



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

GRADO DE FÍSICA

TRABAJO FIN DE GRADO

Desarrollo de un sistema de medida del efecto magnetocalórico

MEMORIA PRESENTADA POR
Javier López García

**Realizado en: Departamento de Electricidad y
Electrónica, UPV/EHU**

Bajo la dirección de: P. Lazpita y P. Álvarez
Leioa, a 24 de Junio de 2014

Agradecimientos

A lo largo de la realización de este trabajo ha habido un gran número de personas a las que me gustaría agradecer su colaboración y apoyo.

Principalmente quería mostrar mi agradecimiento a Pablo Álvarez Alonso por su tiempo y dedicación en el trabajo desde el inicio del proyecto hasta el final y a mi directora del trabajo Patricia Lázpita por supervisar este trabajo y contar con su experiencia.

Por otro lado quería agradecer la ayuda mostrada por Iñaki Orue y Daniel Salazar, técnico de Medidas Magnéticas del Servicio General de la UPV/EHU e investigador de BCMaterials respectivamente. También merecen reconocimiento Valentín Toyos por su ayuda en la construcción del sistema de medida y Juan Pablo Caramillo por prestarnos una de las muestras medidas.

También quiero dar las gracias a todos los compañeros con los que he compartido la carrera y que me han apoyado durante la misma con especial mención a Janire.

Finalmente me gustaría mostrar mi agradecimiento a mis padres y hermano por no dejar que me rinda en ningún momento de la carrera y apoyarme en todo instante.

Resumen

El efecto magnetocalórico es la variación de la temperatura o de la entropía magnética que sufren los materiales al ser sometidos a variaciones adiabáticas o isotérmicas, respectivamente, de campo magnético. Estas variaciones pueden ser positivas o negativas, dependiendo de si el efecto magnetocalórico es directo o inverso.

Las aleaciones metamagnéticas con memoria de forma presentan efecto magnetocalórico debido a transiciones de fase estructural y magnética con valores relativamente importantes, lo que hace que estos materiales sean de gran interés para diversas aplicaciones.

Para este trabajo hemos construido un sistema de medida directa de la variación adiabática de la temperatura debida al efecto magnetocalórico, y con él hemos realizado medidas en muestras de gadolinio policristalino, que nos ha servido de patrón, y en la aleación ferromagnética con efecto de forma $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ para estudiar los cambios de temperatura adiabática que sufre una muestra que presenta transiciones de fase de primer y de segundo orden. El gadolinio policristalino presenta un efecto magnetocalórico directo con una variación adiabática máxima de la temperatura de $2,1 \pm 0,1^\circ\text{C}$ a la temperatura de Curie ($\sim 16^\circ\text{C}$). La aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ presenta transiciones de fase de primer y de segundo orden, y asociadas a ellas aparecen efectos magnetocalóricos inverso y directo respectivamente, con valores pico de $0,9^\circ\text{C}$ para la temperatura de Curie ($\sim 40^\circ\text{C}$), y $-1,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ y $-0,6 \pm 0,1^\circ\text{C}$ para a las temperaturas de transición estructural al hacer la medida en calentamiento y enfriamiento ($\sim 29^\circ\text{C}$ y $\sim 24^\circ\text{C}$), respectivamente.

Índice general.

Agradecimientos.	i
Resumen.	iii
1.- Introducción.	1
1.1. Efecto magnetocalórico.	1
1.1.1. Definición.	1
1.1.2. Métodos de medida.	1
1.2. Aleaciones con memoria de forma.	2
1.2.1. Materiales activos.	2
1.2.2. Transformación martensítica termoelástica.	3
1.2.3. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma.	4
1.2.4. Aleaciones magnéticas con memoria de forma.	6
1.2.5. Aleaciones metamagnéticas.	7
1.3. Objetivos.	8
2.- Montaje experimental.	9
2.1. Campo magnético.	9
2.1.1. Aumento del campo magnético.	9
2.1.2. Medida del campo magnético.	11
2.1.3. Variación del campo magnético.	12
2.2. Control de temperatura.	13
2.2.1. Celda Peltier.	13
2.2.2. Camisa térmica.	14
2.3. Construcción de la camisa térmica.	15
2.4. Preparación del portamuestras.	17
2.5. Implementación del programa de control.	18
3.- Resultados.	21
3.1. Calibración del equipo con muestra de gadolinio policristalino.	21
3.1.1. Estimación de los errores.	23
3.2. Aleación NiMnIn.	24
4.- Conclusiones.	29
5.- Posibles mejoras del sistema.	31
6.- Bibliografía.	33

Capítulo 1. Introducción

1.1. Efecto magnetocalórico.

1.1.1. Definición.

El efecto magnetocalórico consiste en la variación de la temperatura o de la entropía de un material magnético al aplicar sobre él un campo magnético externo adiabática o isotérmicamente [1]. Este fenómeno fue descubierto por el físico alemán Emil Warburg en 1881 en hierro. La variación de la temperatura que experimenta el hierro en el estudio de Warburg es debida al alineamiento de los momentos magnéticos del material con el campo magnético en las inmediaciones de la temperatura de Curie (T_C) - temperatura a la cual el material cambia de ser paramagnético a ser ferromagnético-. Los momentos magnéticos por encima de T_C están orientados de forma aleatoria, y al aplicar el campo, se ordenan en la dirección del campo, produciendo la reducción de la entropía magnética. Teniendo en cuenta que el proceso se realiza de forma adiabática, y que la entropía total de un sólido metálico viene dada por la siguiente expresión [3]:

$$S_{total}(T, H) = S_L(T) + S_E(T) + S_M(T, H) \quad (1)$$

donde $S_L(T)$, $S_E(T)$ y $S_M(T, H)$ son las entropías asociadas a las vibraciones de la red, a los electrones y al orden magnético respectivamente, la reducción de entropía magnética será compensada (al menos en parte) por el incremento de la entropía de la red, lo que conlleva un aumento de la temperatura.

Para caracterizar el efecto magnetocalórico es necesario determinar la variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} y la variación de la entropía magnética isotérmica ΔS_M .

