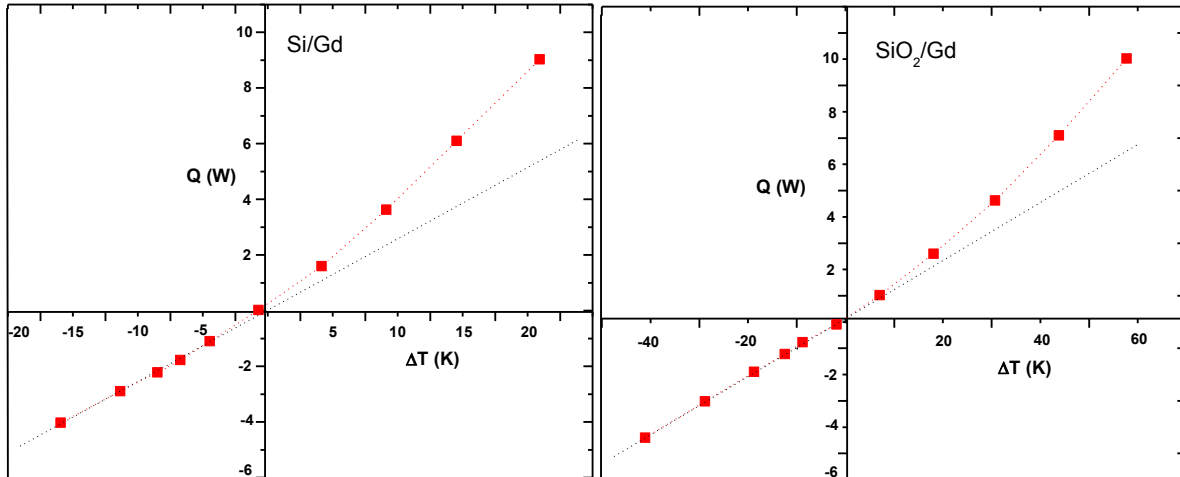


Figura 3.32. Graficas Q vs ΔT , Para el diodo formado por Si/Gd y SiO₂/Gd.

En dichos gráficos se observa claramente una conducción asimétrica de flujo de calor, la cual esta asociada con los cambios pendiente en las curvas al compararse la región lineal con la región no lineal. La figura 3.33 muestra los factores de rectificación en función de incremento de la temperatura sobre el dispositivo para ambos diodos térmicos. Tales figuras muestran que la rectificación térmica comienza a partir de la desactivación térmica de los magnones la cual es alrededor de los 292K. Es impresionante ver como con tan solo un incremento de temperatura de 30K por arriba de la temperatura de Curie se alcancen factores de rectificación de alrededor de $R=1.9$. Sin embargo, en el caso de la muestra con sílice, con gradientes superiores a 90K, se obtienen valores alrededor de $R=1.7$.

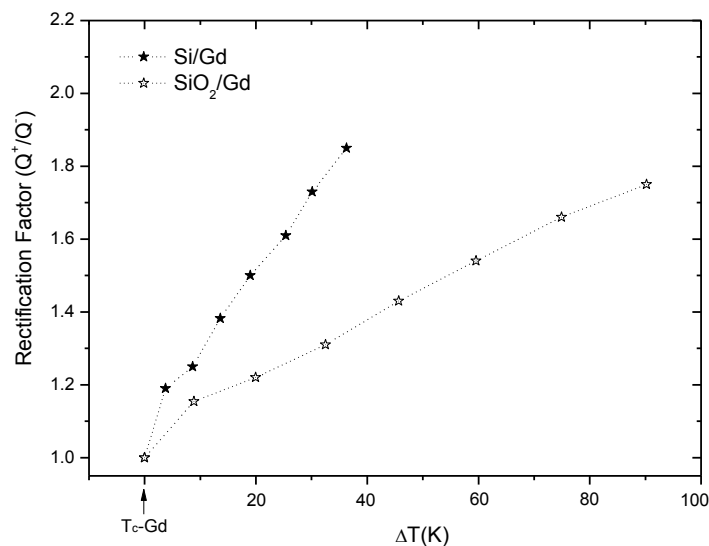


Figura 3.33. Graficas Factor de Rectificación (Q^+/Q^-) vs ΔT , de los diodos Si/Gd y SiO₂/Gd.

Esta claro que limitaciones en nuestro equipo no nos permitió aplicar corrientes mayores sobre la muestra Si/Gd, sin embargo si seguimos la línea de tendencia podemos obtener valores de rectificación térmica superiores a $R=2$.

Finalmente, la figura 3.34 muestra los resultados comparativos e los factores de rectificación en función del incremento de temperatura para todos los diodos térmicos analizados en este trabajo. Sin duda alguna, el diodo Si/Gd muestra el mayor factor de rectificación térmica con el menor incremento de temperatura, esto da una idea de la influencia de los magnones sobre la rectificación térmica. Queda claro que las aleaciones aquí sintetizadas tienen una temperatura de Curie alrededor de la temperatura ambiente, sin embargo su reducido carácter ferromagnético resulta en factores de rectificación térmica menores comparados a los del gadolinio. Adicionalmente, también se puede observar que los diodos con base Silicio, son los que presentan mejores factores de rectificación térmica comparados con los diodos base sílice.

