

Resum

Aquest projecte s'emmarca en la fase d'investigació fonamental dels efectes calòrics resultants de l'aplicació d'un camp hidrostàtic. L'objectiu és valorar les mostres seleccionades com a possibles candidates per a futures tecnologies en els camps de la refrigeració i criogènia basades en aquest efecte.

Les mostres analitzades pertanyen a la família d'aliatges Ni-Mn-In amb composicions fora de l'estequiriòmica i que presenten diferents concentracions d'Indi. Estan expressades de la forma: $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{34-x}\text{In}_{15+x}$, amb $0 < x < 1$. En particular $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{33.8}\text{In}_{15.2}$ (In15.2) i $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{33}\text{In}_{16}$ (In16). Aquests compostos es caracteritzen per presentar una transició de fase en estat sòlid amb un canvi de volum associat al voltant de la temperatura ambient. Aquest canvi de volum és el que dona una dependència de la transició amb el camp hidrostàtic.

Els mètodes experimentals emprats per a la determinació dels resultats han estat la calorimetria d'escaneig diferencial (DSC) i l'anàlisi tèrmic diferencial (DTA), aquest últim sota l'acció d'un camp hidrostàtic extern. Amb aquestes tècniques es poden caracteritzar les transicions de fase que pateixen les mostres, de forma que es coneixen la temperatura de transició i l'energia alliberada per a cada mesura.

Gràcies a l'anàlisi mitjançant DSC, que es va ampliar a dues mostres més amb $x = 0$ i $x = 0.6$, s'ha trobat que la temperatura de transició (T_t) disminueix amb el contingut d'Indi (x), seguint una tendència lineal segons $dT_t / dx = - 74.63 \text{ K}$. A banda, les mesures de DSC i DTA sota pressió han permès estimar uns valors de canvi d'entropia a la transició de $40.79 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ per a l'In15.2, i de $23.78 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ per a la mostra In16. L'anàlisi de les mesures de DTA ha revelat una dependència de la temperatura de transició (T_t) amb la pressió aplicada (p) de $dT_t / dp = 1.9 \text{ K/kbar}$ al refredament i 0.6 K/kbar a l'escalfament per a l'In16 i $dT_t / dp = 1.9 \text{ K/kbar}$ al refredament i 1.2 K/kbar a l'escalfament per a l'In15.2. Els resultats obtinguts en el càlcul de l'efecte barocalòric (BCE), on s'ha trobat un increment d'entropia isoterm màxim de $24.22 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (amb un camp aplicat de 2.47 kbar) per a la mostra In15.2 i de $13,82 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (amb un camp aplicat de 2.35 kbar) per a l'In16, certifiquen l'existència d'un efecte barocalòric gegant per a les mostres seleccionades. No obstant, tant la petita magnitud del dT_t / dp com la gran histèresi de les transicions (Histèresi mínima de 6.68 K) unides a l'amplitud de la transició, donen lloc a una reduïda reversibilitat del BCE, fet que redueix les possibilitats d'ambdues mostres per ser utilitzades en aplicacions tecnològiques.

Es pot concloure que el valor del canvi d'entropia isoterm màxim (BCE), tot i ser un paràmetre fonamental a l'hora de determinar la idoneïtat d'una mostra per ser utilitzada en aplicacions tecnològiques, no és l'única dada rellevant a tenir en compte. La histèresi de la mostra i la dependència de la temperatura de transició amb el camp aplicat són magnituds importants per seleccionar una mostra que pugui oferir un bon rendiment funcionant de forma cíclica com a màquina frigorífica.

Índex

RESUM	1
ÍNDEX.....	3
INTRODUCCIÓ	5
1. CONCEPTES TEÒRICS	
1.1. Transicions de fase	8
1.2. Equilibri termodinàmic	8
1.2.1. Equacions d'estat i superfícies <i>PVT</i>	8
1.2.2. Funcions d'estat.....	10
1.3. Transicions de primer ordre	16
2. EFECTE BAROCALÒRIC	
2.1. Materials ferroics.....	26
2.1.1. Els aliatges d'Heusler	26
2.1.2. Transformació martensítica	27
2.2. Efecte barocalòric (BCE).....	29
3. MUNTATGE EXPERIMENTAL	
3.1. Tècniques de mesura calorimètriques	37
3.1.1. Calorimetria DSC convencional	37
3.1.2. Calorímetre DSC de TA Instruments.....	39
3.1.3. Calorímetre DTA per a l'estudi de les transicions sòlid-sòlid	40
3.2. Calibratge.....	44
4. RESULTATS EXPERIMENTALS	
4.1. Família Ni-Mn-In. Caracterització a P atmosfèrica	47
4.2. Mesures a alta pressió	52
4.2.1. Senyals calorimètrics del DTA	53

4.2.2.	Línies de base	55
4.2.3.	Canvis d'entropia i entalpia en la transició.....	57
4.3.	Càlcul del BCE.....	64
4.3.1.	RCP i reversibilitat	71
4.3.2.	Temperatures de transició de fase.....	77
4.3.3.	Equació de Clausius Clapeyron	81
5.	ESTUDI DE VIABILITAT	
5.1.	Impacte mediambiental	84
5.2.	Impacte social.....	84
5.3.	Costos del projecte.....	84
CONCLUSIONS.....		87
AGRAÏMENTS		89
BIBLIOGRAFIA		91
ANNEX A		
A.1.	Característiques de la cel·la de pressió	96
A.1.1.	Calibratge de la manganina.....	97
A.1.2.	Calibratge de la cel·la de pressió	97
A.2.	Mostres candidates	102

Introducció

En els darrers anys s'ha intensificat notablement la investigació en el camp dels efectes calòrics en l'estat sòlid com a font per a possibles tecnologies de refrigeració més eficients i ecològiques alternatives a les tradicionals basades en la compressió de gasos.

Un dels primers efectes estudiats va ser l'efecte magnetocalòric (refrigeració per aplicació de camp magnètic), el qual ha estat estudiat extensament fins al punt en que ja es poden trobar els primers prototipus que funcionen basats en aquesta tecnologia. L'efecte electrocalòric (aplicació de camp elèctric) també ha focalitzat part dels esforços de recerca. No obstant, la necessitat de camps magnètics grans així com el fenomen de ruptura dielèctrica, que limita la magnitud dels camps elèctrics, són desavantatges que redueixen les possibilitats de trobar tecnologies basades en aquests efectes. Últimament, la refrigeració per aplicació de camp hidrostàtic (efecte barocalòric) està rebent una forta atenció per part de la comunitat científica. L'objectiu d'aquest projecte és, precisament, aprofundir en la investigació fonamental de l'efecte barocalòric i avançar en la recerca de materials adients per a tecnologies de refrigeració.

Les mostres que s'estudiaran pertanyen a un grup de materials; els materials ferroics, que presenten una transició de fase en què alguna de les seves propietats varia significativament i es pot modificar amb el control del camp. Per determinar si una mostra és una bona candidata o no, s'haurà de mesurar aquest canvi de propietats i les condicions en què es dona. En particular, per al BCE es busquen sistemes que pateixin canvis de volum, de manera que es vegin afectats per la pressió hidrostàtica.

La primera part del projecte es centra en el disseny experimental emprat al laboratori per dur a terme l'estudi. Prèviament a aquesta part s'ha considerat oportú incloure una breu introducció teòrica per familiaritzar i donar a conèixer als lectors alguns dels termes més utilitzats. La segona part i objectiu principal del projecte es centra en determinar com afecta la pressió hidrostàtica al comportament de les mostres.

A continuació es duu a terme l'anàlisi de dades així com amb un breu estudi de viabilitat econòmica i sostenibilitat mediambiental. Finalment, es conclou a grans trets si la mostra seleccionada seria o no una bona candidata per ser utilitzada en aplicacions tecnològiques en el camp de sistemes de refrigeració basats en l'estat sòlid.

A l'inici del projecte es va definir un abast del projecte que incloïa fer un estudi dels efectes barocalòrics i electrocalòrics de forma conjunta per analitzar la resposta múltiple del material a l'aplicació de més d'un camp extern a la vegada. Malauradament, degut a problemes tècnics que van sorgir al laboratori, es va haver de deixar de banda l'estudi de l'efecte electrocalòric i es va reduir l'abast del projecte a l'estudi del BCE.

Capítol 1

Conceptes teòrics

Quan pensem en els possibles estats de la matèria, la primera idea que ens ve al cap és: gas, líquid i sòlid. No obstant gràcies a la ciència s'ha pogut comprovar que existeixen moltes configuracions possibles dins d'aquesta gran classificació. Per a una mateixa matèria en estat sòlid es poden trobar diferents configuracions cristal·lines que afecten i fan variar les propietats intrínseques de la matèria en qüestió. Aquest fenomen es coneix amb el nom d'al·lotropia quan es tracta d'un element químic i polimorfisme quan es tracta d'un compost.

Un dels exemples més famosos d'al·lotropia és el Carboni. Segons la seva estructura atòmica el podem trobar en diverses formes, dues d'elles són el diamant i el grafit.

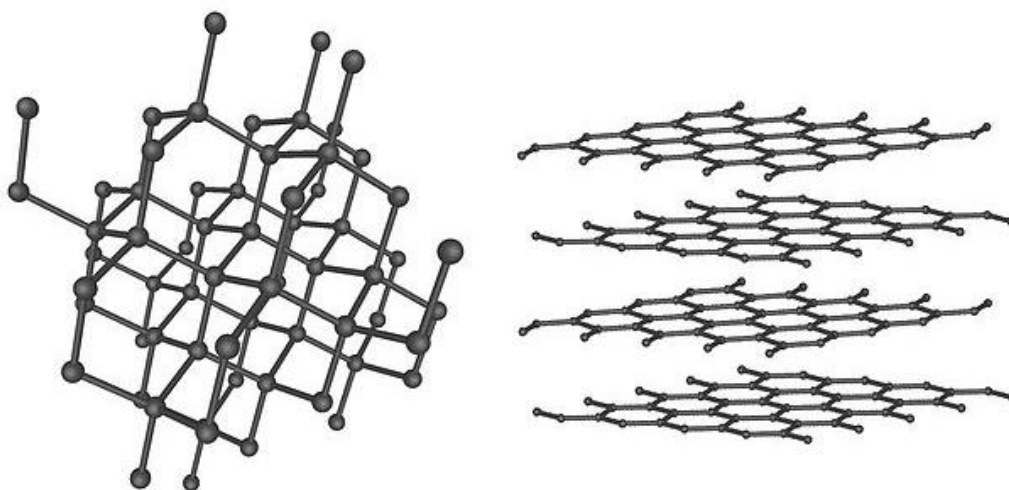


Fig. 1.1. Estructures cristal·lines del diamant (esquerra) i del grafit (dreta).

En la figura 1.1 es pot veure la distribució espacial dels àtoms de Carboni en el diamant (esquerra) i en el grafit (dreta). A simple vista ja es veu que el diamant és més dens ($3.5\text{--}3.53\text{ g/cm}^3$) que el grafit ($2.09\text{--}2.23\text{ g/cm}^3$). La densitat però, no és l'aspecte més important que diferencia aquests dos compostos. En el diamant, els àtoms de carboni estan units els uns als altres en una estructura piramidal triangular; aquesta configuració dota el material d'una gran duresa i tenacitat, capaç de suportar grans esforços. En canvi, en el grafit els àtoms estan units per capes laminars en una estructura hexagonal. Aquesta configuració és menys densa i menys simètrica, raó per la qual les propietats del grafit són tan diferents de les del diamant.

S'acaba de veure doncs, com pot canviar un mateix material i les seves propietats en funció de la seva estructura cristal·lina.

1.1. Transicions de fase

L'estat d'un sòlid ve determinat pel valor d'un conjunt de variables intrínseques i extrínseques com la massa, energia, densitat, etc. Aquestes variables, però, depenen de paràmetres de control com poden ser: temperatura, camp hidrostàtic, camp magnètic, camp elèctric, etc. i ho fan de forma que coneixent el valor d'aquests és possible conèixer i caracteritzar l'estat del sòlid.

Es coneix com a fase a cadascun dels diferents estats d'agregació espacial o configuracional en que es pot presentar un material qualsevol. En el cas dels sòlids, com en l'exemple del Carboni, una fase seria el diamant i l'altre el grafit.

Es pot definir com transició de fase, aquell procés termodinàmic en que els punts inicial i final pertanyen a fases diferents.

Existeixen moltes maneres de classificar les transicions de fase, i a la vegada molts tipus dins de cada classificació.

La primera d'aquestes classificacions data de principis del segle XX, quan Paul Ehrenfest va definir l'ordre de transició com: "L'ordre de la derivada més baixa de la funció de Gibbs que presenta una discontinuïtat en la transició" [1]. Segons aquesta classificació, existeixen 3 tipus de transició de fase: les de primer ordre, segon ordre i ordre superior. Les més comunes són les dues primeres; entre les quals destaquen les transicions típiques de líquid-sòlid-gas i les transicions estructurals com la del Carboni. Durant el projecte només s'estudiaran els efectes i propietats de les transicions de primer ordre dins dels sòlids. La classificació moderna es basa en la classificació establerta per Ehrenfest, però a més, té en compte quina és la propietat bàsica que canvia en la transició.

1.2. Equilibri termodinàmic

L'estudi dels sistemes es realitza mitjançant la mesura experimental de les seves propietats físiques. Quan un sistema està aïllat del exterior i no rep cap mena de pertorbació, les seves variables intrínseques varien amb el temps fins arribar a un estat estacionari. Aquest estat envers el qual qualsevol sistema tendeix de forma espontània s'anomena equilibri termodinàmic. Es diu que un sistema termodinàmic està en equilibri quan el valor de totes les variables intrínseques que el defineixen son constants amb el temps.

1.2.1. Equacions d'estat i superfícies *PVT*

De totes les variables intrínseques que defineixen l'estat de la matèria, només hi ha un cert nombre d'elles que són independents. Conegut el valor d'aquestes variables independents, el valor de la resta queden determinats per la mateixa naturalesa de la substància.

Es pot assegurar llavors que existeix una relació entre les principals propietats d'una substància com són pressió (P), volum (V) i temperatura (T). Aquesta relació es pot expressar de la forma:

$$f(P, V, T) = 0 \quad (\text{Eq. 1.1})$$

Aquesta relació es coneix com l'equació d'estat de la substància. Es tracta d'una equació general, depenent del tipus de substància i els diferents paràmetres que la determinin, caldrà incloure unes o altres variables per determinar correctament l'estat de la matèria. Per exemple, per determinar les propietats d'un gas, s'acostuma a utilitzar l'equació d'estat dels gasos ideals (Eq. 1.2).

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Els sistemes que es defineixen amb el coneixement d'aquestes tres variables es denominen sistemes PVT [2]. Al tractar-se d'un sistema de 2 variables independents, es necessita un gràfic tridimensional amb cada variable al seu eix corresponent per poder veure les relacions que s'estableixen entre les diferents variables. Qualsevol punt de la superfície defineix un estat d'equilibri en el qual l'equació 1.1 es satisfà.

Observant la Figura 1.2 a simple vista ja es pot veure que existeixen zones on conviuen més d'una fase i d'altres on només hi trobem una.

Per fer un breu recordatori:

La línia a-b-d senyala la zona de coexistència entre les 3 fases sòlid, líquid i gas (S, L i G respectivament). I s'anomena línia triple. El punt c assenyala la màxima temperatura a la qual un procés isoterm presenta transició de vaporització. S'anomena punt crític.

La línia 1-2-3-4-5-6 correspon a un procés d'escalfament isòbar. La substància es troba inicialment en estat sòlid (S) (1). Quan s'escalfa a pressió constant arriba al punt (2), on es comença a produir la fusió. Durant el procés de canvi d'estat (2-3), la substància coexisteix en equilibri en les dues fases (S+L) sense que hi hagi cap canvi de temperatura o pressió; només hi ha un canvi de volum. Per a que el sistema arribi al punt (3) cal però, seguir escalfant. Tota l'energia que s'aporta al sistema s'utilitza en transformar la substància d'una fase a l'altra. Quan la substància arriba a (3) és tota líquida (L), i si es segueix escalfant, arriba a (4), on s'inicia un altre canvi d'estat; la vaporització. Aquesta transició també ocorre a temperatura i pressió constant fins que s'arriba al punt (5), on tot es gas (G).

El sistema es comporta de forma anàloga a l'anterior quan el procés és a temperatura constant i el que es fa és comprimir la substància. Tenim la línia 7-8-9-10-11-12, que pateix els mateixos canvis d'estat que abans, però d'una manera diferent.

El més habitual és trobar les projeccions bidimensionals ($P-T$) i ($P-V$) de les superfícies PVT , ja que són més senzilles de treballar i estudiar, tal i com es pot veure a la figura 1.2.

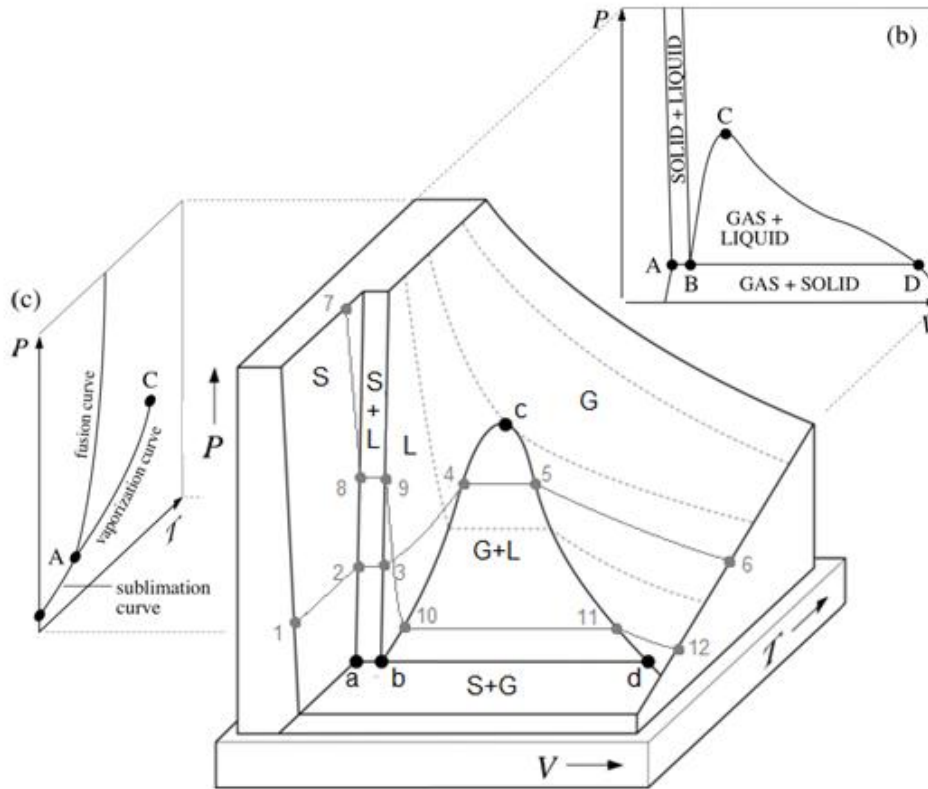


Fig. 1.2. Superfície P - V - T (a) i projeccions P - T (c) i P - V (b) per a una substància donada. On S, L, V equivalen a Sòlid, Líquid i Vapor respectivament.

1.2.2. Funcions d'estat

Per definició, les funcions d'estat són aquelles funcions les quals el seu valor només depèn dels punts inicial i final del procés i no del camí recorregut. És el mateix que passa amb l'energia potencial gravitatòria per exemple. A continuació es veuran algunes de les principals funcions d'estat i que serviran pel posterior anàlisi de dades.

1.2.2.1. Entalpia

L'entalpia d'un sistema regit per les variables P - V - T es defineix com:

$$H = U + P \cdot V \quad (\text{Eq. 1.3})$$

On U és l'energia interna del sistema i també és una funció d'estat que es defineix segons el primer principi de la termodinàmica de la forma:

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{Eq. 1.4})$$

On W representa el treball i Q la calor que intercanvia el sistema amb l'entorn.

L'increment d'entalpia (ΔH) d'un sistema que pateix un procés termodinàmic a P constant (com és el cas d'una transició de fase) coincideix amb la quantitat de calor intercanviada entre el sistema i el seu entorn entre aquests dos estats.

Si el sistema cedeix calor a l'ambient, l'increment d'entalpia entre l'estat inicial i final és negatiu, es tracta doncs, d'un procés exotèrmic. En canvi, si el sistema absorbeix calor de l'entorn, l'increment d'entalpia és positiu i es tracta d'un procés endotèrmic.

1.2.2.2. Entropia

L'entropia (S) d'un sistema és un dels paràmetres a estudiar més importants en aquest projecte. L'entropia té 2 funcions bàsiques en l'estudi d'un sistema: pot mesurar el grau d'ordre o desordre que existeix en el sistema termodinàmic i alhora determinar la capacitat d'un procés de ser reversible o no [3].

- **L'entropia com irreversibilitat**

En els inicis del segle XIX es van produir importants avenços en el coneixement dels motors. Però encara quedaven preguntes per respondre com: Quant eficient pot ser un motor? La resposta era molt complicada doncs encara faltaven per descobrir el primer i segon principis de la termodinàmica: "L'energia no es crea ni es destrueix només es transforma" i "L'entropia d'un sistema aïllat de l'entorn sempre augmenta o es manté constant".

Potser la conseqüència més gran del segon principi és la limitació del rendiment dels motors tèrmics pel teorema de Carnot (i de la mateixa manera l'eficiència de les màquines frigorífiques).

Si només s'hagués de complir el principi de conservació de l'energia, seria possible disposar d'un motor amb un rendiment superior al de Carnot, capaç de produir un treball extra Δ i entregar el treball que li sobra W a una màquina frigorífica de Carnot operant entre les mateixes fonts de temperatura; una calenta a T_1 i una freda a T_2 . De forma que com s'il·lustra a la figura 1.3 el sistema global realitzaria un treball net Δ i només intercanviaria calor amb una única font.

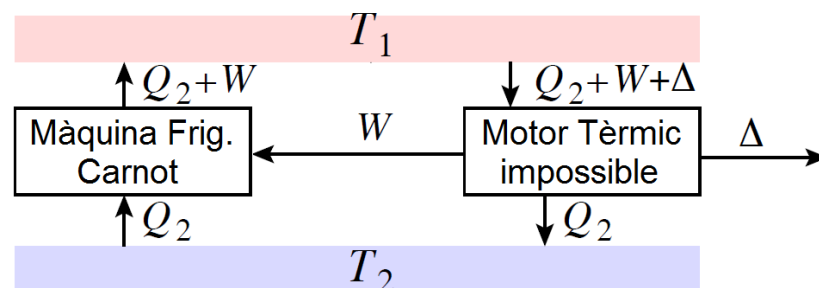


Fig.1.3. Màquina ideal impossible funcionant entre una font calenta T_1 i una freda T_2 .

Evidentment aquesta configuració és impossible. Carnot va establir que la manera òptima de produir treball era evitant les irreversibilitats. Posar en equilibri un cos calent amb un altre fred dóna com a resultat dos cossos a temperatura intermèdia. Aquest procés és irreversible, no es pot tornar a l'estat inicial sense aplicar algun treball des de l'exterior.

A partir del postulat que Carnot va exposar sobre el rendiment màxim que es pot obtenir en una màquina tèrmica treballant entre 2 fonts a T_1 i T_2 , es va deduir que per a qualsevol motor que seguís un procés reversible es compliria:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (\text{Eq. 1.5})$$

On a l'equació 1.5 Q_1 representa la calor intercanviada amb la font a temperatura T_1 i Q_2 la calor intercanviada amb la font a temperatura T_2 . Després, els científics van decidir definir l'entropia com a mesura d'irreversibilitat com el ràtio de calor intercanviada pel sistema de forma reversible entre temperatura de la font:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T_{\text{font}}} \quad (\text{Eq. 1.6})$$

O, expressada en la seva forma diferencial:

$$dS_{\text{sistema}} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_{\text{font}}} \quad (\text{Eq. 1.7})$$

Per al motor reversible de Carnot, l'increment d'entropia que es produeix quan absorbeix el calor de la font calenta a T_1 , és equivalent al calor que cedeix a la font freda a T_2 ; no hi ha increment d'entropia en el sistema, és a dir que el procés és reversible. Així, per calcular l'increment d'entropia que es produeix en un procés reversible entre dos estats A i B:

$$\Delta S = S_A - S_B = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{Eq. 1.8})$$

- **L'entropia com a grau de desordre**

Una segona interpretació intuïtiva de l'entropia és la mesura del desordre en un sistema.

Com s'ha dit abans, tot sistema termodinàmic està definit per les seves variables macroscòpiques: P , V , T ..etc. Ara bé, el sistema termodinàmic està constituït per un gran nombre de partícules i també és possible caracteritzar-lo coneixent la posició, velocitat, ... de cadascuna d'elles. En aquest cas parlem de variables microscòpiques. Cada conjunt de les quals defineix un microestat.

L'estat macroscòpic d'un sistema en equilibri se sap que és constant. L'estat microscòpic d'aquest mateix sistema, en canvi, pot anar canviant contínuament de forma que no s'alteri el valor promig de les variables microscòpiques.

El nombre de microestats que té un sistema en equilibri s'anomena probabilitat termodinàmica. La probabilitat termodinàmica (Ω) dóna una idea del desordre molecular existent en un sistema. Ludwig Boltzmann va establir una relació entre l'entropia d'un sistema aïllat i la probabilitat termodinàmica:

$$S = k_B \cdot \ln \Omega \quad (\text{Eq. 1.9})$$

On k_B és la constant de Boltzmann $k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. D'acord amb el principi de Boltzmann, es pot deduir que quants més estats microscòpics hi hagi en un sistema, més gran serà l'entropia.

1.2.2.3. Energia lliure de Gibbs

L'energia lliure es defineix de la següent manera:

$$G [J] = H - T \cdot S \quad (\text{Eq. 1.10})$$

L'energia lliure de Gibbs és una funció important en el coneixement de la teoria de les transicions de fase i equilibri.

Si l'expresssem de forma diferencial s'obté:

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT \quad (\text{Eq. 1.11})$$

Coneixent que el treball mecànic (W) fet per un sistema es pot definir de forma diferencial com:

$$dW = -P \cdot dV \quad (\text{Eq. 1.12})$$

I tenint en compte l'equació 1.7, podem substituir els valors de W i Q en l'equació que defineix l'energia interna (Eq. 1.4) i expressar-la de forma diferencial:

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV \quad (\text{Eq. 1.13})$$

Si expressem l'entalpia (Eq. 1.3) de forma diferencial es té:

$$dH = d(U + P \cdot V) = dU + P \cdot dV + V \cdot dP \quad (\text{Eq. 1.14})$$

Substituint l'equació 1.13 en l'equació 1.14 i simplificant termes s'arriba a:

$$dH = T \cdot dS - P \cdot dV + V \cdot dP + P \cdot dV = T \cdot dS + V \cdot dP \quad (\text{Eq. 1.15})$$

Si es substitueix el valor de dH trobat a l'equació 1.15 en l'equació (1.10):

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP \quad (\text{Eq. 1.16})$$

Partint de l'equació 1.16 i coneixent que en una transició de fase, els valors de T i P es mantenen constants, podem deduir que durant la transició de fase $dG = 0$.

Donat un sistema, suposem que existeix equilibri en el mateix a una certa temperatura T i una pressió P constants, i que en aquestes condicions trobem dues fases; la fase 1 i la fase 2.

Si definim n_i com el nombre de mols de la fase i presents al sistema i g_i com la funció de Gibbs per mol de fase i (a la temperatura T i pressió P).

Aleshores, la energia lliure de Gibbs del sistema serà:

$$G = n_1 g_1 + n_2 g_2 \quad (\text{Eq. 1.17})$$

Per conservació de la massa sabem que:

$$n = n_1 + n_2 = ct. \quad (\text{Eq. 1.18})$$

Sabent que la condició d'equilibri en un sistema és que G sigui mínima:

$$dG = dn_1 g_1 + dn_2 g_2 = 0 \quad (\text{Eq. 1.19})$$

Com que $dn_1 = -dn_2$:

$$dG = (g_1 - g_2)dn_1 = 0 \quad (\text{Eq. 1.20})$$

Per tant la condició necessària per a que dues fases coexisteixin en equilibri és que les seves funcions de Gibbs molars g siguin iguals:

$$g_1 = g_2 \quad (\text{Eq. 1.21})$$

Quan es produeix aquesta igualtat el sistema es troba en una transició de fase. Pot existir qualsevol quantitat de mols de la fase 1 (n_1) tal que $n - n_1$ és la quantitat de mols de la fase 2 (n_2). En aquestes condicions; T i P es mantenen constants, i la transferència de mols d'una fase a l'altre no fa variar el valor mínim de G . Durant la transició de fase (coexistència de fases), G és constant i mínim. Però al passar d'una fase a l'altre, hi ha un canvi important en el pendent G . Es pot observar millor a la figura 1.4:

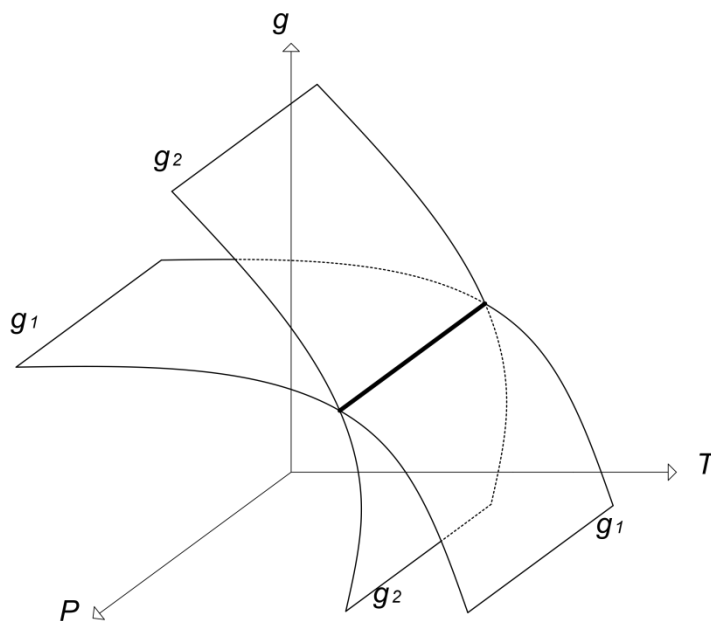


Fig. 1.4. Superfícies $g(T,P)$ per dues fases.

Com es pot apreciar a la figura 1.4, existeix un canvi de pendent important en el valor de g al passar d'una fase a l'altre.

Si T i P són tals que $g_1 > g_2$, la fase 2 serà la fase estable, ja que és la fase amb el valor de g mínim de les dos. Per contra, si T i P són tals que $g_1 < g_2$, la fase 1 serà la fase estable.

El lloc geomètric en què $g_1 = g_2$ és la línia de transició de fase. En aquesta regió de l'espai (T, P) les dues fases coexisteixen en equilibri. És per això que també s'anomena línia de coexistència de fases.

Si ens col·loquem en la zona del gràfic de la figura 1.4. on la fase 1 és estable i per a una mateixa pressió P , apliquem calor al sistema, la temperatura augmentarà fins que el sistema arribarà a un punt de la recta $g_1 = g_2$. A continuació, tindrà lloc la transició de fase. Continuarem aplicant calor, però veurem que la temperatura es mantindrà constant; aquesta calor s'utilitza per transformar els mols de la fase 1 a la fase 2. Quan tot hagi transformat a la fase 2, la temperatura tornarà a pujar i l'energia lliure de Gibbs patirà un canvi de valor important tal i com es pot veure al gràfic.

Si es projecta aquesta línia de coexistència de fases on $g_1 = g_2$ al plànol $P-T$, es tindrà la regió de l'espai dividit en dues zones tal i com es pot veure a la figura 1.5 a).

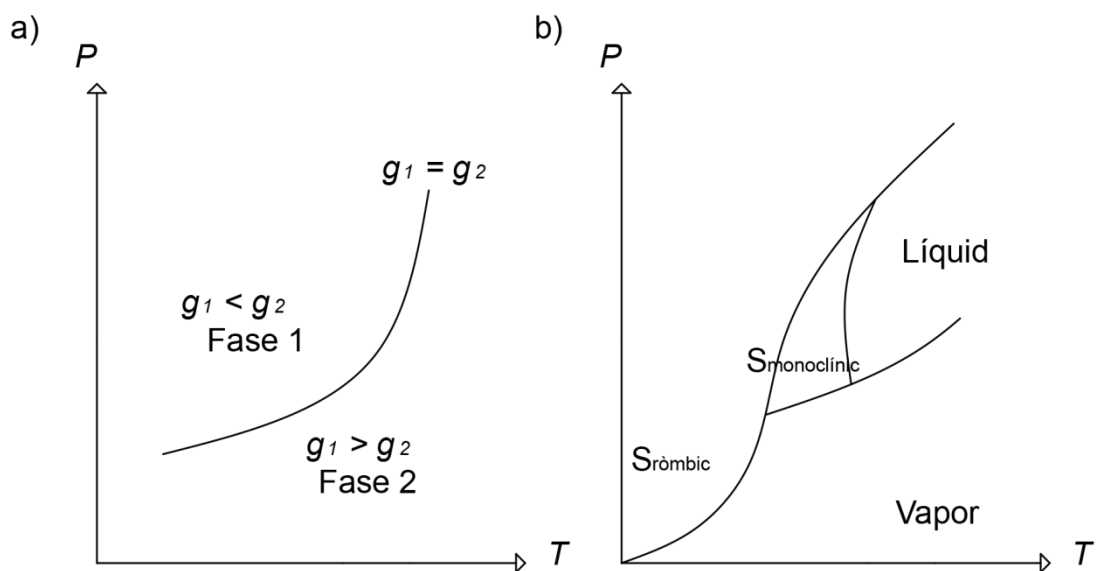


Fig. 1.5. Diagrama $P-T$ general a) i diagrama $P-T$ teòric del Sofre b).

Per a cada fase, tindrem una superfície de Gibbs i per tant, una zona diferent definida en el plànol $P-T$ per la intersecció de les superfícies. Per exemple, en la figura 1.5 b) es pot observar el diagrama $P-T$ del sofre. El Sofre, com el Carboni, presenta al·lotropia. Té dos tipus d'estructura sòlida diferents en funció de la pressió i temperatura en que es trobi la mostra. Una amb estructura ortoròmbica i una altra monoclínic. En ambdós casos, els àtoms de sofre estan units entre si de la mateixa manera, però el que canvia és la seva distribució en l'espai.

1.3. Transicions de primer ordre

Com s'ha comentat abans, durant la transició de fase existeix un canvi en el pendent de l'energia lliure de Gibbs, si es projecta la superfície de Gibbs $g(P, T)$ en els plans g - P i g - T s'obtenen les projeccions que es poden veure a la figura 1.6.

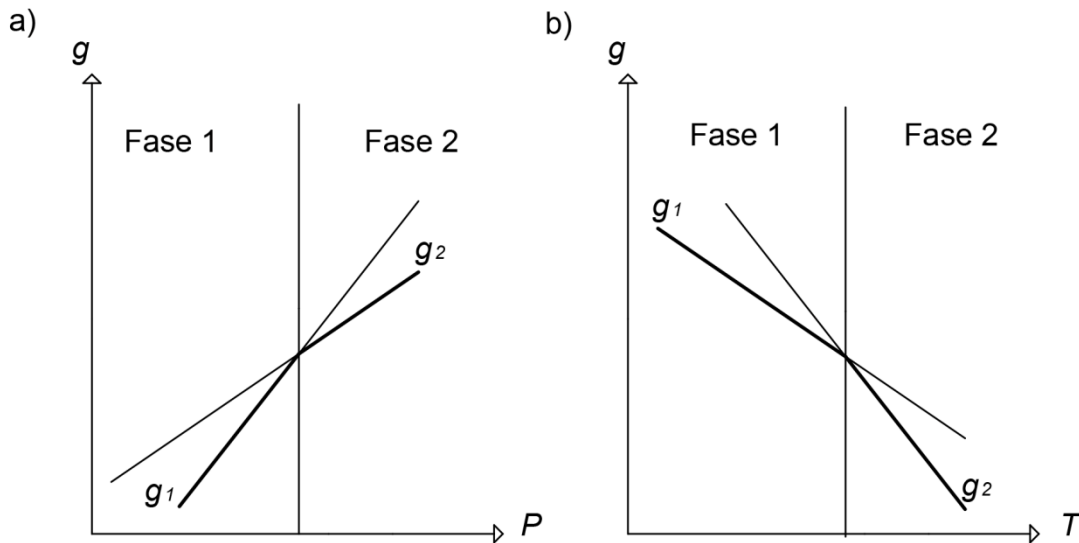


Fig. 1.6. Diagrames g - P a) i g - T b).

Es coneix que:

$$dG = -SdT + VdP \quad (\text{Eq. 1.22})$$

I per tant, expressat de forma molar:

$$dg = -sdT + vdP \quad (\text{Eq. 1.23})$$

Si s'analitza la Figura 1.6 a) es troba que, el pendent de la recta g_1 respecte P (a T ct.) per a la fase 1 val:

$$\left(\frac{dg_1}{dP}\right)_T = v_1 \quad (\text{Eq. 1.24})$$

I per a la fase 2:

$$\left(\frac{dg_2}{dP}\right)_T = v_2 \quad (\text{Eq. 1.25})$$

El que significa que el canvi de fase comporta un canvi de volum associat, ja que hi ha un canvi en el pendent de g . De la mateixa forma, si s'analitza la figura 1.6 b).

En aquest cas el pendent de la recta g_1 respecte T (a P ct.) és:

$$\left(\frac{dg_1}{dT}\right)_P = -s_1 \quad (\text{Eq. 1.26})$$

I per a la fase 2:

$$\left(\frac{dg_2}{dT}\right)_P = -s_2 \quad (\text{Eq. 1.27})$$

El que significa que també es produeix un canvi en l'entropia durant la transició de fase, fet que, com es veurà més endavant, és molt important en el nostre estudi.

Coneixent que $dg = 0$, si es substitueix a l'equació 1.22 es troba:

$$dg = 0 = -s_1 \cdot dT + v_1 \cdot dP = -s_2 \cdot dT + v_2 \cdot dP \quad (\text{Eq. 1.28})$$

Reordenant i aïllant els membres de l'equació 1.28 es troba l'equació d'equilibri de Clausius-Clapeyron, que afirma que en condicions d'equilibri es compleix:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (\text{Eq. 1.29})$$

Aquesta equació relaciona els dos canvis que es produeixen durant la transició de fase. Si tenim en compte que la transició de fase es realitza a temperatura T constant:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \frac{l_{12}}{T} \quad (\text{Eq. 1.30})$$

On l_{12} , es defineix com el calor latent associat a la transició. Llavors s'obté:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_{12}}{T(v_2 - v_1)} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \quad (\text{Eq. 1.31})$$

El calor latent l_{12} és equivalent a l'increment d'entalpia Δh associat a una transició de fase. En valors numèrics, es tracta d'una magnitud molt superior a qualsevol calor obtingut amb un increment sensible de la temperatura en el mateix sistema termodinàmic. Aquesta és una de les raons que fan tan interessants les mostres que estudiarem més endavant per aplicacions industrials com la refrigeració.