1.1.2. Métodos de medida.

Para determinar el efecto magnetocalórico se pueden usar métodos directos o indirectos:

1.- Métodos indirectos.

a) En el caso de la variación de entropía magnética, obtenemos las isothermas de imanación $M(H, T)$ en un intervalo de temperatura en torno a la temperatura de Curie para una secuencias de temperaturas tomando incrementos pequeños de temperatura. Una vez obtenidas las isothermas, hallamos la variación de entropía magnética mediante la relación termodinámica de Maxwell [5].

$$\left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H \quad (2)$$

cuya versión integral es:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_{B_i}^{B_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (3)$$

b) Para determinar la variación adiabática de temperatura es necesario el calor específico $C_{H,P}(T)$, y las isothermas de imanación de la muestra, y obtener así la variación de la temperatura mediante la siguiente relación:

$$\Delta T_{ad} = - \int_0^H \frac{T}{C_{H,P}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P} dH \quad (4)$$

2.- Métodos directos.

a) La variación de entropía magnética se obtiene mediante medidas de calorimetría aplicando diferentes valores del campo magnético [6].

b) Para obtener la variación de temperatura adiabáticamente, se puede medir directamente la variación de la temperatura que experimenta la muestra al aplicar variaciones de campo sobre ella. Estas medidas pueden obtenerse también de dos formas: variando el campo magnético fijando la posición de la muestra, por ejemplo, usando campos magnéticos pulsados [7] y manteniendo constante el campo variando la posición de la muestra [8]. El primero de los métodos de medida directa del efecto magnetocalórico se suele usar para la aplicación de un campo magnético alto (se ha llegado hasta los 50 T de campo magnético, mediante el uso de circuitos de corriente alterna y la utilización de grandes bobinas para la creación de dicho campo [7]). En el método de mantener el campo fijo consiste en introducir y extraer a la muestra de la zona de campo máximo a la zona de campo cero para hacer las variaciones de campo [8]. Para este sistema de medida se suele utilizar cilindros Halbach o imanes superconductores para la creación del campo magnético y un pistón para variar la posición de la muestra.

1.2. Aleaciones con memoria de forma.

1.2.1. Materiales activos.

Los materiales activos son todos aquellos materiales que tienen la capacidad de modificar de forma reversible y controlada algunas de sus características físicas (por ejemplo, su viscosidad o su color) debido a factores externos. Se pueden encontrar estos materiales de forma inorgánica, metálica y orgánica [9]. Estos materiales son objeto de estudio ya que pueden cubrir simultáneamente necesidades de varios campos como la microelectrónica y la nanoelectrónica.

Dentro de los materiales activos podemos encontrar los materiales que presentan el denominado efecto de memoria de forma. Estos pueden ser materiales no magnéticos (SMA, Shape Memory Alloys) y magnéticos (FSMA, Ferromagnetic Shape Memory Alloys). Éstos últimos proporcionan una respuesta muy rápida sin la limitación que produce calentarlos y enfriarlos, pues las propiedades magnéticas que poseen estos materiales permiten controlar la deformación en la fase martensita y recuperar la forma inicial con la ayuda de un campo magnético externo, aplicando sobre ellos una tensión o variando su temperatura.

1.2.2. Transformación martensítica termoelástica.

La transformación martensítica, bien sea en materiales magnéticos o no, es una propiedad de los materiales con memoria de forma por la cual pueden deformarse. Esta deformación es estructural y es debido a un cambio de temperatura por el cual la aleación pasa de una fase austenita a una martensita, es decir, pasa de una estructura con una alta simetría (cúbica) a una de menor simetría (tetragonal, ortorrómbica o monoclinica). Este tipo de transición de fase es una transformación de primer orden, por tanto es posible encontrar ambas fases en equilibrio termodinámico en una interfase. También tiene carácter displacivo, es decir, que no se produce difusión atómica durante la transformación. Por tanto, los desplazamientos atómicos están coordinados y son más pequeños que las distancias interatómicas. Cuando la muestra en fase austenita se enfría por debajo de la temperatura de inicio de la transformación, comienzan a aparecer las regiones martensíticas produciendo una tensión en la estructura de la muestra debido al desplazamiento de algunos átomos. Esta tensión produce mucha energía en el límite de ambas regiones y se crean estructuras cristalográficamente equivalentes con diferentes

orientaciones cristalográficas llamadas variantes. Las variantes se generan durante la transformación y se acomodan de forma que la energía elástica entre los distintos dominios autoacomodantes sea mínima (ver Figura 1-1). En el caso de estar calentando la muestra pasamos de fase martensita a austenita y encontramos las temperaturas A_s y A_f (ver Figura 1-2) que marcan el inicio y final de esta fase respectivamente. Si por el contrario, estamos enfriando la muestra, pasaremos de la fase austenita a martensita y hallaremos las temperaturas M_s y M_f que indican el inicio y final de dicha fase respectivamente.

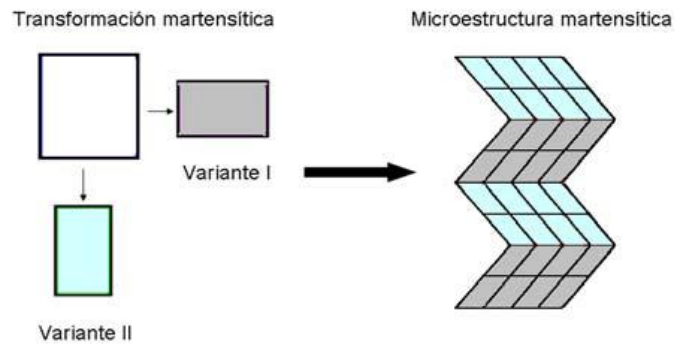


Figura 1-1. Formación de variantes desde la fase austenita y estructura autoacomodante [9]

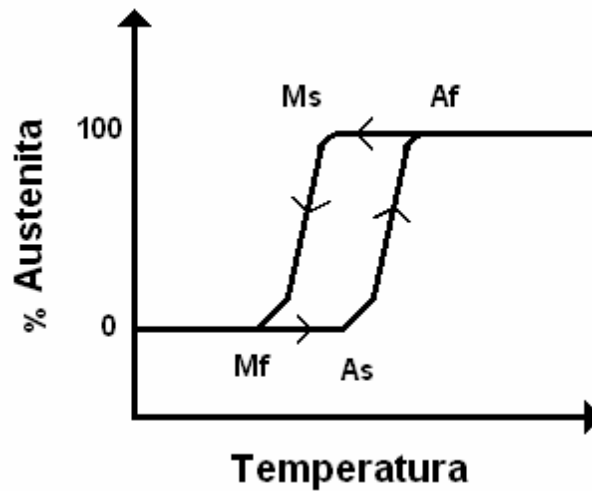


Figura 1-2. Ciclo de histéresis en la temperatura [9].

1.2.3. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma.

Las aleaciones con memoria de forma presentan una serie de propiedades de gran interés.

a) Efecto de memoria de forma.

Las aleaciones con memoria de forma recuperan su forma original después de sufrir una deformación en su fase martensita. Los materiales que presentan esta característica son fácilmente deformables en la fase martensita y recuperan su forma inicial al volver a la fase austenita cuando son sometidas a un proceso de calentamiento.

Para el efecto de memoria simple se comienza enfriando el material por debajo de M_f para conseguir la fase martensita partiendo desde la fase austenita. En la fase martensita

se obtiene una microestructura de tipo variantes que da lugar a una deformación pequeña, puesto que las variantes se acomodan minimizando la energía de deformación, con lo cual no se modifica fundamentalmente el material. Si aplicamos una tensión en la fase martensita obtendremos una forma macroscópica diferente a la martensita inicial, puesto que las variantes crecen en la dirección de la tensión aplicada para minimizar la energía. Si posteriormente calentamos la muestra por encima de la temperatura A_f , obtendremos la austenita inicial. Este efecto es reversible porque el sistema evoluciona de la fase martensita a la austenita siendo la fase austenita inicial el único estado de mínima energía, es decir, el estado estable. Si enfriamos de nuevo la muestra hasta llegar a la fase martensita, la nueva formación de variantes puede crear una forma macroscópica ligeramente diferente a la martensita inicial.