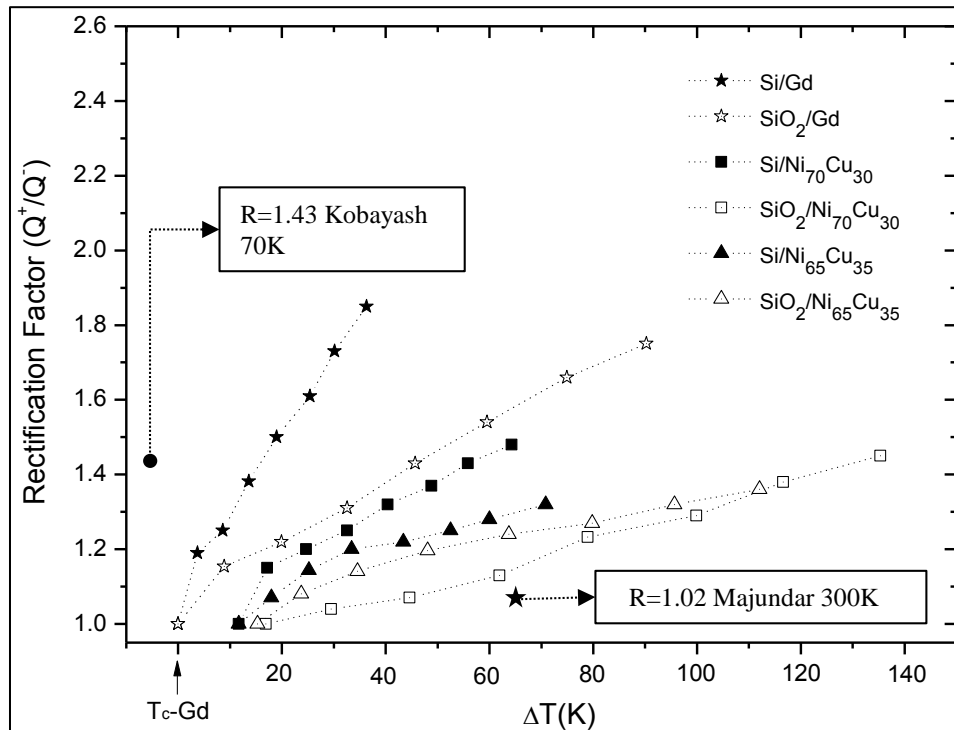


Figura 3.34. Gráficas Factor de Rectificación (Q^+/Q^-) vs ΔT , de los diodos fabricados y evaluados en esta investigación.

Por lo tanto, la naturaleza cristalina del silicio, sumada a las propiedades ferromagnéticas de un material, son un perfecto mecanismo de rectificación, con el cual se obtuvieron valores mas altos a los reportados hasta este momento. En la tabla 3.2 se resumen los factores de rectificación térmica mas destacables.

Investigador	Sistema	Temperatura	Rectificación
Kobayashi	LaCo ₃ /La _{0.7} Sr _{0.3} CoO ₃	70K	1.43
Scheibner	Puntos cuanticos	70K	1.11
Majundar	CNT	300K	1.02-1.07
Baowen li	Cadena 1D	Molecular	.98
En este trabajo	Si/Gd	$\frac{dk}{dT} T_c$	1.89
En este trabajo	Si/Aleación Ferromagnética	$\frac{dk}{dT} T_c$	1.5

Tabla 3.2. Valores obtenidos del factor de rectificación térmica bajo el modelo $R = \frac{Q^+}{Q^-}$ [48].

Lo importante de los resultados obtenidos en este trabajo es que el único rectificador térmico actualmente reportado tiene un factor de rectificación entre $R=1.02-1.07$, a temperatura ambiente. Cabe mencionar que este dispositivo esta basado en un nano hilo de carbón.

Es de destacar que por medio de la estrategia en este trabajo desarrollada hemos incrementado de manera significativa el valor de la rectificación térmica con respecto a los resultados experimentales previamente propuestos.

4. CONCLUSIONES

En este estudio nosotros reportamos un nuevo mecanismo basado en la activación y desactivación de magnones a temperatura ambiente a través de la sintonización de la temperatura de Curie en aleaciones ferromagnéticas, por lo tanto, por medio de la temperatura de Curie, es posible controlar la magnitud de la resistencia térmica en los materiales ferromagnéticos obteniendo con ello efectos de rectificación térmica de una manera simple.

Este nuevo enfoque abre el camino para alcanzar factores de rectificación térmica mayores que $R=2$ a temperatura ambiente, los cuales superan significativamente a los factores de rectificación térmica encontrados de manera experimental con otras estrategias de rectificación térmica.

Una de las principales ventajas de este mecanismo de rectificación térmica es que sus factores de rectificación térmica son superiores a los obtenidos por medio de sistemas nanoestructurados. Esto es una característica importante ya que desde un punto de vista de aplicación, un sistema de rectificación de este tipo presenta mejor estabilidad mecánica que los basados en nanotubos y nanohilos de carbón y silicio respectivamente.

A diferencia de los valores de rectificación térmica los cuales son reportados a temperaturas de alrededor de los 70K, en el presente trabajo cabe destacar que los valores de rectificación térmica se encuentran en las vecindades de la temperatura ambiente, lo cual incrementa su potencial de aplicación.