Aquesta darrera equació es pot aplicar a totes les transicions de fase en que hi hagi discontinuïtat en les primeres derivades de la funció de Gibbs. És per això que s'anomenen transicions de fase de primer ordre.

L'energia lliure de Gibbs d'un sistema es pot representar en funció de P, T i un paràmetre φ que pot ser el volum molar o la densitat per exemple. A una temperatura T_1 i una pressió P_1 , el sistema queda definit pel valor de φ que minimitza $G(T_1, P_1, \varphi)$. En la figura 1.7 s'exemplifica esquemàticament com canvia la posició del mínim d'energia lliure al canviar la temperatura y φ [4].

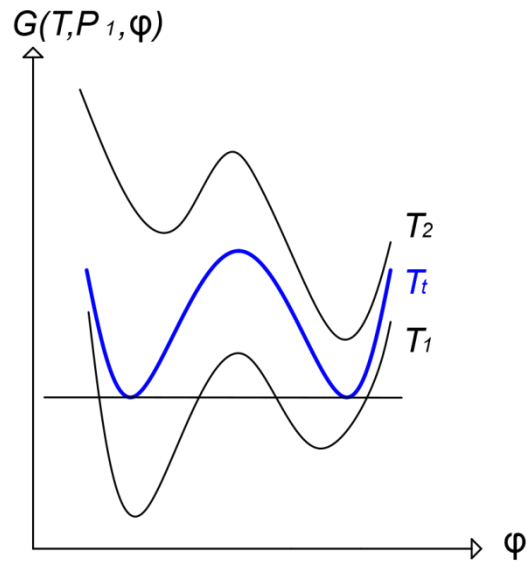


Fig. 1.7. Esquema de la variació de G en funció de T i φ . φ representa una variable que afecta al valor de l'energia lliure. Les corbes de les diferents temperatures han estat desplaçades en l'eix vertical per una millor observació de la figura.

A la figura 1.7 es pot observar com la funció de Gibbs no presenta un únic mínim per a cada temperatura, sinó que dins d'un rang de temperatures prou pròximes a la temperatura de transició, T_t , existeixen dos mínims d'energia, cadascun d'ells corresponent a una fase diferent. Com es pot veure, a la temperatura de transició de fase l'energia lliure és la mateixa per als dos mínims, ja que sinó no es compliria la condició de $dG = 0$ en la transició de fase. Aquests mínims d'energia s'anomenen pous de forma comuna per la seva forma característica.

Per $T < T_t$ (T_1 per exemple) l'estat d'equilibri teòric correspon a la fase amb φ inferior, és a dir, la fase 1. Però depenent de quina fos la fase original i del procés termodinàmic al que estigués sotmès el material, podria ser que el sistema es trobés en un estat metastable en el pou d'energia de la fase 2. Per exemple, si el sistema es trobés realitzant un refredament des d'un estat inicial amb $T > T_2$, la fase 2 seria la fase estable (la fase amb φ superior). Si el refredament fos prou ràpid, podria ser que tot i que la temperatura del sistema baixés per sota de la temperatura de transició, el sistema es mantingués en un estat metastable al pou d'energia de la fase 2. A mesura que la temperatura anés disminuint més, el pou metastable de la fase 2 seria cada cop més petit, fins que arribaria un punt on desapareixeria i el sistema evolucionaria cap a la fase 1 de forma espontània.

Per tant, en aquest tipus de transicions de fase és possible sobreescalfar o sobre refredar el sistema al voltant de la temperatura de transició sense que es produeixi el canvi de fase corresponent. Aquest fenomen es coneix amb el nom d'histèresi.

La histèresi en una transició de fase ens indica quant es desplaça la temperatura real de transició depenent de si el procés és de refredament o d'escalfament.

Es pot observar millor com actua la histèresi en una transició a la figura 1.8.

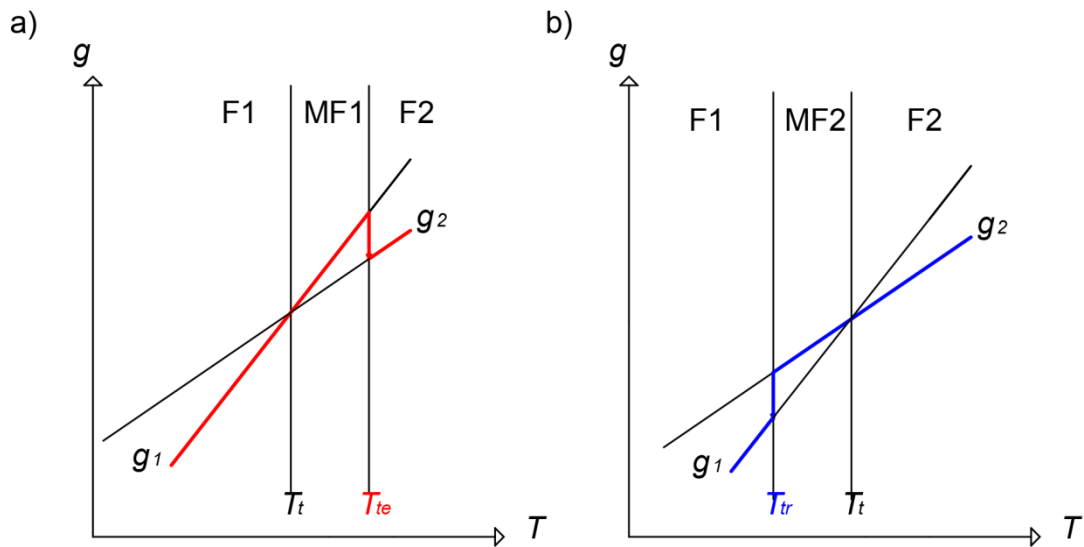


Fig. 1.8. Diagrames g - T que representen un esquema de la histèresi d'una transició de 1r ordre en l'escalfament a) i en el refredament b).

Com es pot veure, en el procés d'escalfament el sistema pot mantenir-se en fase 1 tot i tenir una energia lliure de Gibbs superior. Aquesta zona es coneix com zona metastable i al gràfic està representada amb el nom de MF1. La mostra no transforma de la fase 1 a la fase 2 fins que la temperatura no arriba a una certa temperatura T_{te} (Temperatura de transició en l'escalfament) superior a la T_t (Temperatura de transició en l'equilibri). El mateix succeeix al refredar.

La histèresi d'una mostra varia depenent de la seva naturalesa, i pot arribar a fer variar la temperatura real de transició uns 15 K, però conèixer perquè, i quina magnitud tindrà la histèresi d'una transformació segueix sent un tema d'estudi [5].

Un altre concepte que està relacionat amb les transicions de fase és el paràmetre d'ordre (P.O.) de la transició. El P.O. és, per definició, una variable que presenta un canvi de valor durant la transició de forma que és nul a la fase d'alta temperatura i no nul a la de baixa temperatura. En aquest tipus de transicions es defineix un paràmetre d'ordre que ens dóna una idea del canvi que es produeix en la transició. Per exemple, en un canvi d'estat de líquid a gas, el paràmetre d'ordre seria la diferència de densitats entre una fase i l'altra. A més el canvi de valor del P.O. també ens dóna informació sobre l'ordre de la transició; si la transició és de primer ordre, el canvi de valor d'una fase a l'altra és discontinu. En canvi, quan es tracta d'una transició de segon ordre, com per exemple, una transició ferromagnètica, el canvi de valor en el P.O. és continu.

Capítol 2

Efectes calòrics

Els efectes calòrics es refereixen als canvis d'entropia isoterms o als canvis de temperatura adiabàtics que s'obtenen d'un material sota l'acció d'un determinat camp extern.

La primera classificació que podem trobar dels efectes calòrics es regeix per la naturalesa del camp extern aplicat. Per exemple, es troben efectes magnetocalòrics on el camp extern aplicat és un camp magnètic, efectes electrocalòrics, on el camp aplicat és un camp elèctric, efectes elastocalòrics on el camp aplicat és un camp d'esforços etc.

En funció de quina de les dos magnituds que varia durant la transició es mesura; si el canvi d'entropia isoterm o el canvi de temperatura adiabàtic, es troba una altra classificació dels efectes calòrics: segons la forma de mesurar-los.

Existeixen 3 formes de realitzar les mesures d'un efecte calòric: directa, quasi directa i indirecta.

Les mesures directes permeten determinar tant l'increment de temperatura adiabàtic com l'increment d'entropia isoterm. Per calcular $\Delta T_{adiabàtic}$ es mesura la temperatura de la mostra abans d'aplicar el camp, i després d'aplicar-lo. Cal que la mostra es trobi aïllada de l'entorn i no hi hagi transferència de calor. De la resta de les dues mesures s'obté el valor del canvi de temperatura adiabàtic. Per calcular $\Delta S_{isoterm}$ es necessita controlar la temperatura de la mostra de forma que el procés sigui isoterm. Un cop s'ha assolit un equilibri tèrmic, s'aplica el camp extern i es mesura el canvi d'entropia sofert.

Les mesures quasi directes són una aproximació al mètode directe. En aquest cas, el que es mesura també és l'increment d'entropia isoterm, però d'una altra forma. Tal i com al mètode directe es controla la temperatura i s'aplica el camp, en el mètode quasi directe és al revés. S'aplica temperatura i es controla el camp extern. Es diu que són mesures "isofield", (que vol dir amb camp extern aplicat constant). Així s'obté una corba de canvi d'entropia per a cada mesura de camp extern aplicat. Per trobar el valor de $\Delta S_{isoterm}$ cal fer una suposició¹. Es suposa que si el sistema es troba a una temperatura donada i s'aplica camp de forma isoterma, l'increment d'entropia que es mesuraria de forma directa seria equivalent al valor trobat provinent de fer la resta dels dos valors d'entropia de les corbes "isofield" amb camp nul i un cert camp aplicat a la mateixa temperatura donada.

¹ Aquesta suposició ha estat comprovada com a certa per diversos estudis on s'han dut a terme experiments amb les dues formes de medicació i els resultats han estat molt similars.

Existeix també una tercera possibilitat de càlcul, i és la indirecta. Aquesta es basa en extrapolar les dades de la temperatura de transició amb camps aplicats no nuls, a partir de la mesura amb camp aplicat nul.

Tal i com el propi nom podria fer indicar, la millor forma de calcular els resultats és la directa; ja que en aplicacions industrials com la refrigeració o altres, el que més interessa conèixer i el que té més aplicacions pràctiques és el canvi de temperatura disponible. Aquest mètode però, resulta complicat de dur a terme, ja que per poder fer mesures isentròpiques cal un mecanisme capaç de proporcionar condicions adiabàtiques en tot el rang de treball. És per això que les mesures que es duran a terme durant el projecte seran les quasi directes. En aquest cas, sí que és possible disposar d'una font de temperatura, que sigui capaç de controlar l'estat tèrmic de la mostra en tot moment. Ens els capítols 3 i 4 s'explicarà amb més deteniment com s'han dut a terme aquestes mesures i càlculs.

En l'actualitat s'està investigant quins materials presenten efectes calòrics importants, ja que són bons candidats a ser utilitzats en aplicacions tecnològiques. Cal dir que tots els materials presenten efectes calòrics en major o menor mesura; el que realment importa és la magnitud d'aquest efecte. És per això que habitualment es parla d'efectes calòrics gegants quan la magnitud de l'efecte és important. Per obtenir un efecte calòric gegant és necessari que el material tingui una transició de fase de primer ordre com les estudiades al capítol 1, ja que la calor intercanviada durant una transició de fase de primer ordre (calor latent), és, generalment, molt més gran que la calor sensible que es pot obtenir en qualsevol altre rang de temperatures on no hi hagi cap transició (i que dependria del comportament de la capacitat calorífica).

L'entropia d'un sistema en un procés reversible (ja s'ha vist anteriorment a les equacions 1.6, 1.7 i 1.8) depèn de la temperatura i la calor reversible intercanviada. En general, l'entropia de qualsevol sistema es pot considerar que depèn de la temperatura (T) i d'altres camps externs (Y_i) amb la seva respectiva variable conjugada (x_i) i que es pot escriure de la forma diferencial següent:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{Y_{i,\dots,n}} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial Y_i}\right)_{T, Y_{j \neq i}} dY_i \quad (\text{Eq.2.1})$$

Si el procés és reversible, la capacitat calorífica (C), que es defineix segons:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (\text{Eq.2.2})$$

Es pot expressar com:

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{Y_{i,\dots,n}} \quad (\text{Eq.2.3})$$

En general, les relacions de Maxwell [6] ens donen una connexió entre les derivades de l'entropia respecte el camp extern i les derivades de la temperatura respecte les seves variables conjugades de la forma que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Y_i}\right)_{x_{i,\dots,n}} = \left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{Y_{i,\dots,n}} \quad (\text{Eq.2.4})$$

D'aquesta manera es pot expressar l'entropia del sistema en funció de les magnituds que es poden mesurar experimentalment:

$$dS = \frac{C}{T} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial x_i}{\partial T} \right)_{Y_i, \dots, n} dY_i \quad (\text{Eq.2.5})$$

Ara, per calcular l'increment d'entropia en un procés isoterm, només cal integrar l'equació 2.1. Si suposem que només s'aplicarà un camp extern, com serà el cas estudiat durant el projecte, el resultat és:

$$\Delta S_{\text{isoterm}} = \int_{Y_0}^{Y_1} \left(\frac{dx}{dT} \right)_Y dY \quad (\text{Eq.2.6})$$

on x representa la coordenada generalitzada, Y el camp conjugat i T la temperatura. Aquesta seria la fórmula utilitzada per calcular l'increment d'entropia isoterm. És a dir la fórmula per calcular el BCE segons el mètode quasi directe.

La fórmula per calcular l'increment de temperatura adiabàtic és:

$$\Delta T_{\text{adiabàtic}} = - \int_{Y_0}^{Y_1} \left(\frac{T}{C} \cdot \frac{dx(T, Y)}{dT} \right)_Y dY \quad (\text{Eq.2.7})$$

A la figura 2.1 es pot veure una representació gràfica de la diferència que suposa el mètode de càlcul de l'efecte calòric.

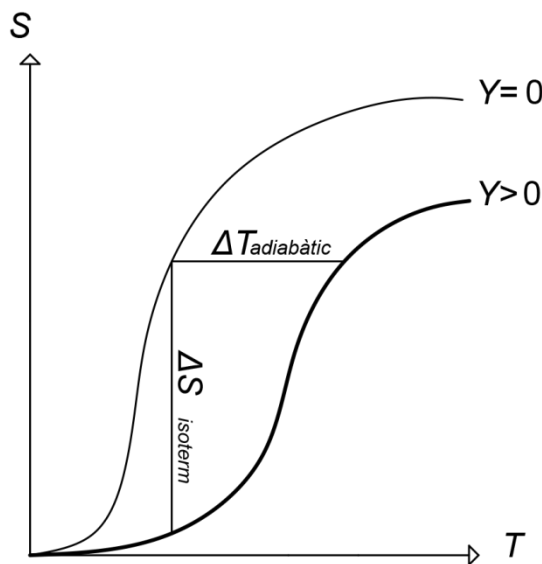


Fig. 2.1. Diagrama S(T) d'un efecte calòric qualsevol on el camp aplicat és Y amb les dues formes de calcular-lo: directament ($\Delta T_{\text{adiabàtic}}$) i quasi directament ($\Delta S_{\text{isoterm}}$).

Els primers efectes calòrics en ser estudiats van ser els magnetocalòrics (MCE). L'origen del seu descobriment data del 1881, quan Wargurg va observar aquest comportament al Ferro. Posteriorment, també Debye i Giauque van oferir les seves explicacions al procés. La primera aplicació pràctica que se li va donar va ser la

desimantació adiabàtica; utilitzada per aconseguir temperatures per sota de la temperatura del Heli líquid, que fins aleshores era la temperatura més baixa mai assolida.

L'efecte magnetocalòric explica el canvi sofert en la imantació total del material arrel d'un canvi en el magnetisme o moment magnètic aplicat a la mostra. En aquest cas, el camp aplicat (Y) correspondria a (H) un camp magnètic i la propietat conjugada a aquest camp (X), seria la magnetització global de la mostra (M).

Al estudiar l'efecte magnetocalòric els investigadors es van adonar que existien diferents comportaments i respostes al camp aplicat en funció de la mostra utilitzada. Van observar que, al aplicar el camp magnètic, la temperatura de transició de la mostra es desplaçava en l'eix de temperatura; alguns cops aquest desplaçament era positiu i altres negatiu (es pot apreciar aquest fenomen a la figura 2.2.). Aquest comportament va donar lloc al que és la classificació dels efectes calòrics segons la seva pròpia naturalesa: convencionals o inversos.

Els efectes calòrics poden ser convencionals o inversos, depenent de si el camp aplicat per induir la transició de fase afavoreix la fase d'alta temperatura o la de baixa temperatura. És a dir, depenent de si el camp aplicat fa desplaçar la temperatura de transició cap a temperatures més elevades o si la fa desplaçar cap a temperatures més baixes. Quan la temperatura de transició es desplaça cap a temperatures més elevades, s'està afavorint la fase de baixa temperatura, ja que el rang de temperatures on aquesta és estable és més gran que a l'inici. En canvi quan la temperatura de transició es desplaça cap a temperatures més baixes, s'està afavorint la fase d'alta temperatura, ja que el rang de temperatures on aquesta és estable ha augmentat.

Per aquesta raó és important definir el desplaçament de la temperatura de transició (T_t) de la mostra en funció del camp aplicat (Y) per determinar la naturalesa de l'efecte calòric. Així es defineix dT_t/dY , que indica si l'efecte calòric és convencional o invers en funció del seu signe. Si dT_t/dY és positiu, l'efecte és convencional. Si dT_t/dY és negatiu, l'efecte és invers. També és important la magnitud del valor absolut de dT_t/dY i no només el signe, però això ja es veurà més endavant.

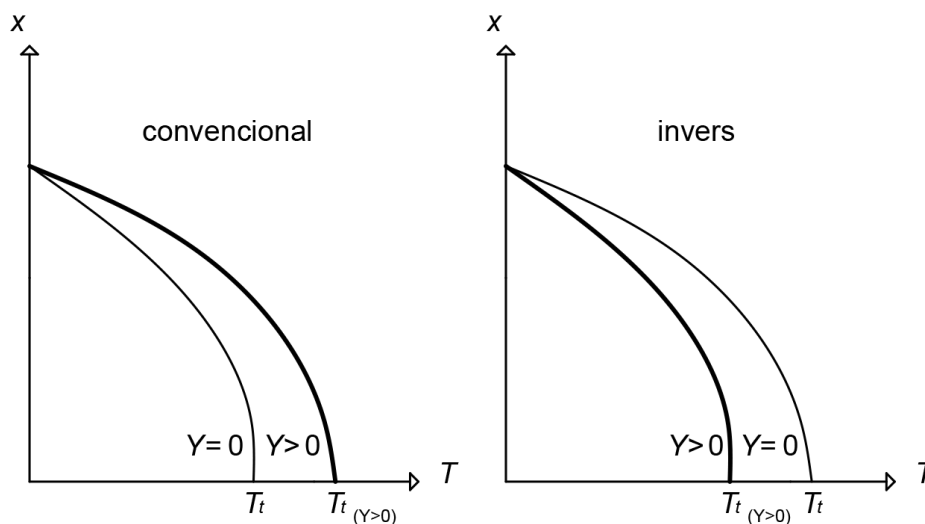


Fig. 2.2. Diagrames $x(Y)$ d'un efecte calòric on el camp aplicat és Y amb les dues possibles reaccions de la mostra: convencional ($dT_t/dY > 0$) i invers ($dT_t/dY < 0$).

Per al cas del MCE, l'aplicació d'un camp magnètic H feia pensar que el material augmentaria el seu magnetisme. És a dir, que coneixent que els materials ferromagnètics presenten un comportament paramagnètic a temperatures per sobre de la Temperatura de Curie (T_{curie}) i un comportament ferromagnètic a temperatures per sota de T_{curie} , l'aplicació d'un camp magnètic extern, hauria d'afavorir la fase ferromagnètica; és a dir, la fase de baixa temperatura. És per això que a aquest comportament se'l va anomenar convencional. Arran d'aquest fet, també es diu que un efecte calòric és convencional quan afavoreix a la fase de baixa entropia. Ja que en el MCE la fase de baixa temperatura, la ferromagnètica és la fase de baixa entropia.

El canvi en el magnetisme dels materials ferromagnètics es deu a una transició de fase ferromagnètica de segon ordre; el material passa d'una estructura cristal·lina d'alta simetria i alta entropia (fase paramagnètica), a una estructura de baixa simetria i baixa entropia (fase ferromagnètica); tal i com es pot veure a la figura 2.3, on també es pot trobar la reacció convencional a l'aplicació del camp exterior (H).

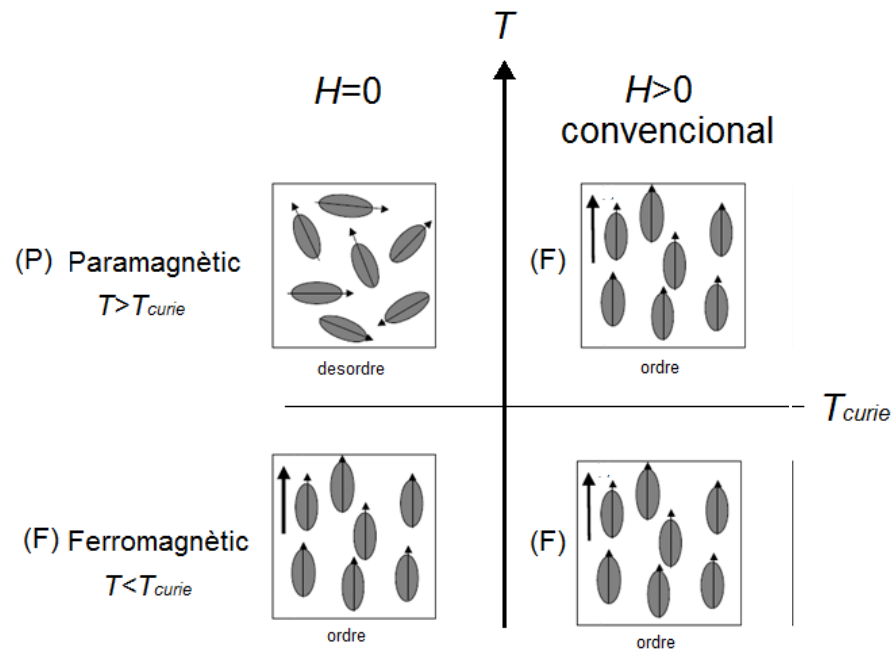


Fig. 2.3. Representació del comportament dels materials ferromagnètics en absència de camp extern i resposta convencional a l'efecte del camp extern (H).

Per sota de la temperatura de Curie existeixen també un altre tipus de transicions ferromagnètiques, les que van d'un estat ferromagnètic a un antiferromagnètic i inversa. L'estat antiferromagnètic es caracteritza per tenir spins alineats uns i altres amb un desfasament de 180° , amb el què la imantació global de la peça és nul·la.

Avui dia, el MCE segueix sent un dels efectes calòrics més estudiats i amb més opcions de futures aplicacions sobretot en el camp de la refrigeració magnètica, on ja es poden trobar els primers aparells experimentals [7,8].

2.1. Materials ferroics

Els materials ferroics són la base d'aquest projecte ja que presenten una transició de fase de primer ordre que els fa ser bons candidats en aplicacions industrials. Són materials funcionals, és a dir, poden dur a terme una determinada funció gràcies a que experimenten una important variació de les seves propietats en resposta a l'aplicació d'un camp extern. Aquesta gran variació de les propietats es deu a l'existència d'un canvi de fase al voltant de les condicions de treball, i que es pot induir fàcilment i controlar mitjançant el control del camp extern.

Es consideren materials ferroics a tots aquells materials que exhibeixen un comportament estructural similar als materials ferromagnètics. És a dir, que tenen una transició de fase en que la fase d'alta temperatura té una entropia més elevada que la fase de baixa temperatura. Un dels primers investigadors en aliatges que tinguessin un comportament similar a aquest va ser F. Heusler, qui al 1903 va descobrir que al fer un aliatge amb Cu-Mn i altres metalls com Sn, Al, Sb, Bi o B, en resultava un compost ferromagnètic. En aquella època encara es desconeixia el paper magnètic del Mn en funció de les diferents estructures cristal·lines.

En honor al seu descobridor, aquests aliatges reben el nom d'aliatges de Heusler. Aquests, han estat i encara són una font d'investigació degut a les seves propietats magnètiques i possibilitats de variabilitat.

2.1.1. Els aliatges d'Heusler

Per definició, es consideren aliatges d'Heusler a tot aquell compost intermetàl·lic que tingui una composició estequiomètrica del tipus X_2YZ i presenti una estructura cristal·lina cúbica centrada al cos [BCC] composta per la interposició de 4 estructures cristal·lines cúbiques centrades a les cares [FCC], aquesta estructura s'anomena $L2_1$. Aquesta estructura és la més estable que pot assolir un aliatge de Heusler, però no la única. Abans d'arribar a aquesta fase, els compostos poden passar per 2 transicions de fase estructurals més de tipus ordre - desordre.

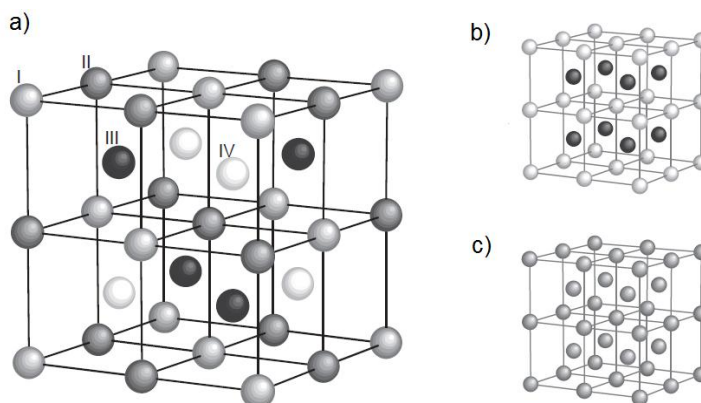


Fig. 2.4. L'estructura a) forma la xarxa cristal·lina $L2_1$ on els àtoms en gris clar i gris (subxarxes I i II) representen els àtoms de X, els àtoms negres (subxarxa III) representen els àtoms de Y, i els àtoms blancs (subxarxa IV) representen els àtoms de Z. L'estructura b) és l'estructura B2 típica del CsCl i l'estructura c) és una estructura A2 desordenada tipus [BCC].

No es coneix amb exactitud què provoca que un compost pugui arribar a cristal·litzar en la fase estable. La majoria de propietats físiques dels compostos depenen de la ordenació dels àtoms X, Y, Z en la xarxa. En general es necessita que els radis atòmics dels 3 elements siguin semblants i que els aliatges de XY i XZ tinguin una estructura estable tipus B2 típica del CsCl.

A la figura 2.4 (que ha estat extreta de la referència [9]) es poden veure les xarxes cristal·lines que s'han comentat:

Com s'ha vist abans, una de les propietats més interessants dels aliatges de Heusler és l'aparició d'una transició ferromagnètica. No és, però, l'únic tipus de transició que poden sofrir els aliatges d'Heusler. S'ha descobert que molts sistemes tipus Heusler només són estables a altes temperatures. Si aquesta estructura es manté, permetent que s'ordini fins arribar a baixes temperatures, es pot produir una transició estructural de tipus martensític.

El camp d'estudi de les configuracions estructurals i xarxes cristal·lines és un tema molt extens i durant el projecte només s'hi farà referència de mode puntual. Per comprendre i fer un estudi a fons de les transicions estructurals i en particular les martensítiques es recomana la lectura de la referència [10].

2.1.2. Transformació martensítica

La denominació transformació martensítica es deu al descobridor del canvi de fase estructural que pateixen els acers al ser templats; Adolf Martens. Al 1895, Martens va descobrir que a altes temperatures, l'estructura dels acers presentava una fase cúbica centrada a les cares [FCC] i que al ser refredat, aquesta es transformava en una tetragonal centrada al cos [TBC].

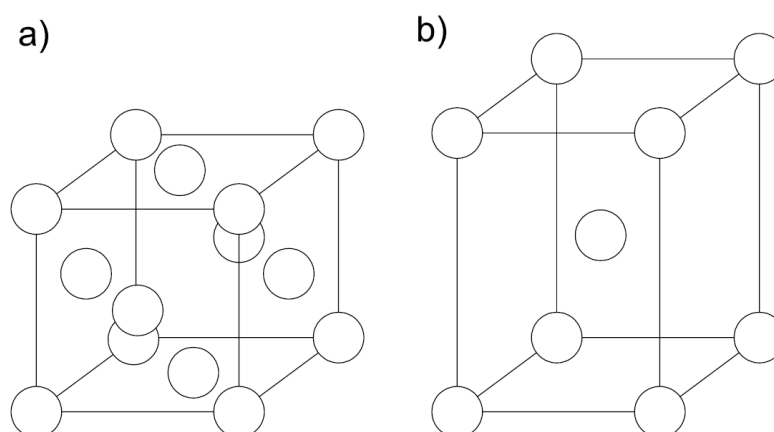


Fig. 2.5. Xarxes cristal·lines [FCC] a) i [TBC] b).

Amb el pas dels anys, s'ha normalitzat l'ús d'aquest terme per representar altres transformacions similars a aquesta però amb altres materials.

En general, es denomina transformació martensítica a qualsevol transició de fase en estat sòlid i de primer ordre que sigui displaciva i no difusiva i que vingui provocada per un esforç de cisalla. El fet de que sigui displaciva indica que no hi ha trencament dels enllaços atòmics, sinó una deformació homogènia de la xarxa cristal·lina, que és el que indueix el canvi d'estructura cristal·lina. Si dos àtoms eren veïns en la configuració inicial, ho seguiran sent després de la transformació; tal i com es pot veure a la Figura 2.5. És a dir, l'ordre i configuració dels àtoms serà constant, només canviarà la distància relativa entre ells. D'alguna manera és com si tots els àtoms es moguessin de forma coordinada i alhora; és per això que a aquest tipus de transformacions també se les coneix com a transformacions militars.

La diferència principal que existeix entre les dues estructures és el volum de la cel·la unitària, ja que l'ordenació dels àtoms amb els seus veïns no canvia. Aquesta variació de volum es pot donar en qualsevol dels dos sentits. És a dir, que tot i que a la figura 2.5 s'ha esquematitzat que la estructura [BCC] és més gran que la [FCC], pot donar-se també, la situació contrària.

L'única diferència amb les transicions de primer ordre abans estudiades és, que en aquest cas, durant la transició hi ha variació de temperatura. La fase d'alta temperatura rep el nom de Austenita o fase mare i la fase de baixa temperatura s'anomena Martensita o fase producte.

Amb aquesta nomenclatura es coneixen les següents temperatures d'inici i final de transicions:

- M_s (*Martensite-start*): temperatura d'inici de la transició directa (refredament).
- M_f (*Martensite-finish*): temperatura d'acabament de la transició directa (refredament).
- A_s (*Austenite-start*): temperatura d'inici de la transició inversa (escalfament).
- A_f (*Austenite-finish*): temperatura d'acabament de la transició inversa per damunt de la qual la fase martensita esdevé completament inestable. (escalfament).

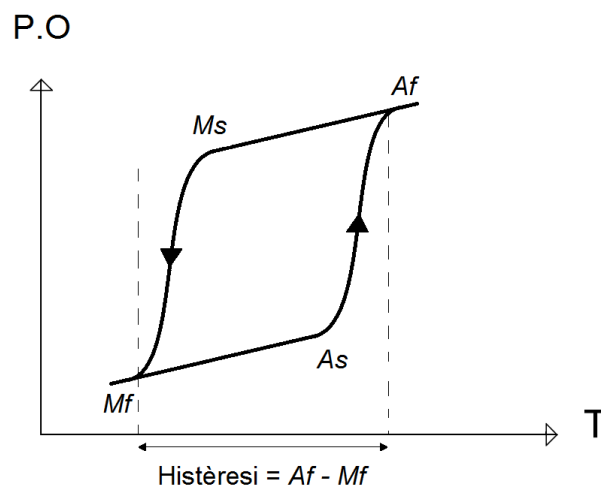


Fig. 2.6. Figura de les temperatures d'inici i final de la transició martensítica i definició de la histèresi.

Com es pot veure a la figura 2.3, aquestes temperatures donen una mesura de la histèresi de la transició. Normalment es defineix la histèresi com a:

$$\text{Histèresi} = A_f - M_f \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Tot i que també es pot definir com la resta de: $A_s - M_s$

Com es va veure al gràfic 1.7, allà T_{te} i T_{tr} representaven respectivament $A_s - A_f$, i $M_s - M_f$ (En aquell gràfic se simplificava la transició de forma que només ocorria a una temperatura i no a dos com és en realitat).

Reduir la histèresi en les transicions és un dels objectius primordials de cara a poder dur a terme dissenys experimentals que tinguin un bon rendiment i és un dels aspectes de les transformacions martensítiques que ha centrat l'estudi per part d'investigadors [11].

2.2. Efecte barocalòric (BCE)

L'efecte barocalòric és un cas particular d'efecte calòric on el camp extern aplicat (Y) és un camp hidrostàtic (P), i la propietat conjugada al camp (x) és el volum de la mostra (V).

Si recordem les equacions 2.5, 2.6 i 2.7, ara, aplicades al efecte barocalòric, quedarien de la forma:

$$dS = \frac{C}{T} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (\text{Eq.2.9})$$

L'equació 2.9 representa el comportament barocalòric de les mostres que s'estudiaran i analitzaran durant el projecte.

L'increment d'entropia isoterm i l'increment de temperatura adiabàtic s'expressen segons:

$$\Delta S_{isoterm} = \int_{P_0}^{P_1} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P dP \quad (\text{Eq.2.10})$$

$$\Delta T_{adiabàtic} = - \int_{P_0}^{P_1} \left(\frac{T}{C} \cdot \frac{dV(T,P)}{dT} \right)_P dP \quad (\text{Eq.2.11})$$

Així com el MCE està relacionat amb transicions de fase magnètiques, el BCE està relacionat amb transicions de fase estructurals (típicament són transformacions martensítiques) o, de manera secundària, amb altres transicions ferroiques amb canvi de volum associat. En el nostre cas, el BCE serà el resultat d'una transició estructural, tot i que aquestes mostres també presenten, independentment, una transició ferromagnètica.

Com ja s'ha dit abans, l'efecte barocalòric es pot definir com el canvi d'entropia associat a un procés isoterm o el canvi de temperatura en un procés adiabàtic, segons quin sigui el mètode de càlcul. En ambdós casos, l'agent extern que indueix aquest

canvi és un camp hidrostàtic. En el primer cas, mètode quasi directe, es controla la temperatura mentre la pressió es manté constant. En el segon cas, directe, cal un control molt precís del camp hidrostàtic. En el nostre cas, les mesures es faran de forma quasi directa, i al capítol 3 es mostrarà com es calcula el $\Delta S_{isoterm}$ a partir del muntatge experimental.

Per entendre les mesures realitzades i els resultats obtinguts cal aprofundir una mica més en els conceptes convencional - invers i directe - quasi directe que s'han introduït abans.

Donada una mostra que presenta una transició estructural amb canvi de volum associat, imaginem que la mostra es troba en un sistema aïllat, inhabilitada per intercanviar entropia o calor amb l'entorn. Aleshores, els processos termodinàmics que seguiria la mostra serien adiabàtics.

En aquesta situació, suposem que la mostra presenta una resposta convencional al camp hidrostàtic i que es troba en un estat 1 tal que la temperatura T_1 és una mica superior a la temperatura A_f per a camp aplicat nul; és a dir que la mostra es troba en la seva totalitat en fase austenita (punt 1 de la figura 2.7). Gràcies a l'aplicació d'un camp hidrostàtic (P) prou gran, seria possible transformar tota la mostra des de la fase austenita (fase d'alta temperatura) a la fase martensita (fase de baixa temperatura) arribant fins al punt 2d, on T_{2d} seria menor que A_s ($P \gg 0$). Aquest procés comportaria una transformació completa de la mostra. Aquesta situació és ideal, ja que l'increment de temperatura adiabàtic que s'obté en el procés és molt gran. (Línia vermella de 1 a 2d). Per aquest motiu és important que la mostra presenti un desplaçament de la T_t respecte el camp extern aplicat gran, ja que d'aquesta manera s'aconsegueix un $\Delta T_{adiabàtic}$ més gran amb un camp extern aplicat menor.

El punt 2qd representa el punt on s'arribaria en un sistema que permetés l'intercanvi de calor i mantingués la temperatura constant, és a dir que representa el punt final del procés en la forma de càlcul quasi directa. Es pot veure com l'increment d'entropia isoterm és negatiu per a l'efecte convencional.

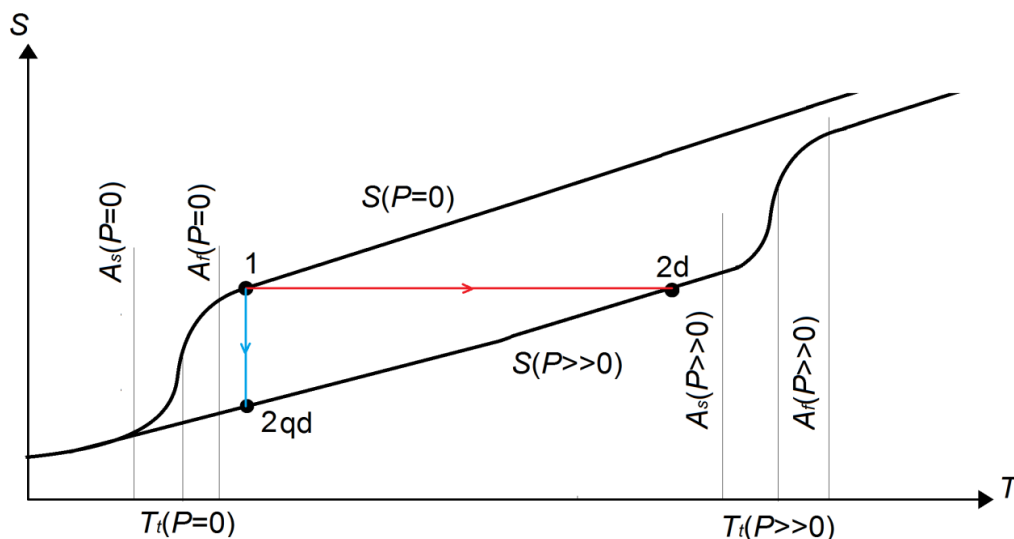


Fig. 2.7. Diagrama S(T) d'un efecte calòric convencional. L'estat 1 correspon a austenita i els estats 2d i 2qd a martensita. Es poden veure les zones on intervé el calor latent $A_s < T < A_f$ i com l'entropia augmenta amb la temperatura en funció del calor específic a la resta del gràfic.