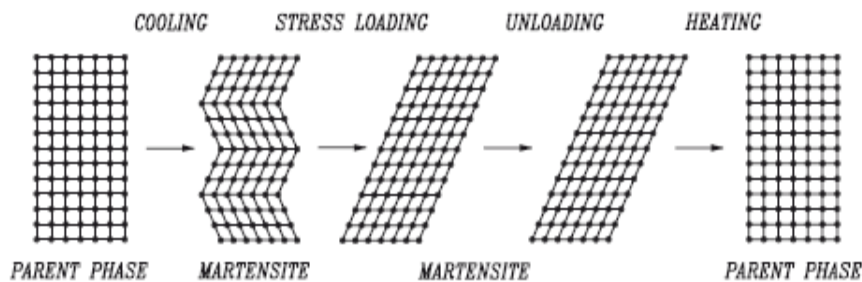


Figura 1-3. Efecto de memoria de forma simple [10].

En el efecto de memoria de forma doble, se enfría la muestra consiguiendo la misma forma macroscópica que mostró en la fase martensita inicial, puesto que la fase austenita adquiere los defectos cristalinos de los dominios de las variantes de la fase martensita y, al volver a sufrir la transformación directa, las variantes se forman en el mismo entorno de defectos que se habían formado anteriormente.

b) Efecto superelástico.

Este efecto se da en la fase austenita y se produce al aplicar sobre la muestra una tensión en dicha fase. Esta tensión induce la transformación martensítica creando una estructura de variantes en la fase martensita. Las variantes se crean en una dirección preferente debido a la tensión aplicada produciendo deformaciones importantes en el material. Al retirar la tensión, el material recupera su forma inicial ya que a esa temperatura el estado estable es la fase austenita. Debido a que en este estado no hay deformación residual, se conoce como efecto superelástico.

1.2.4. Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma.

Estos materiales, conocidos como FMSA por sus siglas en Inglés, se empezaron a estudiar a principios de los años 90 por los investigadores V.A. Chernenko y V.V. Kokorin [9]. Estas investigaciones se iniciaron con el estudio de la aleación Ni_2MnGa [11].

Los materiales magnéticos están caracterizados por un momento magnético neto o imanación espontánea (M_s). Al aplicar un campo magnético externo sobre la muestra aparece la energía de Zeeman o magnetostática que viene dada por la siguiente expresión:

$$E_{magnetostática} = -\mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M}_s \quad (5)$$

donde μ_0 es la constante de permitividad del vacío, \vec{H} es el campo magnético aplicado y \vec{M}_s la imanación espontánea. Para minimizar esta energía magnetostática la imanación rota en la dirección del campo magnético.

Por otro lado, aparece una energía que se opone al desplazamiento de la imanación de la dirección de fácil imanación. Esta energía es la energía de anisotropía magnética, que, para materiales con anisotropía uniáxica, se puede expresar fenomenológicamente:

$$E_{anisotropía} = K_u \sin^2 \theta \quad (6)$$

donde K_u es la constante de anisotropía uniáxica y θ el ángulo entre la dirección de imanación y la del eje de fácil imanación (es decir, aquella que minimiza la $E_{anisotropía}$). Hay diferentes tipos de anisotropía; la que más nos interesa en este trabajo es la magnetocristalina, que, en pocas palabras, se debe a que la estructura cristalina define unas direcciones de fácil imanación por cómo están colocados los átomos magnéticos en la celda cristalográfica.

En ausencia de campo magnético, la dirección de fácil imanación es diferente para cada variante de la fase martensita. Al aplicar un campo magnético externo, los momentos magnéticos tienden a alinearse con el campo para minimizar la energía magnetostática. Si la anisotropía magnetocristalina es débil, los momentos magnéticos rotarán en sus variantes martensíticas correspondientes sin producir deformación alguna. En el caso en el que la anisotropía sea elevada, la imanación rotará en la dirección del campo magnético manteniendo la dirección de fácil imanación, lo que conlleva un crecimiento de aquellas variantes con su eje fácil en la dirección del campo aplicado, y obteniendo por tanto un cambio significativo en el tamaño de la muestra. Este efecto se conoce como el efecto de deformación inducido por el campo magnético y se pueden obtener deformaciones de hasta el 10% para campos de 1 Tesla [10].

Las variantes no vuelven a su posición original una vez que se elimina el campo magnético aplicado sobre el material. Así, la muestra obtiene un mayor tamaño que en el estado inicial. Es posible recuperar el estado inicial si sobre la muestra se aplica un campo magnético perpendicular al inicial, se calienta por encima de M_f , o aplicando un esfuerzo mecánico en dirección perpendicular a la dirección del campo.

1.2.5. Aleaciones metamagnéticas.

Dentro de las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma se encuentran las aleaciones metamagnéticas. Estas aleaciones son de gran importancia ya que presentan entre otros efectos, los magnetocalóricos convencional e inverso [12].

Las aleaciones metamagnéticas se caracterizan por el cambio estructural y magnético que sufren en la transformación martensítica. En un proceso de enfriamiento, estas aleaciones pasan de una fase austenita ferromagnética a una fase martensita, que presenta un carácter magnético más débil [14]. Además, el hecho de que la temperatura de orden magnético o temperatura de Curie (T_c) de la fase martensita sea menor que la temperatura de transformación estructural martensítica y que la T_c de la fase austenita, como se puede ver en la *Figura 1-3*, produce un cambio en el valor de la imanación muy pronunciado

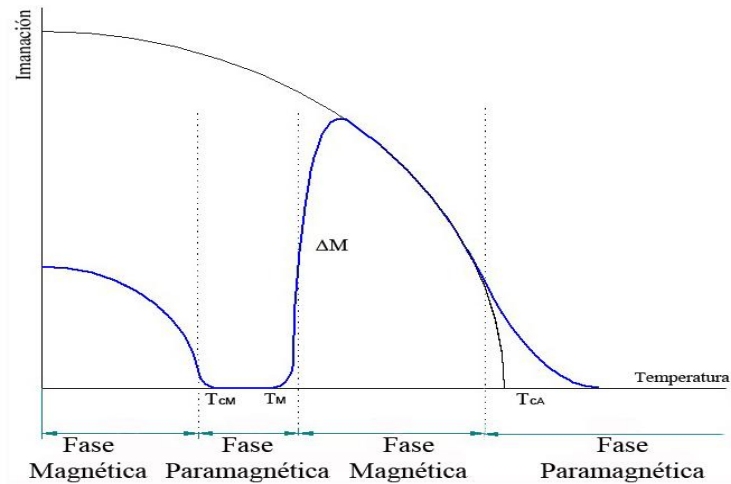


Figura 1-3. Evolución de la imanación en función de la temperatura para las aleaciones metamagnéticas [15].