Finalmente en este trabajo se ha desarrollado una técnica basada en medidas de impedancia térmica, la cual permite una caracterización completa de las propiedades termofísicas de los materiales, a diferencia de las técnicas actuales, las cuales solo permiten la caracterización parcial de dichas propiedades.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] M. Terraneo, M. Peyrard and G. Casati. *Physical Review Letters*, 88(9), 094302 (2002).
- [2] Baowen Li, Lei Wang and G.Casati. *Physical Review Letters*, 93(18), 184301 (2004).
- [3] N. Yang, N. Li, L. Wang and Baowen Li. *Physical Review B*, 76(2). 020301(2007).
- [4] T. Ruokola, T. Ojalén and A. P. Jauho. *Physical Review B*, 79. 144306 (2009).
- [5] M. Peyrard. *Europhysics Letters*, 5, pp 1-15 (2006).
- [6] N. Yang, G. Zhang and Baowen Li. *Applied Physics Letters*, 93. 243111 (2008).
- [7] D. Segal and A. Nitzan. *Physical Review Letters*, 94(3), 094301 (2005).
- [8] B. Hu, L. Yang and Y. Zhang. *Physical Review Letters*, 97(12), 124302 (2006).
- [9] G. Wu and Baowen Li. *Physical Review B*, 76(8). 085424 (2007).
- [10] Baowen Li, J. Lan and L. Wang. *Physical Review Letters*, 95(10), 104302 (2005).
- [11] J. Hu, X. Ruan and Y. P. Chen. *Nano-Letters*, 9(7), 2730 (2009).
- [12] C. Dames. *Journal of Heat Transfer*, Vol. 131 (2009).
- [13] W. Kobayashi, Y. Teraoka, and I. Tersaki. *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, Vol. 39, No. 9 (2010).
- [14] D. Sawaki, W. Kobayashi, Y. Moritomo, and I. Terasaki. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 98, (2011).
- [15] H. Hayashi, Y. Ito and K. Takahashi. *Journal of Mechanical Science and Technology* 25 (1) (2011).
- [16] M. Schmotz, J. Maier, E. Scheer and P. Leidererrerr. *New Journal of Physics* 13(8pp), 113027 (2011).
- [17] A. Balandin. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5. 1015 (2005).
- [18] L. Wang and Baowen Li. *Physics World*, 27 (2008).
- [19] C. Starr. *Physics*, 7. pp. 15 (1936).
- [20] T. Tong and A. Majumdar. *Review of Scientific Instruments*, 77(10), 104902 (2006).
- [21] T. Y. Choi, D. Poulikakos, and Urs Sennhauser. *Nano-Letters*, 6(8), 1589 (2006).
- [22] C. W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar and A. Zettl. *Science*, 314(17), 1121(2006).

- [23] R. Scheibner. [arXiv:cond-mat/0703514v1] (2008).
- [24] Walker, Greg. 18th. National & 7th ISHMT-ASME, Heat and Mass Transfer Conference, January 4-6, (2006).
- [25] P. F. Stevenson, Journal of Heat Transfer, 113:30–36, (1991).
- [26] P. W. O’Callaghan, Journal of Physics D: Applied Physics, 3:1352–1358, (1970).
- [27] Shailendra K. Parihar, International Communications in Heat and Mass Transfer Volume 24, Issue 8, Pages 1083-1092 (1997).
- [28] Donald R. Askeland, Science and Engineering of Materials, Fourth Edition.
- [29] Terry M. Tritt, Thermal Conductivity Theory, Properties, and Applications, 1-94.
- [30] Brian C. Dalya, George A. Antonellia, Humphrey J. Maris, Measurements of the thermal conductivity of amorphous materials with low dielectric constants, Physica B 316–317 (2002) 254–257.
- [31] R.E. Taylor, L.R. Holland, R.K. Crouch, High Temp. High Press. 17 (1985) 47.
- [32] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho, P.G. Klemens, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 1. Thermal Conductivity of Metallic Elements and Alloys, IFI/Plenum Press, New York, 1970.
- [33] Liang-fu Lou, Introduction to phonons and electrons, 95-130.
- [34] Charles Kittel, Introduction to solid estate physics, eighth edition, (pp. 330-334)
- [35] I. Nagy and L. Pal, Thermoelectric power and electrical resistivity of some Ni-Based Alloys near the Curie point, Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 35 (I-4), pp. 99-104 (1974).
- [36] P. J. Jackson, Physics Letters, Electrical and thermal conductivity of NiCu alloys in the neighbourhood of the Curie point, Volume 28A, Number 1, (1968)
- [37] J. B. Sousa, Journal of Low Temperature Physics, A new model for the volume fraction of martensitic transformations, Vol. 18, Nos. 1/2, (1975).
- [38] Ali M., Journal of Thermal Analysis, Critical Behavior of thermal resistivity of Ni, Vol. 35121-129 (1987).
- [39] A. A. Ghani Awad, Indian J. Phys., Spin disorder scattering in Nickel and Iron, 52A227 (1978).
- [40] Jean-Jacques Forney, Phys. kondens. Materie 16, 147--162 (1973)