Com es pot deduir de la figura 2.7., un efecte barocalòric convencional, comporta un increment de temperatura adiabàtic positiu. En canvi, un efecte barocalòric invers, comporta un increment de temperatura adiabàtic negatiu el que significa que a l'aplicar pressió, la mostra es refreda. Es pot veure aquest comportament a la figura 2.8 que es anàloga a la 2.7 però amb resposta inversa.

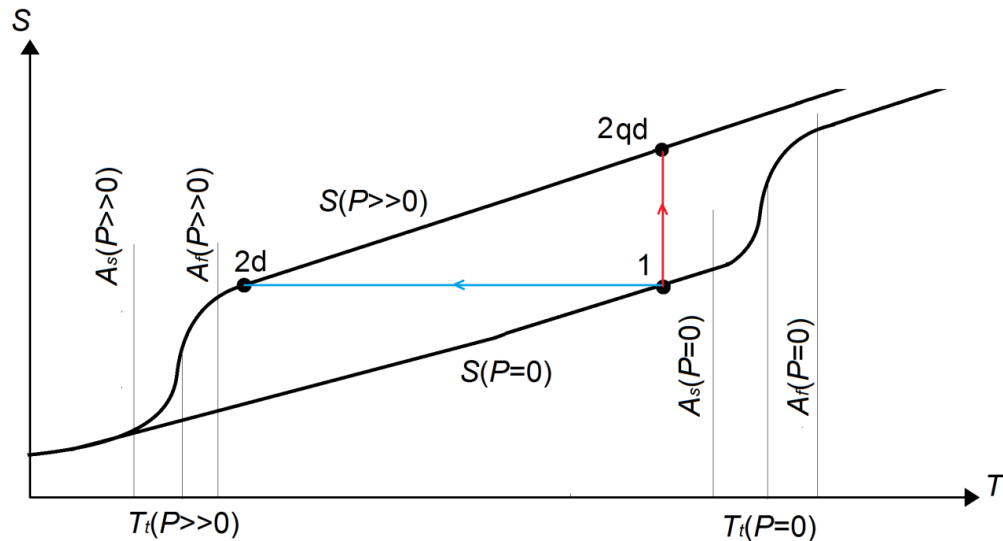


Fig. 2.8. Diagrama $S(T)$ d'un efecte calòric invers. L'estat 1 correspon a martensita i els estats 2d i 2qd a austenita. Es poden veure les zones on intervé el calor latent $A_s < T < A_f$ i com l'entropia augmenta amb la temperatura en funció del calor específic a la resta del gràfic.

Per al cas invers vist a la figura 2.8, l'estat inicial (1) és la martensita, ($T < A_{s(P=0)}$) ja que si l'estat inicial fos austenita com en l'anterior, no s'aconseguiria cap transformació de fase a l'aplicar camp de forma adiabàtica. Es pot veure com s'aconsegueix que la mostra es refredi amb l'aplicació del camp hidrostàtic fins arribar al punt 2d. El que confirma que l'increment de temperatura adiabàtic és negatiu i l'increment d'entropia isoterm, positiu. Just al contrari que en l'efecte convencional.

Ara es pot afirmar que el cas vist a la figura 2.1 per explicar i definir l'increment de temperatura adiabàtic i l'increment d'entropia isoterm correspon a un efecte convencional. L'única diferència és que en aquella ocasió, els punts inicials i finals del procés estaven compresos en la zona de transició de fase ($A_s < T < A_f$) (la zona del diagrama $S(T)$ on la entropia varia de forma més abrupta degut al calor latent de la transició.) és a dir, que en aquell cas la transformació no era completa, sinó que els estats inicial i final tenien cadascun un percentatge determinat d'austenita i martensita alhora.

Però, ¿perquè s'escalfa o es refreda la mostra al aplicar el camp de forma isentròpica?

La resposta es troba en la diferència d'entropies que presenten les fases austenita i martensita. En el cas de que la transformació fos convencional, al anar de 1 a 2d s'aconseguiria que la mostra passés d'un estructura cristal·lina d'alta simetria i alta entropia [FCC] a una estructura cristal·lina més ordenada i menys simètrica [BCC], amb la qual cosa durant aquest procés es produiria una disminució de l'entropia. Com

es coneix que pel segon principi de la termodinàmica, l'entropia d'un sistema aïllat no pot disminuir mai, aquest decrement d'entropia estructural degut a la transició de fase ha de ser compensat d'alguna manera per a que la transició sigui isentròpica. És per això, que la mostra s'escalfa i augmenta la seva temperatura per augmentar l'entropia i compensar el dèficit de "desordre" que s'havia aconseguit al passar a la fase martensita.

Per al cas en què la transformació fos inversa, passaria el contrari. Al anar de 1 a 2d, la mostra passaria d'una estructura amb menys entropia a una amb més entropia. Hi hauria un $\Delta S_{\text{estructural}} > 0$, per compensar aquest increment d'entropia al sistema, la mostra es refreda $\Delta S_{\text{tèrmic}} < 0$ de forma que el procés és isentròpic. Aquesta diferència de comportaments es pot observar clarament en la figura 2.9.

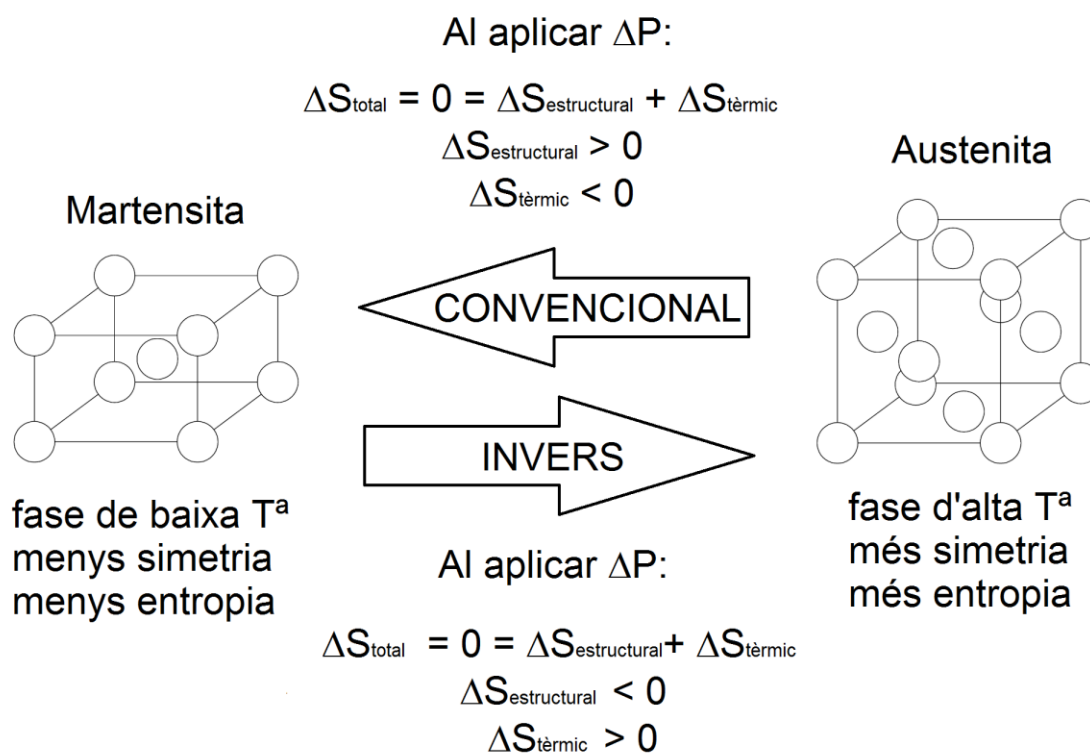


Fig. 2.9. Representació esquemàtica dels BCE invers i convencional.

A la figura 2.9. s'ha pogut veure com un camp hidrostàtic afavoreix de forma convencional la fase amb un volum de cel·la unitària menor. És el comportament lògic que qualsevol podria esperar. En canvi, un material que presenti efecte barocalòric invers, al aplicar-li un camp hidrostàtic extern tendirà a augmentar el seu volum. Sense dubte resulta un comportament gens habitual i és poc habitual.

En les transformacions martensítics en que es vol estudiar l'efecte barocalòric, es habitual estudiar el volum de la cel·la unitat de la xarxa cristal·lina i veure com varia en funció de la temperatura. Per veure millor aquest comportament observar la figura 2.10.

Quan l'efecte és convencional, al aplicar el camp hidrostàtic, s'aconsegueix disminuir el volum de la cel·la unitat. Per contra, si l'efecte és invers, al aplicar pressió a la mostra, el que s'aconsegueix és un augment del volum de la cel·la (com s'ha vist a la figura 2.9.).

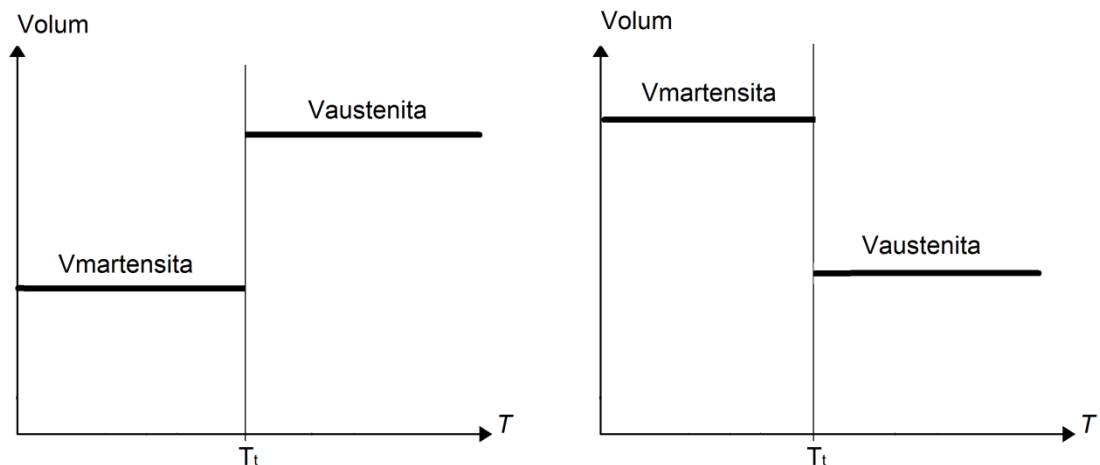


Fig. 2.10. Dependència del Volum amb la temperatura per un efecte barocalòric convencional a l'esquerra i invers a la dreta.

Es pot calcular l'increment de volum que pateix la mostra durant un efecte calòric gràcies a l'equació de Clausius-Clapeyron (Eq. 1.26) que es va veure al capítol 1.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

On el primer terme és l'invers del desplaçament de la temperatura de transició amb la pressió que s'havia definit anteriorment i l'increment d'entropia es refereix a l'increment d'entropia total de la transició.

La majoria de sistemes de refrigeració per expansió i compressió de gasos es fonamenten en l'efecte barocalòric. En aquest cas, s'aprofita la transició de fase de líquid a gas per maximitzar la calor que s'intercanvia al evaporador.

El cicle que segueixen els sistemes de refrigeració per gas és el que es pot veure a la figura 2.11.

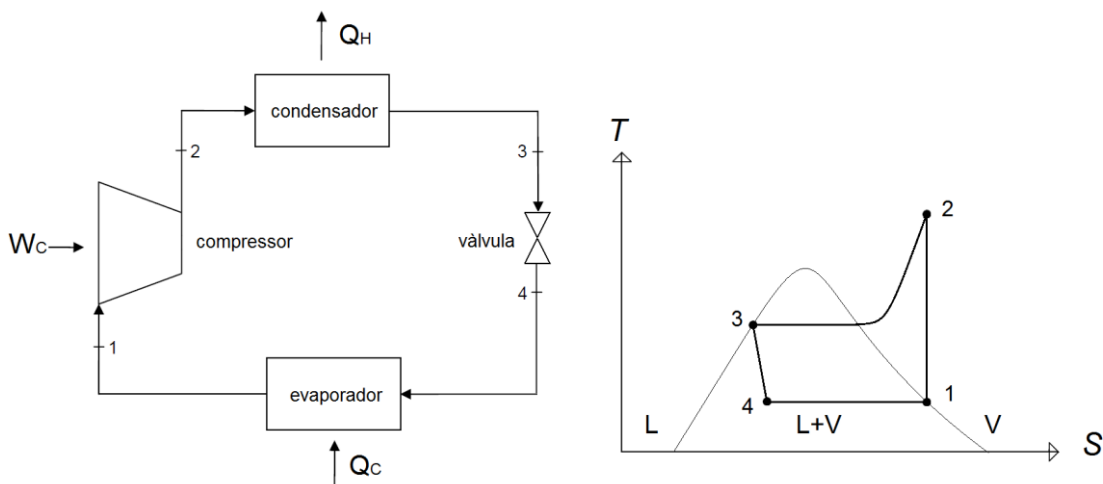


Fig. 2.11. Esquema d'un cicle de refrigeració per gas (esquerra) i diagrama $T(S)$ (dreta).

Fent un recorregut pel cicle es pot veure que:

De 1 a 2 el gas refrigerant (que com es pot observar al diagrama $T(S)$ de la figura 2.11, arriba com gas saturat) es comprimeix i s'escalfa isentròpicament de forma ideal (en realitat el compressor té un coeficient d'irreversibilitat que afegeix entropia al sistema). De 2 a 3, el sistema bescanvia calor en un intercanviador que sol ser una bateria on el fluid refrigerant circula per l'interior i s'hi fa travessar un flux d'aire que s'escalfa i s'evacua a l'exterior. El gas refrigerant es refreda fins a condensar; és per això que a aquest intercanviador se'l coneix com condensador. De 3 a 4, el líquid s'expandeix en una vàlvula baixant la seva temperatura. Quan surt de la vàlvula (mescla de gas i líquid a baixa temperatura) es fa passar per un altre intercanviador. En aquest procés és on s'aconsegueix "produir el fred", o més ben dit, eliminar la calor del lloc que es vulgui climatitzar. De la mateixa manera que en el condensador, el fluid refrigerant passa per una bateria per intercanviar calor amb un altre fluid, però aquest cop el fluid refrigerant és qui guanya calor i l'extreu de l'altre. Després de sortir de la bateria de fred, com popularment es coneix a aquest intercanviador, el refrigerant es troba un altre cop en l'estat 1, evaporat, disponible per començar un nou cicle. És per això que a aquest intercanviador se'l coneix també com a evaporador.

La potència frigorífica d'aquest cicle queda determinada per la fórmula:

$$\dot{Q}_{evap}[W] = \dot{m} \cdot (h_1 - h_4) \quad (\text{Eq. 2.13})$$

On \dot{m} equival al cabal màssic de fluid refrigerant que circula pel circuit.

Els primers sistemes de refrigeració basats en la compressió de gasos daten del segle XVIII, quan Joseph Black va desenvolupar la seva teoria de la calor latent de fusió i evaporació, però per trobar el primer aparell d'ús comercial amb aquest sistema cal avançar fins a l'any 1866, quan Edmond Carré va aconseguir crear una màquina capaç de refrigerar 5 litres d'aigua des de 303.15 K fins a 273.15 K en menys de mitja hora. Des d'aleshores, la investigació dels sistemes de compressió i expansió de gasos ha evolucionat fins al que és avui dia; el sistema més utilitzat per tecnologies de refrigeració.

En els últims anys s'ha iniciat la recerca de tecnologies de refrigeració alternatives i els efectes calòrics en estat sòlid n'és una. En concret, l'efecte barocalòric que en determinats compostos sòlids ha demostrat tenir un potencial prou considerable [12].

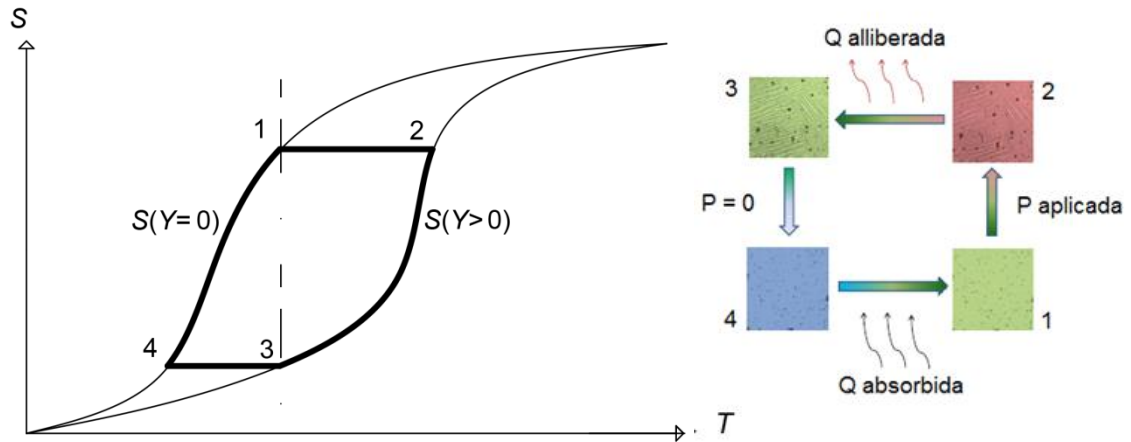


Fig. 2.12. Diagrama $S(T)$ a l'esquerra de l'efecte barocalòric convencional i figura il·lustrativa del procés a la dreta.

A les figures 2.12 es pot apreciar el cicle que es seguiria per obtenir un refrigerador basat en els efectes calòrics de l'estat sòlid:

En el procés de 1 a 2, s'aplica el camp hidrostàtic de forma adiabàtica, de forma que s'indueix la transició de fase i la temperatura augmenta. Després, al procés de 2 a 3 es col·loca el material en contacte amb algun fluid capaç d'intercanviar calor de forma que cedeixi la calor latent que ha guanyat al transformar d'estructura cristal·lina fins que arribi a la temperatura que tenia abans de començar el procés 1. A continuació es deixa d'aplicar camp de forma adiabàtica, de forma que al estar en una zona tan propera a la transició, s'indueix la transformació martensítica de la fase cúbica a la tetragonal. Es provoca així una disminució de la temperatura del material. En el procés de 4 a 1 només cal seleccionar el fluid que es vol refredar i intercanviar el calor amb la mostra de forma que la mostra torna al estat inicial, i s'obté un fluid refredat.

Per tal d'aprofitar i maximitzar l'energia alliberada en el procés, és important que el procés tingui lloc al voltant d'una transició de fase de primer ordre, com és una transició estructural. (De la mateixa forma que els sistemes basats en gas, també aprofiten el calor latent de vaporització i condensació). Com es pot veure el sistema és pràcticament anàleg al d'expansió de gasos, l'única diferència és que al tractar-se d'un sòlid, aquest no es pot fer circular per l'interior d'una bateria per intercanviar el calor, sinó que s'hauria de buscar un altre mètode per fer el bescanvi de calor.

En la figura 2.12 s'ha decidit esquematitzar únicament l'efecte convencional ja que és el cas més típic i comú de trobar. Tot i així existeixen compostos que presenten efectes barocalòrics inversos gegants [13].

Capítol 3

Muntatge experimental

Aquest capítol es centrarà en conèixer el funcionament i dispositius emprats al laboratori² per dur a terme les mesures oportunes que permetin calcular els resultats desitjats. L'aprenentatge del funcionament i la realització de les mesures ha resultat una de les tasques a les que ha calgut dedicar més temps degut a la quantitat de mesures i al temps necessari per l'obtenció d'aquestes.

3.1. Tècniques de mesura calorimètriques

Les tècniques d'anàlisi tèrmica comprenen un conjunt de tècniques mitjançant les quals es mesura una determinada propietat física d'una substància en funció de la temperatura, mentre que la mostra es sotmesa a un programa de temperatura controlat que pot ser de refredament, d'escalfament o isotèrmic.

L'ús d'aquestes tècniques permet la caracterització del comportament tèrmic de pràcticament qualsevol substància en estat sòlid o líquid. Quan un material es escalfat o refredat, es poden produir canvis en la seva estructura cristal·lina i en la seva composició química. Aquestes tècniques d'anàlisi fan possible la detecció d'aquests canvis i l'obtenció d'informació qualitativa i quantitatives respecte les transicions.

3.1.1. Calorimetria DSC convencional

La calorimetria DSC (de l'anglès Differential Scanning Calorimetry), es una tècnica capaç de mesurar l'energia necessària per mantenir una mostra i una referència a la mateixa temperatura quan ambdues segueixen el mateix programa tèrmic.

El calorímetre està format per un bloc termostàtic de massa i conductivitat elevades, que s'escalfa o refreda de manera contínua al ritme desitjat per l'usuari. En contacte indirecte amb el bloc s'hi troben la mostra i la referència. La referència cal que sigui inert, és a dir, que no pateixi cap transició de fase en el rang de temperatures que es vol treballar, ja que sinó camuflaria els resultats de la mostra que es vol estudiar. Com

² A l'annex A es pot trobar un petit resum de la feina duta a terme amb el sistema d'alta pressió per a la mesura d'efectes electrobàrics.

a referència es pot seleccionar qualsevol tipus de metall inert o es pot deixar al buit (en contacte amb l'aire) que també és inert.

El funcionament del calorímetre es basa en la utilització dels termoparells o detectors termoelectrics. Un termoparell és un aparell de mesura format per la unió de dos conductors amb composicions metal·lúrgiques diferents. Si s'agafen els extrems de cada conductor i es situen en contacte amb cadascuna de les cares de mostra i referència, es mesura la diferència de potencial entre ambdós, que és proporcional a la diferència de temperatura entre les seves cares. Si es connecten els dos detectors en oposició, el senyal de sortida que s'obté serà proporcional a ΔT , i a més es podrà llegir amb un voltímetre convencional.

A la figura 3.1 es pot veure un esquema del funcionament del calorímetre DSC.

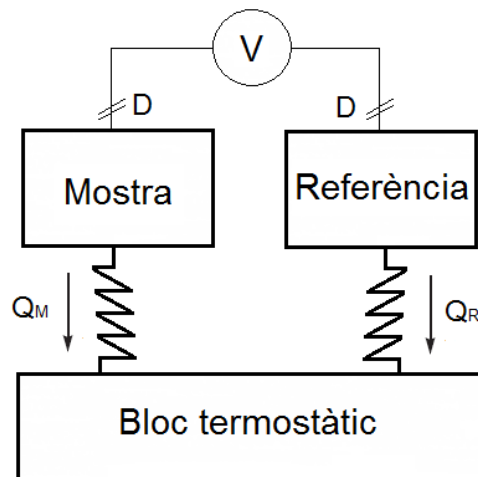


Fig. 3.1. Esquema del calorímetre DSC. V: voltímetre, D: detectors termoelectrics.

El senyal que es pot llegir al voltímetre serà:

$$V_{diff} = -B \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. 3.1})$$

On B és una constant positiva que depèn de les propietats dels detectors. El signe negatiu és per definir que els processos exotèrmics tinguin senyal negatiu respecte el 0.

Quan el sistema calorimètric està sotmès a un règim d'escalfament i la mostra presenta canvis de fase endotèrmics, com per exemple una fusió, l'energia aplicada a la mostra s'empra per a la realització del canvi de fase i no per augmentar la seva temperatura, produint-se d'aquesta forma una diferència de temperatura entre mostra i referència: $\Delta T = T_{Mostra} - T_{Referència} < 0$.

Per contra, si el sistema és sotmès a un règim de refredament i la mostra presenta fenòmens exotèrmics, com per exemple una cristal·lització, la diferència de temperatura $\Delta T = T_{Mostra} - T_{Referència}$ serà positiva. La informació que subministra el sistema de mesura constitueix el denominat termograma, gràfica que aporta informació sobre la temperatura de la transformació i de l'energia involucrada o variació d'entalpia.

3.1.2. Calorímetre DSC de TA Instruments

A banda del calorímetre de DSC convencional, el laboratori també compta amb un calorímetre DSC comercial, model 2920 de TA Instruments. Aquest calorímetre permet treballar en rangs de temperatura molt elevats, però només a pressió atmosfèrica.

Com a principal avantatge, té el seu rang de funcionament: $120 < T < 870$ K. La refrigeració es fa mitjançant nitrogen líquid, i l'escalfament amb una resistència calefactorsa. L'equip està controlat per ordinador mitjançant el programa *Thermal Solutions*.

El funcionament és pràcticament idèntic, però amb aquest calorímetre es poden obtenir línies de base més constants i amb menys soroll gràcies al control que es fa de la petita atmosfera de l'interior del bloc mitjançant gas nitrogen.

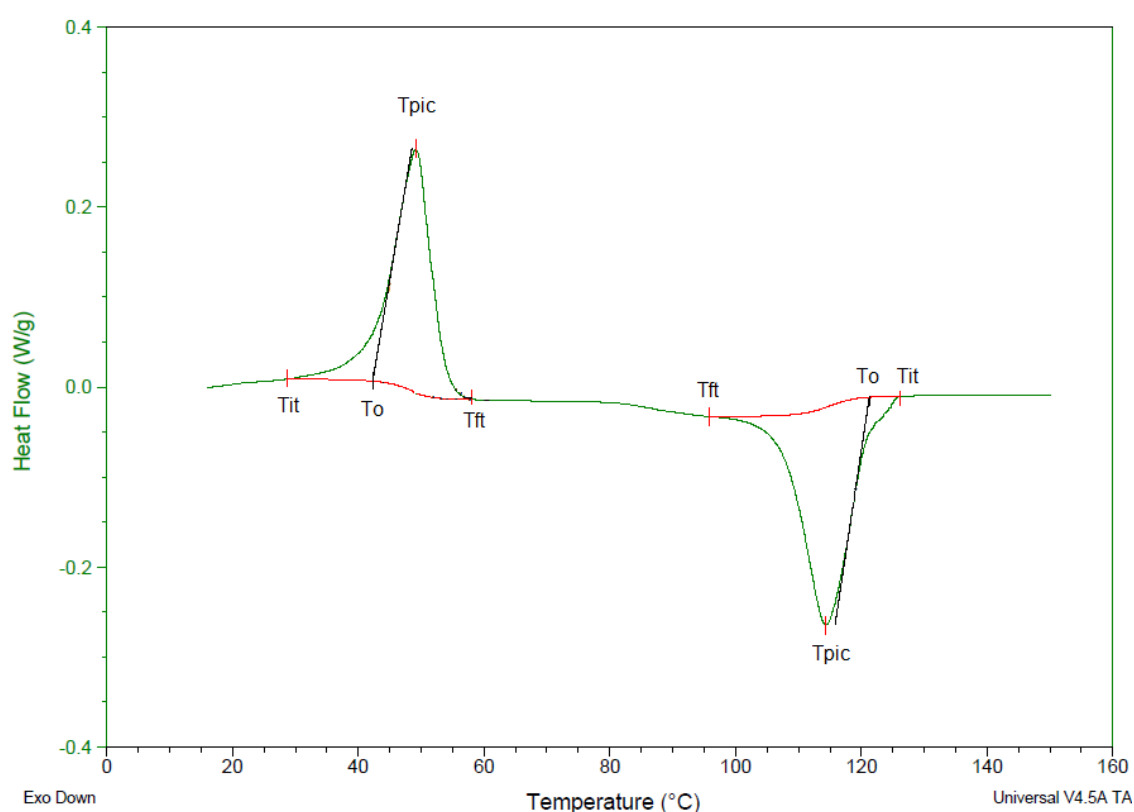


Fig. 3.2. Figura del termograma obtingut amb el DSC de TA Instruments, amb dues transicions de fase. La línia vermella representa la línia de base respecte la qual es fa la integració del senyal.

Quan no ocorre cap transformació en la mostra es té una línia pràcticament horitzontal denominada línia de base, (que és la línia marcada en vermell i constant) mentre que quan la mostra realitza una transformació termodinàmica s'observa un pic o canvi d'altura. Si es produeix un fenomen endotèrmic o exotèrmic, la transformació de la mostra (a temperatura constant) comporta una variació del senyal diferencial (ΔT) i la corresponent aparició d'un pic en el termograma tal i com es pot veure a la figura 3.2. Segons el conveni adoptat, quan es produeix una transformació endotèrmica el pic és

positiu (augmenta l'entalpia) i quan aquesta és exotèrmica el pic és negatiu (disminueix l'entalpia).

La temperatura inicial del pic (T_{it}) és la temperatura a la qual la corba comença a desviar-se de la línia de base; la temperatura final (T_{ft}) és la temperatura a la qual la corba assoleix de nou el valor la línia de base. L'integració del senyal es duu a terme entre aquests dos valors. Aquí es pot comprovar com la transformació no es instantània en el temps i no es pot dir que hi hagi una única temperatura de transició. La diferència entre el que seria la temperatura d'inici (A_s o M_s , en la transformació martensítica) i la temperatura final (A_f o M_f , segons el cas) pot arribar a ser de 20 K.

Encara que l'efecte tèrmic comença a la temperatura T_{it} , a causa de la dificultat que suposa determinar aquesta temperatura, si el pic es prou marcat i estret, es pren com a temperatura de transició (T_t) la temperatura del pic. En el cas de que el pic fos ample i irregular sense mostrar un màxim clar, es prendria com a temperatura de transició a la intersecció entre la línia de base i el màxim pendent en l'inici del pic (T_o , de l'anglès T_{onset}). L'àrea tancada pel pic i la línia de base és proporcional al valor de la variació d'entalpia en el procés.

3.1.3. Calorímetre DTA per a l'estudi de les transicions sòlid-sòlid

L'anàlisi tèrmica diferencial (En anglès: Differential Thermal Analysis, DTA) consisteix a mesurar, a una determinada pressió, la diferència de temperatura entre una mostra i una referència inert, sotmeses ambdues al mateix procés d'escalfament o refredament.

Els dispositius d'anàlisi tèrmica diferencial emprats per a la realització del projecte es classifiquen segons el seu rang de temperatures de treball (alta i baixa temperatura) i el mètode usat per aplicar el programa tèrmic.

Durant aquest projecte, l'únic sistema que es va utilitzar degut a les característiques de les mostres emprades, va ser el de baixa temperatura i serà el que es descriurà a continuació (tot i que ambdós sistemes són molt semblant i només es diferencien en petits detalls).

Es pot veure una imatge del sistema amb un llistat dels seus elements principals a la figura 3.4 i un esquema del seu funcionament a la figura 3.3. En aquesta figura R representa Referència, i M mostra, aquestes són les dues connexions que surten de la cel·la d'alta pressió per donar la lectura de V_{diff} . El circuit en color groc representa el circuit que segueix l'oli compressor. El seu punt de partida és el reservori, des d'on, tancant les claus de pas oportunes, s'aconsegueix introduir a la bomba aspirant del circuit. A la hora d'injectar pressió a la cel·la és vital tancar la clau del reservori, sinó no s'aconseguirà augmentar la pressió. El mateix succeeix si hi ha alguna fuga al circuit.

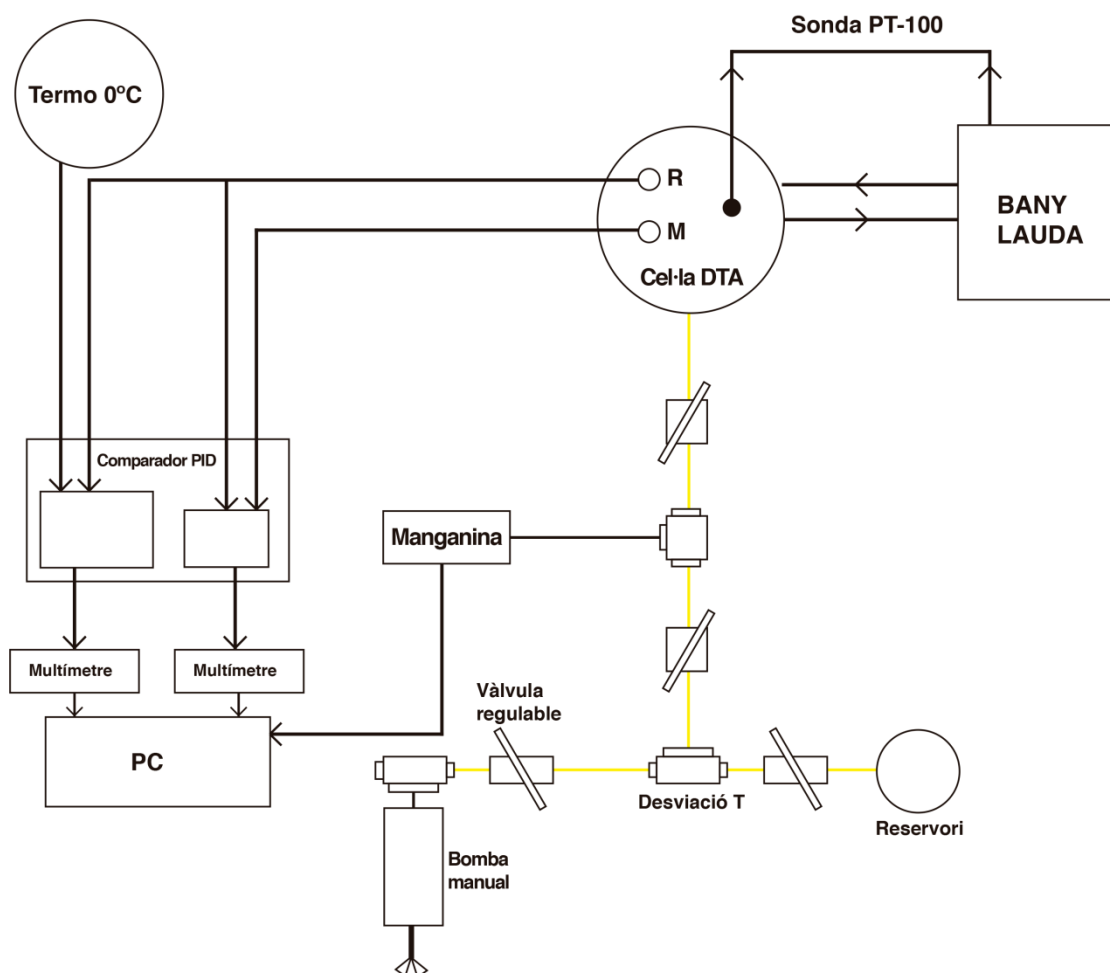


Fig. 3.3. Esquema del muntatge experimental emprat al laboratori. Els trams marcats en groc representen el circuit de pressió per aplicar el camp hidrostàtic a la cel·la. Només s'ha representat el circuit del DTA de baixa temperatura, el circuit d'alta temperatura comparteix la mateixa bomba manual i el seu circuit queda a l'esquerra de la primera desviació en T que es veu al sortir de la bomba manual.

El sistema de baixa temperatura està format per un bloc calorimètric cilíndric de coure; la cel·la d'alta pressió. Aquesta està envoltada per una camisa que permet la circulació del líquid refrigerant que ve del bany. És molt important escollir adequadament tant el líquid compressor com el líquid refrigerant. Ambdós han de ser líquids en el rang de temperatures en que es vulgui treballar amb les mostres.

El funcionament del sistema és senzill:

Es controla la temperatura del bloc mitjançant el bany tèrmic *LAUDA* Proline RP 1920. Del bany surten dos tubs de silicona aïllats tèrmicament que van a parar a la cel·la. El líquid refrigerant s'introdueix a la camisa i per conducció es transmet el calor a l'interior de la cel·la. Per tal de minimitzar l'error en el control de la temperatura es retroalimenta el senyal del bany amb el valor que proporciona una sonda Pt-100 que es col·loca en l'interior de la cel·la. El rang màxim de temperatures en que es pot treballar amb aquest bany va des de els 183.15 K fins als 373.15 K. Aquest rang de temperatures està limitat pel líquid refrigerant que s'utilitzi en cada cas. Durant els experiments duts

a terme, el líquid refrigerant emprat va ser el Kryo-85, que té un comportament líquid entre 223.15 K i 423.15 K, un rang de temperatures suficient per dur a terme les mesures necessàries. El bany *LAUDA* permet un control de la temperatura amb una precisió de ± 0.02 K i es poden programar diferents corbes de temperatura en funció del ritme al que es vulgui refredar o escalfar la mostra.

Gràcies als termoparells situats a l'interior de la cel·la es pot conèixer la diferència de temperatures entre mostra i referència. Cal, però, col·locar aquesta diferència respecte un 0 o valor absolut de temperatura. És per això que s'utilitza un termoparell extra que pren la mesura de temperatura d'un bany amb aigua i gel (0°C). D'aquesta manera és té la diferència de temperatures respecte un punt conegut, els 273.15 K.

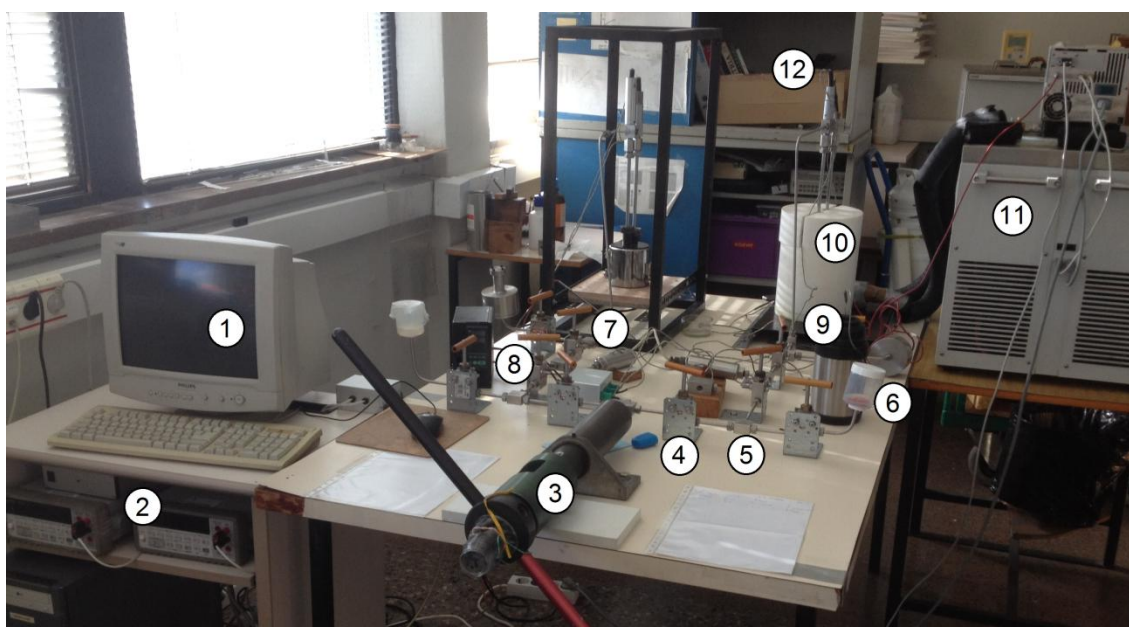


Fig. 3.4. Fotografia del sistema DTA on: 1. Ordinador. 2. Multímetre. 3. Bomba manual. 4. Vàlvula regulable *SITEC*. 5. Derivació en T *SITEC*. 6. Reservori. 7. Manganina. 8. Comparador PID. 9. Termo utilitzat de referència. 10. Cel·la d'alta pressió. 11. Bany *LAUDA*. 12. Sonda Pt-100.