Para una misma aleación, la imanación varía con respecto a la temperatura debido a la existencia de diferentes fases y órdenes magnéticos. Son estos cambios de la imanación lo que produce variaciones adiabáticas de la temperatura, obteniendo de esta forma un efecto magnetocalórico directo o inverso dependiendo de si la variación de la imanación es positiva o negativa respectivamente.

1.3. Objetivos.

El objetivo principal de este trabajo es la construcción de un sistema de medida directa de la variación adiabática de temperatura, aplicando un campo magnético constante mediante un electroimán y variando la posición de la muestra.

Una vez construido el sistema de medida, se procedió a la calibración del mismo utilizando como referencia una muestra de gadolinio (Gd) policristalino, y comparando los resultados obtenidos con los publicados por otros autores.

Por último, utilizó el sistema implementado, y calibrado para el estudio del efecto magnetocalórico en una aleación metamagnética con memoria de forma (MSMA) de composición $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

Capítulo 2. Diseño y montaje del equipo

Después de estudiar los posibles sistemas de medida de efecto magnetocalórico, decidimos diseñar y construir un equipo en el cual vamos a mantener un campo magnético constante y aplicar las variaciones de campo sobre las muestras utilizando un pistón que llevará el portamuestras desde la zona de mínimo campo posible a una posición en la que el campo magnético es máximo. En este capítulo, explicaremos las partes principales de las que consta el sistema.

2.1. Campo magnético.

El campo magnético aplicado sobre las muestras ha sido producido mediante un electroimán (ver *Figura 2-1*). Una fuente de alimentación proporciona la corriente al electroimán, el cual genera un campo magnético uniforme en la zona entre las piezas polares hasta 1.5 T.

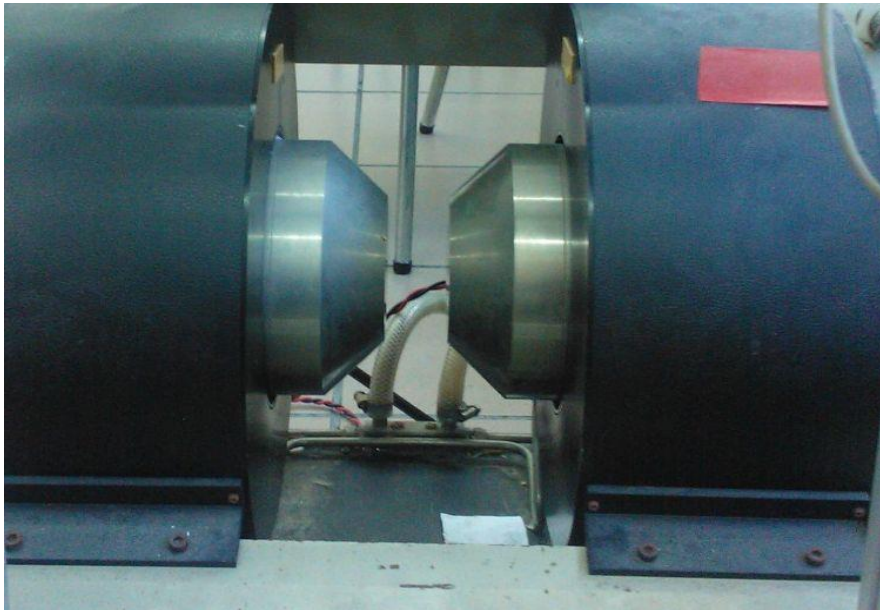


Figura 2-1. Electroimán utilizado para generar el campo magnético.

2.1.1. Aumento del campo magnético.

Con la instalación de unas planchas de hierro (ver *Figura 2-2*) en el espacio entre las placas del electroimán se ha conseguido aumentar el campo magnético hasta aproximadamente 1.8 T.

Estas planchas de hierro se sostienen mediante unas láminas de latón (ver *Figura 2-3*) que están colocadas en el espacio existente entre ambas, de modo que una vez encajadas el sistema se mantiene en equilibrio con las planchas pegadas a las placas del electroimán. Además, estas láminas de latón sirven de guía para la camisa térmica que se ha usado para llevar a la muestra a la temperatura deseada (ver *Figura 2-3*).



Figura 2-2. Planchas de hierro para aumentar el campo magnético.



Figura 2-3. Láminas de latón para la sujeción de las planchas de hierro.

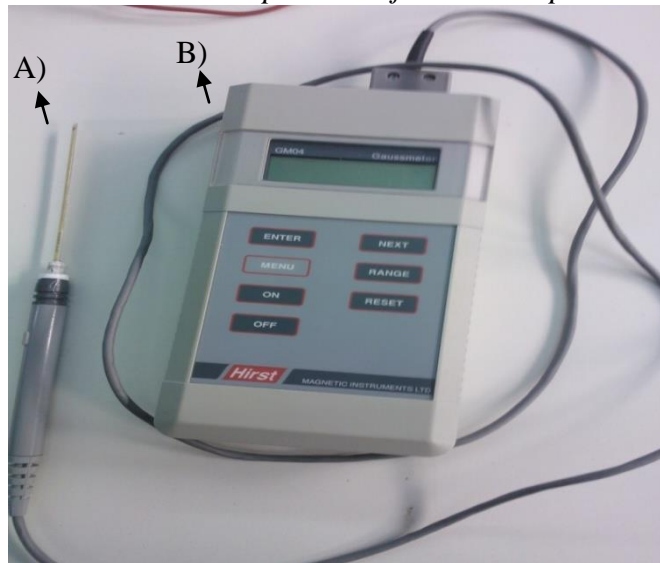


Figura 2-4. A) Sonda Hall, B) equipo de procesamiento de la señal.

2.1.2. Medida del campo magnético.

Mediante la utilización de una sonda Hall manual (sensor de campo magnético cuyo funcionamiento se rige por el efecto Hall, es decir, al entrar dicho sensor en una zona de campo magnético se crea una corriente proporcional a la fuerza de dicho campo [17]) (ver Figura 2-4) se ha medido el campo magnético que crea el electroimán a distintas distancias y diferentes voltajes, es decir, partiendo desde la mitad del espaciado entre las placas del electroimán y desde el centro de las mismas, se han ido realizando medidas del campo magnético que genera el electroimán para un mismo voltaje a diferentes distancias del centro de las placas manteniendo constante la posición de la sonda Hall en

el centro del espaciado del electroimán. Para realizar estas medidas se ha usado un soporte que mantenía la posición de la sonda Hall para obtener el campo magnético y una regla convencional para saber la distancia que hay entre la sonda y el centro del electroimán. Estas medidas se han recogido en la siguiente gráfica:

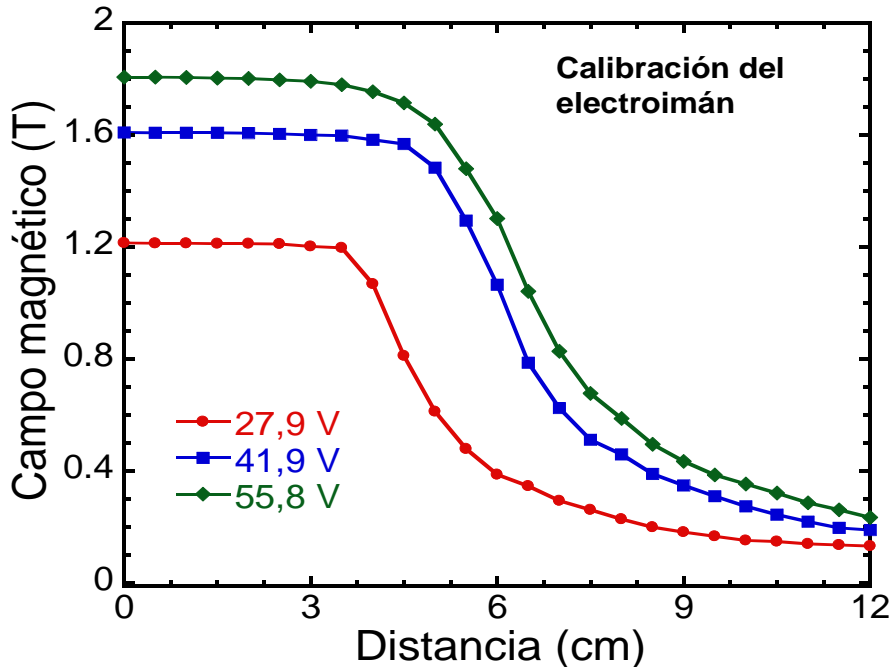


Figura 2-5. Calibración del electroimán con el añadido de las piezas de hierro.

Como se puede observar, el campo es máximo y uniforme en distancias al centro de las piezas polares por debajo de 4cm, independientemente del voltaje aplicado.

2.1.3. Variación del campo magnético.

Una de las partes importantes en el equipo de medida del efecto magnetocalórico de forma directa es la variación del campo. Como la variación del campo que produce el electroimán es lenta, para poder cambiar el campo magnético que siente la muestra de interés, una alternativa es mover la muestra desde la zona de campo máximo a la zona de campo aproximadamente nulo. Esto ha sido realizado mediante un pistón (ver Figura 2-6), que funciona mediante compresión y liberación de aire, por lo que se ha utilizado un compresor (comprime el aire que va dentro del pistón) y un relé (cambia la polaridad de una electroválvula que selecciona una u otra cápsula del aire del pistón para que entre el aire comprimido, mientras que por la otra sale). El cilindro móvil del pistón tiene una carrera de 10cm, con lo que el campo mínimo al que va a estar la muestra va a ser de 0.3T para una diferencia de potencial en el electroimán de 69V (ver Figura 2-5)

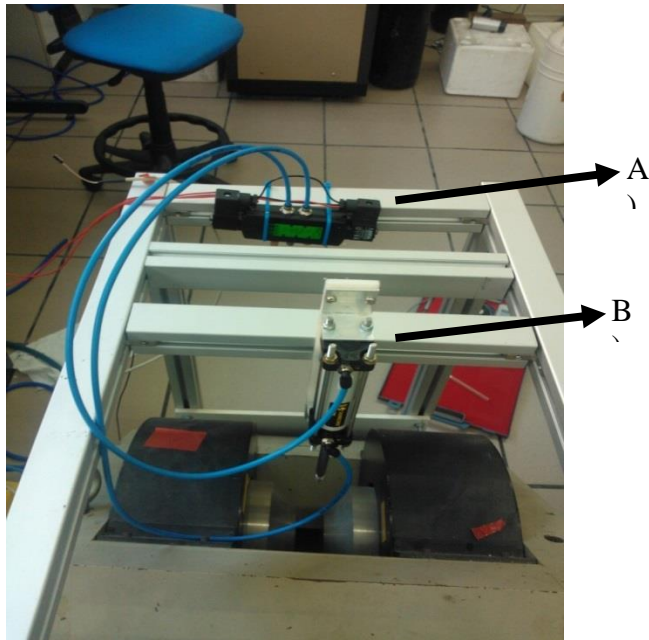


Figura 2-6. Montaje de la electroválvula A) y del pistón B).

2.2. Control de la temperatura.

Dado que inicialmente se lleva la muestra hasta una temperatura determinada para poder luego aplicarle las variaciones de campo y ver cómo responde a dichas variaciones, es necesario un sistema que permita controlar la temperatura de la muestra. Para ello, estudiamos las celdas Peltier y las camisas térmicas para determinar el que mejor se podría ajustar a las necesidades y a las restricciones del equipo.

2.2.1. Celdas Peltier.

Las celdas Peltier son unos circuitos con dos tipos de semiconductores, tipo p y n, y unidos mediante un metal, a los cuales se le aplica una corriente eléctrica, lo que provoca que uno de los semiconductores se enfríe mientras que el otro se calienta debido a la diferencia de potencial que se crea con el paso de los electrones. Esta diferencia de potencial provoca que los electrones libres del semiconductor que se enfría viajen en dirección contraria a la diferencia de potencial creada por la corriente. Como los electrones libres tienen que ganar energía para contrarrestar la diferencia de potencial, ésta es cogida del semiconductor. Si la dirección de la corriente es en la misma dirección que la diferencia de potencial, la cara se calienta debido a la energía que los electrones liberan [18]. Un ejemplo de una celda Peltier es el siguiente:

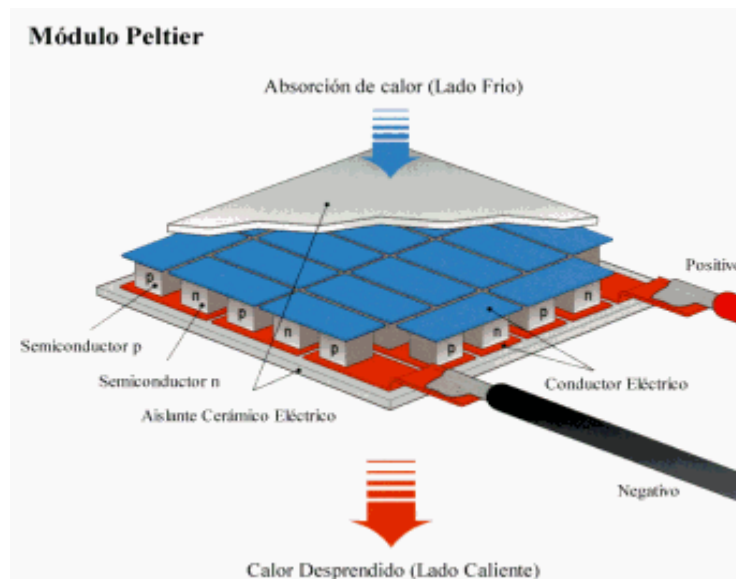


Figura 2-7. Ilustración de celda Peltier [19].