- [41] R. Jin, Y. Onose, Y. Tokura, D. Mandrus, P. Dai, and B.C. Sales, In-Plane Thermal Conductivity of Nd₂CuO₄: Evidence for Magnon Heat Transport.
- [42] C. W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar and A. Zettl. Science, 314(17), 1121 (2006).
- [43] R. Scheibner. [arXiv:cond-mat/0703514v1] (2008).
- [44] M. C. SONG, H. G. KIM and K. T. KIM, Int. J, Mech Sci. Vol. 38, No. II, pp. 1197 1208, 1996
- [45] Kôki Ikeda and Kazuo Tanosaki, Transactions of Japan Institute of Metals, Vol. 25, No. 7 (1984),pp. 447 to 457.
- [46] ASTM E11-04 Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes.
- [47] ASM Speciality Handbook “Nickel, Cobalt and Their Alloys.
- [48] T. Lewowski and K. Wozniak, Eur. J. Phys. 18 (1997) 453–455. Printed in the UK.
- [49] N.A. Roberts, D.G. Walker, A Review of Thermal Rectification Observations and Models in Solid Materials, Department of Mechanical Engineering, Vanderbilt University, Nashville, TN USA, 37325.

APENDICE A

Impedancia térmica y propiedades termofísicas de sólidos

En este apéndice se reporta el desarrollo de una técnica para la caracterización de las propiedades termofísicas tales como conductividad térmica, capacidad calorífica, difusividad térmica y efusividad térmica en materiales sólidos.

A continuación se presentan tanto los fundamentos físicos y matemáticos en los que se basa la presente técnica.

A.1 Impedancia térmica: un concepto general

La caracterización de los sistemas térmicos se puede realizar mediante el uso de mediciones de impedancia térmica. Si un gradiente de temperatura se impone entre dos superficies, se genera un flujo de calor entre ellas. La impedancia térmica se define como la diferencia de temperatura entre dos superficies cerradas isotérmicas, dividido por el flujo total de calor entre ellos. Se requiere además que todo el flujo de calor sea conservado, es decir, sin que ocurra acumulación neta de energía térmica en el volumen entre las superficies. Definiendo T_h y T_c como las temperaturas constantes de la superficie caliente y la fría, respectivamente, y la tasa de flujo de calor total entre ellos como P , la impedancia térmica cuando se alcanza el equilibrio térmico entre ellos es:

$$Z_{dc} = \frac{T_h - T_c}{P} = \frac{\Delta T}{P} \quad (\text{a.1})$$

La ecuación a.1 es la equivalencia térmica de la ley de Ohm. ΔT juega el papel de un Voltaje generado, P desempeña el papel de una corriente aplicada y Z_{dc} desempeña el papel de una resistencia térmica. Esta ecuación sólo es válida en el límite lineal, donde la diferencia de temperatura ΔT es pequeña. Dado que en este caso ΔT es una temperatura estable, la impedancia térmica se denomina impedancia térmica de CC o resistencia térmica. Si la temperatura T y el flujo de calor P dependen del tiempo un concepto mas general para definir ese término es el de impedancia térmica compleja. Similarmente al término de impedancia eléctrica usado en teoría de circuitos para el caso de corriente eléctricas variantes en el tiempo.

A.2 Modelado de impedancia térmica

A2.1 Impedancia térmica de una capa de material de espesor infinito

El sistema de difusión de calor unidimensional presentado en la figura 1a puede ser modelado por analogía con la teoría de las líneas de transmisión eléctrica. De modo que el comportamiento de una red térmica puede ser descrito bajo los métodos de la teoría de circuitos. Por lo tanto, una corriente de calor J , una impedancia térmica Z y una capacidad calorífica C , puede ser modelado por una corriente eléctrica, una impedancia eléctrica y un condensador eléctrico, respectivamente. De aquí que, se modela el calor conducido y almacenado a través del material. El modelo eléctrico para la difusión de calor unidimensional se muestra en la figura 2. Los diversos elementos se denominan como elementos térmicos no elementos eléctricos. En este circuito la resistencia en serie de una capa de material de espesor dx es $Zdx = \frac{1}{Ak} dx$ y la derivada de la impedancia es

$$Ydx = iA\rho c\omega dx.$$

Para obtener una función que permita derivar la impedancia térmica de un material semi-infinito en la dirección transversal del plano, es necesario suponer que el calor fluye sólo en la dirección perpendicular a la fuente de calor. La geometría unidimensional es normalmente asumida por el uso de una línea muy delgada de metal depositado sobre el substrato aislante. Las figuras 3a, b muestran esta situación.

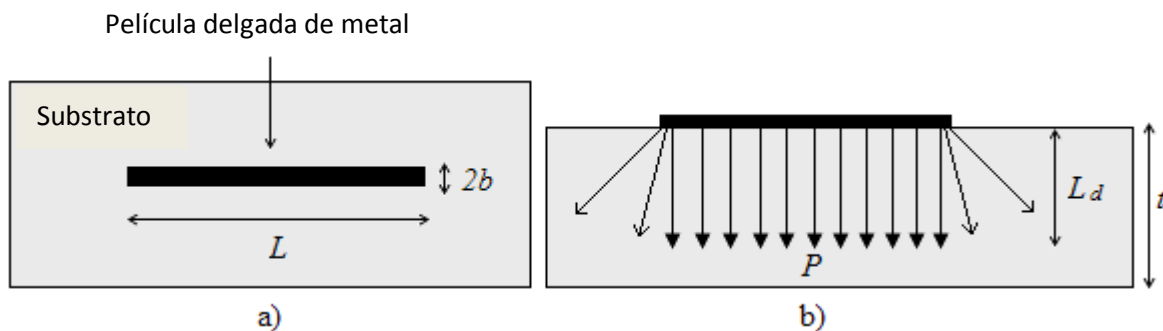


Figura A.1. a) Calefactor planar metálico depositado sobre el sustrato y b) la difusión del calor unidimensional generado por el calefactor planar. Se supone que el calor fluye solamente en el sustrato debido a que las pérdidas por convección y radiación son despreciables. Aquí L_d es la profundidad de penetración de la onda térmica y P el flujo de calor.