La pressió es controla mitjançant una bomba manual. Com ja s'ha comentat anteriorment, per fer mesures quasi directes cal que el camp extern aplicat sigui constant. Amb tal objectiu es disposa d'un circuit amb diverses claus de pas per poder controlar el flux de líquid compressor i mantenir la pressió exercida constant. Amb la bomba s'aconsegueix injectar pressió a l'interior de la cel·la de forma hidrostàtica; és a dir, que el líquid compressor està en repòs, la pressió exercida es deguda única i exclusivament al seu propi pes. També és important seleccionar adequadament el líquid compressor, ja que ha de ser líquid en tot el rang de temperatures de treball pel correcte funcionament del circuit i la bomba. En el nostre cas, el líquid compressor utilitzat va ser silicona, que té un comportament estable dins del rang de temperatures (233.15 K a 373.15 K).

El líquid compressor, que s'emmagatzema al reservori, entra en contacte amb la mostra a través del capil·lar unit al pistó de Bridgman. Aquest conjunt està format per un tub capil·lar d'1.6 mm de diàmetre interior a través del qual s'introdueixen el termoparell (connexió superior) i el líquid (connexió lateral). La unió del conjunt

capil·lar-pistó de Bridgman, previ assemblatge de la mostra al termoparell mitjançant tefló, es cargola al receptacle de mostra del bloc [14]. La màxima pressió a la que es pot arribar amb aquest sistema és de 3 kbar.

El que calibra i ens dona una lectura de la pressió que hi ha al circuit en cada moment es la manganina. La manganina és un manòmetre format per una galga extensiomètrica que envia un senyal elèctric a un multímetre.

Es pot veure el resultat de sortida que s'obté al fer una mesura amb l'equip de DTA a la figura 3.5. La imatge està extreta d'un programa de processament del senyal i adquisició de dades fet amb Labview per un tècnic del departament. Totes les mesures fetes es van fer amb un ritme d'escalfament i refredament proper als 2 K/min.

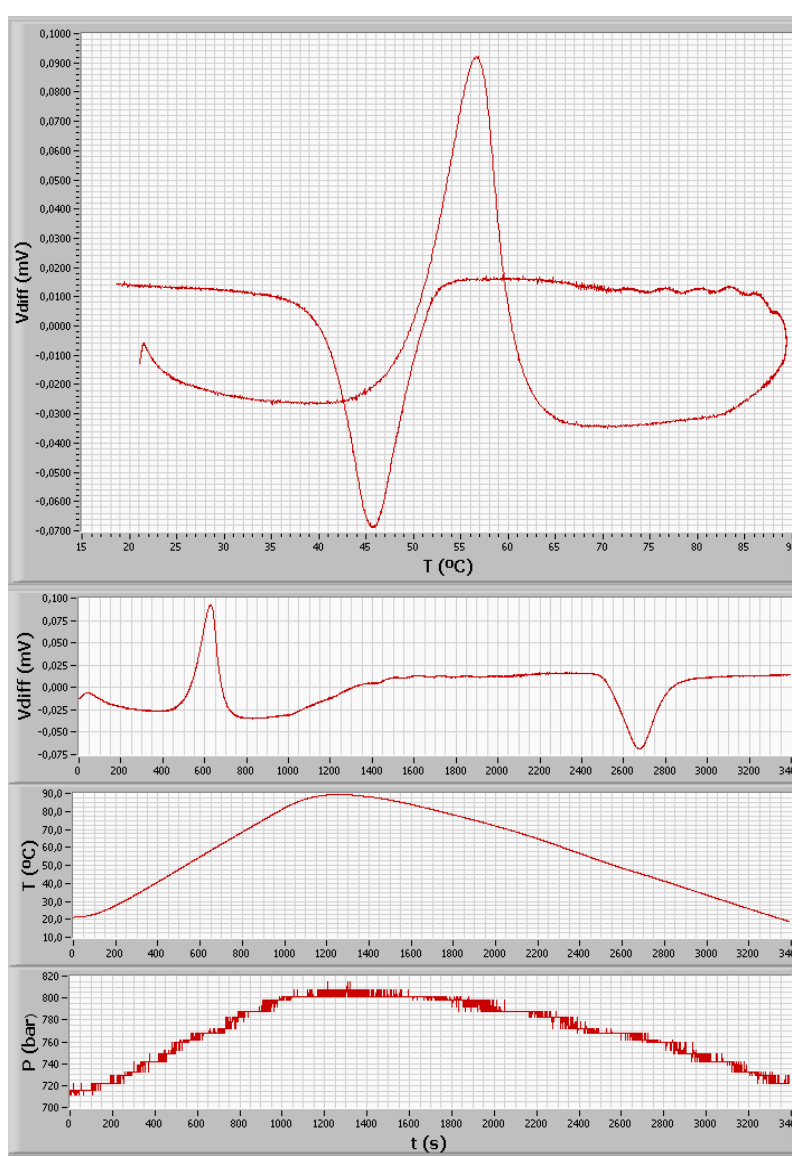


Fig. 3.5. Termograma $V_{diff}(T)$ obtingut amb l'ordinador que processa el senyal V_{diff} que es pot obtenir en un escaneig d'una mostra amb una transició de fase (a dalt). Evolucions temporals de V_{diff} , T i P (a sota).

3.2. Calibratge

Ja s'ha vist que el senyal que s'obté de l'equip de DTA és un senyal elèctric expressat en milivolts. Per conèixer el flux de calor intercanviat durant el procés és necessari establir una relació entre les dues magnituds. És en aquest moment on entra en joc el concepte de sensibilitat (σ).

Pel que s'ha pogut veure en la figura 3.5, existeix una relació directa entre la forma d'aquest termograma on l'eix Y correspon a la lectura de V_{diff} i la figura 3.2 on l'eix Y correspon al flux de calor. Es pot establir, doncs, que la relació entre V_{diff} i el flux de calor (\dot{Q}) és de la forma:

$$\dot{Q}(P, T) = \frac{V_{diff}(P, T)}{\sigma(P)} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Per tant, cal conèixer el valor de la sensibilitat per poder conèixer el valor del flux.

El calibratge dut a terme per assegurar el correcte funcionament del dispositiu DTA i trobar els valors de sensibilitat $\sigma(P)$ es basa en el següent procediment:

Es van seleccionar dues mostres de Cu-Zn-Al i una de Cu-Al-Ni. Cadascuna d'elles transformant a diferents temperatures, dins del rang de treball en que es farà servir el sistema. Gràcies a estudis previs d'aquestes mostres, [15] es coneix que degut a la seva pròpia naturalesa, la pressió no afecta la transició, ja que no hi ha canvi de volum de la cel·la unitària durant la transició de fase.

Això es tradueix en dos fets diferencials: Ni la temperatura de transició ni l'increment entalpia varien amb la pressió. Es va comprovar al obtenir els termogrames pel DTA, que la posició del pic era la mateixa en el rang de pressions en que es va treballar (de 0 a 2.5 kbar). Així que, efectivament, la temperatura de transició és mantenia constant. El calibratge de l'aparell es basa en l'assumpció de que l'entalpia mesurada a 2.5 kbar ha de ser igual a la mesurada a 0 kbar. Al fer les integracions de les corbes a cada pressió, es va observar que hi havia una tendència d'aquestes a disminuir amb la pressió. Coneixent que per la naturalesa de la mostra, el canvi d'entalpia és constant, es pot deduir llavors, que aquest canvi de tendència es deu a l'acció pertorbadora del conjunt sobre la mostra. Quan es parla de conjunt, bàsicament es fa referència al calorímetre i sobretot a l'oli compressor, que és el que es troba en contacte directe amb la mostra. Evidentment, l'oli utilitzat per fer el calibratge ha de ser el mateix que l'utilitzat per fer les mesures, (en el nostre cas, silicona) sinó el valor de sensibilitat obtingut no seria correcte.

D'aquesta manera, un cop es tenen els resultats de les diferents integracions per a cada valor de pressió, $\Delta H_{nc}(P)$. I es coneix gràcies al DSC comercial de TA Instruments el valor exacte de canvi d'entalpia a 0 kbar, $H_0(0)$. Es pot determinar el valor de la sensibilitat $\sigma(P)$ del bloc calorimètric aïllant de l'equació:

$$\Delta H_0(0) = \frac{\Delta H_{nc}(P)}{\sigma(P)} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Al variar les mesures amb la pressió, la sensibilitat del calorímetre varia també amb la pressió.

Un cop es coneix el valor de la sensibilitat en funció de la pressió, se suposa que les següents mesures de canvi d'entalpia variaran de la mateixa manera. Per tant:

$$\Delta H_{calibrat}(P) = \frac{\Delta H_{nc}(P)}{\sigma(P)} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

D'altra banda, s'ha de tenir en compte que el contacte entre mostra i termoparell pot variar d'una mesura a una altra i per tant les mostres de calibratge no serveixen per determinar $\Delta H(0)$ de la mostra objecte d'estudi. Per aquesta raó, es pren com a $\Delta H(0)$ el valor determinat de manera més fiable pel DSC comercial i s'escalen els resultats obtinguts a partir del DSC de TA per aquest valor.

Per això, primer es planteja una regressió lineal a partir del valor dels senyals, i un cop obtinguda la recta de regressió amb l'ordenada a l'origen A i el pendent m , el valor d'increment d'entalpia corregit per una determinada pressió es calcula mitjançant:

$$\Delta H(P)_{corregit} [J \cdot g^{-1}] = \frac{\Delta H_0(0)}{A} \cdot \left(\frac{\Delta H_{nc}(P)}{\sigma(P)} \right) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

On la sensibilitat $\sigma(P)$ per la silicona en l'interval de temperatures de treball de la mostra de NiMnIn16 val:

$$\sigma(P) = 9.79568 - 0.00133 \cdot P(\text{bar}) \quad (\text{Eq. 3.6})$$

I la sensibilitat $\sigma(P)$ per la silicona en l'interval de temperatures de treball de la mostra de NiMnIn15.2 val:

$$\sigma(P) = 3.478 - 4.024E - 4 \cdot P(\text{bar}) \quad (\text{Eq. 3.7})$$

De forma anàloga es treballa per calcular l'increment d'entropia $\Delta S_{corregit}(P)$:

$$\Delta S(P)_{corregit} [J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}] = \frac{\Delta S_0(0)}{A} \cdot \left(\frac{\Delta S_{nc}(P)}{\sigma(P)} \right) \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Els valors de $\Delta S_{nc}(P)$ i $\Delta H_{nc}(P)$ són els que s'obtenen de la integració mitjançant el programa *Calato*.

Per trobar el seu valor el programa integra respecte la temperatura de la forma:

$$\Delta H_{nc} [mV \cdot s] = \int \frac{V_{diff}}{\dot{T}} dT \quad (\text{Eq. 3.9})$$

$$\Delta S_{nc} [mV \cdot s \cdot K^{-1}] = \int \frac{V_{diff}}{\dot{T}} \cdot \frac{1}{T} dT \quad (\text{Eq. 3.10})$$

A partir d'ara, quan es parli de ΔS o ΔH calibrat, es farà referència al valor calibrat i corregit.

Capítol 4

Resultats experimentals

Aquí es presenten els resultats obtinguts en els experiments realitzats en el laboratori de Caracterització de Materials de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona durant els últims 7 mesos. Ha calgut un estricte, metòdic i llarg anàlisi i tractament de les dades obtingudes per poder presentar-les en aquest capítol.

A partir de les dades obtingudes gràcies al sistema DTA, s'ha fet un tractament mitjançant els programes *Origin* i *Calato*. *Origin* és un programa específic per l'anàlisi de dades i gràfics científics desenvolupat per l'empresa *OriginLab*. Es tracta d'un software més potent i complet que l'*Excel* de *Microsoft* i la seva utilització en el projecte ha estat de gran utilitat.

El *Calato* és un programa dissenyat exclusivament amb la intenció de calcular integracions d'entalpia i entropia utilitzant línies de base especificades per l'usuari. Es tracta d'un programa molt antic programat en llenguatge BASIC, però que encara segueix sent útil.

4.1. Família Ni-Mn-In. Caracterització a P atmosfèrica

Les mostres d'estudi que s'han escollit són els aliatges d'Heusler pertanyents a la família de compostos de Níquel, Manganès i Indi: Ni_2MnIn .

A continuació es mostraran els resultats finals de l'anàlisi de dades corresponents a dues mostres de Ni_2MnIn amb diferents concentracions fora de l'estequiomètrica d'Indi. Anteriorment ja s'ha comentat que les propietats del compost poden canviar significativament amb la composició de cada compost. Aquest efecte es veu amplificat quan l'element Z del compost de Heusler és un metall de la columna IIIA de la Taula Periòdica, com és aquest cas. Existeixen múltiples estudis al voltant de la família d'aliatges Ni-Mn-Z on Z pot ser Sn, Sb o Ga. Alguns d'ells [12,16,17] s'han pres com a base per a l'enteniment i desenvolupament de l'estudi que es presenta a continuació.

La composició estequiomètrica dels aliatges dels que es disposava al laboratori per realitzar les mesures eren: Ni_2MnIn , o $Ni_{50}Mn_{25}In_{25}$.

Les diferències en l'estequiometria del compost s'expressen com la variació d'Indi respecte a Manganès. La quantitat de Níquel sempre roman constant. Si definim x com la quantitat d'Indi present al compost respecte un valor de 15 s'obté: $Ni_{51}Mn_{34-x}In_{15+x}$, amb $0 < x < 1$.

Les nostres mostres corresponen a uns aliatges amb un contingut d'Indi on $x = 0.2$ i $x = 1$. És a dir $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{33.8}\text{In}_{15.2}$ i $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{33}\text{In}_{16}$.

A partir d'ara i per simplificar la notació, es denominaran NiMnIn15.2 i NiMnIn16, o simplement In15.2 i In16.

Aquest interval de composicions pot semblar petit, però com es veurà després, les diferències entre compostos són molt significatives.

Per completar l'estudi i veure clarament la progressió de les propietats dels aliatges de la família Ni-Mn-In, es disposa de les dades a pressió atmosfèrica corresponents als aliatges amb composició d'Indi 15 i 15.6 ($x = 0$ i $x = 0.6$).

Cal fer constar que el subministrament de les mostres ha anat a càrrec del catedràtic Lluís Mañosa, facultatiu del Grup de Transicions de Fase del Departament d'Estructura i Constituents de la Matèria, pertanyent a la facultat de física de la UB i que la preparació de les mostres en el seu origen ha estat duta a terme pel professor Subham Majumdar (Department of Solid State Physics, Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Kolkata 700 032, India).

Gràcies a una publicació al Journal Applied of Physics [18,19] es coneix que la transició de fase que presenten les mostres seleccionades és del tipus martensític, com ja s'havia comentat abans, on la fase austenita presenta una estructura [FCC] i la fase martensita presenta una estructura monoclínic [TBC]. La diferència entre una [TBC] normal i una monoclínic recau en que aquesta última té la base quadrada, però presenta un angle α de desviació respecte la vertical, és a dir, que està deformada en l'eix vertical. Es pot observar aquesta diferència d'estructures a la figura 4.1.

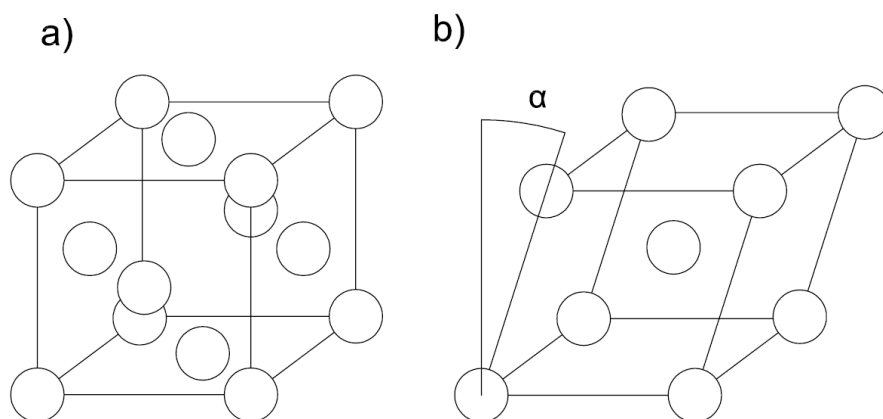


Fig. 4.1. Representació de la deformació que pateixen les mostres estudiades al passar de la fase austenita [FCC] a) a la fase [TBC] monoclínic b).

El primer que s'analitzarà seran els resultats obtinguts amb el DSC comercial Q100 per veure la temperatura de transició i el valor del canvi d'entropia a pressió 0 kbar en funció de les diferents composicions d'Indi.

En els següents gràfics (Figures 4.2 a 4.5, ordenades per composició creixent d'Indi) es poden observar 4 línies diferents, 2 de refredament i 2 d'escalfament. (Excepte per la mesura d'In15.6). Per assegurar el resultat obtingut, es va decidir fer 2 cicles amb

diferents ritmes d'escalfament i refredament. Un a 4 K/minut, i l'altre a 5 K/min. Tot i que gràficament la magnitud dels pics és diferent, els valors d'integració dels mateixos només varien en decimals.

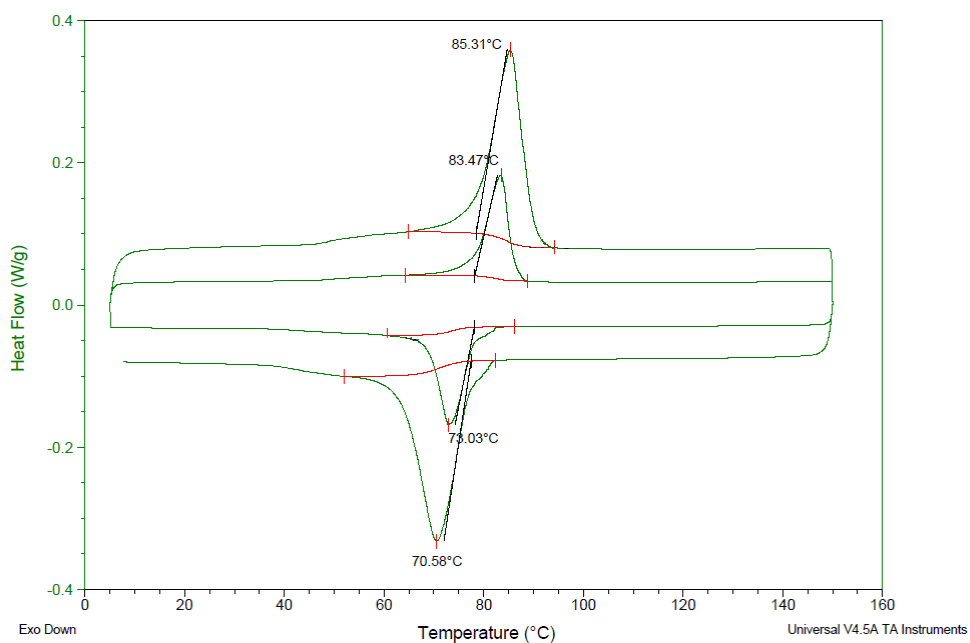


Fig. 4.2. Resultat del $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{34}\text{In}_{15}$ obtingut amb el DSC Q100.

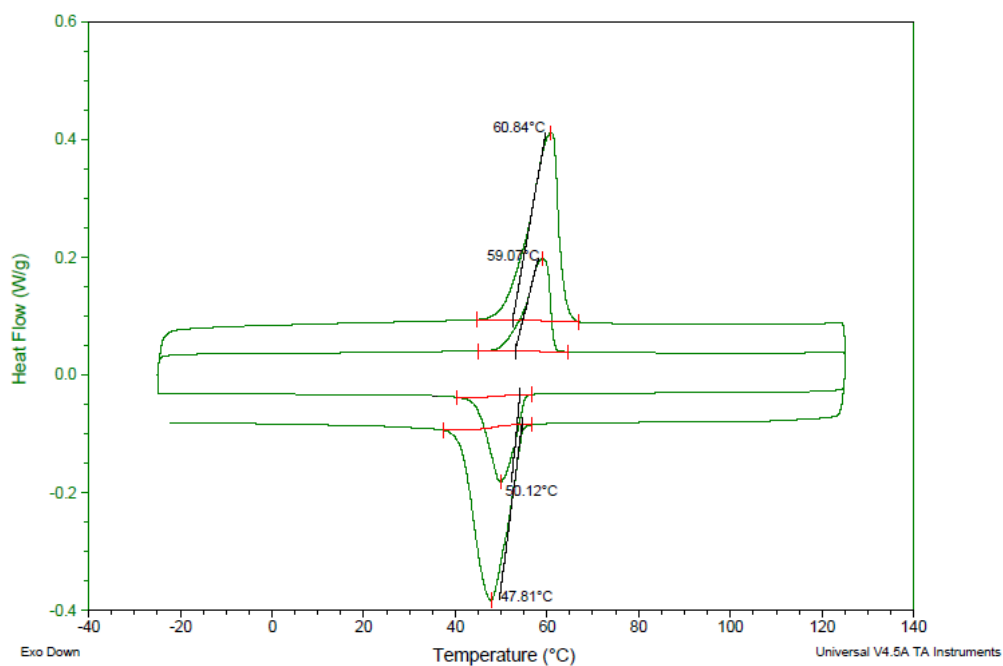


Fig. 4.3. Resultat del $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{33.8}\text{In}_{15.2}$ obtingut amb el DSC Q100.

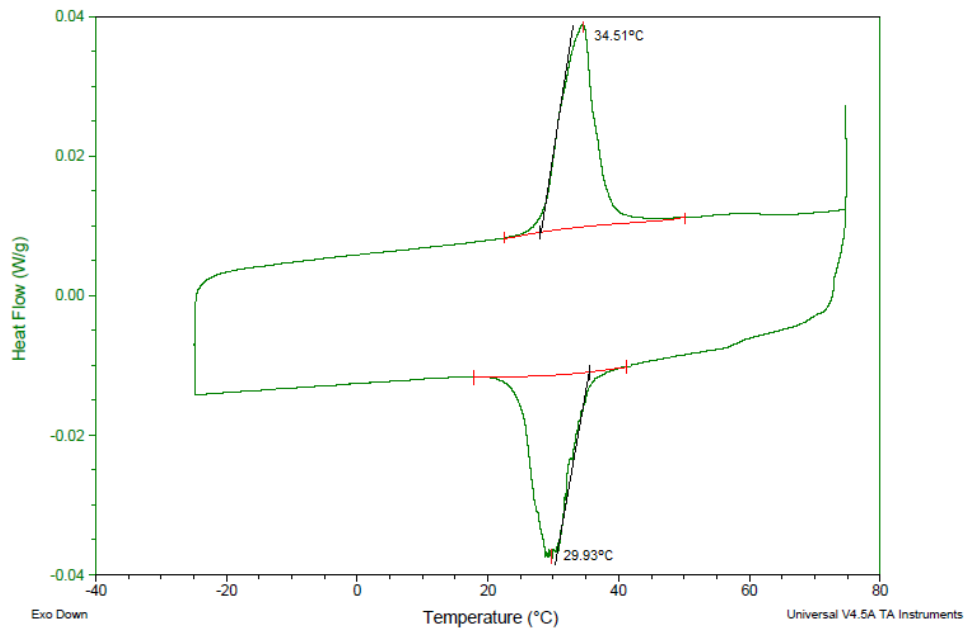


Fig. 4.4. Resultat del $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}$ obtingut amb el DSC Q100.

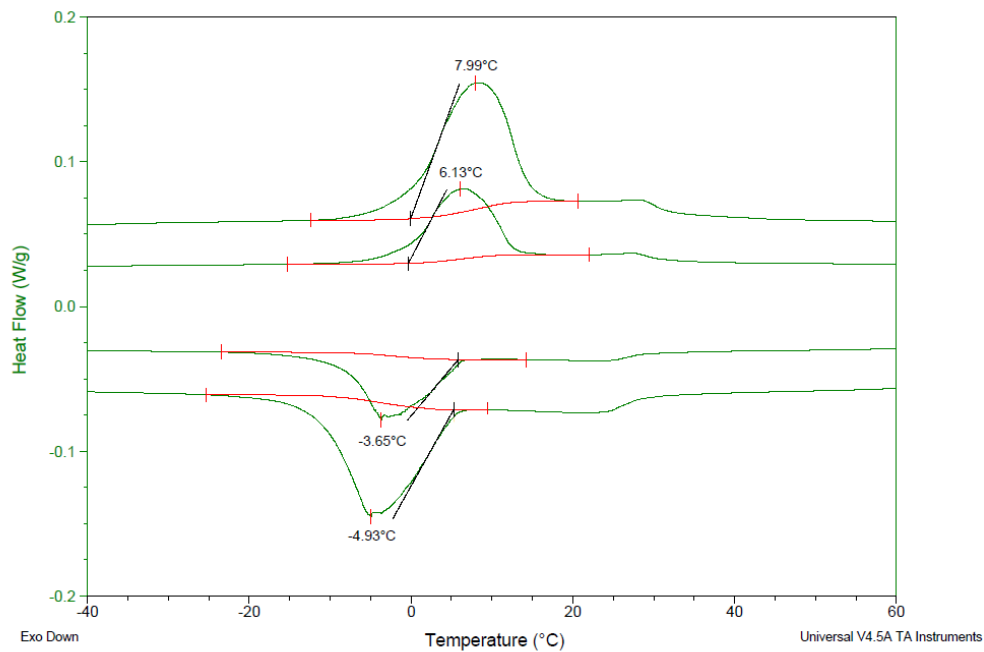
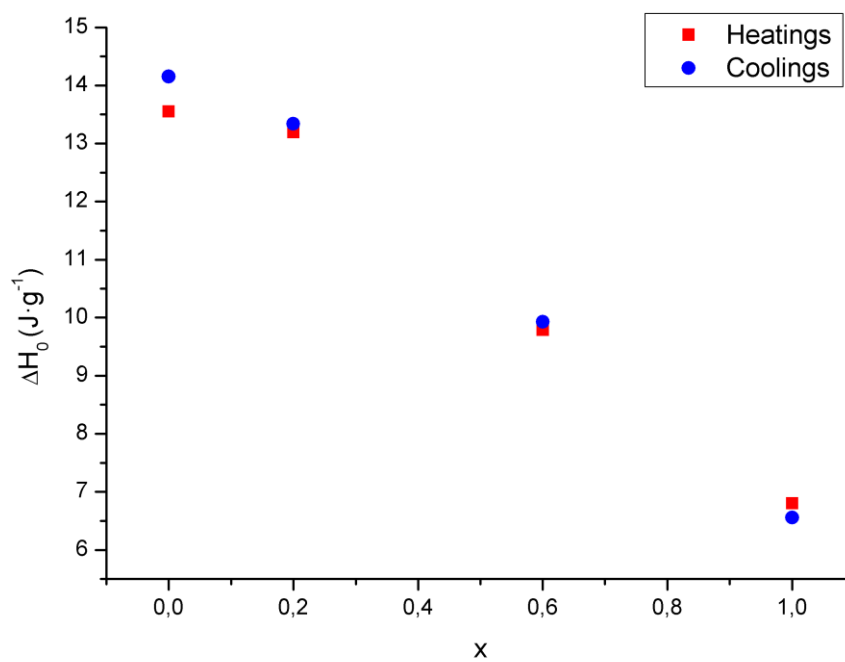
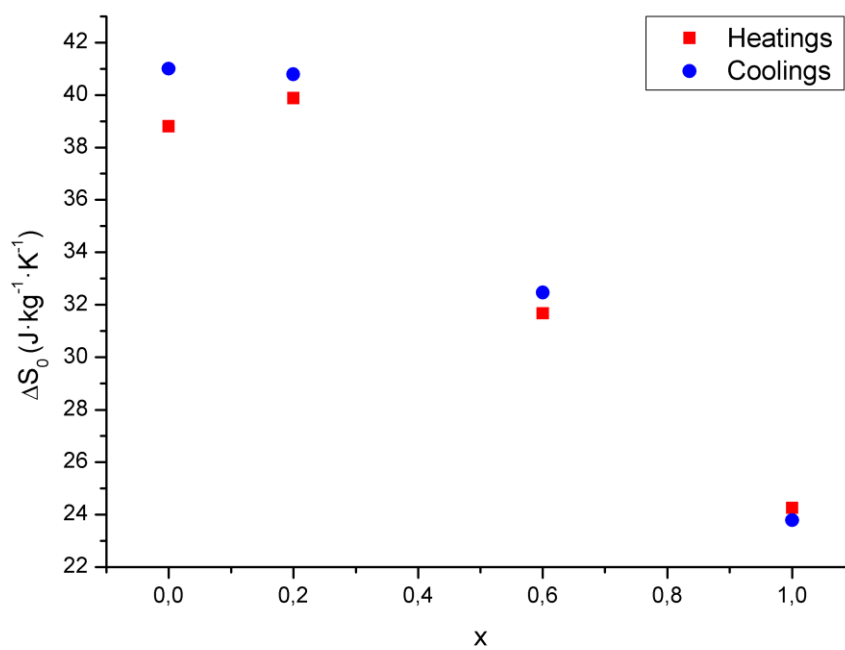


Fig. 4.5. Resultat del $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{33}\text{In}_{16}$ obtingut amb el DSC Q100.

Es pot observar com la temperatura de transició de les fases va disminuint amb l'augment de la proporció en contingut d'Indi. A les figures 4.6, 4.7 i 4.8 es pot observar la tendència de les mesures de ΔH_0 i ΔS_0 del DSC Q100 així com l'evolució de la temperatura de transició (T_{pic}) en els escalfaments i refredaments.

Fig. 4.5. Variació de ΔH_0 respecte x mesurada amb el DSC Q100.Fig. 4.6. Variació de ΔS_0 respecte x mesurada amb el DSC Q100.

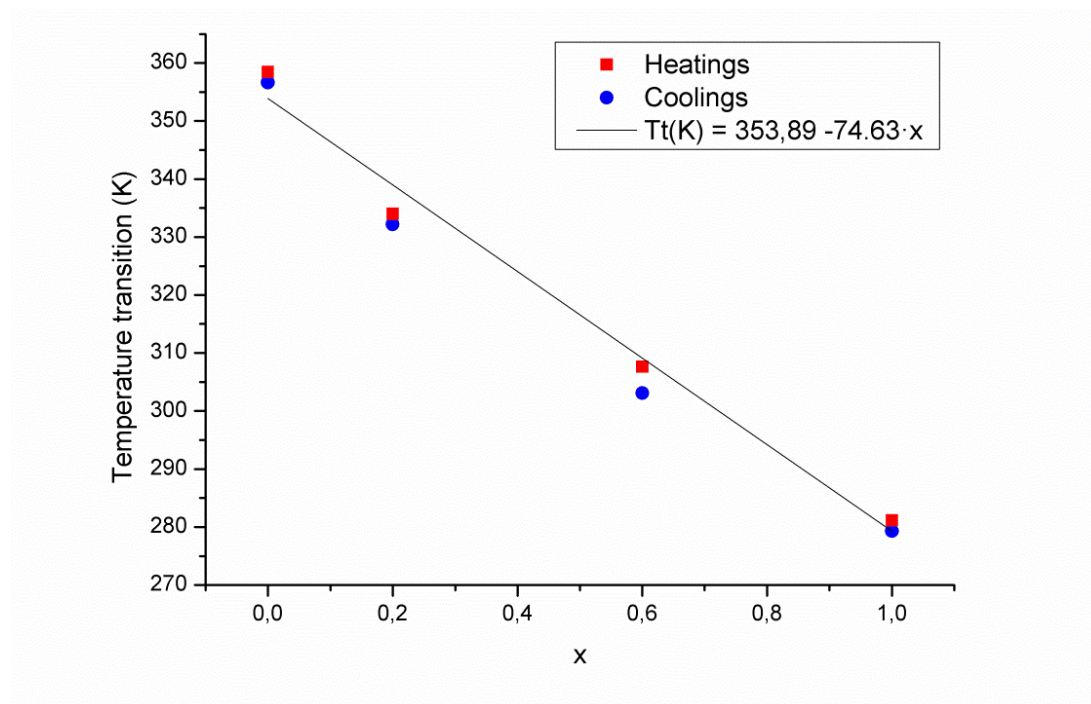


Fig. 4.7. Variació de T_{pic} respecte x mesurada amb el DSC Q100.

S'observa clarament en aquestes figures com els canvis d'entropia i entalpia són cada cop menys energètics a mesura que augmenta la concentració d'Indi respecte la de Manganés.

La mostra d'In16, tot i ser la menys energètica de totes, és la que presenta una temperatura de transformació més propera a la temperatura ambient, fet que li dona avantatge en possibles aplicacions en el camp de la refrigeració d'àmbit domèstic enfront les altres.

4.2. Mesures a alta pressió

A partir d'ara l'anàlisi es centrarà en les dues mostres que es van examinar a la cel·la d'alta pressió. A continuació es presenten una sèrie de gràfics (De la figura 4.8 a 4.11) per veure el senyal calorimètric obtingut durant les mesures "isofield" un cop passades les dades a *Origin*. Primer es presentaran els resultats de l'In15.2 i després els de l'In16, per norma general es seguirà aquest ordre durant tot el capítol.

Les dades de pressió que es poden trobar a les llegendes de cada figura van ser obtingudes mitjançant una regressió lineal de la Temperatura i la Pressió per a cada experiment dut a terme (ja que a la pràctica, la pressió externa aplicada no era perfectament constant tal i com es pot veure a la figura 3.5 de l'anterior capítol). El valor de pressió que figura a la llegenda de les figures és el valor de pressió corresponent a la regressió lineal $P(T)$ on T pren el valor de la temperatura del pic de la transició.

4.2.1. Senyals calorimètrics del DTA

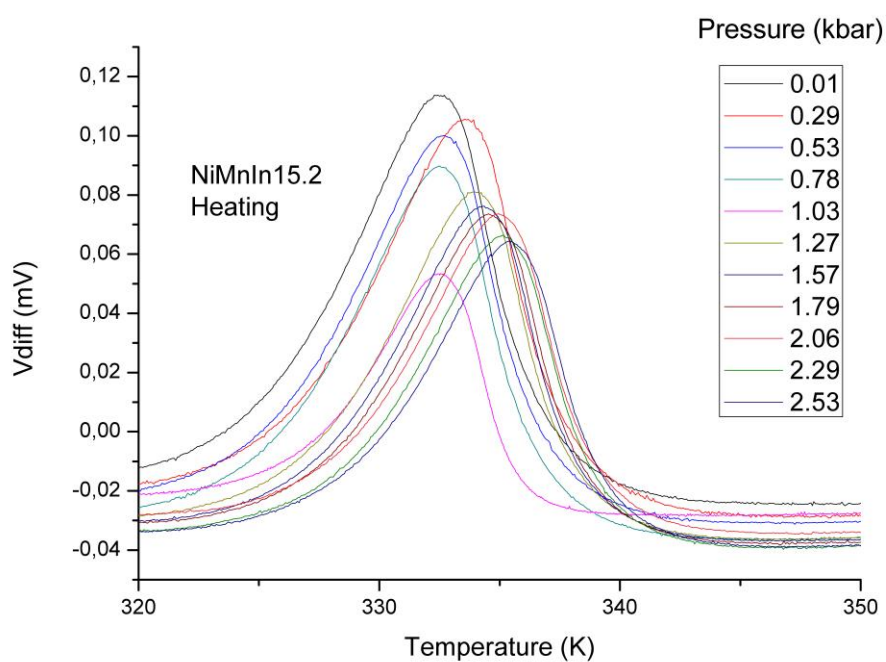


Fig. 4.8. Senyal (V_{diff}) dels escalfaments del NiMnIn15.2 obtingut amb el bloc de DTA.

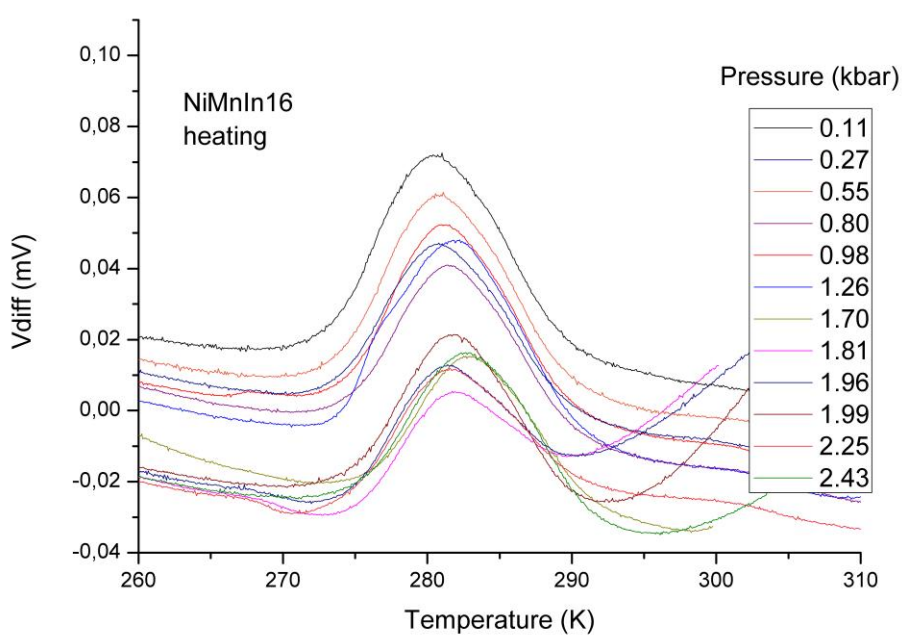


Fig. 4.9. Senyal (V_{diff}) dels escalfaments del NiMnIn16 obtingut amb el bloc de DTA.

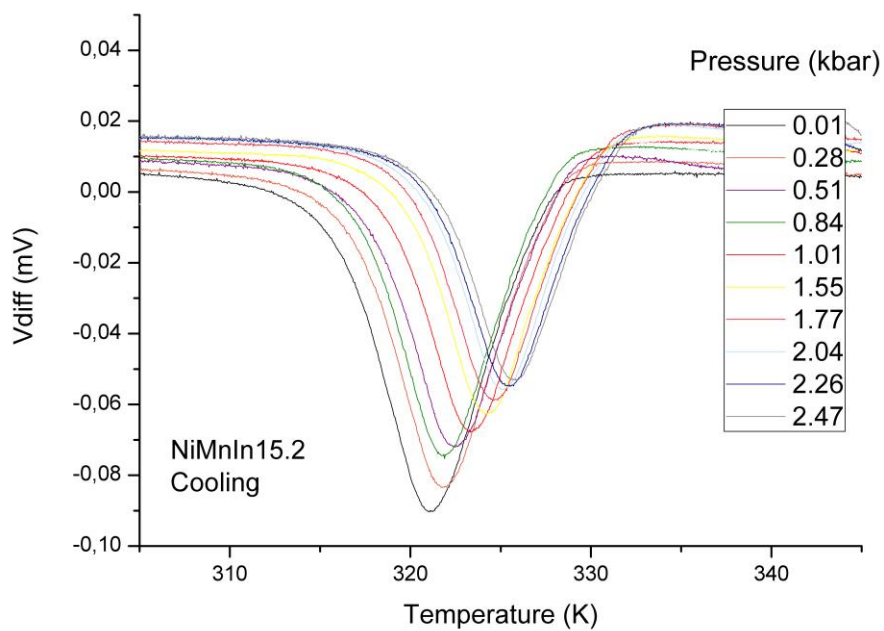


Fig. 4.10. Senyal (V_{diff}) dels refredaments del NiMnIn15.2 obtingut amb el bloc de DTA.