Este sistema inicialmente podría servir debido a que al estar en contacto directo con las muestras se podría llegar rápidamente a las temperaturas deseadas, pero aparece una serie de problemas que han descartado este sistema. Uno de los inconvenientes es el rango de temperaturas con las que se puede trabajar. Este sistema crea una diferencia de temperatura entre las caras frías y calientes de unos 70°C , es decir, que cada superficie alcanza unos 35°C en el caso de la cara caliente y de -35°C en el caso de la fría. Esto es un problema ya que limita mucho el rango de temperatura. Por otro lado, las celdas Peltier presentan otro problema, ya que si se quiere enfriar la muestra, la cara opuesta desprende calor y la disipación del mismo en un espacio reducido como en el que se ha trabajado es muy complicado.

2.2.2. Camisa térmica.

Este sistema consiste en un tubo en el que se encuentra un portamuestras (donde además irá una serie de sensores que miden la temperatura a la que se encuentra el espacio interno de dicho tubo y la de la muestra). Este primer tubo está en el interior de otro tubo del mismo material con diámetro interno mayor que el externo del anterior, con el objetivo de hacer circular un fluido entre el hueco que existe entre ambos que nos permita controlar la temperatura de la muestra. Para ello es necesario que el tubo exterior disponga de unas aberturas para poder facilitar la entrada y salida de dicho fluido [8].

Se ha escogido este sistema porque este montaje permite un mayor rango de variación de la temperatura, ya que se hace circular un fluido a la temperatura deseada que dependiendo de cuál sea éste, el rango de temperatura puede variar.

Como líquido refrigerante se ha utilizado agua, lo que ha permitido trabajar con un rango de temperaturas de 0 a 100°C . Además, utilizando esta camisa térmica se puede hacer vacío en el interior de la cavidad donde se encuentra la muestra, con lo que se consigue reducir el intercambio de calor de la muestra con el entorno (es decir, mejorar las condiciones adiabáticas del sistema), y proteger a la muestra de la condensación de agua y de la oxidación.

Para este trabajo se ha usado cobre, ya que es un metal, con lo que se garantiza una buena transferencia de calor, no magnético (fundamental para evitar efectos no deseados en la muestra y en el sistema). Además, dado que el movimiento del pistón que desplaza

la camisa térmica provoca una vibración en la camisa, y como el hueco entre placas del electroimán es pequeño, se evita posibles roturas de la camisa en el caso de que se utilizara otro material que fuera demasiado frágil (por ejemplo, vidrio). Además, el cobre aguanta bien las deformaciones provocadas por la variación térmica que va desde 0 hasta 100°C.

En la figura 2-8 podemos ver una ilustración del sistema para poder entenderlo mejor:

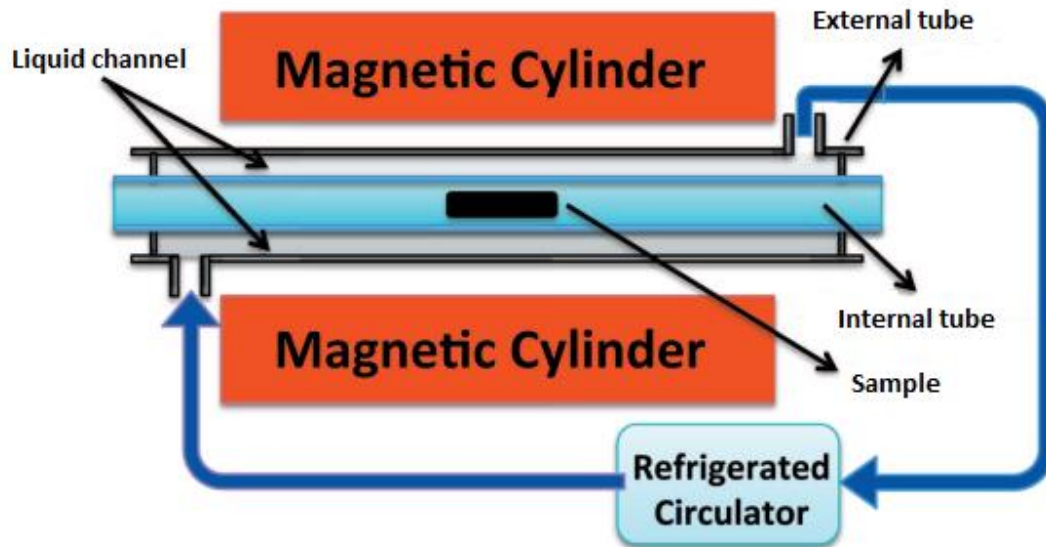


Figura 2-8. Esquema de montaje de la camisa térmica [8].

2.3. Construcción de la camisa térmica.

La construcción de la camisa térmica ha sido realizada en el taller instalado en el departamento de Electricidad y Electrónica del Campus de Vizcaya de la UPV/EHU. En la figura 2-8 mostramos un esquema de la camisa:

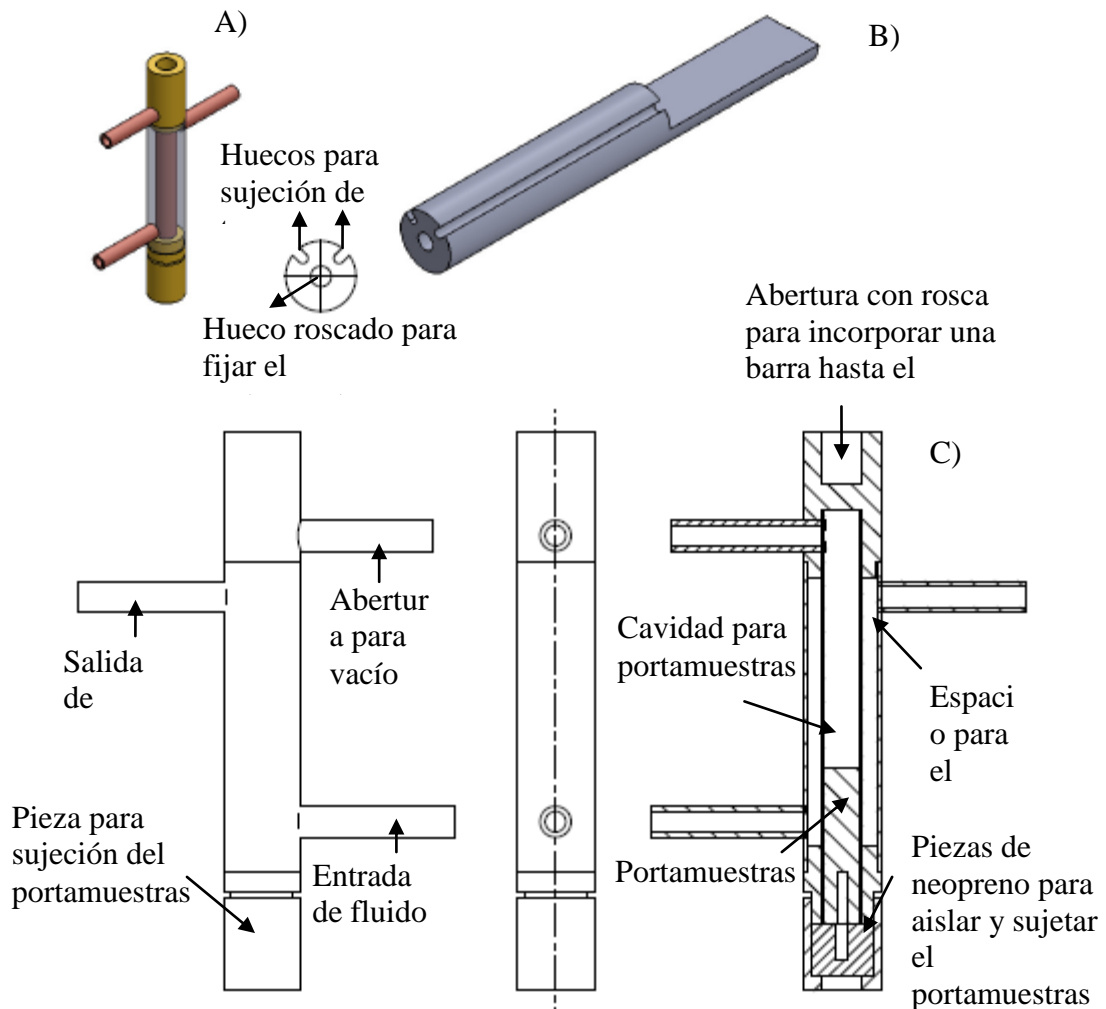


Figura 2-9. A) representa una visión en 3D de la camisa. B) es un esquema del portamuestras. C) esquema completo de la camisa térmica.

Una vez preparadas las piezas mediante el torno y el taladro, se han unido mediante rosca o por soldadura de estaño. Para realizar dicha soldadura, primero se ha calentado las zonas que se quieren unir y se ha aplicado un ácido (Griffon S-39 universal) que con el calor aplicado con el soplete limpia de impurezas la zona a soldar. A continuación, se ha aplicado sobre las piezas pequeñas gotas de estaño que se fundieron con el soplete, que es lo que permite la unión de las piezas. El resultado es el siguiente:

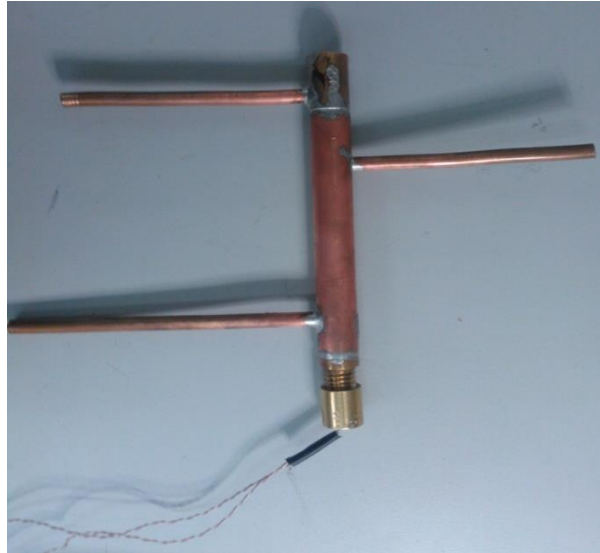


Figura 2-9. Camisa térmica utilizada en nuestro sistema.

2.4. Preparación del portamuestras.

La preparación del portamuestras [el esquema se muestra en la *Figura 2-8 (b)*] ha sido realizada, al igual que la camisa térmica, en el taller instalado en el departamento de Electricidad y Electrónica de la UPV/EHU. Allí, mediante el uso de una cuchilla hemos ido dando la forma deseada a un pequeño cilindro macizo de Teflón®. En esta pequeña pieza se ha formado un pequeño escalón donde se situará la muestra a analizar junto al termopar (un termopar es la unión de dos metales diferentes en la que la variación de temperatura crea una diferencia de potencial debido al efecto termoeléctrico [20]). Se ha formado también un segundo escalón para poder colocar otro termopar para monitorizar la temperatura en el entorno a la muestra (este segundo termopar no va a registrar los cambios de temperatura debido a la variación del campo magnético en la muestra por estar suficientemente alejada de ella), que servirá para monitorizar el proceso (y en un futuro formará parte de un equipo de control de temperatura del entorno de la muestra mediante software)

Los termopares usados son termopares de tipo T, es decir, es un termopar no magnético compuesto por cobre y constantan, es una aleación de cobre y níquel. Además, es muy útil para trabajar con ellos a bajas temperaturas ya que no se desquebrajan como termopares de tipo J [21]. Se escogió también este termopar porque dispone de un cable fino que además está trenzado; esto es importante ya que al tener un cable fino la respuesta del termopar es muy rápida, y el hecho de que esté trenzado es importante porque de esta manera se reducen las corrientes inducidas al introducir/sacar el portamuestras de la zona de campo magnético aplicado.

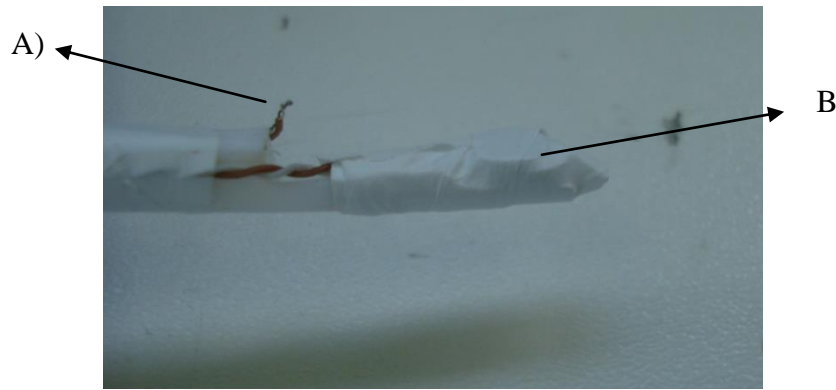


Figura 2-10. Montaje del portamuestras: A) termopar libre, nos permite conocer la temperatura del ambiente en el que se encuentra la muestra. B) termopar situado en medio de dos muestras para que esté en contacto directo con ellas y poder conocer la temperatura instantánea de ambas. El montaje está envuelto en Teflón® para asegurar su sujeción y reducir el intercambio de calor.

2.5. Implementación del programa de control.

Para recoger los datos y poder tratarlos con comodidad, se ha creado un programa mediante el sistema de programación LabView. Con este programa se recogen los datos obtenidos por los dos termopares y por una sonda Hall colocada en una de las planchas de hierro mencionadas anteriormente. Además, también se controla el pistón y el campo magnético con el que se desea trabajar. Todo esto es posible gracias a una tarjeta de adquisición de datos (NI USB-6529 BNC).