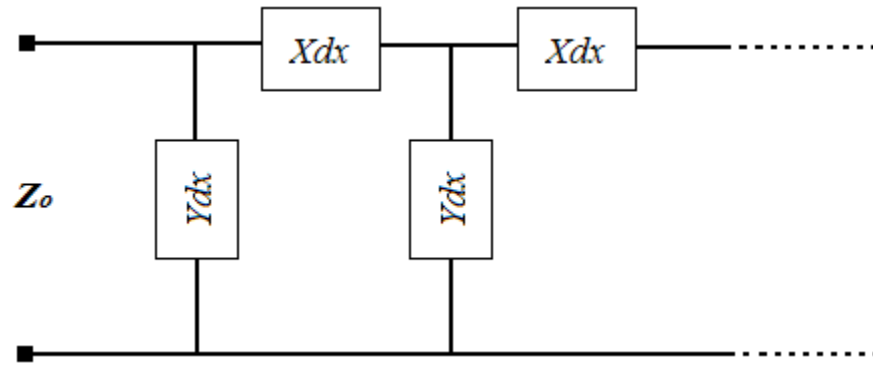


Figura A.2. Modelo eléctrico para la difusión de calor unidimensional en una capa de espesor infinito.

El modelo eléctrico para la difusión de calor unidimensional se muestra en la figura 2. Los diversos elementos son referidos como elementos térmicos no elementos eléctricos. En este circuito la impedancia en serie de una capa de material de espesor dx es:

$$Zdx = \frac{1}{Ak} dx \quad (a.2)$$

Y su derivada es la resistencia:

$$Ydx = iA\rho c\omega dx \quad (a.3)$$

De esta manera, si combinamos la ecuación (a.2) y (a.3), la impedancia característica de una cadena de longitud infinita visto desde el calefactor está dada por:

$$Z_o = \left[\frac{Z}{Y} \right]^{1/2} = \frac{1}{A(i\omega k\rho c)^{1/2}} = \frac{1}{A(k\rho c\omega)^{1/2}} \left[\frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{\sqrt{2}}{2} i \right] \quad (a.4)$$

Donde A es el área del elemento calefactor. k , y c son la conductividad térmica, la densidad de masa y el calor específico del material, respectivamente. Además, la impedancia térmica característica es una función de la frecuencia de calentamiento ω . La ecuación a.4 da la impedancia térmica de un material de espesor infinito, y se puede observar que existe un defasamiento de 45° entre las partes de la impedancia térmica real e imaginaria.

A2.2 Impedancia térmica de una capa de material de espesor finito

Hasta este punto hemos descrito una deducción general para calcular la impedancia térmica de una capa de material infinitamente gruesa. No obstante, en el caso de un material de espesor finito, su impedancia térmica se puede derivar a partir del concepto de cuádruplos térmicos combinando la solución simultáneamente con la ecuación de calor y la ley de Fourier 1-D [1-4]. Por tanto, la transferencia de calor unidimensional a través de un sólido finito, puede ser representado en forma de matriz como

$$\begin{bmatrix} T_{o(x+dx)} \\ J_{(x+dx)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -Zdx \\ -Ydx & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_{o(x)} \\ J_{(x)} \end{bmatrix} \quad \text{or} \quad \begin{bmatrix} T_{o(x)} \\ J_{(x)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & Zdx \\ Ydx & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_{o(x+dx)} \\ J_{(x+dx)} \end{bmatrix} \quad (\text{a.5})$$

En las ecuaciones anteriores, la matriz de 2x2 representa la matriz de transferencia $M(dx)$ para un conductor de calor de longitud infinitesimal. De manera general, en la ecuación (a.5) la densidad de flujo de calor y los vectores de temperatura puede ser definidos por una matriz de términos M_{ij} y dada por

$$\begin{bmatrix} T_o \\ J_o \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{13} & M_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_l \\ J_l \end{bmatrix} \Rightarrow \mathbf{V}_o = \mathbf{M} \cdot \mathbf{V}_l \quad (\text{a.6})$$

donde T_o, J_o y T_l, J_l son la temperatura y el flujo de calor en $x=0$ and $x=l$.

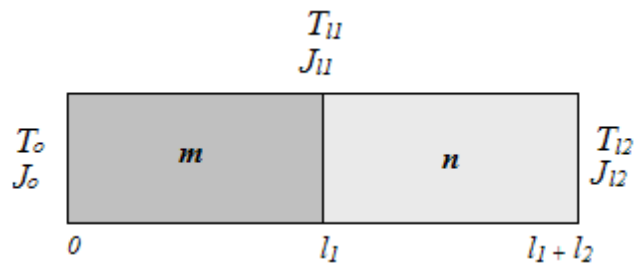


Figura A.3. Materiales en perfecto contacto térmico.