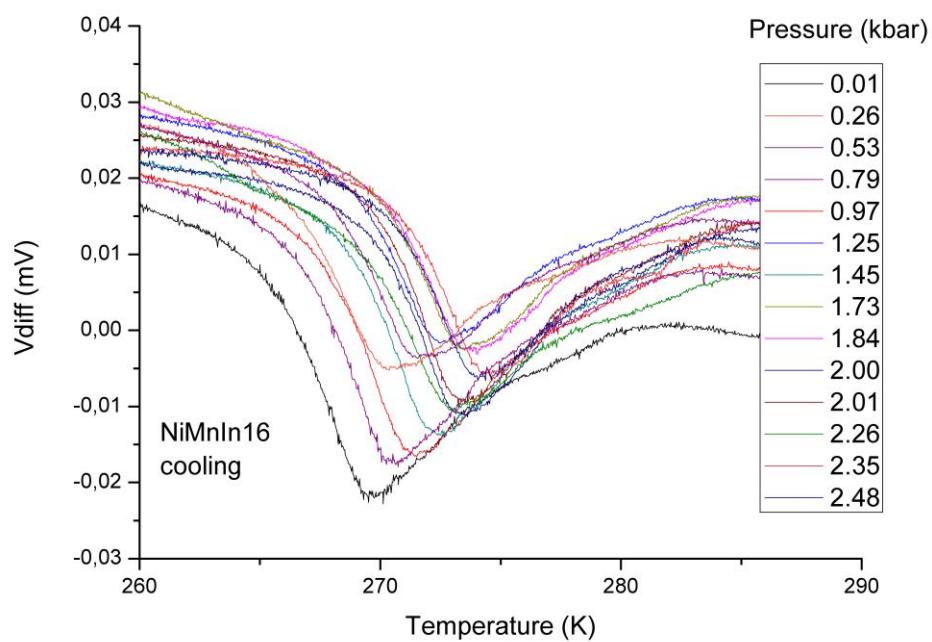


Fig. 4.11. Senyal (V_{diff}) dels refredaments del NiMnIn16 obtingut amb el bloc de DTA.

En general podem veure com a les figures d'escalfament, a mesura que la pressió augmenta, la transició es desplaça cap a temperatures més altes. Això ens indica que l'efecte barocalòric en les nostres mostres és convencional, ja que a l'augmentar la pressió s'afavoreix la fase de baixa temperatura. En altres paraules, significa que la fase de baixa temperatura (la fase amb estructura cristal·lina [TBC] monoclínic) té un volum de cel·la unitària més petit que la fase austenita (la fase amb estructura cristal·lina [FCC]).

A la figura 4.8 es pot veure com les mesures de 0.53, 0.78, 1.03 i 1.26 kbar per a la mostra d'In15.2 es troben gairebé a la mateixa temperatura que la de 0.01 kbar. És a dir, no tenen desplaçament en temperatura respecte la mesura de 0 kbar, teòricament no els afecta la pressió. Es van repetir aquestes mesures 2 cops obtenint el mateix resultat, per la qual cosa es van decidir descartar aquestes 4 mesures per al posterior estudi de l'efecte barocalòric de l'apartat 4.3. La causa d'aquest "error", pot ser tat instrumental com per un comportament anòmal de la mostra.

4.2.2. Línies de base

A continuació es presenten les corbes d'integració amb les línies de base agafades per integrar cada pic. Estan ordenades en pressió creixent d'esquerra a dreta i de dalt a baix. L'eix Y és senyal V_{diff} en mV resultant de la integració amb el Calato i l'eix X és T en Kelvin.

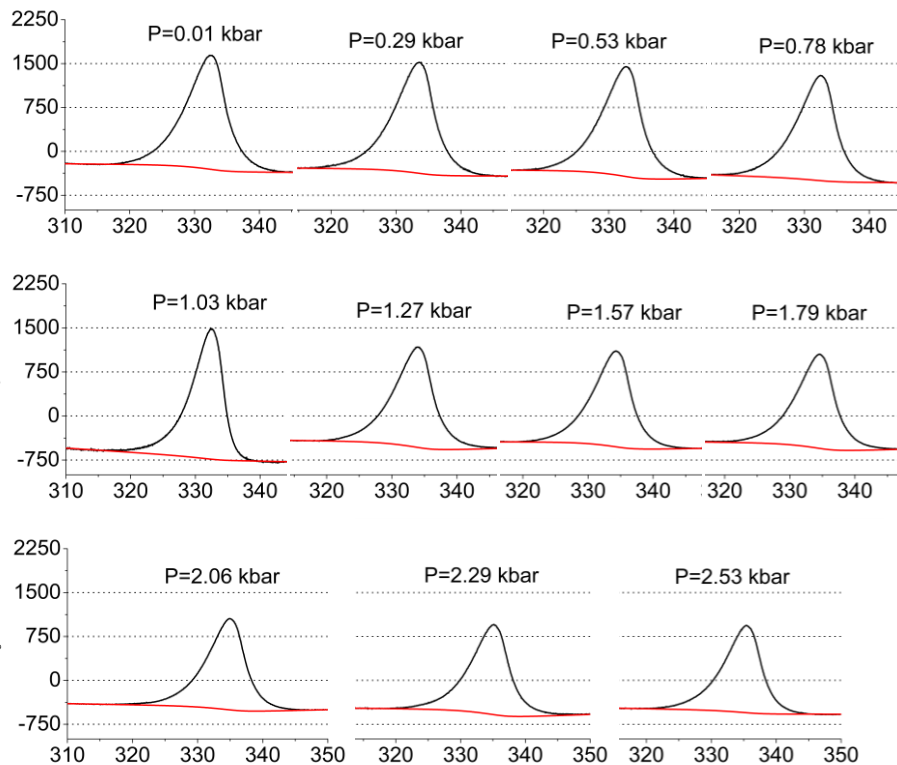


Figura 4.12. Línies de base per la integració dels pics d'escalfament del NiMnIn15.2.

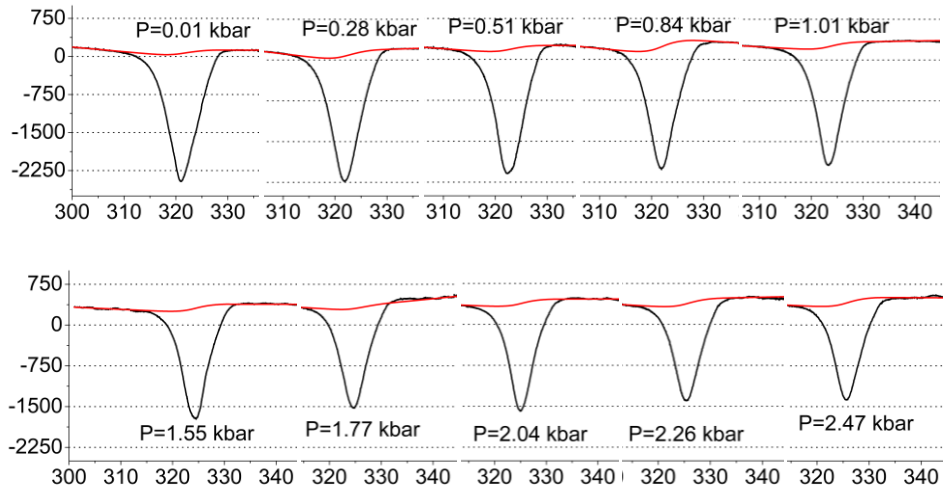


Figura 4.13. Línies de base per la integració dels pics de refredament del NiMnIn15.2.

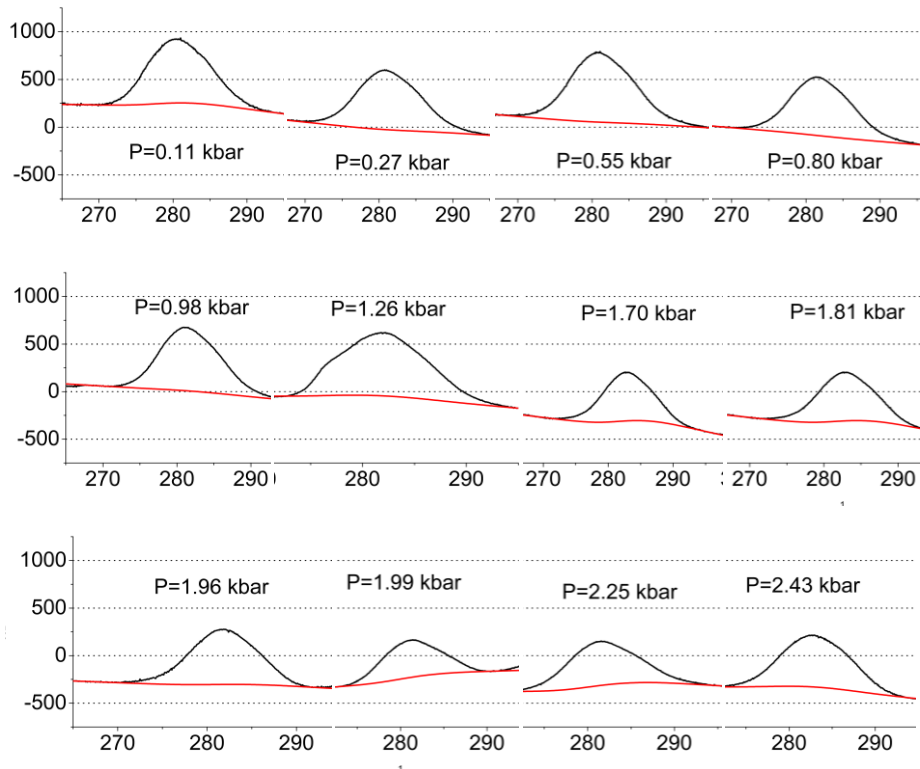


Figura 4.14. Línies de base per a la integració dels pics d'escalfament del NiMnIn16

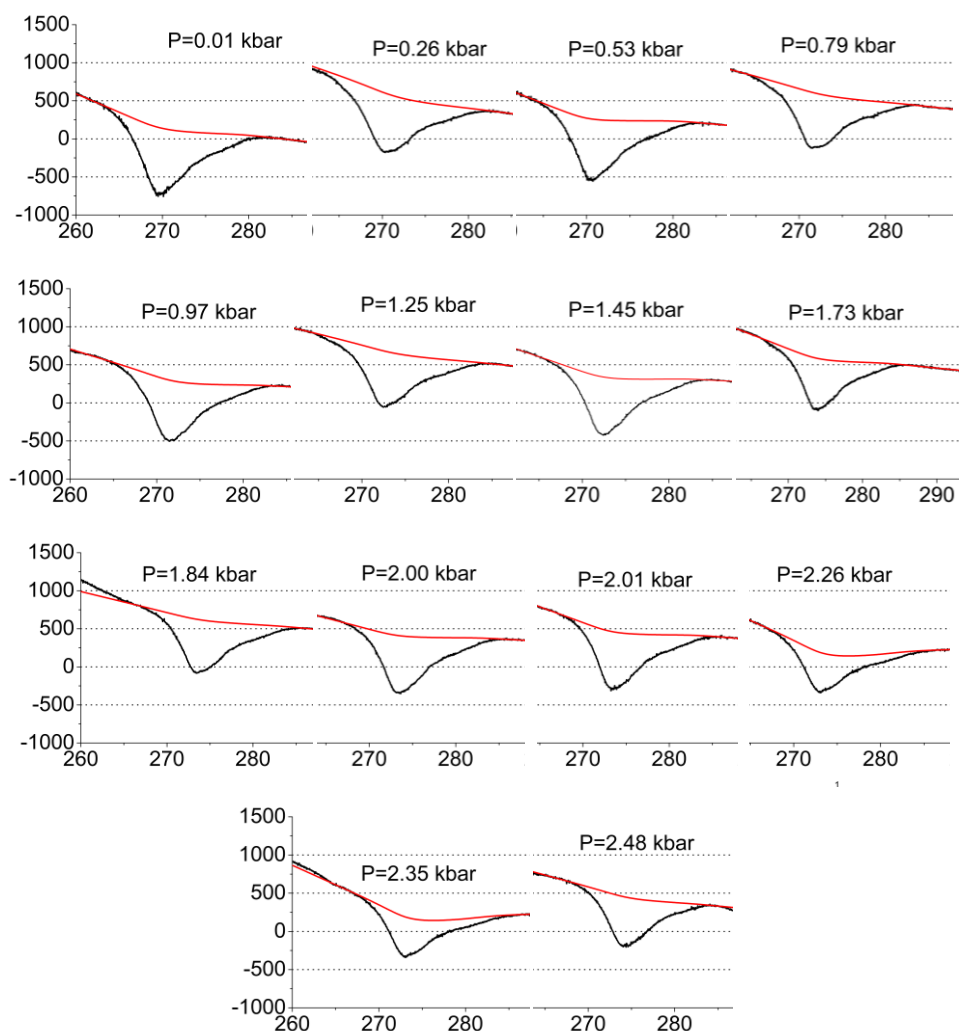


Figura 4.15. Línies de base per a la integració dels pics de refredament del NiMnIn16.

4.2.3. Canvis d'entropia i entalpia en la transició

Per integrar les corbes i obtenir els valors de ΔH_{nc} i ΔS_{nc} les fórmules emprades són les vistes al capítol 3; equacions 3.9 i 3.10 que aquí recordem:

$$\Delta H_{nc} [mV \cdot s] = \int \frac{V_{diff}}{\dot{T}} dT \quad (\text{Eq. 4.1})$$

$$\Delta S_{nc} [mV \cdot s \cdot K^{-1}] = \int \frac{V_{diff}}{\dot{T}} \cdot \frac{1}{T} dT \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Les integracions han estat dutes a terme amb el programa *Calato*. Fent servir les línies de base mostrades anteriorment per delimitar la zona a integrar de cada pic.

El resultat obtingut de les integracions dels pics sense calibrar es pot veure a les figures 4.16 a 4.19. En aquests figures es pot veure com existeix una clara tendència a disminuir el valor de les mesures amb la pressió. Aquest fenomen es deu a la sensibilitat de l'oli de silicona, que absorbeix calor de la mostra i fa que es redueixi el senyal que s'obté.

Un cop obtingudes les àrees dels pics dels termogrames, aquests es calibren segons el mètode descrit en el capítol anterior per obtenir els valors reals de canvis d'entalpia i d'entropia a la transició. Aquests resultats es poden observar a les figures 4.20 a 4.23 i mostren una dispersió relativament gran (sobretot en el cas dels escalfaments de la mostra In16). Aquesta dispersió es pot deure a la combinació d'errors instrumentals i factors aleatoris que poden succeir durant cada experiment i entra dins del comportament normal i que caldria esperar. La dispersió de valors finals a entropia no constant que presenta l'In16 també és considerablement més gran que la de l'In15.2. Això també pot ser conseqüència de petites diferències en la definició de les integrals i les seves línies de base per a la mostra d'In16, ja que el termograma que presentava aquesta mostra era més inestable i amb més soroll que l'altre i això dificulta l'elecció d'una bona línia de base per fer les integracions corresponents. Tot i així les variacions no suposen un problema com per descartar cap mesura.

Per revelar possibles tendències que la dispersió pot dificultar d'entreveure, aquestes dades s'ajusten mitjançant regressions lineals de manera que en tots els casos s'obté una tendència pràcticament plana que suggereix fortament que els canvis d'entropia i entalpia a la transició no depenen de la pressió en el rang de pressions estudiat. Aquest resultat és normal si es compara amb altres resultats obtinguts en mostres metàl·liques.

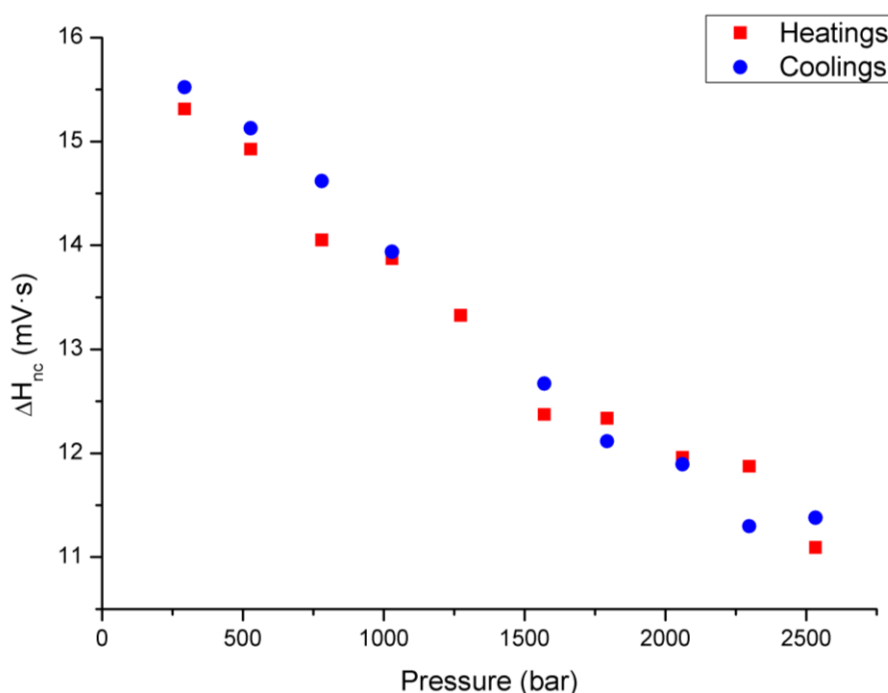


Fig. 4.16. Resultat ΔH_{nc} (mV·s) sense calibrar del NiMnIn15.2.

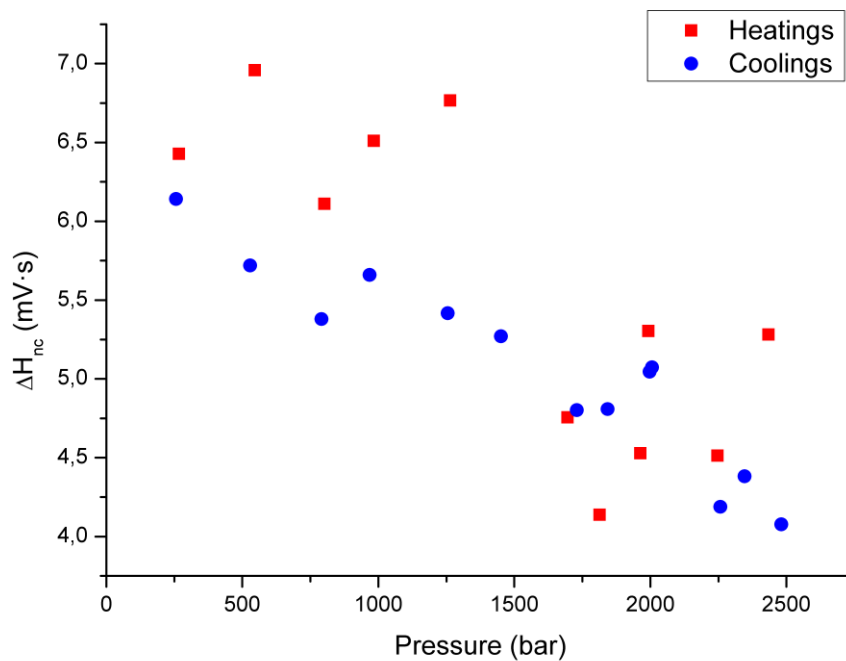


Fig. 4.17. Resultat ΔH_{nc} (mV·s) sense calibrar del NiMnIn16.

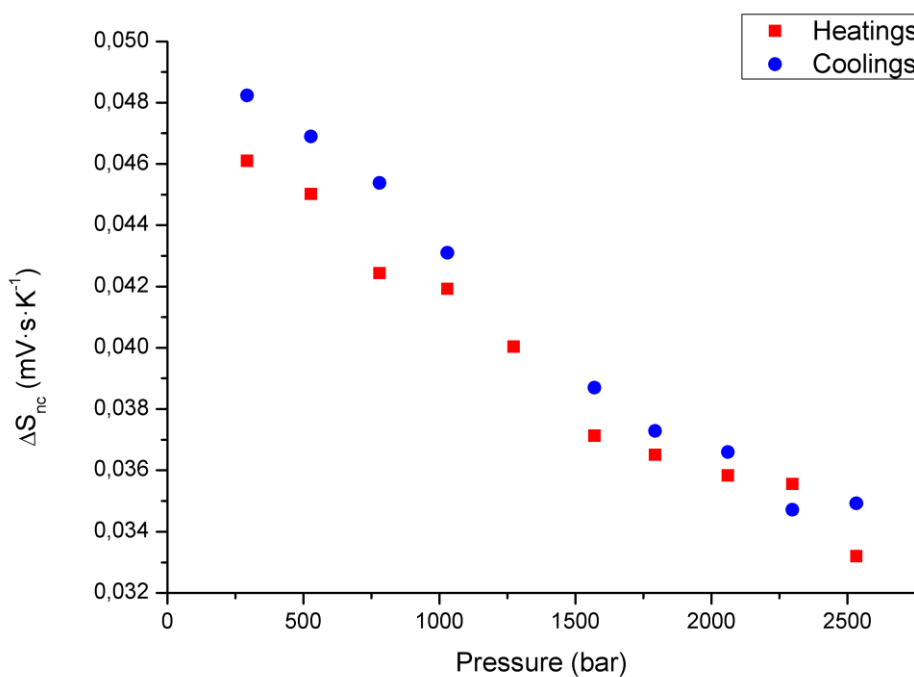
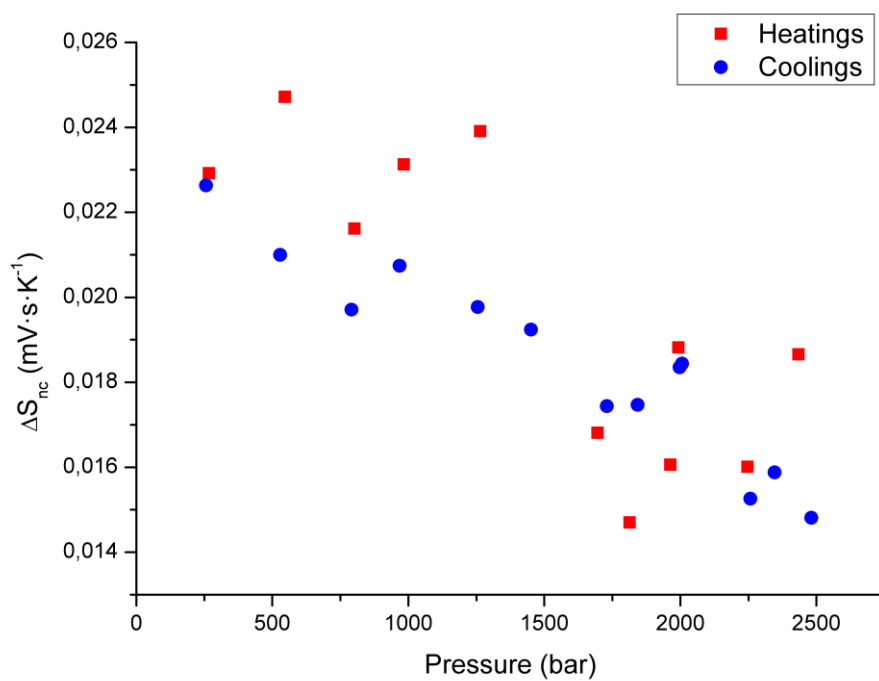
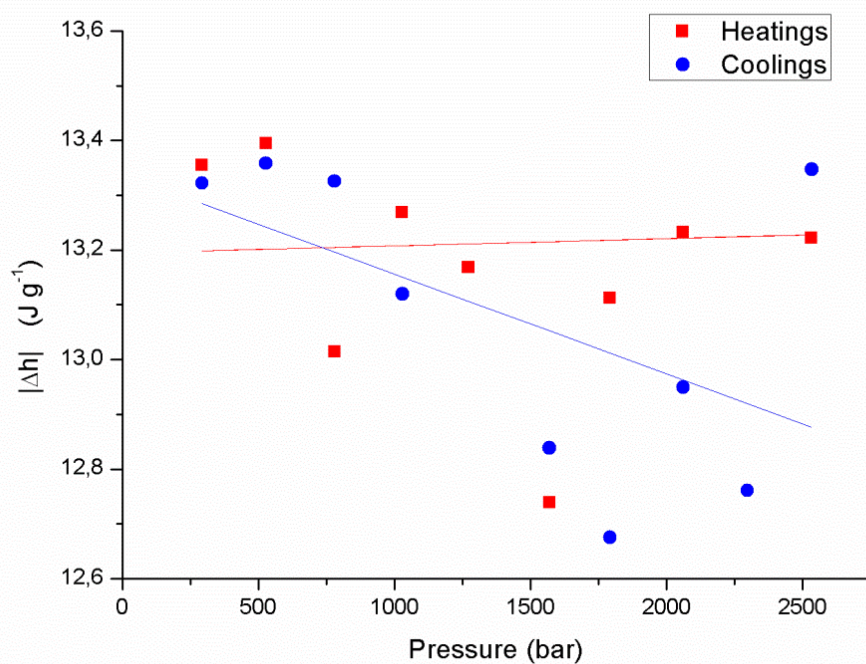


Fig. 4.18. Resultat ΔS_{nc} (mV·s) sense calibrar del NiMnIn15.2.

Fig. 4.19. Resultat ΔS_{nc} (mV·s) sense calibrar del NiMnIn16.Fig. 4.20. Resultat calibrat ΔH ($J \cdot g^{-1}$) del NiMnIn15.2.

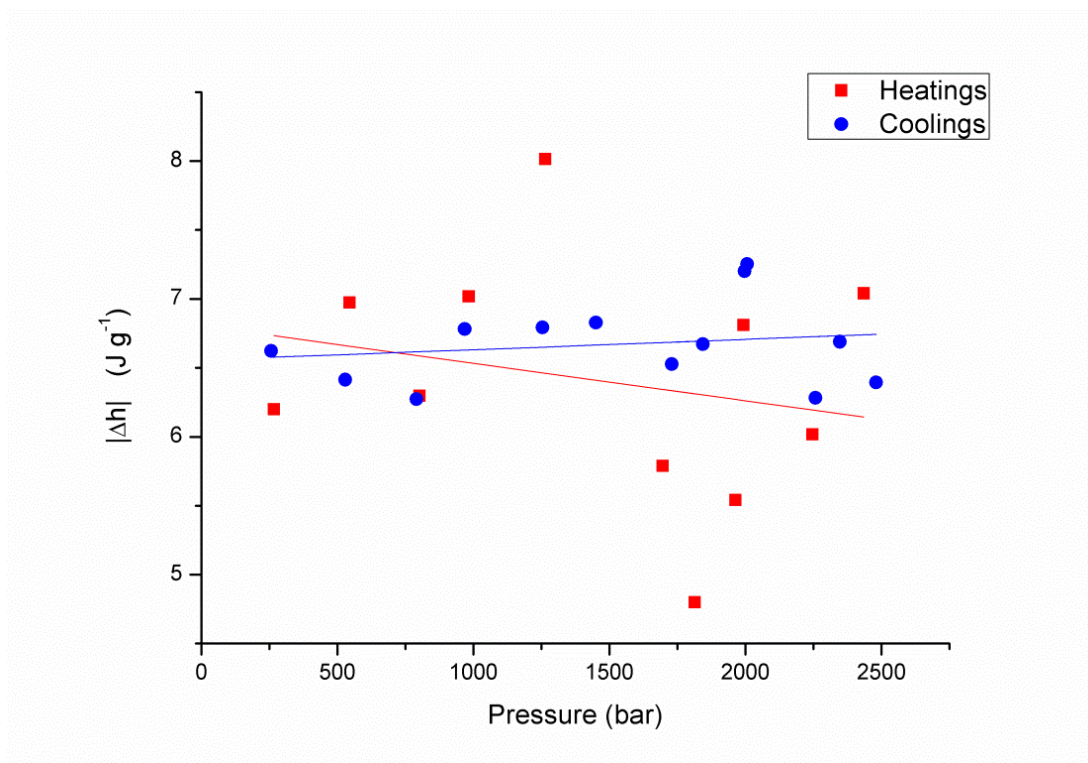


Fig. 4.21. Resultat calibrat $\Delta H(J \cdot g^{-1})$ del NiMnIn16.

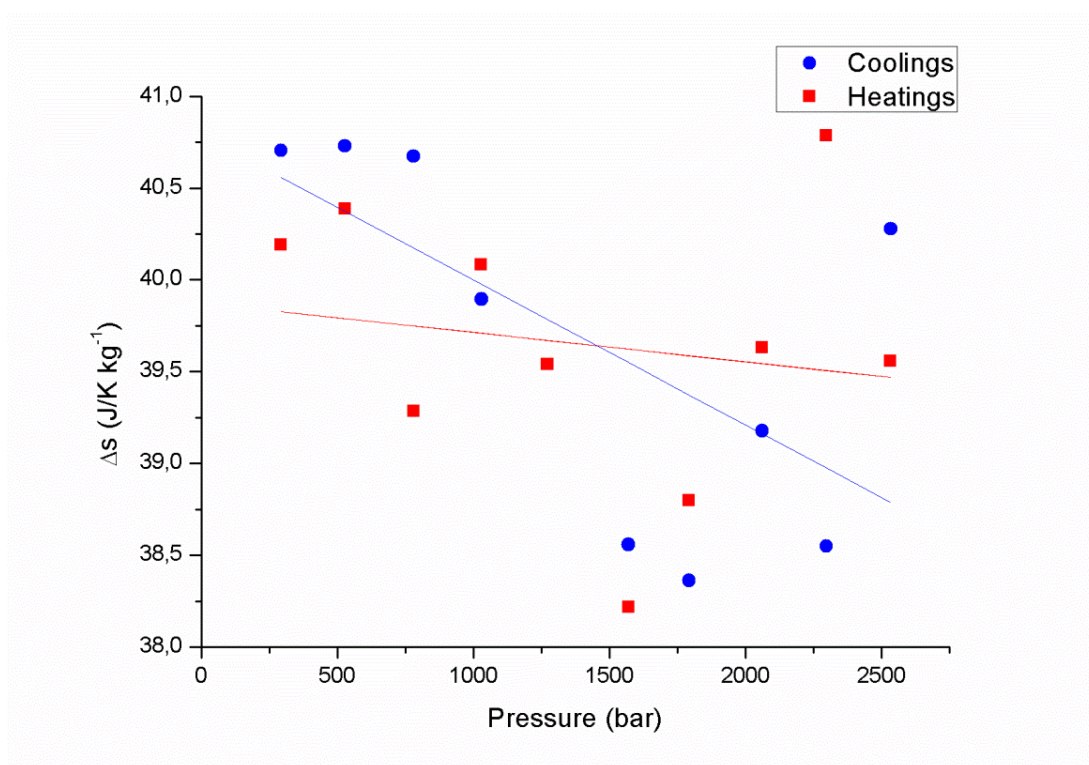


Fig. 4.22. Resultat calibrat $\Delta S(J \cdot (K \cdot kg)^{-1})$ del NiMnIn15.2 .

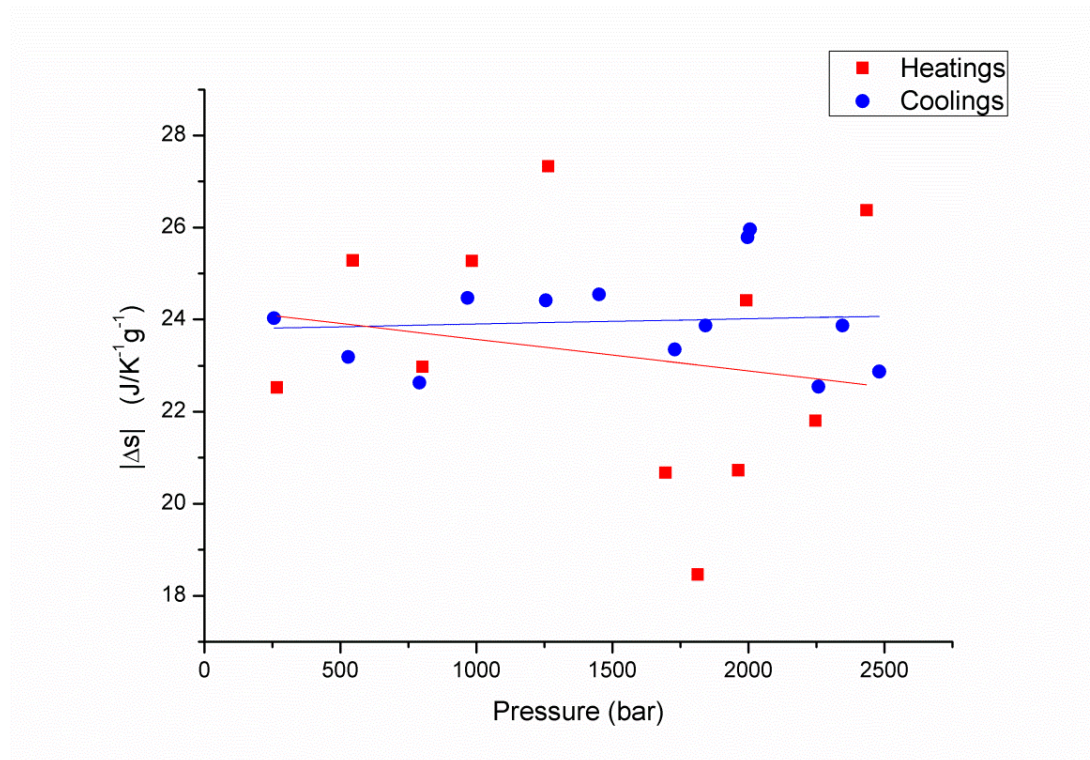


Fig. 4.23. Resultat calibrat $\Delta S(\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{kg})^{-1})$ del NiMnIn16.

Una de les dades de sortida que proporciona el programa Calato, són les integrals acumulatives que indiquen la fracció de mostra transformada de 0 a 1 durant la transició. Quan la temperatura arriba a la temperatura d'inici de transició, ja sigui A_s o M_s , la integral acumulativa comença a sumar de 0 fins que al arribar a la temperatura de final de transició, A_f o M_f , el valor és 1, això indica que la transformació és completa.

Multiplicant aquest 1 teòric pel valor de canvi d'entropia calibrat i mesurat anteriorment, s'obté una gràfica on es pot veure l'evolució del canvi d'entropia en funció de la temperatura. Aquestes corbes són les que després s'utilitzaran per calcular l'efecte barocalòric de forma isoterma mitjançant el mètode quasi directe que es va explicar al capítol 3.

Com s'ha pogut veure en les figures anteriors les variacions en el canvi d'entropia calibrat entre mesures són mínimes i es poden associar a errors experimentals, ja que la tendència ha revelat un canvi d'entropia constant amb P . Tot i això, al presentar les integrals acumulatives i la resta de gràfics que venen a continuació es poden trobar dos versions, una en que es considera que el canvi d'entropia és constant i igual per a totes les mesures a diferents pressions, i val $\Delta S_0(0)$ (notació S constant). I l'altra on es té en compte que existeixi una petita diferència entre el valor d'entropia calibrat trobat per a cada mesura i el valor de $\Delta S_0(0)$ trobat pel DSC Q100 comercial. Quan es parli de la notació (S no constant) es farà referència a aquesta condició.

Les integrals acumulatives es poden veure en les figures 4.24 a 4.27. On a la imatge de la dreta es pot veure com el valor final de S és comú per a cada mesura i a la imatge de l'esquerra el valor de S final és una mica diferent per a cada mesura.

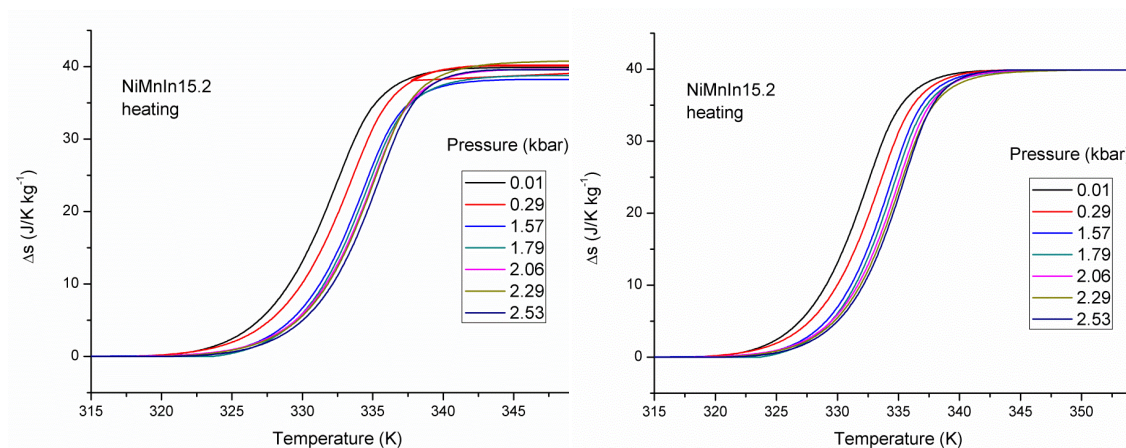


Fig. 4.24. ΔS ($J \cdot (K \cdot kg)^{-1}$) durant l'escalfament del NiMnIn15.2 amb S constant (dreta) i S no constant (esquerra).

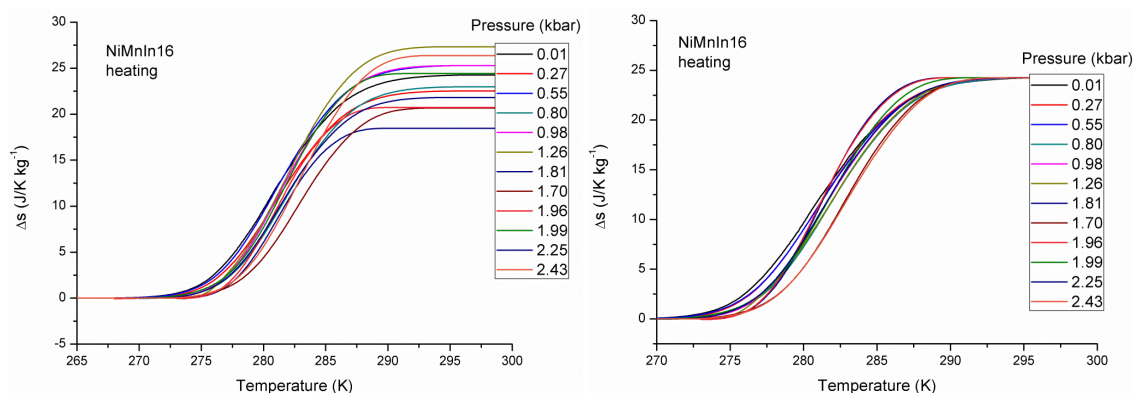


Fig. 4.25. ΔS ($J \cdot (K \cdot kg)^{-1}$) durant l'escalfament del NiMnIn16 amb S constant (dreta) i S no constant (esquerra).

A la figura 4.25 també es pot apreciar clarament la dispersió més gran de valors d'entropia de l'In16 respecte l'In15.2. Si es calcula la desviació dels valors finals respecte el teòric ΔS_0 trobat pel DSC Q100 comercial, es troba que l'error màxim comès es per la mesura de 1.81 kbar, on el valor de canvi d'entropia mesurat és de $18.45 J \cdot (K \cdot kg)^{-1}$ i enfront del valor de $24.25 J \cdot (K \cdot kg)^{-1}$ de ΔS_0 representa un error en la mesura del 24%. La resta d'errors no supera en cap cas el 15%.

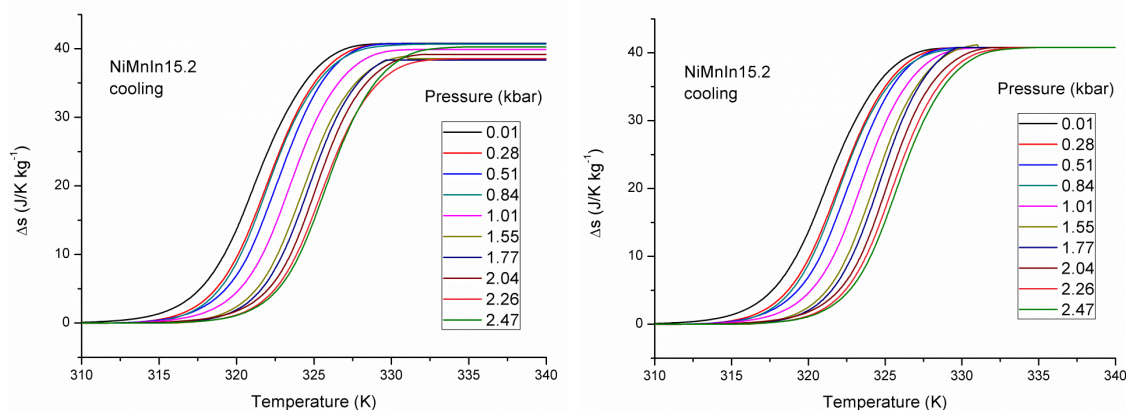


Fig. 4.26. Δs ($\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{kg})^{-1}$) durant el refredament del In15.2 amb S constant (dreta) i S no constant (esquerra).

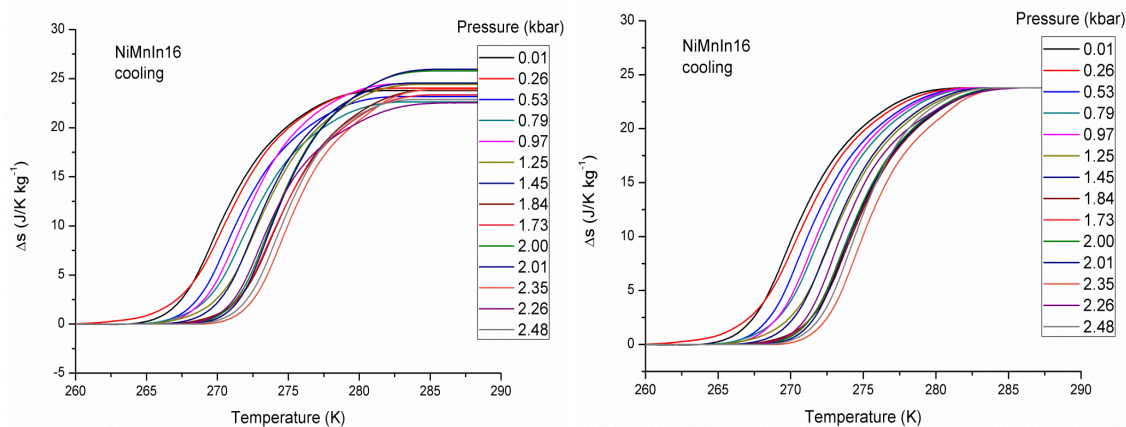


Fig. 4.27. Δs ($\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{kg})^{-1}$) durant el refredament del NiMnIn16 amb S ct. (dreta) i S no ct. (esquerra).

4.3. Càlcul del BCE

Segons la definició, l'efecte barocalòric és el canvi d'entropia associat a un procés isoterm. Per tant, per calcular el BCE, cal definir un origen d'entropia respecte el qual es mesurarà el canvi d'entropia. Aquest origen és el canvi d'entropia a pressió 0 kbar calculat anteriorment. A partir d'aquesta referència, es restaran els valors de les integrals acumulatives per a cada pressió i s'obindrà la mesura del efecte barocalòric per a cada pressió.

És a dir:

$$BCE = \Delta S_{(p>0)} - \Delta S_{(p=0)} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

A la figura 4.28 es pot observar la resta entre dues mesures, una a pressió atmosfèrica de 0 kbar, i l'altra a una pressió superior. Evidentment, el punt de diferència màxima entre les integrals acumulatives es correspon amb el punt de diferència màxima en la equació resultant de la resta.

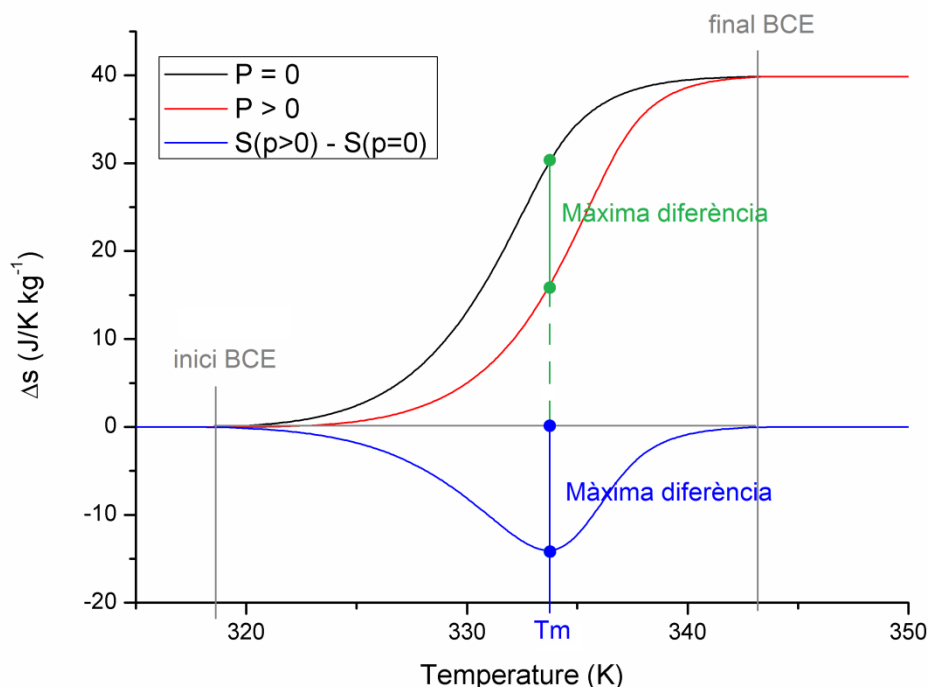


Fig. 4.28. Resta de 2 integrals acumulatives per calcular el BCE amb S constant.

La màxima diferència indica el BCE màxim que es pot obtenir si s'aplica el camp hidrostàtic a la temperatura T_m . Com es pot comprovar, en aquest cas, a T_m , la mostra tot i estar a 0 kbar, ja ha començat a transformar (es troba en meitat de la línia que marca l'integral acumulativa) i un cop s'aplica el camp, retrocedeix una certa quantitat de transformació en sentit invers; ja que al aplicar el camp, el punt al que arriba la mostra continua estant en plena transició de fase. Així el que succeeix és que el camp no pot induir la transformació de fase completa degut a les característiques pròpies de la mostra. La situació ideal seria aquella en que l'aplicació del camp hidrostàtic aconseguís desplaçar la temperatura de transició, i en conseqüència, la integral acumulativa, el més a la dreta possible (tal i com es va representar a les figures 2.7 i 2.8). D'aquesta manera s'aconseguiria transformar la mostra de forma completa al aplicar el camp i l'efecte barocalòric seria molt més important. Aquest comportament ideal es pot veure a la figura 4.29.

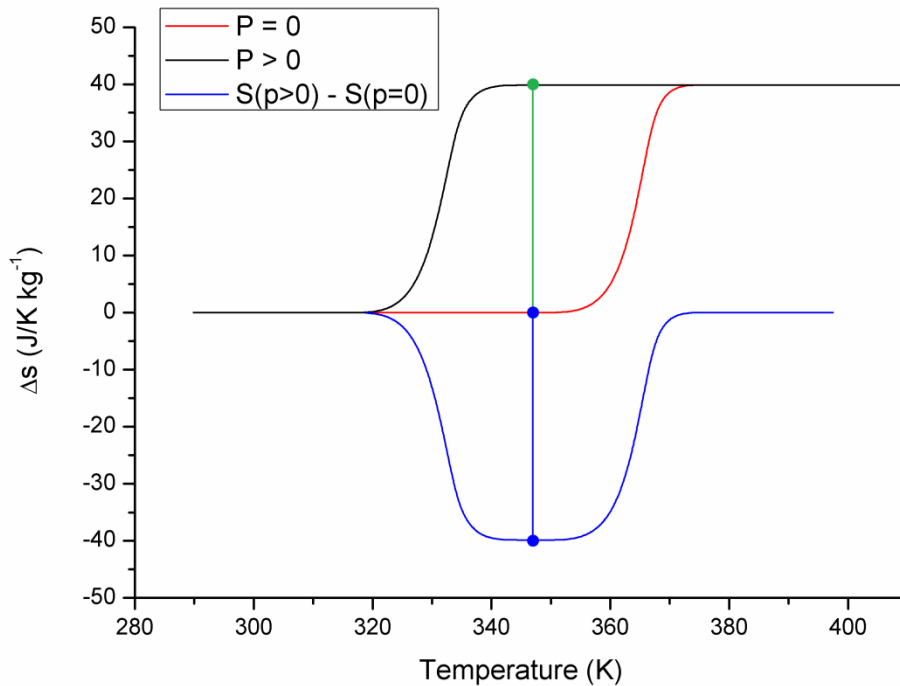


Fig. 4.29. Situació ideal de resta de 2 integrals acumulatives per calcular el BCE amb S constant i obtenció de la forma de "plateau" per la corba del BCE.

En aquest cas, al aplicar el camp hidrostàtic, s'aconseguiria passar d'una mostra en fase austenita, a una mostra en fase martensita completament. Amb això s'aconseguiria un canvi d'entropia més gran i una millor eficàcia en quant a la reversibilitat i reproductibilitat del cicle frigorífic basat en el BCE en l'estat sòlid.

A continuació es presenten les restes de les diferents integrals acumulatives respecte la referència de 0 kbar; cap d'elles presenta un comportament ideal com el vist anteriorment, però no es descarta que es pugui assolir tal i com es comentarà a les conclusions.

De la mateixa forma que abans, en la resta de gràfics que venen a continuació es poden trobar dos versions, una en que es considera que el canvi d'entropia és constant i igual per a totes les mesures a diferents pressions, i val $\Delta S_0(0)$ (notació S constant). I l'altra on es té en compte el valor d'entropia calibrat trobat per a cada mesura (notació S no constant).

Per a les mesures preses durant l'escalfament del In16, ja s'avança que es trobarà la mateixa dispersió que en les integrals acumulatives vistes anteriorment.

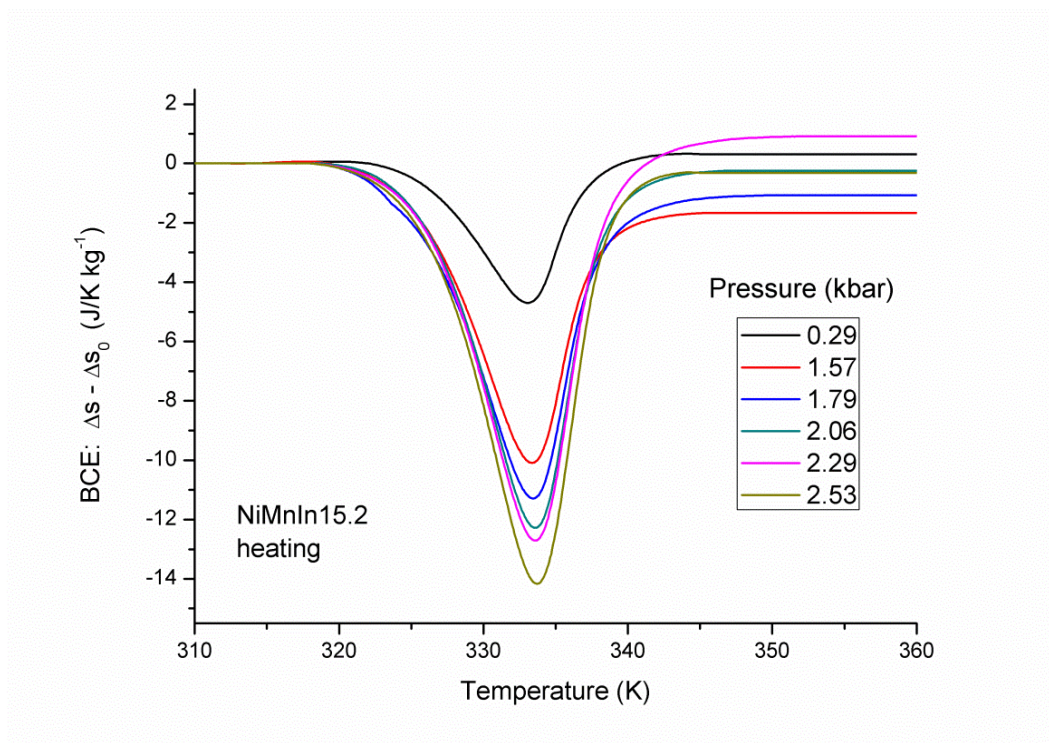


Fig. 4.30. Restes de les integrals acumulatives per calcular el BCE durant l'escalfament del NiMnIn15.2 amb S no constant.

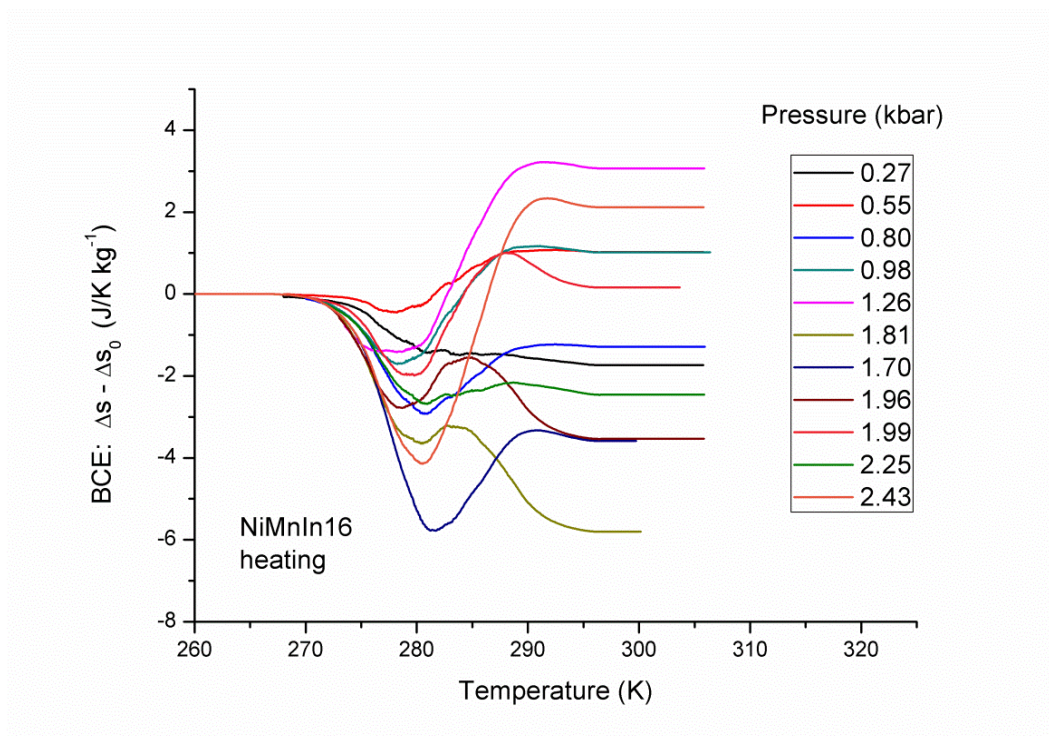


Fig. 4.31. Restes de les integrals acumulatives per calcular el BCE durant l'escalfament del NiMnIn16 amb S no constant.

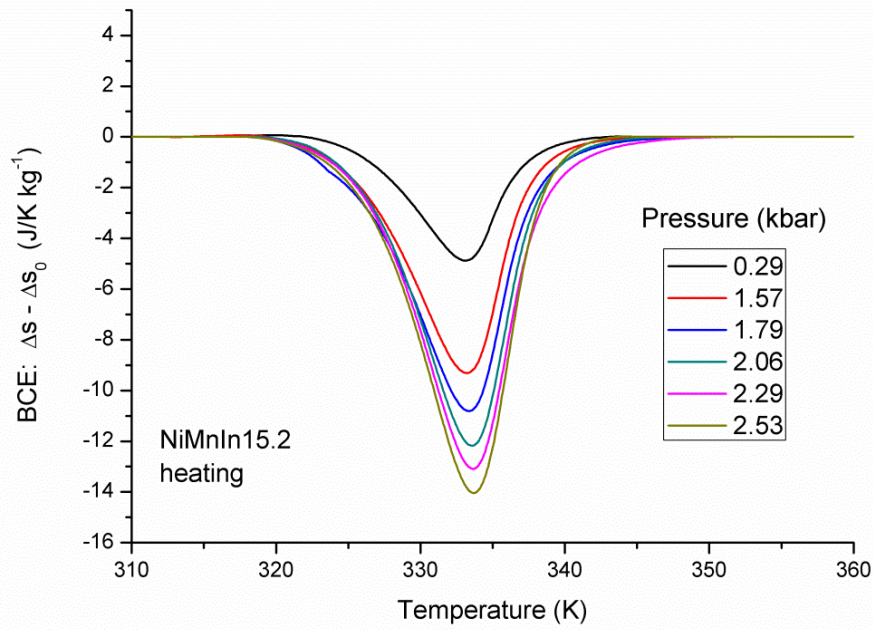


Fig. 4.32. Restes de les integrals acumulatives per calcular el BCE durant l'escalfament del NiMnIn15.2 amb S constant.

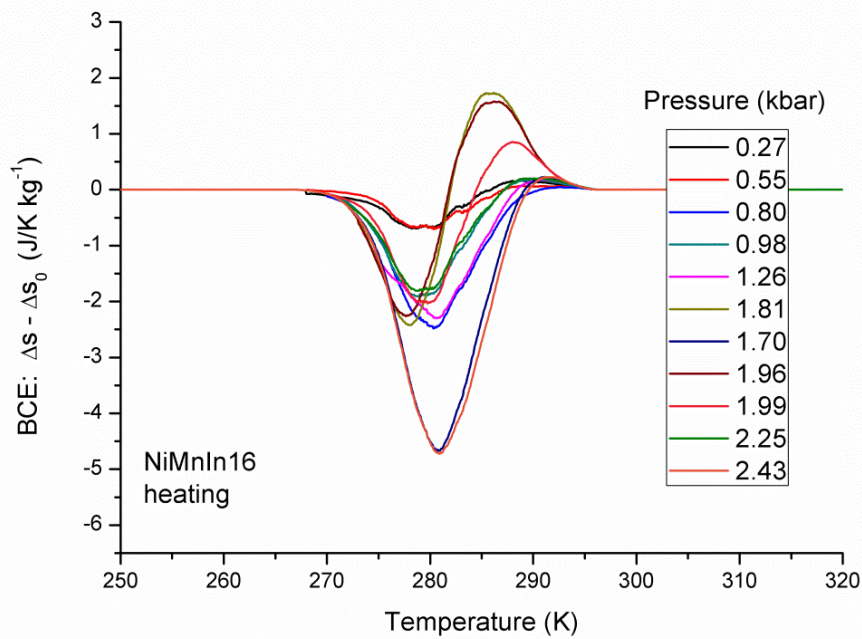


Fig. 4.33. Restes de les integrals acumulatives per calcular el BCE durant l'escalfament del NiMnIn16 amb S constant.

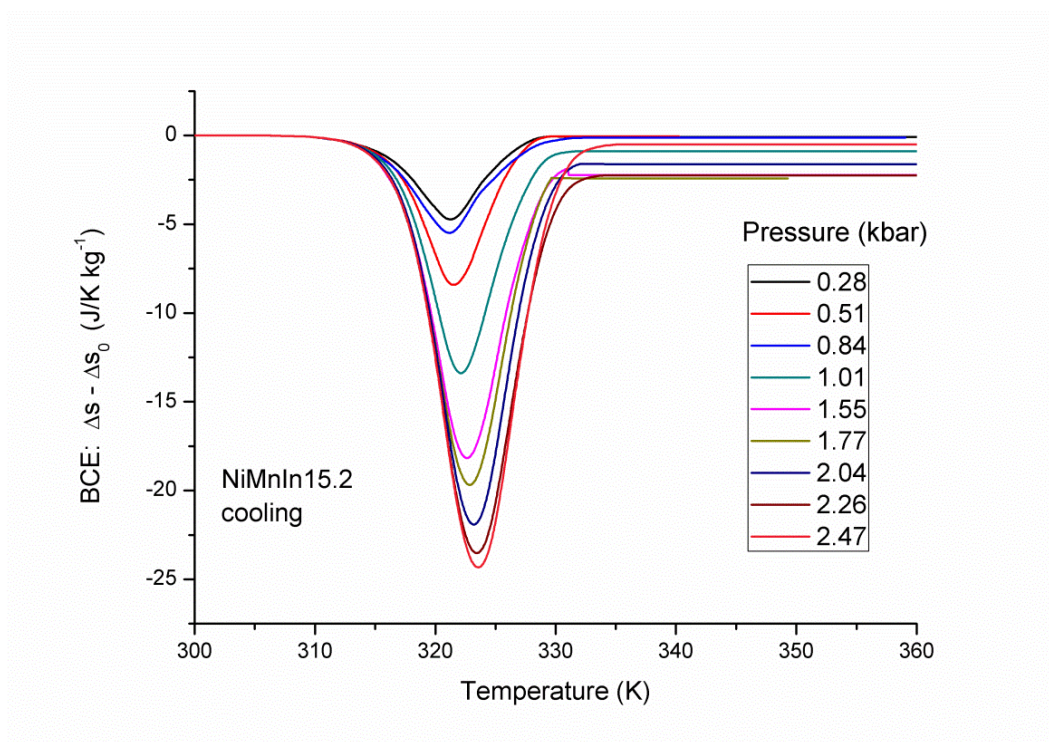


Fig. 4.34. Restes de les integrals acumulatives per calcular el BCE durant el refredament del NiMnIn15.2 amb S no constant.

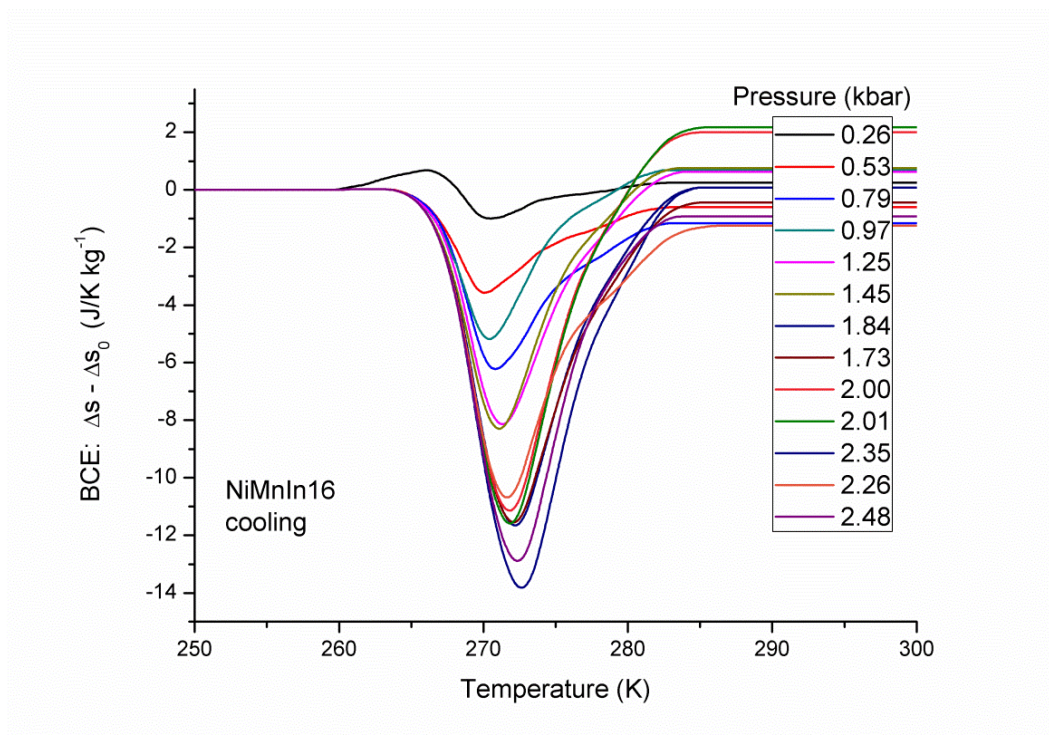


Fig. 4.35. Restes de les integrals acumulatives per calcular el BCE durant el refredament del NiMnIn16 amb S no constant.

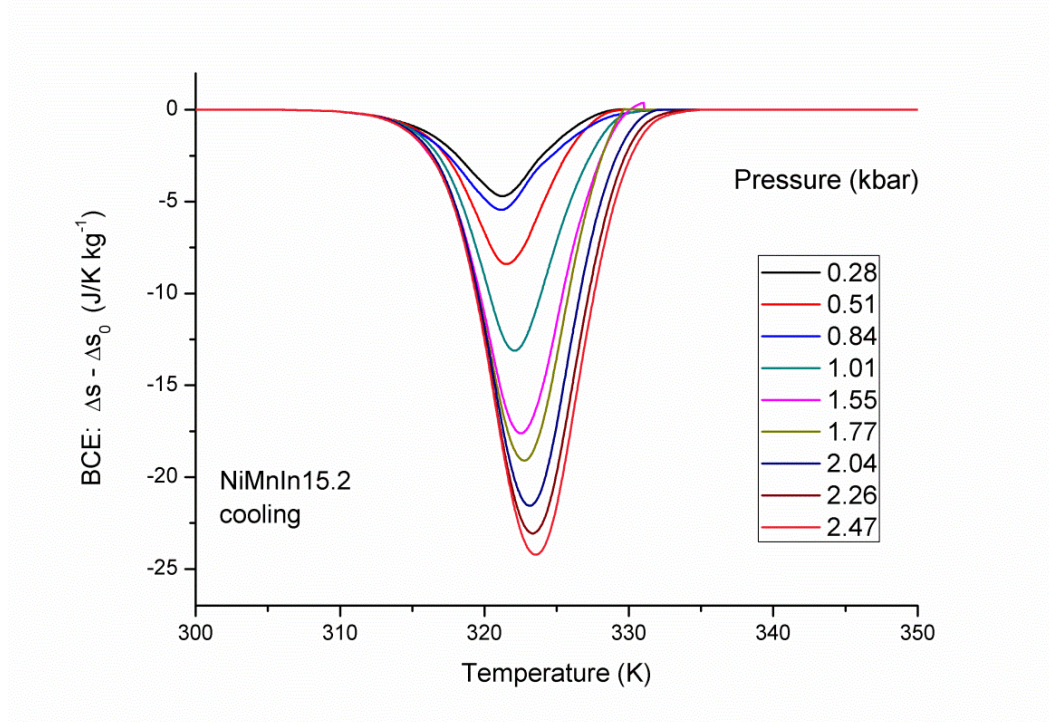


Fig. 4.36. Restes de les integrals acumulatives per calcular el BCE durant el refredament del NiMnIn15.2 amb S constant.

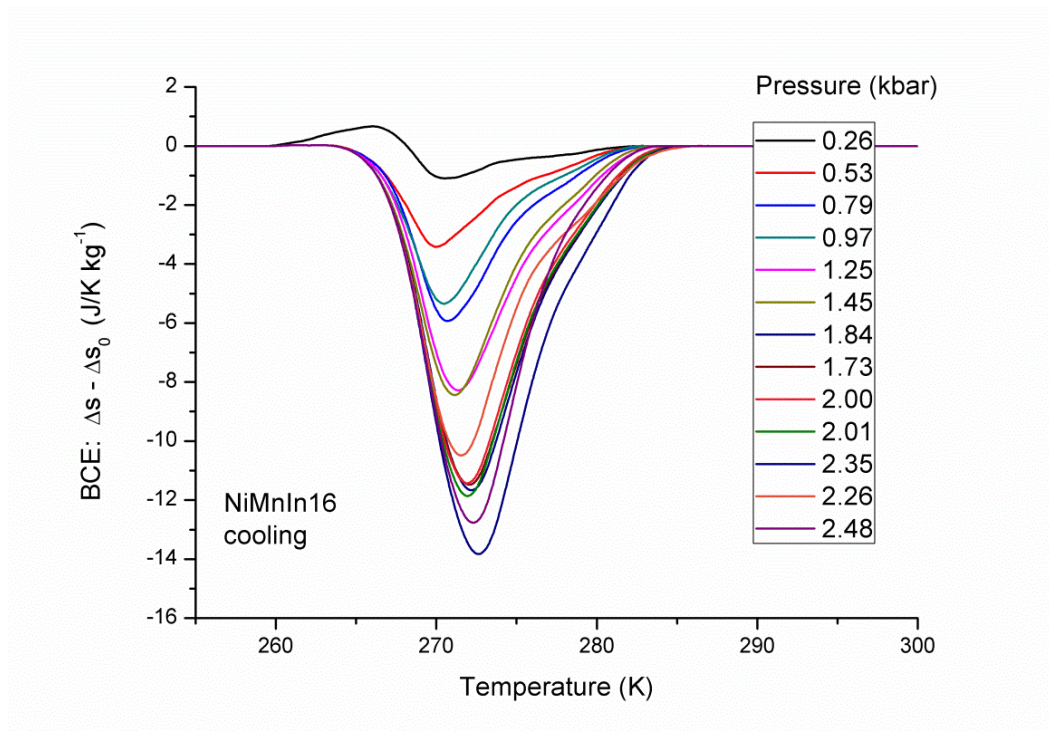


Fig. 4.37. Restes de les integrals acumulatives per calcular el BCE durant el refredament del NiMnIn16 amb S constant.

Efectivament, s'ha pogut comprovar que cap d'aquestes restes presentava l'aspecte de "plateau" que es podia observar a la figura 4.29 que és indicació de transformació completa. Això es deu a que el camp hidrostàtic aplicat no era prou gran. Tot i així s'ha pogut veure com a mesura que augmenta la pressió, la transició es desplaça més en temperatura, el que provoca un augment en el valor del BCE.

Tot i que la transformació no és completa s'han observat uns BCE màxims per al NiMnIn15.2 de: $24.22 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ amb un camp aplicat de 2.47 kbar. I un BCE màxim per al NiMnIn16 de: $13.82 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ amb un camp aplicat de 2.35 kbar. També s'ha pogut observar que als refredaments, la magnitud del BCE era superior que als escalfaments, aquest fet es deu a que el valor de ΔS_0 mesurat pel DSC al refredament era una mica més gran que a l'escalfament i sobretot a que el desplaçament de la temperatura de transició al refredament és més gran que a l'escalfament.

Comparant amb altres estudis d'efectes barocalòrics realitzats per altres mostres com el $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ [20], el BaTiO_3 [21] o el $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [22] es troba que aquesta última és l'única que s'apropa al valor obtingut en aquest projecte amb un BCE d'aproximadament $13 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Es pot afirmar, doncs, que el BCE trobat per aquestes mostres es pot qualificar de gegant.

4.3.1. RCP i reversibilitat

Per fer una petita comparació entre els cicles frigorífics que es podrien obtenir a partir de l'aplicació del BCE en un sòlid i un cicle frigorífic d'expansió de gas, es defineix el terme Relative Cooling Power (RCP) que es calcula multiplicant el canvi d'entropia màxim del BCE, pel FWHM (Full Width at Half Maximum).

$$RCP [\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}] = \Delta S_{\text{màx}} \cdot FWHM \quad (\text{Eq. 4.4})$$

El FWHM es defineix com l'amplada total del pic que s'obté de la corba del BCE quan el valor del canvi d'entropia correspon a la meitat del valor total màxim.

$$FWHM = T_2 - T_1 \quad (\text{Eq. 4.5})$$

A la figura 4.38 el RCP representa l'àrea del rectangle ombrejat.

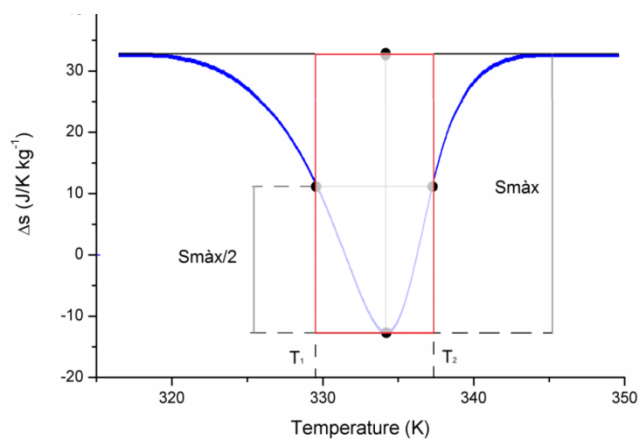


Fig. 4.38. Esquema del càlcul del Relative Cooling Power.

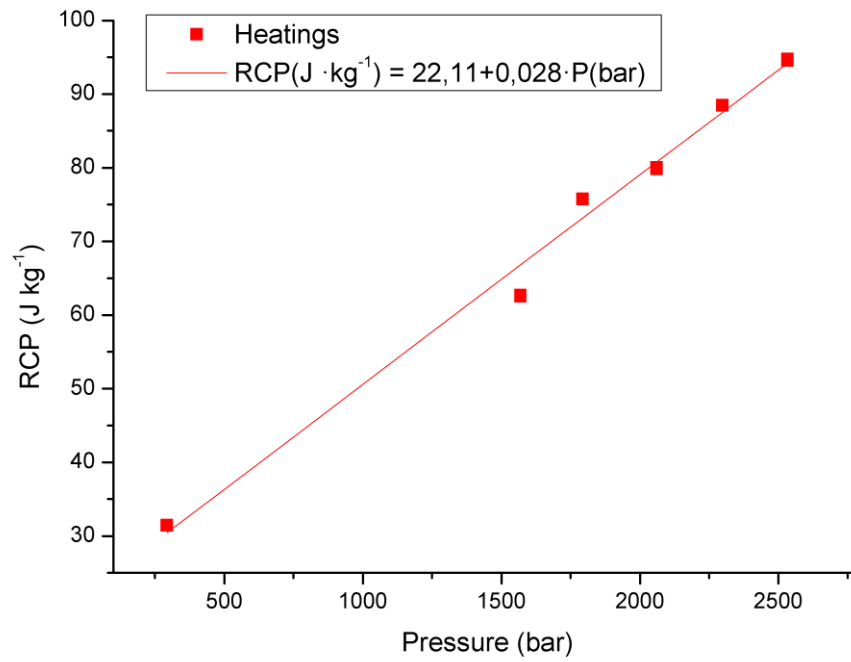


Fig. 4.39. Càlcul del RCP a l'escalfament del NiMnIn15.2 .

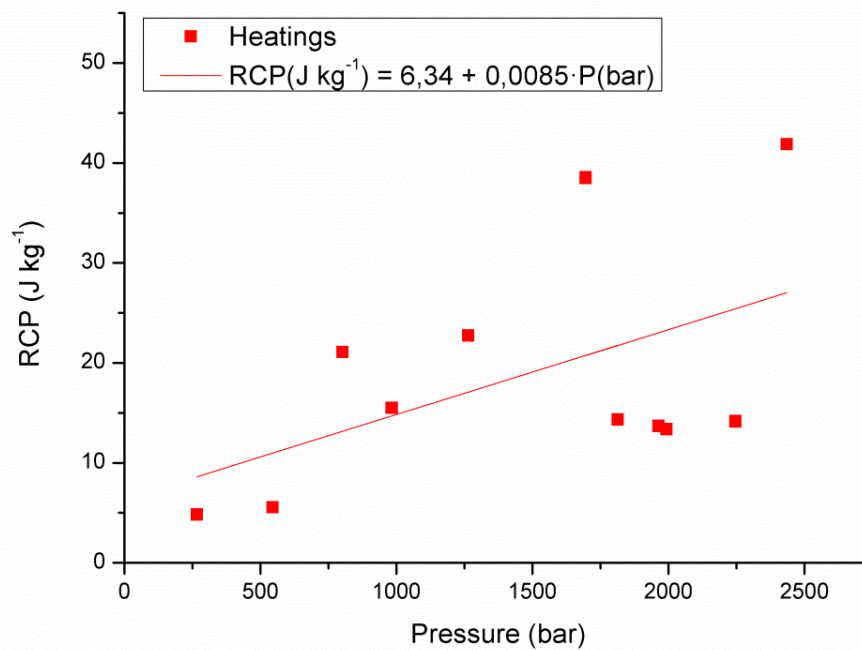


Fig. 4.40. Càlcul del RCP a l'escalfament del NiMnIn16 .