Si dos materiales m y n de longitudes l_1 y l_2 están en contacto térmico como se muestra en la figura A3 y considerando que \mathbf{M} y \mathbf{N} son matrices de transferencia para cada material, respectivamente, a continuación, es posible escribir para los materiales m, n :

$$\begin{bmatrix} T_o \\ J_o \end{bmatrix} = M(l_1) \begin{bmatrix} T_{l_1} \\ J_{l_1} \end{bmatrix} \Rightarrow \mathbf{V}_o = \mathbf{M}(l_1) \cdot \mathbf{V}_{l_1} \quad \text{and} \quad \begin{bmatrix} T_{l_1} \\ J_{l_1} \end{bmatrix} = N(l_2) \begin{bmatrix} T_{l_2} \\ J_{l_2} \end{bmatrix} \Rightarrow \mathbf{V}_{l_1} = \mathbf{N}(l_2) \cdot \mathbf{V}_{l_2} \quad (\text{a.7})$$

Ahora mediante la combinación de la ecuación (a.7) en la ecuación (a.6), los cuadrupolos para todo el sistema son:

$$\begin{bmatrix} T_o \\ J_o \end{bmatrix} = M(l_1)N(l_2) \begin{bmatrix} T_{l_2} \\ J_{l_2} \end{bmatrix} \quad (\text{a.8})$$

Debido que la impedancia térmica está dada por $Z_{th}=T(i\omega)/P(i\omega)$; de acuerdo a la ecuación (a.8):

$$Z = \frac{M_{11}T_{l_1} + M_{12}J_{l_1}}{M_{21}T_{l_1} + M_{22}J_{l_1}} = \frac{(M_{11}T_{l_1} + M_{12}J_{l_1}) / J_{l_1}}{(M_{21}T_{l_1} + M_{22}J_{l_1}) / J_{l_1}} = \frac{M_{11}Z_n + M_{12}}{M_{21}Z_n + M_{22}} \quad (\text{a.9})$$

Si la impedancia térmica Z_n de el material n se considera cero (por ejemplo, un material metálico), entonces la ecuación (a.9) se reduce a:

$$Z_m = \frac{M_{12}}{M_{22}} \quad (\text{a.10})$$

La ecuación (a.10) representa la impedancia térmica de una material de longitud finita l . Los coeficientes M_{ij} se puede calcular a partir de la derivada de $\mathbf{M}(l)$

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial l} = \frac{\mathbf{M}(l+dl) - \mathbf{M}(l)}{dl} = \mathbf{M}(l) \left[\frac{\mathbf{M}(dl) - 1}{dl} \right] \quad (\text{a.11})$$

De la ecuación (a.5); la matriz de transferencia $\mathbf{M}(dl)$ para un conductor térmico de longitud infinitesimal $dx=dl$, el $\mathbf{M}(l)$ y la matriz unitaria son definidos respectivamente como:

$$\mathbf{M}(dl) = \begin{bmatrix} 1 & Zdl \\ Ydl & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{a.12})$$

$$M(l) = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \quad (\text{a.13})$$

$$1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{a.1})$$

Mediante la combinación de las ecuaciones (a.12), (a.13) y (a.4) en la ecuación (a.11), obtenemos

$$\frac{\partial M}{\partial l} = \begin{bmatrix} YM_{12} & ZM_{11} \\ YM_{22} & ZM_{21} \end{bmatrix} \quad (\text{a.15})$$

Mediante la derivación con respecto a dl de los cuatro términos en la ecuación (a.15)

$$\begin{aligned} Y \frac{\partial M_{12}}{\partial l} &= YZM_{11} = \frac{\partial^2 M_{11}}{\partial l^2} \\ Z \frac{\partial M_{11}}{\partial l} &= YZM_{12} = \frac{\partial^2 M_{12}}{\partial l^2} \\ Y \frac{\partial M_{21}}{\partial l} &= YZM_{21} = \frac{\partial^2 M_{21}}{\partial l^2} \\ Z \frac{\partial M_{22}}{\partial l} &= YZM_{22} = \frac{\partial^2 M_{22}}{\partial l^2} \end{aligned}$$

Y de una forma implícita podemos escribir las ecuaciones anteriores como

$$YZM_{ij} = \frac{\partial^2 M_{ij}}{\partial l^2} \quad (\text{a.16})$$

La solución general a la ecuación diferencial dada por la (a.16) es

$$M_{ij} = \begin{bmatrix} \cosh\left(l\sqrt{\frac{i\omega\rho c}{k}}\right) & \frac{1}{A\sqrt{i\omega\rho ck}} \sinh\left(l\sqrt{\frac{i\omega\rho c}{k}}\right) \\ A\sqrt{i\omega\rho ck} \sinh\left(l\sqrt{\frac{i\omega\rho c}{k}}\right) & \cosh\left(l\sqrt{\frac{i\omega\rho c}{k}}\right) \end{bmatrix} \quad (\text{a.17})$$