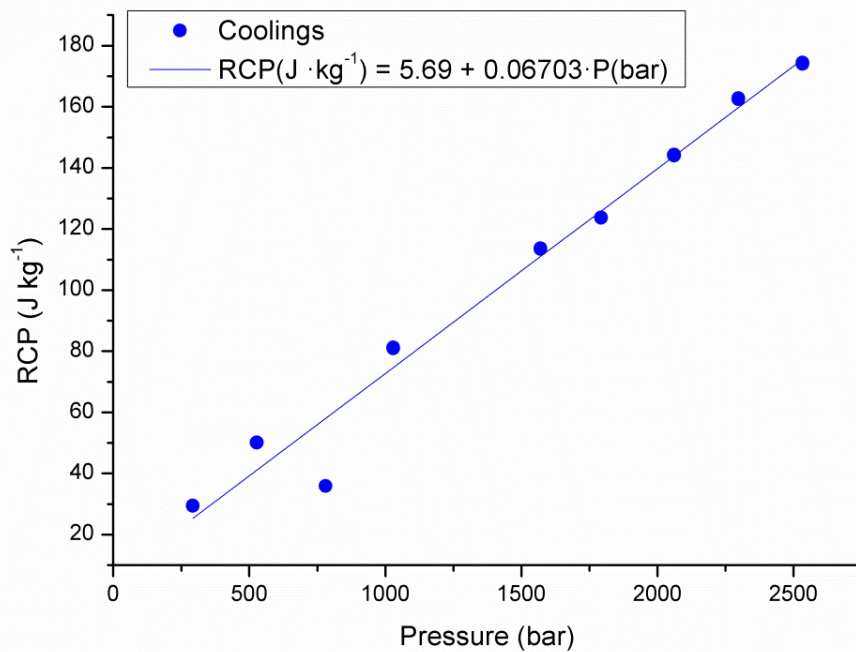


Fig. 4.41. Càlcul del RCP al refredament del NiMnIn15.2 .

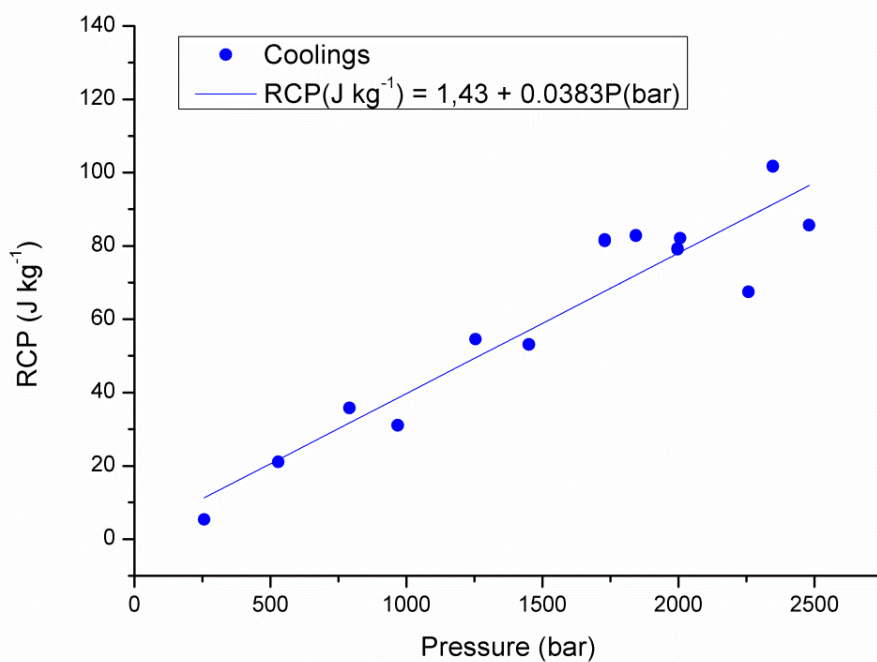


Fig. 4.42. Càlcul del RCP al refredament del NiMnIn16 .

A les anteriors figures es pot observar clarament com el RCP augmenta amb la pressió, cosa totalment normal, ja que ambdós factors que hi contribueixen augmenten amb la pressió.

Un altre paràmetre important a l'hora d'analitzar el cicle és la reversibilitat d'aquest. És a dir, la capacitat d'anar d'un punt inicial al mateix punt inicial passant per ambdues fases i només aplicant el camp extern; sense aplicar calor sensible.

Per representar la reversibilitat del cicle, s'ha decidit agafar les corbes de màxima pressió ja que són les que presenten una major diferència d'entropia com s'ha pogut veure abans.

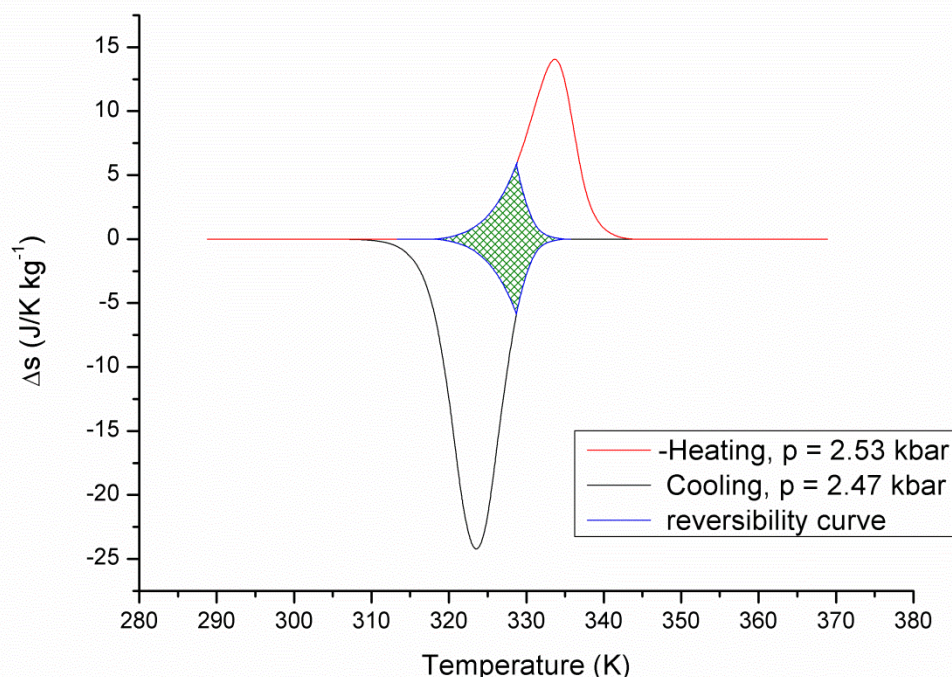


Fig. 4.43. Zona de reversibilitat ombrejada per al NiMnIn15.2 .

Aquesta representació serveix per trobar la reversibilitat possible d'un cicle realitzat amb mesures quasi directes basat en la reversibilitat trobada en un altre estudi on es van realitzar mesures directes i quasi directes [23]. En aquest estudi es va exposar que la zona de reversibilitat ve donada per la intersecció de les corbes de refredament i escalfament del BCE. Aquesta representació es mostra a la figura 4.49, on es pot comprovar com no és possible transformar la mostra per complet sense sobrepassar la zona de reversibilitat del cicle només aplicant pressió hidrostàtica. Aquesta representació posa de relleu l'efecte negatiu de la histèresi en la reversibilitat del procés. Es podria transformar la mostra per complet a l'escalfar, però per després induir la transformació inversa caldria aplicar calor (en aquest cas, treure'n) per baixar la temperatura de la mostra fins a la temperatura d'inici de transició de fase directa o de refredament. El mateix succeeix amb el NiMnIn16, es pot veure a la figura 4.44.

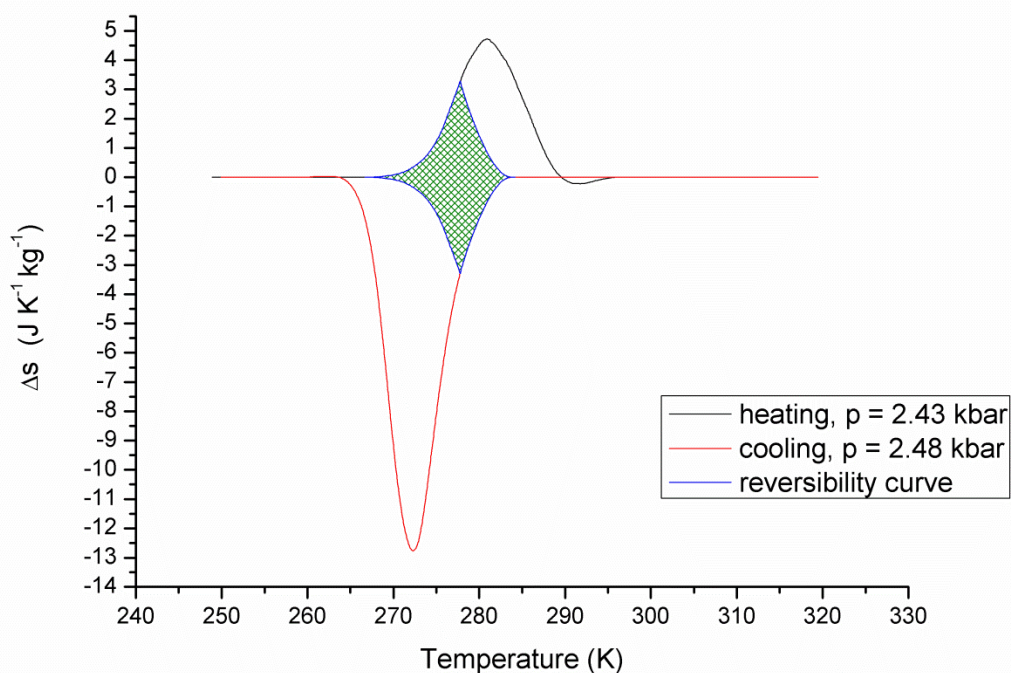


Fig. 4.44. Zona de reversibilitat ombrada per al NiMnIn16.

El fenomen de la irreversibilitat també queda explicat per les temperatures d'inici i final de transició de fase. En el cas de les mostres estudiades, ja que l'efecte és convencional, la zona de reversibilitat la marquen les temperatures A_s amb camp aplicat 0 i M_s amb camp aplicat no nul. Això queda explicat en la figura 4.45, on també es pot trobar la representació més detallada del que seria un cicle frigorífic del BCE de la que s'ha vist en la figura 2.12. Al aplicar el camp en l'escalfament, la mostra evoluciona el seu estat fins al punt 2, ja que encara està augmentant la seva temperatura. Després, quan es fa intercanviar la calor guanyada amb el fluid que absorbeix calor, aquesta passa al punt 3, ja que es comença a refredar. El mateix passa al treure el camp aplicat.

Si la histèresi de la transició fos nul·la, les temperatures d'inici i final dels pics d'escalfament i refredament coincidiren sobre l'eix vertical per a camp aplicat nul. Donant d'aquesta forma una reversibilitat completa al cicle. Amb l'aplicació del camp, el fet de que aquesta reversibilitat fos completa dependria de l'evolució d'aquestes temperatures amb l'aplicació del camp. Si l'evolució de totes elles fos idèntica, la reversibilitat completa es mantindria ja que totes creixerien en la mateixa proporció i es desplaçarien sobre l'eix de temperatura com una sola. Si les tendències de cadascuna són diferents, tot i que la histèresi amb camp aplicat nul fos 0, al aplicar camp, es produiria un decalatge entre elles que faria disminuir la reversibilitat del cicle.

Per contra, si la histèresi de la transició es prou gran i complís que $A_s > M_s$ no existiria cap zona on es pogués reproduir un cicle de forma reversible.

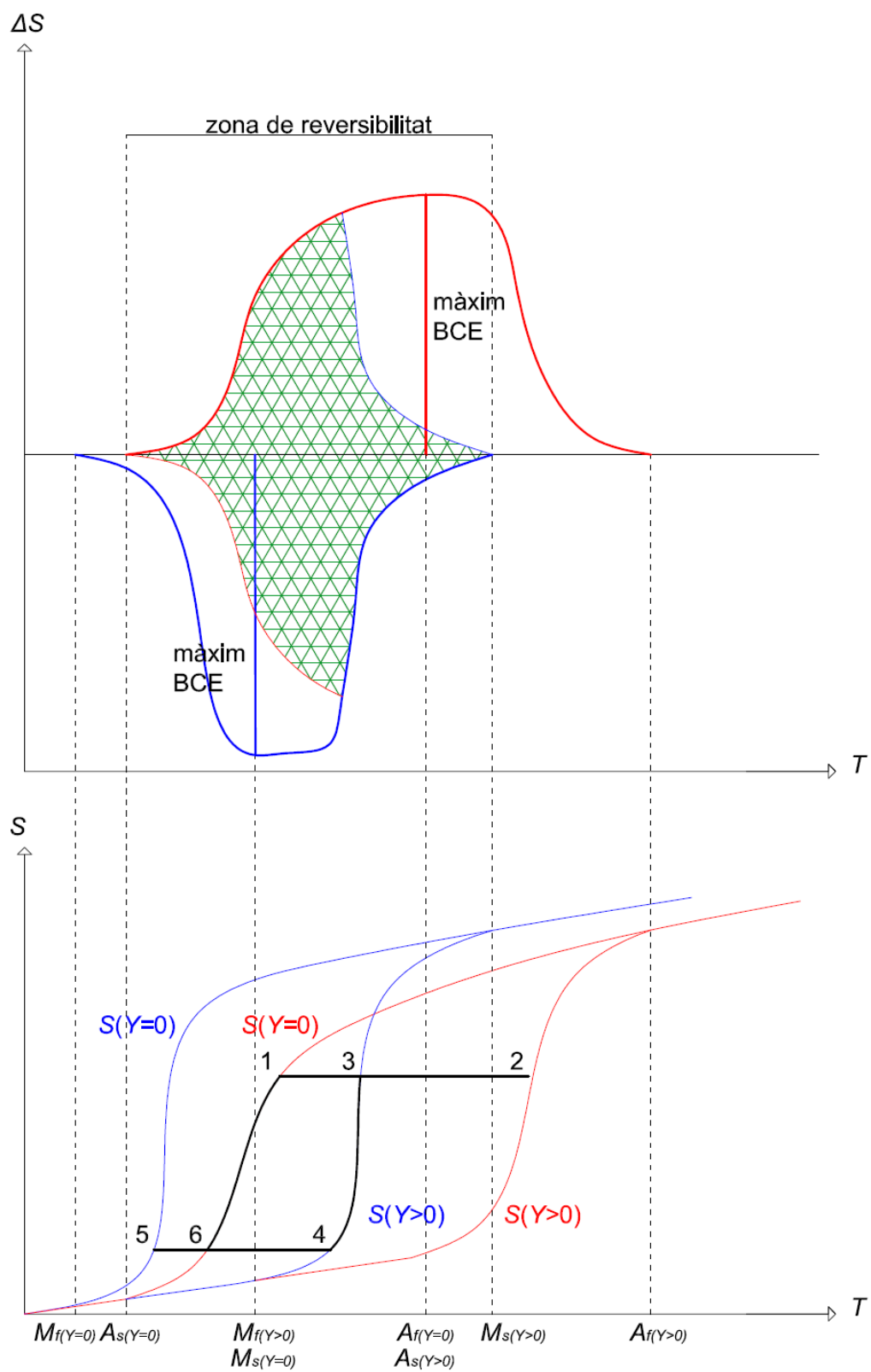


Fig. 4.45. Efecte de la histèresi i del camp aplicat a la reversibilitat d'un BCE convencional.

4.3.2. Temperatures de transició de fase

Una altra manera de veure la reversibilitat del cicle i com es pot reproduir en condicions de treball és conèixer l'evolució de les temperatures de transició, com ja s'ha comentat anteriorment. Per aquest motiu es presenten l'evolució de les temperatures de transició i inici i final de fase amb la seva tendència.

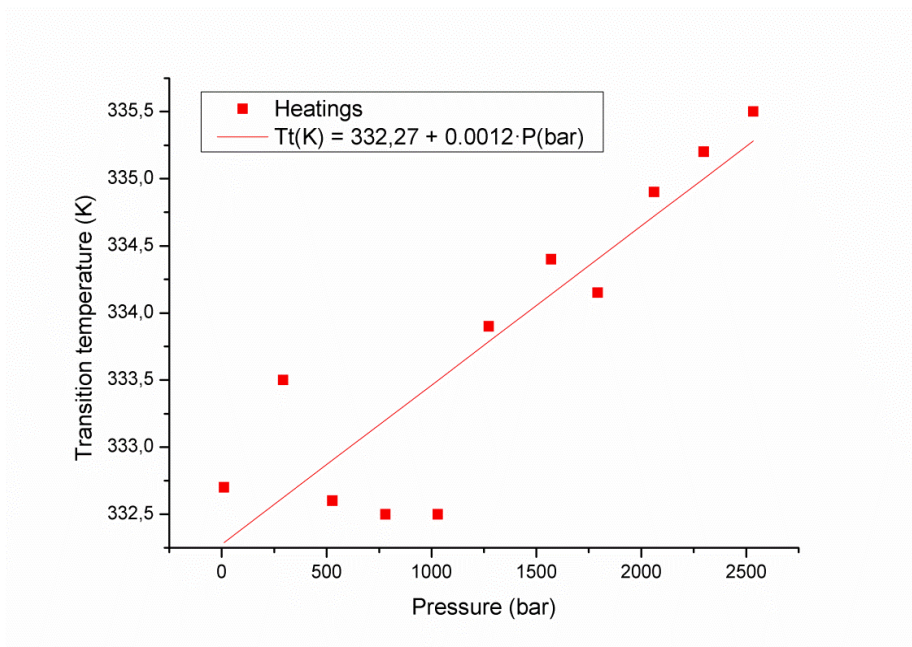


Fig. 4.46. Evolució de la temperatura de transició a l'escalfament en funció de la pressió per al NiMnIn15.2

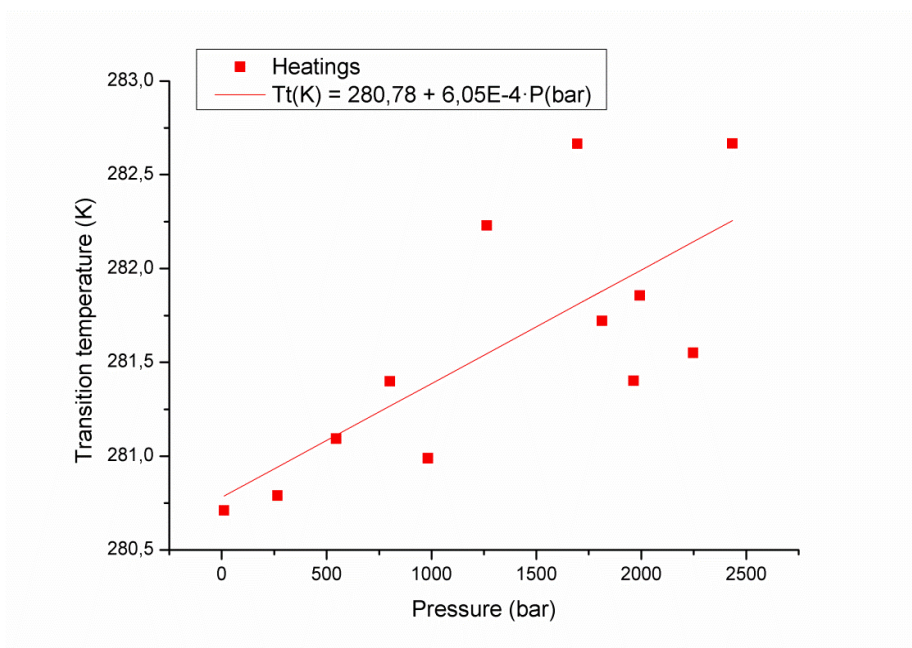


Fig. 4.46. Evolució de la temperatura de transició a l'escalfament en funció de la pressió per al NiMnIn16.

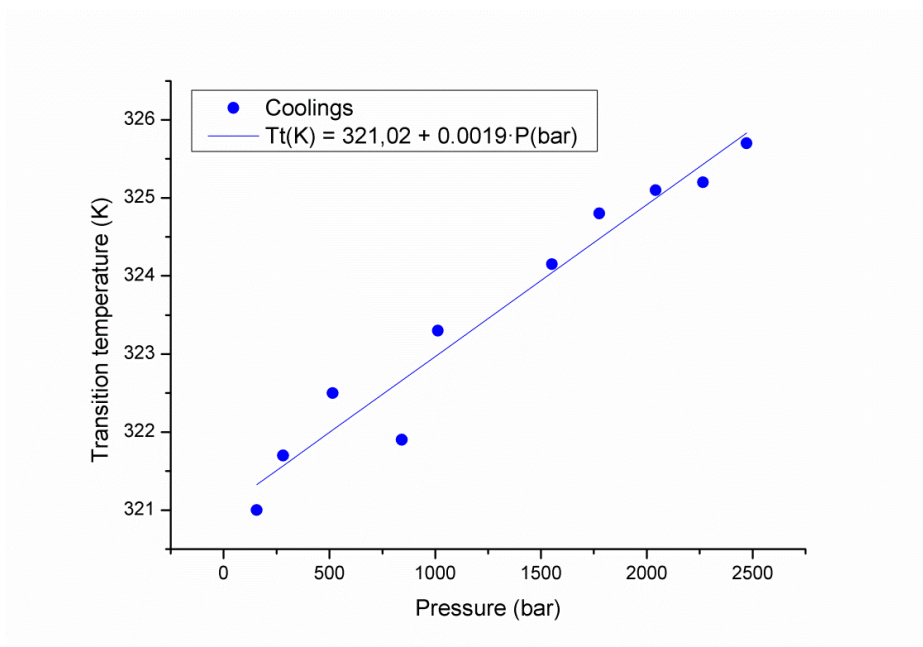


Fig. 4.53. Evolució de la temperatura de transició al refredament en funció de la pressió per al NiMnIn15.2.

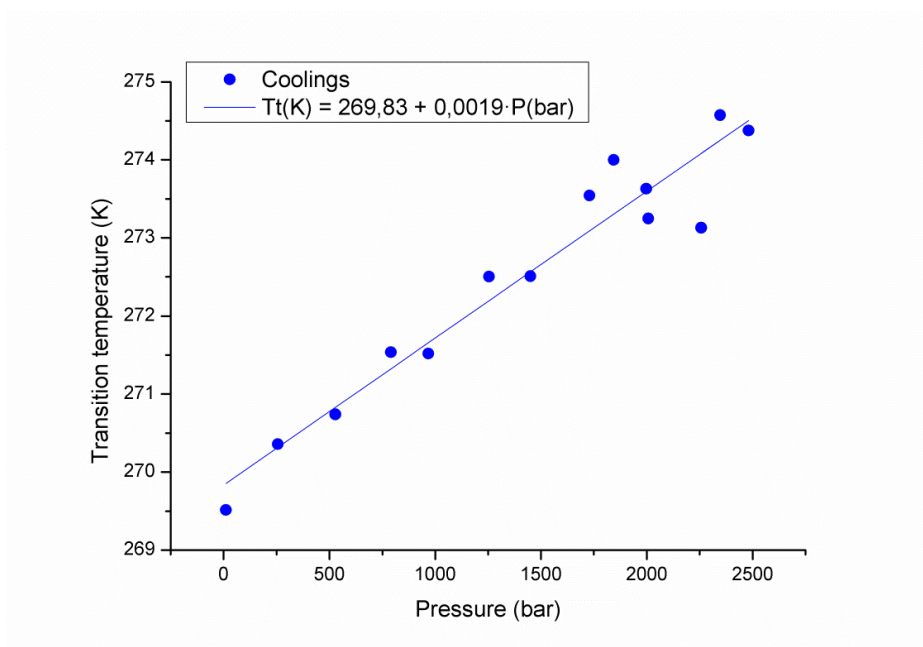


Fig. 4.54. Evolució de la temperatura de transició al refredament en funció de la pressió per al NiMnIn16.

D'aquí s'obtenen els valors de $dT_t / dp = 1.9$ K/kbar al refredament i 0.6 K/kbar a l'escalfament per a l'In16 i $dT_t / dp = 1.9$ K/kbar al refredament i 1.2 K/kbar a l'escalfament per a l'In15.2. Són valors petits en comparació amb els obtinguts per altres mostres com el BaTiO_3 [21] on $dT_t / dp = -5.8$ K/kbar.

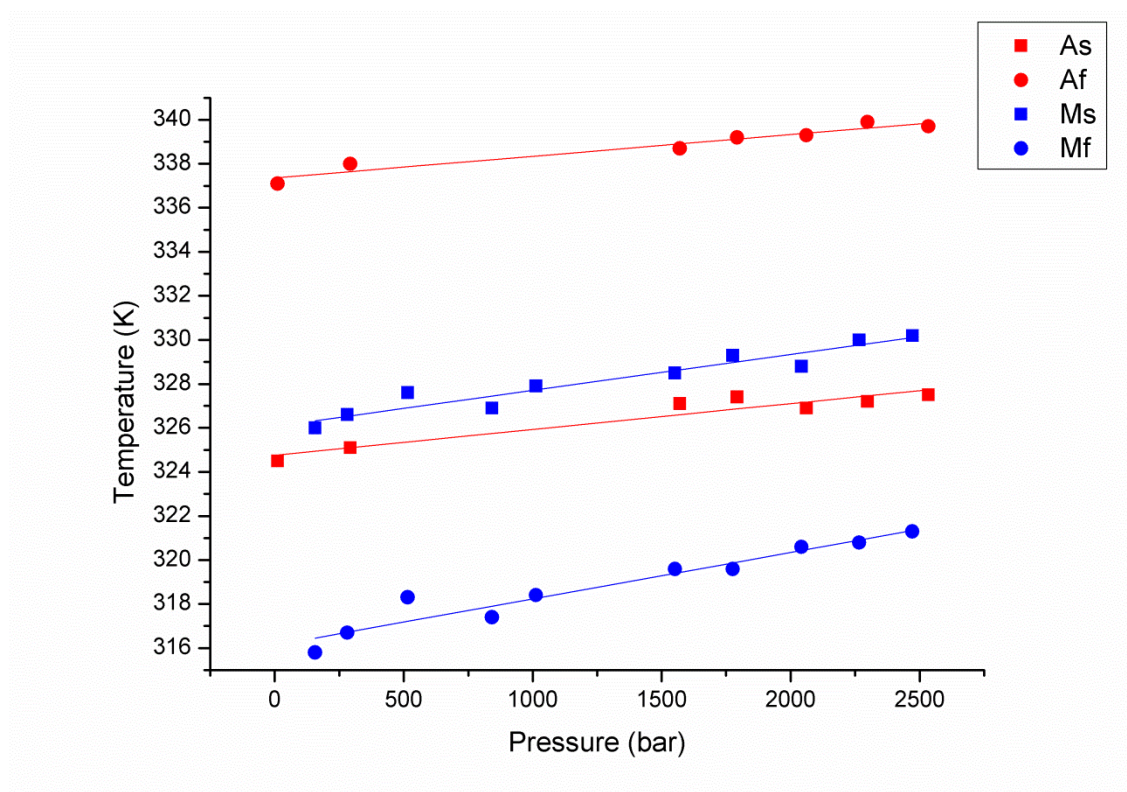


Fig. 4.55. Evolució de les temperatures de transició M_s , M_f , A_s , A_f en funció de la pressió per al NiMnIn15.2.

Les equacions obtingudes com a regressió lineal $T(P)$ per a l'In15.2 són les següents:

$$M_s [K] = 326.07643 + 0.00163 \cdot P[\text{bar}]$$

$$M_f [K] = 316.12488 + 0.00211 \cdot P[\text{bar}]$$

$$A_s [K] = 324.75795 + 0.00117 \cdot P[\text{bar}]$$

$$A_f [K] = 337.35796 + 9.84407E - 4 \cdot P[\text{bar}]$$

$$T_{p_{\text{escalfament}}} [K] = 332.27 + 0.0012 \cdot P[\text{bar}]$$

$$T_{p_{\text{refredament}}} [K] = 321.02 + 0.0019 \cdot P[\text{bar}]$$

(Eqs. 4.6)

La histèresi mitja per aquesta mostra és igual a 10.46 K. Té una lleugera tendència a disminuir amb la pressió, ja que a pressió atmosfèrica val 11.28 K i a 2.5 kbar val 9,65 K. Podria ser que un camp hidrostàtic prou gran fes que la histèresi valgués 0 si les tendències de les temperatures es mantinguessin constants en un rang de pressions extrapolable.

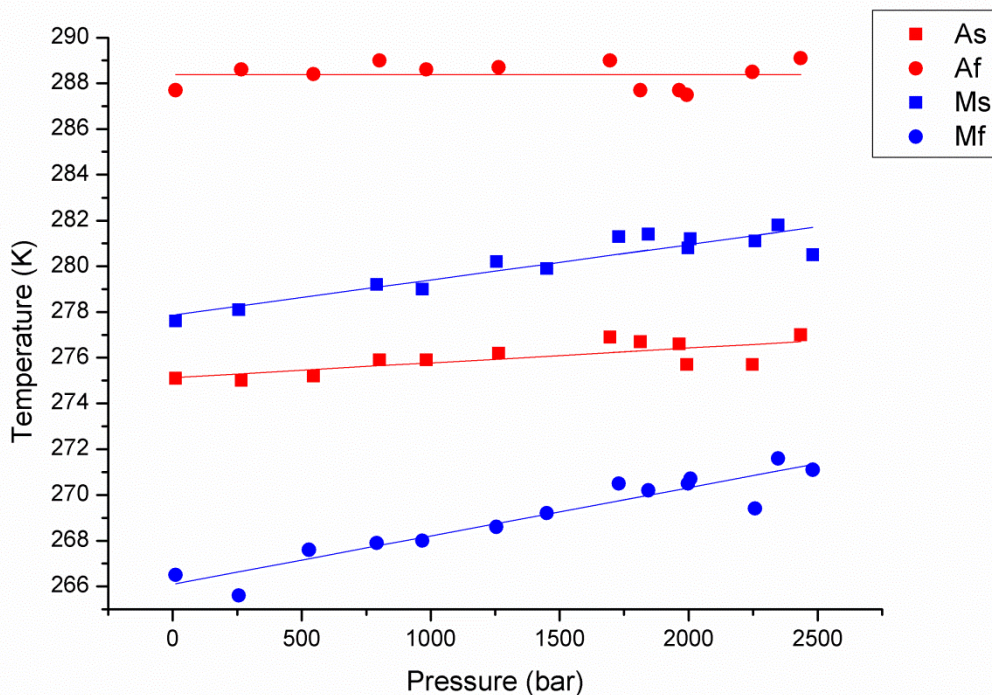


Fig. 4.56. Evolució de les temperatures de transició M_s , M_f , A_s , A_f en funció de la pressió per al NiMnIn16.

Les equacions obtingudes com a regressió lineal $T(P)$ per a l'In16 són les següents:

$$M_s [K] = 277.85757 + 0.00154 \cdot P[\text{bar}]$$

$$M_f [K] = 266.09321 + 0.00211 \cdot P[\text{bar}]$$

$$A_s [K] = 275.12778 + 6.47245E - 4 \cdot P[\text{bar}]$$

$$A_f [K] = 288.37265 + 1.75929E - 6 \cdot P[\text{bar}]$$

(Eqs. 4.7)

$$T_{p_{\text{escalfament}}} [K] = 280.78 + 6.05E - 4 \cdot P[\text{bar}]$$

$$T_{p_{\text{refredament}}} [K] = 269.83 + 0.0019 \cdot P[\text{bar}]$$

La histèresi d'aquesta mostra presenta una clara tendència a disminuir degut a que A_f té una pendent molt petita i gairebé no es veu afectada per la pressió. La histèresi mitja per aquesta mostra és igual a 8.6 K. A pressió atmosfèrica val 10.52 K i a 2.5 kbar val 6,68 K. Es pot veure que les tendències de cada temperatura són diferents i ajuden a reduir la histèresi a mesura que s'aplica camp hidrostàtic. Amb el que es

podria suposar que un camp prou gran podria fer la histèresi 0 si la progressió de les temperatures fos constant en un rang de pressions extrapolable.

4.3.3. Equació de Clausius Clapeyron

Com s'ha vist en l'equació 1.26 es pot conèixer l'increment de volum que es dona en una transició de fase si es coneix l'increment d'entropia de la transformació i l'increment de la temperatura de transició amb la pressió:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

És interessant comprovar que aquest increment de volum és constant per al escalfament i refredament de cada mostra a una pressió concreta.

Si s'aïlla l'increment de volum de l'equació 4.4 s'obté:

$$\Delta v = \frac{dT_t}{dp} \cdot \Delta s \quad (\text{Eq. 4.9})$$

Per calcular l'increment de volum a la transició, s'agafa com a Δs al valor obtingut pel DSC Q100; ΔS_0 . Per cada mostra obtindrem dos increments de volum, un al escalfament i un altre al refredament. Teòricament els dos valors haurien de ser iguals, ja que els punts inicial i final de la transformació són els mateixos i no depenen del sentit de la mateixa. Tot i així es pot comprovar que existeixen diferències prou importants en els valors calculats:

$$\Delta v_{15.2 \text{ Cooling}} = 0.7788 \text{ cm}^3/\text{kg}$$

$$\Delta v_{15.2 \text{ Heating}} = 0.4656 \text{ cm}^3/\text{kg}$$

$$\Delta v_{16 \text{ Cooling}} = 0.4519 \text{ cm}^3/\text{kg}$$

$$\Delta v_{16 \text{ Heating}} = 0.1456 \text{ cm}^3/\text{kg}$$

Aquestes diferències es poden deure a vàries raons: la primera i més senzilla, a una sèrie d'errors més petits arrossegats durant el càlcul del dT_t / dp que en el moment de calcular l'increment de volum es posen de relleu. La segona podria ser que per algun comportament anòmal de la mostra (de la mateixa forma que l'entropia ΔS_0 dels refredaments és superior a la dels escalfaments) la transició no fos idèntica en l'escalfament i refredament, i que durant el refredament la fracció de mostra que transforma sigui més elevada que en l'escalfament.

Capítol 5

Estudi de viabilitat

Aquest projecte presenta l'anàlisi de l'efecte barocalòric d'una certa família d'aliatges per determinar-ne la idoneïtat com a possibles candidats per ser utilitzats en sistemes de refrigeració basats en aquest efecte. La investigació s'emmarca dins d'una fase de recerca bàsica experimental i per tant, resta fora del seu objectiu aprofundir en el disseny industrial dels mètodes o aplicacions tecnològiques possibles. Es tracta d'un estudi preliminar sobre les possibilitats de desenvolupar una nova tecnologia com és la refrigeració en estat sòlid. Ja que una tecnologia basada en aquest efecte seria més sostenible mediambientalment i potser també econòmicament com es veurà a continuació.

Per aquest motiu, en aquest capítol es farà una breu comparativa dels avantatges i desavantatges d'aquesta tecnologia enfront de l'actual basada en els sistemes d'expansió de gasos.

Un dels avantatges que tindria una instal·lació frigorífica que utilitzés un refrigerant en estat sòlid enfront d'una convencional de gas seria el menor cost en accessoris i muntatge; ja que s'estalviaria la instal·lació de tot el circuit de canonades de coure frigorífic. El cost aproximat d'una xarxa de canonada frigorífica de coure aïllada i d'una longitud total de 10 metres pot ser de 200€. Però si es tracta d'una xarxa prou gran per un edifici sencer, pot superar els 1000€.

Un dels pocs desavantatges d'un sistema basat en la refrigeració en estat sòlid enfront d'un refrigerat per gas és aconseguir un bon intercanvi de calor de la mostra amb el fluid de treball. Aquest és un tema que com ja s'ha comentat abans, encara queda per estudiar. A priori es podria dissenyar una càmera estanca amb comportes de regulació de cabal a entrada i sortida on es guardaria la mostra i se la sotmetria al camp hidrostàtic. Un cop la mostra s'hagués escalfat o refredat convenientment seguint el seu cicle de treball, es podria obrir la comporta per deixar circular el fluid de treball que intercanviï calor amb la mostra. Per un rendiment millor, s'aconsellaria que el fluid fos aigua, i que aquesta després es pogués fer circular per una xarxa de canonades d'aigua fins a les unitats interiors corresponents (Molt semblant al sistema de fan-coils que utilitzen refrigerants en estat gas).

Conèixer l'eficiència d'un equip de refrigeració basat en l'efecte barocalòric és avui dia impossible. Però fent un cop d'ull als resultats d'eficiència obtinguts en els estudis dels equips de refrigeració basats en l'efecte magnetocalòric [24,25], es podria esperar una eficiència del mateix ordre en altres efectes calòrics basats en l'estat sòlid (com el present BCE), i per tant amb una eficiència superior a la dels equips per compressió de gasos, que tot just ronden el 10-15%.

En tot cas, fer una comparativa entre una tecnologia que s'utilitza arreu del món i una que encara no disposa de cap prototipus en funcionament és una mica arriscat.

5.1. Impacte mediambiental

Les mostres que s'han seleccionat per al estudi són mostres metàl·liques sòlides, que no tenen cap perill contaminant envers les persones que el manipulen o el medi ambient. L'únic risc que poden presentar és la ingesta per part d'alguna persona, però es tractaria d'un cas poc probable. Es podria dir que són totalment innòcues. Per la qual cosa no requereixen d'un profund anàlisi de riscos i perills.

En canvi, els gasos amb que funcionen la majoria d'equips de refrigeració, com el R-410a o el R22, sí que són nocius i cal tractar-los amb atenció. En especial el R22 que és un gas fluorocarbonat i que afecta considerablement a la destrucció de la capa d'ozó. El R-410a és un dels últims gasos desenvolupats per disminuir l'efecte negatiu dels gasos emprats en la refrigeració. Tot i que no afecta a la capa d'ozó té un efecte demolidor en l'escalfament global del planeta. Es considera que el seu efecte pot ser unes 2000 vegades superior a l'efecte del CO₂.

El risc de fuites en una instal·lació de gas sempre existeix, i el percentatge de casos en que es donen, és prou elevat.

Per tant es pot concloure que en l'aspecte mediambiental, una nova tecnologia de refrigeració basada en l'estat sòlid, seria positiva, ja que es reduiria les emissions nocives provinents dels gasos refrigerants que s'utilitzen en l'actualitat.

5.2. Impacte social

El retorn immediat de la recerca bàsica a la societat és en forma de coneixement, amb el seu conseqüent valor científic i cultural. En un escenari a mig o llarg termini, s'espera que contribueixi al desenvolupament de noves tecnologies avantatjoses respecte les actuals disponibles per a la societat.

Evidentment, la conseqüent creació de noves línies industrials en el camp dels materials ferroics per aplicacions com la refrigeració o altres, suposaria una injecció a l'economia en aquests sectors, tot i que en el moment actual es fa molt difícil estimar-ne la magnitud.

A la llarga podria donar-se la situació que la nova tecnologia deixés obsoleta a l'antiga i es creessin nous llocs de treball igual que se'n destruïren de vells, com històricament ha anat passant en altres àmbits.

5.3. Costos del projecte

Com ja s'ha dit, aquest projecte forma part d'una línia de recerca fonamental i no està finançat per cap empresa externa a l'ETSEIB.

Per aquesta raó només es presentarà un breu pressupost amb els costos derivats de l'utilització de la maquinària disponible al laboratori, així com els costos provinents de

L'adquisició de les mostres s'emmarca dins d'una col·laboració internacional entre universitats i instituts de recerca i no ha tingut cap cost econòmic.

Donat que l'equip utilitzat per al projecte pertany al GCM, aquest ve utilitzant-se intensivament per a experimentació des de fa anys, i s'ha anat amortitzant amb la obtenció i publicació continuada de resultats en revistes internacionals indexades. En efecte, aquest projecte és una contribució a un treball més ampli (que inclou col·laboracions nacionals i internacionals) que s'espera que doni llum a un article científic en els propers mesos.

Per fer els càlculs d'amortització, s'ha estimat que la vida útil de l'equip de DTA serà d'uns 5 anys més, amb la qual cosa la seva vida útil total seria de 20 anys. S'estima un ús setmanal de l'equip de 10 hores. El temps d'ús utilitzat per a cada màquina s'ha aproximat amb el número de mesures experimentals dutes a terme i els mesos treballats al laboratori.

Equip	Preu (€)	Amortització (€/h)	Temps d'ús (h)	Cost (€)
DTA*	19033,21	2,05	94,5	193,725
DSC	60000	12	9	108
Altres				30
			Total	331,725 €

Recanvis	Preu unitari (€)	Unitats	Cost (€)
Termoparell	55,95	2	111,9
Anell de tefló	6	8	48
		Total	159,9 €

Producte	Preu unitari (€)	Unitats	Cost (€)
Bombona de nitrògen líquid	134	1	134
Kryo-85 (20 l.)	1000	0,13	130
Silicona líquida (20 l.)	800	0,13	104
		Total	368 €

Resum	Cost total (€)
Amortització dels equips	331,725
Recanvis	159,9
Consumibles	368
Material de laboratori	25
Total	884,625 €

El cost total aproximat del projecte sense tenir en compte la mà d'obra del personal que hi ha treballat, ni l'obtenció de les mostres, és de 884.62 €.

Capítol 6

Conclusions

Aquest projecte ha consistit en la mesura de l'efecte Barocalòric (BCE) de dues mostres de Ni-Mn-In mitjançant calorimetria i anàlisi tèrmic diferencial. Gràcies a l'anàlisi dels resultats obtinguts al DTA s'ha pogut veure que l'increment d'entropia a la transició és independent del camp hidrostàtic aplicat. De la mateixa forma s'ha comprovat que ambdues mostres seleccionades presenten un BCE gegant de: $24.22 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ amb un camp aplicat de 2.47 kbar per al NiMnIn15.2. i de $13.82 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ amb un camp aplicat de 2.35 kbar per al NiMnIn16. Tanmateix s'ha observat que la pressió hidrostàtica aplicada desplaçava la transició cap a altes temperatures en els dos casos, és a dir que les mostres tenen un efecte barocalòric convencional, ja que el volum de la cel·la unitària de la fase de baixa temperatura és més petit que el volum de la d'alta.

Tot i realitzar mesures quasi directes, també es pot fer una petita estimació de l'ordre de magnitud del $\Delta T_{adiabàtic}$ per a les mostres seleccionades. El valor de dT_t / dp dona una idea de l'increment màxim de temperatura adiabàtic que es podria arribar a aconseguir amb l'aplicació de camp extern hidrostàtic. I és màxim perquè en les mesures que s'han realitzat no s'ha tingut en compte la contribució de la C_p al pendent de $S(T)$ (que fa disminuir el $\Delta T_{adiabàtic}$).

La mostra de NiMnIn16, tot i presentar un BCE inferior, sembla una candidata millor per una possible aplicació en refrigeració domèstica degut a que la seva temperatura de transició és més a prop de la temperatura ambient. Tot i això la seva aptitud per a una possible aplicació en un sistema de refrigeració encara pot quedar lluny. En canvi, la mostra de NiMnIn15.2 té unes prestacions generals més bones (desplaçament amb pressió i canvi d'entropia a la transició més grans), però la temperatura de transformació seria massa alta per a possibles aplicacions domèstiques i s'hauria de destinar a altres fins. Tot i així, qualsevol aplicació tecnològica requeriria d'un rang de pressions més gran que l'analitzat aquí.

Efectivament, en el rang de pressions en que s'ha treballat (0 a 2.53 kbar) no s'ha pogut arribar al règim de treball òptim en què es pot induir la transformació sencera de la mostra només amb l'aplicació de camp hidrostàtic. Si les tendències de temperatura d'inici i final de transició determinades són correctes i constants en un rang de pressions extrapolables fins als 30 kbar, es podria determinar quina és la pressió hidrostàtica necessària per desplaçar la transició suficientment cap a altes temperatures com per obtenir la situació ideal de la qual es parla a la figura 4.35.

Així, per a que això es compleixi cal trobar P tal que: $A_f (P=0) < A_s (P>0)$

Per al NiMnIn16, la pressió mínima a partir de la qual es satisfà la relació anterior és: 20.46 kbar.

De forma que si es pogués trobar una font que apliqués aquest camp, s'aconseguiria un BCE de 24.25 ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), que és la mesura del canvi d'entropia ΔS_0 del DSC comercial.

Per al NiMnIn15.2 la pressió mínima a partir de la qual es satisfà la relació $A_f (P=0) < A_s (P>0)$ és de: 10.76 kbar.

Un altre factor tenir en compte és la histèresi de la transició. Una histèresi petita, afavoreix a que el rendiment del cicle sigui major. Si la histèresi fos nul·la, significaria que A_f és igual a M_s . D'aquesta manera es podria aconseguir un cicle rendint als màxims valors del BCE com ja s'ha comentat prèviament. Com s'ha pogut veure, la mostra d'In16 presentava una clara disminució de la histèresi amb l'aplicació de camp hidrostàtic degut als diferents ritmes d'evolució de les temperatures d'inici i final de transició. Si aquest ritme es mantingués constant en un rang de pressions extrapolable es podria calcular quin és el valor del camp extern que cal aplicar per obtenir una histèresi nul·la.

La histèresi seria nul·la quan A_f i M_f valguessin el mateix, aquesta condició se satisfà per un camp hidrostàtic aplicat de valor: 11.52 kbar per a la mostra In16 i de 18.86 kbar per al In15.

En quant a la mesura del RCP, no es pot comparar directament amb la potència frigorífica d'un cicle convencional de gas refrigerant, però es pot comparar amb altres mesures de RCP d'estudis previs, com el BaTiO₃ [26] i una aleació de Ni-Co-Mn-Ga [27] on s'han trobat valors màxims de $155 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $190 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivament per camps externs aplicats de l'ordre de 2.5 kbar. Per tant són resultats força semblants als trobats en aquest projecte per l'In15, que té un RCP màxim de $165 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, i són una mica superiors als resultats de l'In16, que té un RCP màxim d'aproximadament $100 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$. De totes formes, no s'ha d'interpretar això com una dada concloent per a la determinació de quina mostra és millor, el RCP només dóna una idea de l'eficiència amb que es podria generar l'energia, però no ho quantifica [28].

En resum, es pot concloure que les dues mostres seleccionades són candidates aptes per a tenir-les en compte per a futures tecnologies basades en el BCE, tot i que es recomana fer un estudi amb un camp aplicar extern superior a l'utilitzat durant aquest projecte per determinar si les deduccions fetes en quant a anul·lació de la histèresi i reversibilitat completa són vàlides.

Agraïments

En primer lloc vull agrair al meu tutor, Pol Lloveras, el temps i dedicació que ha emprat en ajudar-me i motivar-me per a que tot acabés sortint bé. Sense ell no hauria estat possible.

També vull donar les gràcies a la meva família, per haver-me donat ànims i suport sempre que ho he necessitat.

Per últim no em vull deixar al professor Josep Lluís Tamarit que em va oferir la possibilitat de realitzar aquest projecte al Departament de Física i Enginyeria Nuclear.

Bibliografia

Referències bibliogràfiques

[1] GREGG JAEGER. *The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution*. Volum 53, 1998, pàg. 51-81.

[2] HYPERPHYSICS [<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/pvtsur.html>, 22 de Maig de 2014].

[3] JAMES P. SETHNA. *Entropy, Order Parameters, and Complexity*. Laboratory of Atomic and Solid State Physics, Cornell University, Ithaca, NY, pàg. 77-97.

[4] MARIELA A. MENGHINI. *Transición de fase líquido-sólido de vórtices de primer orden con y sin cambio de simetría*. S.C. de Bariloche, 2003, pàg. 4-6.

[5] K.A. DAHMEN [ET AL.]. *Hysteresis and avalanches: phase transitions and critical phenomena in driven disordered systems*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 226-230, 2001, pàg. 1288-1289.

[6] M. W. ZEMANSKY I R. H. DITTMAN, *Calor y termodinámica*, 6a ed. McGraw-Hill, Madrid, 1984.

[7] U.S. DEPARTMENT ENERGY. *Room-Temperature Magnetic Refrigeration* Ames Laboratory, Iowa University.

[8] YU BINGFENG, LIU MIN, EGOLF W. PETER, KITANOVSKI A. *A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010*. International Journal of Refrigeration 33, 2010.

[9] MOYA RAPOSO, X. *Comportament vibracional i magnètic d'aliatges funcionals tipus Heusler*. 2008, pàg.3-8.

[10] CASTAN I VIDAL, M.T. *Estudi de la influència de l'estat d'ordre atòmic en les transicions martensítics*. 1987, pàg.2-25.

[<http://hdl.handle.net/2445/35503>, 4 de Juny de 2014]

[11] VIJAY SRIVASTAVA [ET AL.]. *Hysteresis and unusual magnetic properties in the singular Heusler alloy $Ni_{45}Co_5Mn_{40}Sn_{10}$* . Applied Physics Letters, 2010.

[12] MAÑOSA, LLUÍS [ET AL.]. *Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy*. Nature Materials, Vol. 9, 2010.

[13] MAÑOSA, LLUÍS [ET AL.]. *Inverse barocaloric effect in the giant magnetocaloric La-Fe-Si-Co compound*. Nature Communications, 2011.



[14] PIZZARRO, Á. *Diseño y construcción de un Analizador Térmico Diferencial de alta presión para bajas temperatura*. Proyecto Final de Carrera, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, 2004.

[<http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/2702>, 20 de febrer de 2014]

[15] LLOVERAS MUNTANÉ, P. *No Publicat*. Universitat Politècnica de Barcelona, ETSEIB, 16 de Juliol de 2014.

[16] LEON M. CHENG [ET AL.]. *Magneto mechanical response in NiMnGa Magnetic shape memory alloys*. Technical Memorandum DRDC Atlantic TM 2004-267, 2004.

[<http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a436253.pdf>, 6 de Juliol de 2014]

[17] THORSTEN KRENKE [ET AL.]. *Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys*. Nature Materials, Vol. 4, 2005, pàg. 450-454

[<http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0505/0505652.pdf>, 6 de Juliol de 2014]

[18] STERN, ENRIC [ET AL.]. *Magnetocaloric effect in the low hysteresis Ni-Mn-In metamagnetic shape-memory Heusler alloy*. Journal Applied of Physics, Vol. 115, 2014.

[19] STERN, ENRIC. *No publicat*. Universitat de Barcelona, Facultat de Física, 2 d'Agost de 2014.

[20] STERN, ENRIC [ET AL.]. *Barocaloric and magnetocaloric effects in $Fe_{49}Rh_{51}$* . Physical Review B, Vol. 89, 2014.

[21] YANG, BAI [ET AL.]. *Entropy-change measurement of electrocaloric effect of $BaTiO_3$ single crystal*. Physics Status Solidi A 209, No. 5, 2012, pàg. 941-944.

[22] YUCE, SUHEILA [ET AL.]. *Barocaloric effect in the magnetocaloric prototype $Gd_5Si_2Ge_2$* . Applied Physics Letters, Vol 101, 2012.

[23] EMRE, BARIS [ET AL.]. *Large reversible entropy change at the inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Ga-In magnetic shape memory alloys*. Journal of Applied Physics, Vol 113, 213905, 2013.

[24] OLIVERIA, N.A. *Barocaloric effect and the pressure induced solid state refrigerator*. Journal Applied Physics, Vol 109, 2011.

[25] SONG, YINTAO. *Performance analysis of energy conversion via caloric effects in first-order ferroic phase transformations*. Physics Chemistry, 2014.

[26] LIU, YANG, WEI, JIE ; JANOLIN, PIERRE-EYMERIC ; INFANTE, INGRID C *Giant room-temperature barocaloric effect and pressure-mediated electrocaloric effect in $BaTiO_3$ single crystal*. Applied Physics Letters, Vol 104, 2012.

[27] MAÑOSA, LLUÍS [ET AL.], *Barocaloric Effects in Metamagnetic Shape Memory Alloys*, Phys. Stat. Sol. B, 1-6, 2014.

- [28] U.S. DEPARTMENT ENERGY. *Energy Savings Potential and RD&D Opportunities for Non-Vapor-Compression HVAC Technologies*, pàg. 35-40, 2014.
- [29] Y. SUN [ET AL.]. Applied Physics Letters Vol. 89, 172513, 2006.
- [30] A. KATRUSIAK AND M. SZAFRANSKI, Phys. Rev. Lett. 82, 576, 1999.
- [31] G-C. XU ET AL. Journal of American Chemistry Soc.133, 14948, 2011.

Bibliografia complementària

En aquest apartat s'afegeix la bibliografia no citada durant el text però que ha estat consultada per a la realització del projecte.

-Termodinàmica bàsica:

GÓMEZ-ACEBO, T. *Termodinàmica*. Donostia: Universidad de Navarra, 2005.
[<http://dspace.unav.es/dspace/bitstream/10171/5185/4/Termodinamica-UnivNavarra.pdf>, 15 de Març de 2014].

DOVE MARTIN, T. *Structure and Dynamics: An Atomic View of Materials*. University of Cambridge, Deptment os Earth Sciences, 2002.
[<ftp://ftp.esc.cam.ac.uk/pub/martin/SDproofs3.pdf>, 8 de Maig de 2014].

-Transicions martensítiques:

MORGAN, NEIL. *The Stability of NiTi shape memory alloys and actuator applications*. 1999.
[<https://dspace.lib.cranfield.ac.uk/bitstream/1826/780/2/thesis%20Neil%20Morgan.pdf>, 6 de Maig de 2014].

AHLERS, M. *Phase Stability of Martensitic Structures*. Journal de Physique IV, Vol.5, 1995.
[<http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/25/40/56/PDF/ajp-jp4199505C808.pdf>, 17 de Maig de 2014].

MARCOS RUZAFÀ, J. *Estudi de les propietats estructurals i magnètiques d'aliatges tipus Heusler*. Universitat de Barcelona, 2004.

- Tècniques d'anàlisi tèrmic:

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID. OPEN COURSE WARE. *Métodos de análisis térmico*. 2008.
[http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf, 12 de Juliol de 2014].

GUANJUN YANG, SHIMING HAO. *Improvement of the O-P thermodynamic model of thermoelastic martensitic transformation*. Transactions of NFsoc, Vol. 5, N°2, 1995. [<http://www.yxabcn.com/down/upfile/soft/2010626/1995-2-12.pdf>, 12 de Juliol de 2014].

VOICU, A. *Determination of Temperature-Pressure phase diagrams: Calibration of DTA systems and application to organic materials*. Escola Técnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, 2012.

BHADESHIA, H. K. D. H. *Differential Scanning Calorimetry*. University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy, 2010.

GEMLIN, E. SARGE, M. *Calibration of differential scanning calorimeters*. Pure and Applied Chemistry, Vol. 67, 1995. [<http://www.iupac.org/publications/pac/1995/pdf/6711x1789.pdf>, 30 de Juny de 2014].

- Efectes calòrics:

G. J. LIU, J. R. SUNA, J. SHEN, B. GAO, H. W. ZHANG, F. X. HU I B. G.SHEN, *Determination of the entropy changes in the compounds with a first-order magnetic transition*. Appl. Phys. Lett. 90(3), 032507-1–032507-3, 2007. [<http://m03.iphy.ac.cn/Paper/2007/liu-apl.pdf>, 4 de Juliol de 2014].

Annex A

Efectes calòrics per aplicació simultània de camps hidrostàtics i elèctrics

Com s'ha dit en els capítols introductoris, en els materials ferroics, l'existència d'una magnitud física (propietat ferroica) que pateix una transició de fase i que a la vegada pot ser controlada mitjançant un camp extern o paràmetre de control fa que aquests sistemes siguin materials adients per presentar efectes calòrics gegants. De la mateixa manera, existeixen sistemes anomenats multiferroics, definits per la presència de diverses propietats ferroiques, és a dir, diverses magnituds que presenten cadascuna transicions de fase (a temperatures que en general poden ser diferents) controlables pels corresponents camps conjugats. De gran interès és el cas particular en què aquestes magnituds estan acoblades donant lloc a una transició de fase (amb diversos paràmetres d'ordre, primaris i secundaris) on hi ha variació simultània de les diferents propietats ferroiques de manera que hi ha una resposta creuada entre les magnituds i els camps. Això duu a la possibilitat de controlar la transició (i per tant els efectes calòrics que se'n poden derivar) mitjançant no només pel camp conjugat sinó també per altres camps externs, en principi aliens al paràmetre d'ordre primari de la transició. Exemples en són els sistemes magnetoelèctrics, magnetoelàstics, piezoelèctrics, etc.

Aquest panorama permet, doncs, l'existència d'efectes multicalòrics controlats per diversos camps de manera simultània, amb la presumpta possibilitat d'ajustar les magnituds, rangs de temperatura, histèresi, reversibilitat, etc., d'aquests efectes amb més amplitud i flexibilitat que amb un sol camp. En el camp de la recerca, aquest és un àmbit encara molt poc explorat [29].

A aquest efecte, el Grup de Caracterització de Materials, en el qual s'ha dut a terme aquest projecte, va adquirir recentment una nova cel·la d'alta pressió que permet l'aplicació simultània de camps elèctrics i hidrostàtics. En un primer moment aquest treball es va plantejar com la posada a punt d'aquest nou sistema experimental i es van dur a terme una sèrie d'actuacions per a aquest fi. Malauradament, van sorgir uns imprevistos (d'altra banda naturals en el camp de la recerca bàsica) que dilataven massa el temps necessari per concloure la posada a punt del sistema dins els terminis del projecte. Per aquesta raó es va decidir reduir l'abast del projecte l'estudi dels efectes barocalòrics, presentat en els capítols anteriors.

En qualsevol cas, el treball que es va realitzar sobre el nou sistema experimental es presenta en aquest annex. Ja que els esforços necessaris per al bon funcionament d'aquest sistema són encara molts i per tant és un treball que queda inacabat i obert.

A.1. Característiques de la cel·la de pressió

La nova cel·la de pressió (model *MV-1-30* monobloc) es caracteritza per un capçal amb la possibilitat de cinc sortides/entrades de senyal elèctric junt amb una sèrie de termoparells que permeten l'entrada, doncs, d'un voltatge connectat a les cares de la mostra en qüestió (i consegüent aplicació de camp elèctric), així com la connexió de dos termopiles en oposició per a la obtenció de la senyal diferencial de la mostra respecte la referència. El conjunt a més, permet un voltatge diferencial més gran que no pas amb simples termoparells.

Les característiques i rangs de funcionament de la cel·la són els següents:

Rang de pressió: De 0 a 600MPa.

Rang de temperatures: De -100°C fins a 120°C.

Volum: 50 ml.

Diàmetre intern: 30 mm.

El cos està fabricat amb Berylco 25® (CuBe_{25}) y la camisa es d'acer inoxidable.

El capçal compta amb 5 termoparells tipus T (Cu-Constantan) d'1 mm de diàmetre i 5 entrades/sortides de senyal elèctric.

El muntatge experimental necessari per dur a terme les mesures de l'efecte multicalòric de pressió i camp elèctric simultani és molt similar a l'esquema de la figura 3.3, amb l'afegit que hi ha dues sortides addicionals del bloc d'alta pressió que van connectades a una font d'alimentació (*Keithley Model 2410 1100V Sourcemeter*) de fins a 1.1 KV. El camp elèctric aplicat final E dependrà tant del voltatge V com de l'amplada de la mostra (és a dir, distància d entre elèctrodes dipositats a les cares) ja que $E=V/d$. D'altra banda, aquest muntatge no requereix un termo amb coexistència d'aigua i gel actuant com a referència de temperatura perquè en el seu lloc s'utilitza un dispositiu electrònic de National Instruments que actua com a tal.

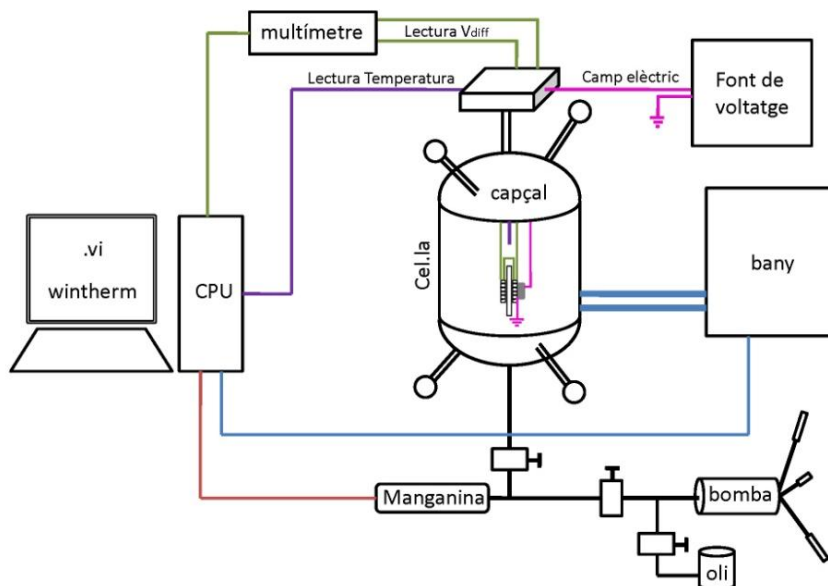


Fig. A.1. Esquema del muntatge experimental per l'efecte calòric sota camp hidrostàtic i elèctric simultani.

A.1.1. Calibratge de la manganina

En aquest cas la manganina (model *TOP Industrie 51C*) és de nova adquisició i necessita ser calibrada. Per això es connecta un manòmetre al circuit de pressió (enloc de la cel·la de pressió) i es fan una sèrie de mesures en tot el rang de pressions per establir una correspondència entre la lectura de voltatge del multímetre al qual està connectada la manganina i la lectura en bars del manòmetre. La relació que s'obté és lineal i es mostra a la figura A.2.

El factor de conversió entre voltatge i pressió és introduït al software del programa de Labview de processament del senyal i adquisició de dades (el mateix que l'utilitzat anteriorment per a l'efecte barocalòric) de manera que un cop calibrada la manganina obtenim una lectura de pressió per pantalla directament en bars.

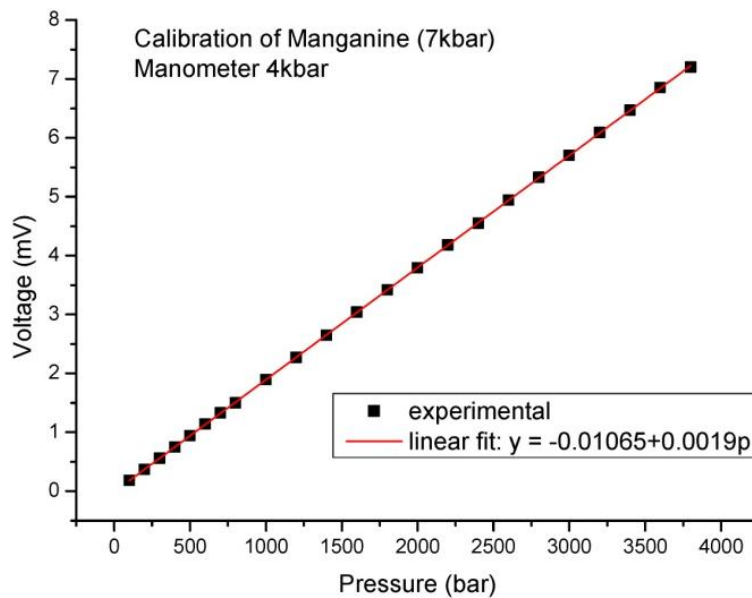


Fig. A.2. Relació entre el voltatge i la pressió per a la manganina.

A.1.2. Calibratge de la cel·la de pressió

A diferència de la cel·la de pressió utilitzada per l'efecte barocalòric i presentada a la figura 3.4, la nova cel·la de pressió permet un calibratge rigorós mitjançant efecte Joule, gràcies a les sortides/entrades de senyal elèctric.

Per realitzar el calibratge s'utilitza una resistència com a mostra (en particular es fa servir una resistència laminar) i es construeix el circuit dibuixat a la Fig. A.3. (El muntatge experimental complet es mostra a la Fig. A.4.). S'hi fa circular un corrent I , de manera que la potència dissipada per efecte Joule és igual a $W = I \cdot V_c = (V_p/R_p)V_c$, on R_p és una resistència patró de 100Ω . Mesurant V_c i V_p amb un voltímetre, es pot calcular la sensibilitat com $\sigma = (Y - Y_0)/W$ on Y és el senyal obtingut quan el circuit està tancat i hi circula una intensitat I , mentre que Y_0 és el senyal en absència de corrent (teòricament 0). Com a exemple, les corbes de l'efecte Joule (voltatge en funció del temps) es poden veure a la Fig. A.5. per la pressió atmosfèrica. El promig del "plateau"

superior correspon al valor d' Y mentre que la línia de base és el valor de Y_0 . S'han pres mesures igualment a $P = 1$ kbar i 3 kbar.

Cal notar que mentre que la sensibilitat obtinguda en el cas de la cel.la per l'efecte barocalòric presentada en el capítol 3 només era estrictament vàlida per una sola temperatura per cada mostra de calibratge i diferents pressions, ara s'obté una corba completa de la sensibilitat en funció de la temperatura. Per tant, obtenim $\sigma(T,P)$, que es mostra per tres pressions diferents a la Fig. A.6.

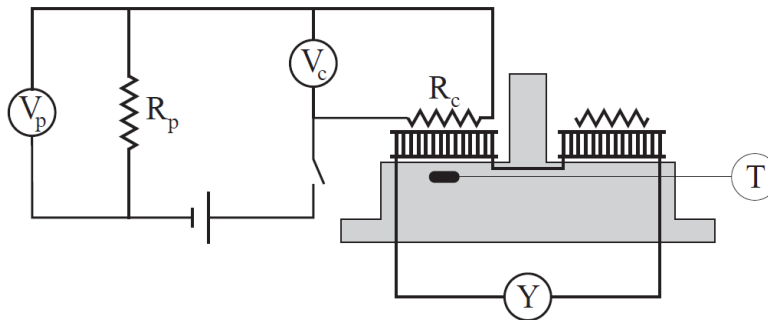


Fig. A.3. Esquema del circuit necessari per al calibratge per efecte Joule del bloc calorimètric. Extret de la Ref. [9].

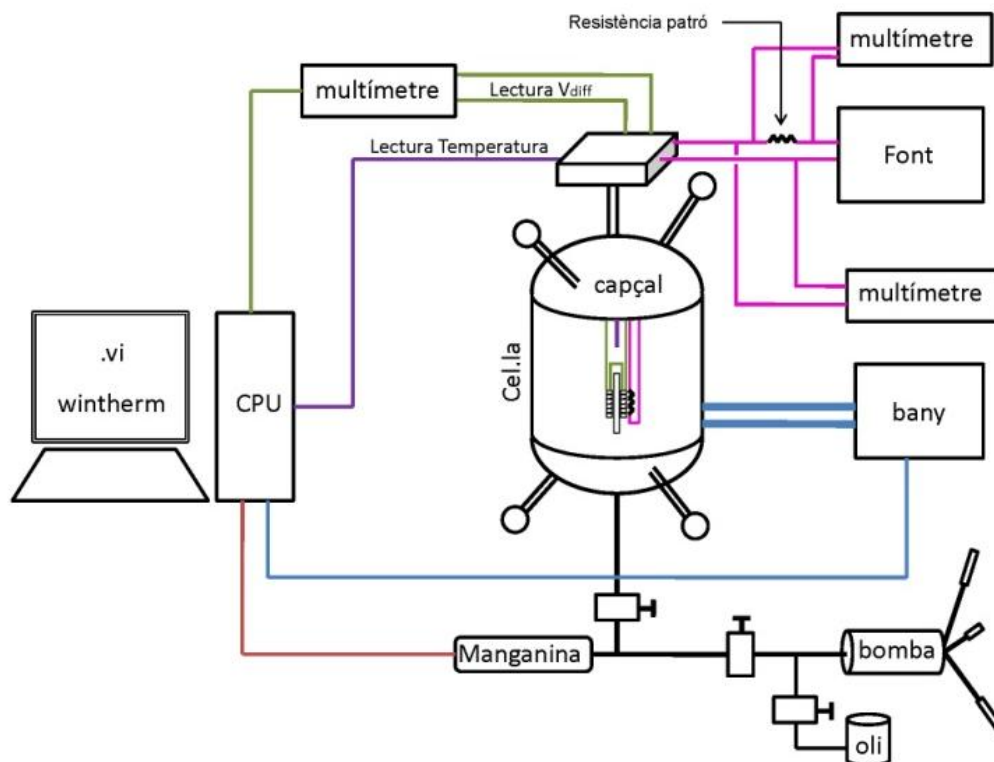


Fig. A.4. Esquema experimental per al calibratge del bloc calorimètric.

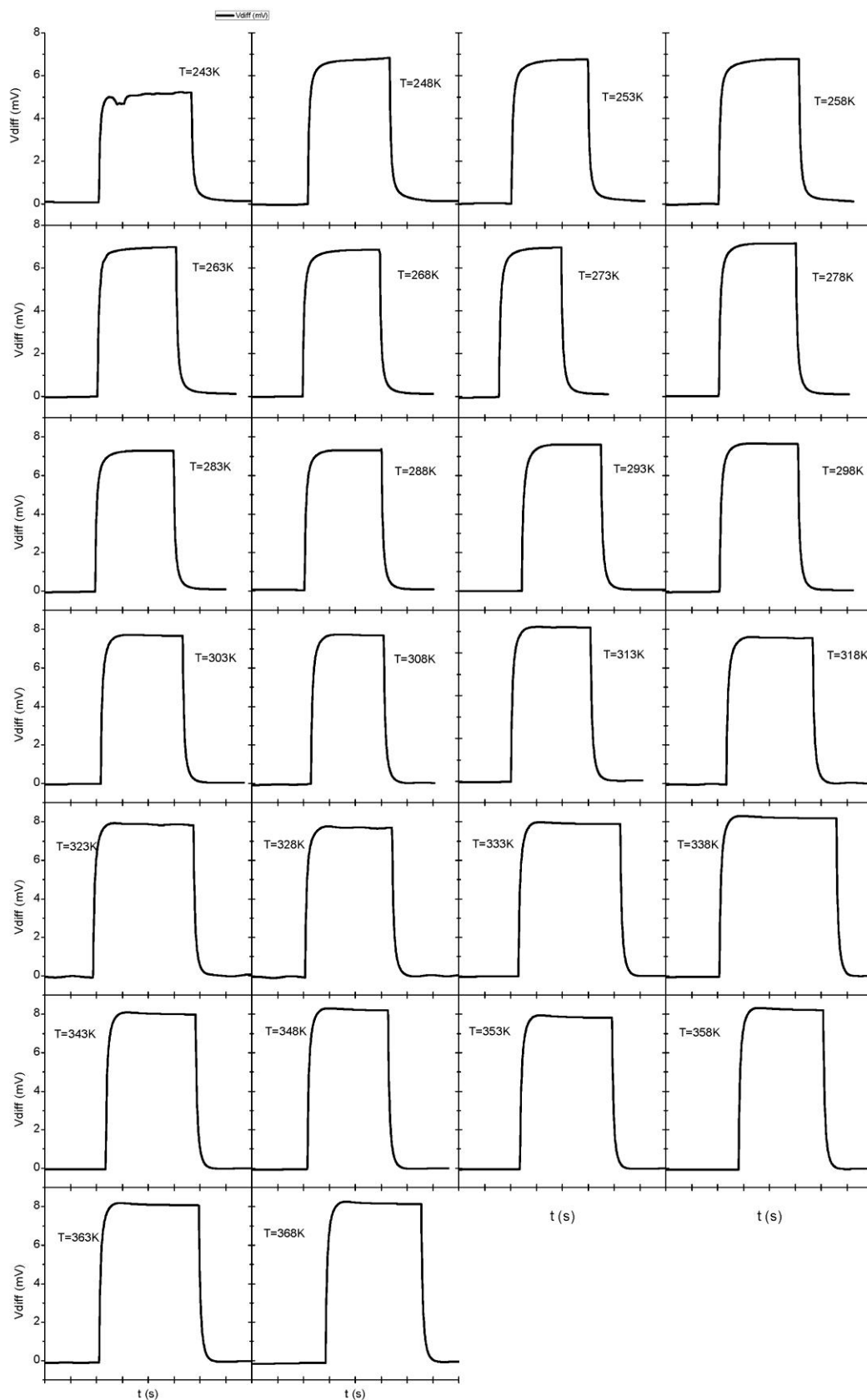


Fig. A.5. Exemples d'efecte Joule de la resistència utilitzada pel calibratge a 0 kbar.

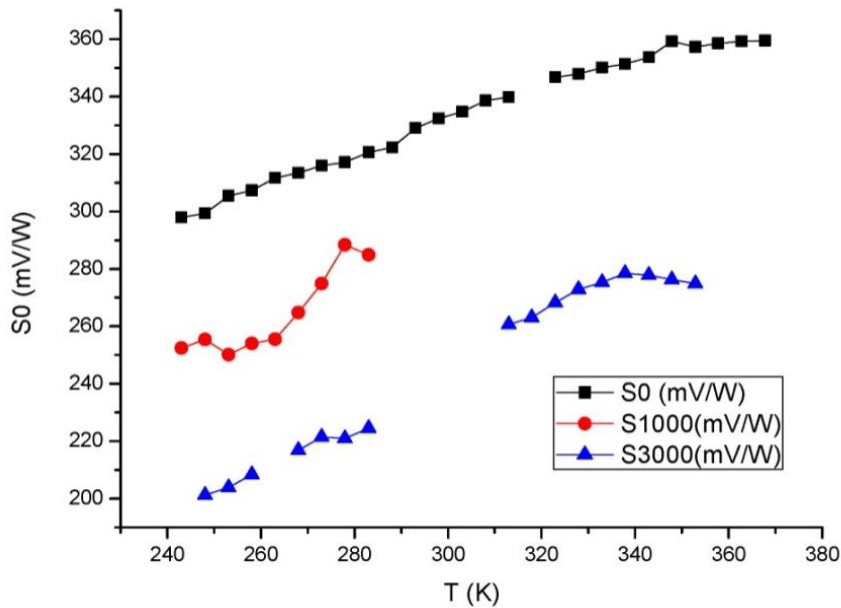


Fig. A.6. Resultats de la sensibilitat del bloc de pressió per l'oli de Silicona.

En un primer moment es va optar per separar la termopila en contacte amb la mostra i la termopila de referència per una petita placa d'alumini, per la seva facilitat de muntatge. Tot i que, com es pot veure als "plateaus" d'efecte Joule (fig. A.5), no s'observa "overheating" (Fenomen que es refereix a la conducció de calor entre termopiles i que es revelaria per una deformació de la corba a la part final del plateau), es va decidir dissenyar un nou bloc calorimètric que aniria inserit dins de la cel·la d'alta pressió per intentar evitar possibles interferències entre mostra i referència en el futur. El càlcul final de la sensibilitat per l'oli de silicona es pot observar a la Fig. A.6.

Les dimensions del bloc calorimètric nou havien de ser suficientment grans com per allotjar en el seu interior dues termopiles de $5 \times 6 \text{ mm}^2$. de dimensions màximes i alhora suficientment petites com per poder entrar dins del cel·la d'alta pressió.

Per al procés de disseny es va utilitzar el programa *SolidWorks* disponible al programari de docència de l'ETSEIB de forma gratuïta. Es pot veure una figura amb el procediment seguit a la figura A.7. i el resultat final a la figura A.8.

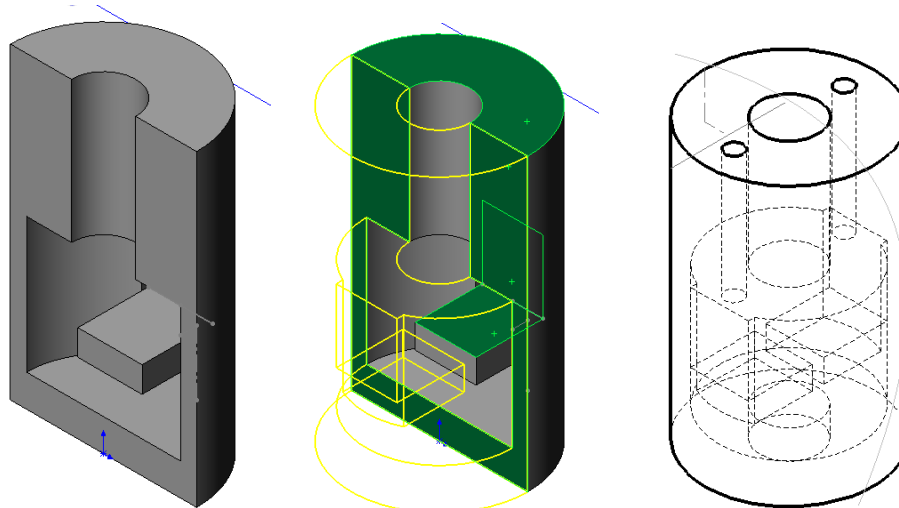


Figura A.7. Procés de disseny del bloc.

El procés de mecanització es va demanar que el bloc es pogués obrir de forma longitudinal separant-lo en les dues parts simètriques per tal de treballar còmodament a l'hora de inserir les termopiles a les safates. Es poden veure unes imatges del resultat final a la figura A.2.



Figura A.8. Peça acabada.

Amb posterioritat al disseny i construcció del nou bloc, s'han proposat millores de disseny per afavorir el muntatge de les termopiles en el mateix.

A.2. Mostres candidates

Així com per l'estudi de l'efecte barocalòric s'ha proposat una família d'aliatges ferromagnètics ben coneguts, pel cas d'efectes calòrics sota camps hidrostàtics i elèctrics són necessàries mostres ferroelèctriques que presentin un canvi de volum a la transició. Afortunadament, això es dona sovint, i entre elles podem trobar sals ferroelèctriques ben conegudes tals com el sulfat d'amoni, nitrat de potassi, nitrit de sodi i d'altres. Un fet molt important de cara a possibles aplicacions tecnològiques és que totes elles estan disponibles comercialment a un preu molt baix, sobretot comparativament amb altres mostres. Per als nostres objectius, un fet que juga en contra és que estan en format pols, ja que pel dispositiu experimental es necessiten cristalls macroscòpics per poder-hi dipositar els elèctrodes. Al respecte, s'està estudiant la possibilitat de fer pastilles a partir de la pols.

També hi ha una sèrie de materials molt nous, anomenats metal-orgànics, que presenten aquestes característiques, com són el DABCoHBF_4 [30] o el $(\text{NH}_4)\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ [31], amb, a priori, molt bones propietats calòriques. La obtenció d'aquestes mostres ve per part d'una col·laboració amb el Department of Materials Science & Metallurgy, Cambridge University.