Mediante la aplicación de los coeficientes de M_{12} y M_{22} de la ecuación (a.17) en la ecuación (a.10) se obtiene la impedancia térmica de un material de longitud finita:

$$Z_m = \frac{\frac{1}{A\sqrt{i\omega\rho ck}} \operatorname{Sinh}\left(l\sqrt{\frac{i\omega\rho c}{k}}\right)}{\operatorname{Cosh}\left(l\sqrt{\frac{i\omega\rho c}{k}}\right)} = \frac{1}{A\sqrt{i\omega\rho ck}} \operatorname{Tanh}\left(l\sqrt{\frac{i\omega\rho c}{k}}\right) \quad (\text{a.18})$$

Podemos observar que cuando $l \rightarrow \infty$, la ecuación (a.18) se transforma en la ecuación (a.4) como se esperaba. Además, reordenando términos y aplicando algunas identidades hiperbólicas, se puede demostrar que la ecuación (a.18) puede ser expresado en términos de su constante de tiempo térmica, τ :

$$Z_m = R_{dc} \left[\frac{\operatorname{Tanh}\sqrt{2\tau\omega}}{\sqrt{2\tau\omega}} - \frac{\operatorname{Tanh}\sqrt{2\tau\omega}}{\sqrt{2\tau\omega}} i \right] \quad (\text{a.19})$$

Donde $\tau = \frac{\rho c}{k} l^2$ y $R_{dc} = \frac{l}{kA}$.

Es evidente a partir de la ecuación (a.19) que las partes real e imaginaria de la impedancia térmica para una lamina finita de material son iguales, esto indica un defasamiento de 45° entre ellas tal como se predijo por la ecuación (a.4) para una lámina infinita. Sin embargo, la ecuación (a.4) sólo puede evaluar la efusividad térmica $e = \sqrt{\rho ck}$ del material, pero no su difusividad térmica $\alpha = k/\rho c$, su capacidad calorífica c o su conductividad térmica, k .

Sin embargo, mediante el ajuste de los datos experimentales de la impedancia térmica a una función hiperbólica similar a la ecuación (a.19), es posible extraer las propiedades termofísicas del sólido de acuerdo con:

$$\left[\begin{array}{l} k = \frac{l}{R_{dc}A} \\ e = \frac{k\sqrt{\tau}}{l} \\ \alpha = \frac{l^2}{\tau} \\ c = \frac{\tau k}{\rho l^2} \end{array} \right] \quad (a.20)$$

Las ecuaciones (a.19) y (a.20) son los principales resultados de esta investigación, e indican que es posible hacer una caracterización completa de las propiedades termofísicas de cualquier sistema sólido a partir de mediciones de impedancia térmica.

La figura A.4 muestra las curvas de impedancia térmica en función a la frecuencia obtenidas durante la experimentación para una muestra de silicio y una de SiO₂. Las líneas solidas representan el mejor ajuste a la ecuación (a.19)

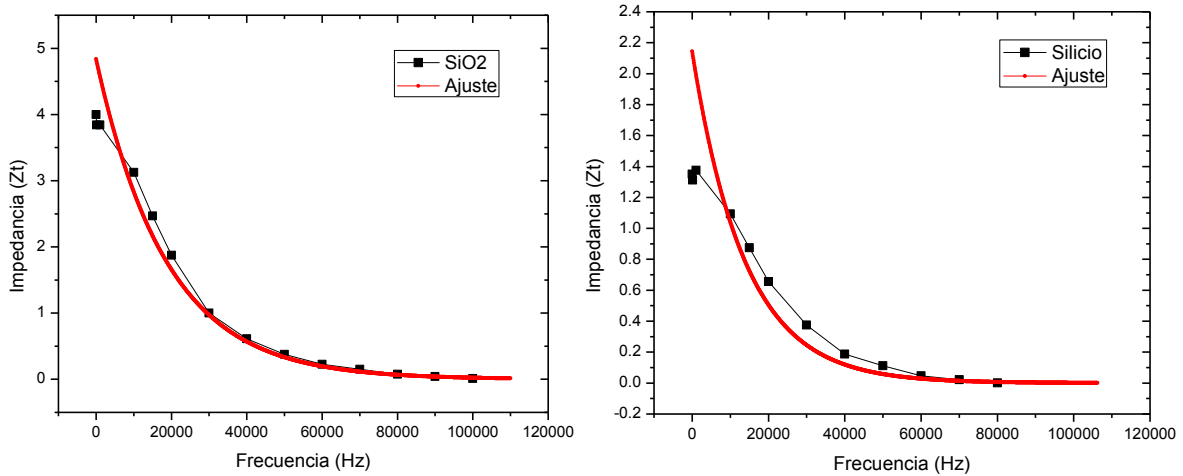


Figura A.4. Impedancia térmica para las muestras de sílice y silicio.

A partir del ajuste de estas líneas a una función tangente hiperbólica, es posible extraer el valor de resistencia térmica R_{dc} y el tiempo de relajación térmica τ . A partir de dichos valores y mediante el uso del conjunto de ecuaciones (a.20) es posible determinar las propiedades termofísicas de dichos materiales.

Para el caso de la sílice $R_{dc}=9,345.79$ K/W, y $\tau=1.52$ segundos, con estos valores se obtiene una conductividad térmica $k=1.07$ W/MK, una efusividad térmica $e=1321.78$ $Ws^{1/2}/m^2K$, la difusividad térmica $\alpha=6.55m^2/s$ y la capacidad calorífica $c=742.2$ J/Kg *K, estos valores coinciden con los valores reportados en la literatura para la sílice [5].

Similarmente. Para el caso del silicio $R_{dc}=33.78$ K/W, y $\tau=0.00275$ segundos, con estos valores se obtiene una conductividad térmica $k=148.01$ W/MK, una efusividad térmica $e=15523.42$ $Ws^{1/2}/m^2K$, la difusividad térmica $\alpha=9.0910^{-5}m^2/s$ y la capacidad calorífica $c=698.76$ J/Kg*K, de la misma manera, estos valores coinciden con los reportados en la literatura para el silicio [5-7].

Referencias apéndice

- [1] A. Degionanni, *Heat Mass Transfer*. **31**, (1998), pp. 553-557.
- [2] B. Duhoit, D. Leclercq and P. Théry, *J. App. Phys.* **54**, (1983), pp. 570-580.
- [3] D. Didier, E. Antczak and B. Duthoit, *Meas. Sci. Technol.* **12**, (2001), pp. 549-556.
- [4] D. Didier, E. Antczak and B. Duthoit, *Meas. Sci. Technol.* **9**, (1998), pp. 496-504.
- [5] I. Hatta, *Thermochimica Acta*, 446, (2006), pp. 176-179.
- [6] C. Y. Ho, R. W. Powel, and P. E. Liley, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1** (1972), pp. 279.
- [7] A. D. McConnell and K. E. Goodson, *Annual Review of Heat Transfer*, **14**, (2005), pp. 129-168.

APENDICE B

En esta sección se presentan los trabajos en proceso de publicación obtenidos a partir del presente proyecto de tesis.

En el primer trabajo se presenta el desarrollo de una nueva técnica para la caracterización completa de las propiedades termofísicas en sólidos tales como conductividad térmica, difusividad térmica, efusividad térmica y capacidad calorífica. A diferencia de las técnicas basadas en impedancia térmica existentes las cuales solo son capaces de medir en el mejor de los casos dos de las propiedades mencionadas, el método aquí propuesto a partir de una medida de impedancia térmica tiene la capacidad de evaluar todo el conjunto de dichas propiedades.

En el segundo trabajo se reporta el mecanismo de rectificación térmica aquí propuesto como un nuevo enfoque el cual puede abrir la posibilidad para la obtención de factores de rectificación térmica de 2 a 3 veces mayor respecto a los hasta el momento reportados. Cabe destacar que lo novedoso de esta propuesta es que dichos factores son a temperatura ambiente, mientras que en los trabajos previos los reportan a temperaturas de 70K lo cual limita en mucho una posible aplicación real.

Comprehensive Characterization of Thermophysical Properties in Solids Using Thermal Impedance

J. J. Martínez-Flores¹ and J. Alvarez-Quintana^{1,2*}

¹*Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. Unidad Monterrey
Alianza Norte # 202. Apodaca, Nuevo León, México. C.P. 66600*

²*Genes-Group of Embedded Nanomaterials for Energy Scavenging
CIMAV-Unidad Monterrey*

Abstract

Thermal impedance $Z_{th}(i\omega)$ is a way of defining the thermophysical characteristics and behavior of thermal systems. Existing photoacoustic and photothermal approaches based on thermal impedance formalism only permit a low frequency regime analysis, which merely allows a partial thermal characterization of the materials (generally; either, thermal diffusivity or thermal effusivity). In this work, a new approach based on the thermal impedance concept in terms of its characteristic thermal time constant is developed from thermal quadrupoles formalism. The approach presents a set of analytical equations which admit a comprehensive characterization of the material's thermal properties. The model unveils a serious phase shift between the imaginary and real components of the experimental thermal impedance data at low frequencies because edge effects. By contrast, at moderately high frequency regime, the phase shift reaches a $\pi/4$ constant value indicating the regime of applicability of the method, and thereby allowing extracting the complete set of thermal properties such as thermal conductivity, thermal effusivity, thermal diffusivity as well as specific heat in a simple form.

Corresponding author: jaime.alvarez@cimav.edu.mx

Magnon-Mediated Thermal Rectification for Smart Thermal Barriers

J. J. Martínez-Flores¹ and J. Alvarez-Quintana^{1,2*}

¹*Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. Unidad Monterrey
Alianza Norte # 202. Apodaca, Nuevo León, México. C.P. 66600*

²*Genes-Group of Embedded Nanomaterials for Energy Scavenging
CIMA-Verde Unidad Monterrey*

Abstract

In an ideal model, a thermal rectifier is the thermal equivalent of the electrical diode. A two terminal device that conduces greater heat flux in one direction than another, depending on the direction of the heat flow applied in the device. Currently used mechanisms which can potentially result in thermal rectifying behavior based on geometric, electronic, electron-phonon scattering and anharmonic lattice vibrations effects have not evidenced that the rectification factor can reach one order of magnitude, which is an arbitrary limit required to deem the effect useful for engineered systems. Here we have succeeded in building thermal diodes that manipulate heat via a new mechanism based on the activation and deactivation of magnons at room temperature through the Curie temperature in ferromagnetic alloys. This approach paves the way to pursue this limit at room temperature in a simple way and opens a new route towards the next generation of thermal barriers: smart thermal barriers.

Corresponding author: jaime.alvarez@cimav.edu.mx