El funcionamiento del programa es el siguiente: mientras se van recogiendo datos de la temperatura y del campo magnético, el programa analiza estos datos hasta que se obtiene unas condiciones de estabilización de la temperatura y del campo magnético. Posteriormente, el programa introduce la muestra en la zona de campo máximo mediante el pistón, que ha sido activado utilizando un relé,. Mientras tanto, el sistema va guardando las temperaturas en ficheros hasta que se obtiene otra vez un equilibrio en la temperatura de la muestra, momento en el que el pistón extrae la muestra de la zona de campo máximo. Durante la extracción se siguen guardando datos hasta alcanzar un nuevo equilibrio. Este proceso se repite hasta tres veces para una misma temperatura inicial con el objetivo de poder hacer un estudio estadístico de errores de las medidas en la muestra de Gd. Para el $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ sólo se ha realizado una medida por temperatura porque al realizar sobre esta muestra una variación de campo magnético, la aleación queda imanada y las posteriores medidas no darán un valor real del efecto magnetocalórico.

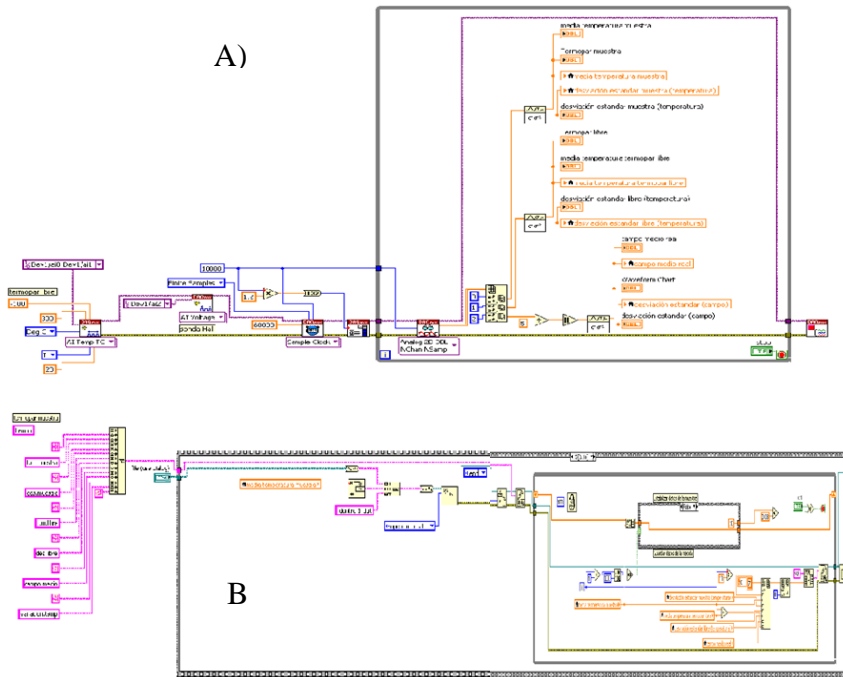


Figura 2-10. Diagrama de bloques: A) Adquisición y procesado de datos de los instrumentos de medida, B) diagrama de bloques que se encarga de las condiciones de equilibrio, de la entrada y salida del portamuestras en el electroimán y del guardado de los datos en ficheros.

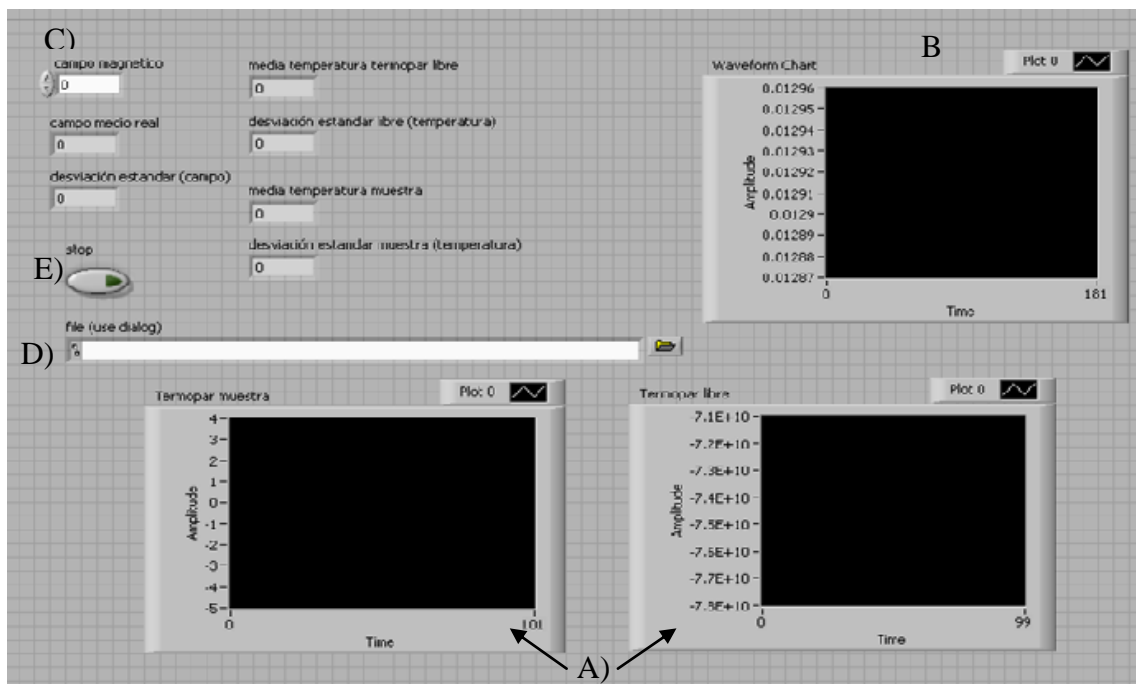


Figura 2-11. Panel frontal: A) representación gráfica de las lecturas del termopar, B) representación gráfica de la lectura de la sonda Hall, C) representación numérica de lecturas de termopares y sonda Hall, D) carpetas para guardar datos, E) botón para la detección del programa.

Capítulo 3. Resultados experimentales

3.1. Calibración con Gd.

Una vez construido el sistema de medida directa de efecto magnetocalórico, se continuó con en el siguiente objetivo que es la calibración del sistema. Para ello, se realizaron medidas de una muestra de gadolinio (pureza 99.9%) policristalino. Se ha elegido este material porque es la muestra patrón para equipos similares, ya que presenta una transición magnética de segundo orden con temperatura de Curie alrededor de la temperatura ambiente, y porque tiene un momento magnético alto, con lo que el efecto magnetocalórico será elevado.

En la siguiente figura 3-1., se ha representado el cambio de temperatura que sufre en realidad una muestra a la que se le somete a una variación de campo magnético.

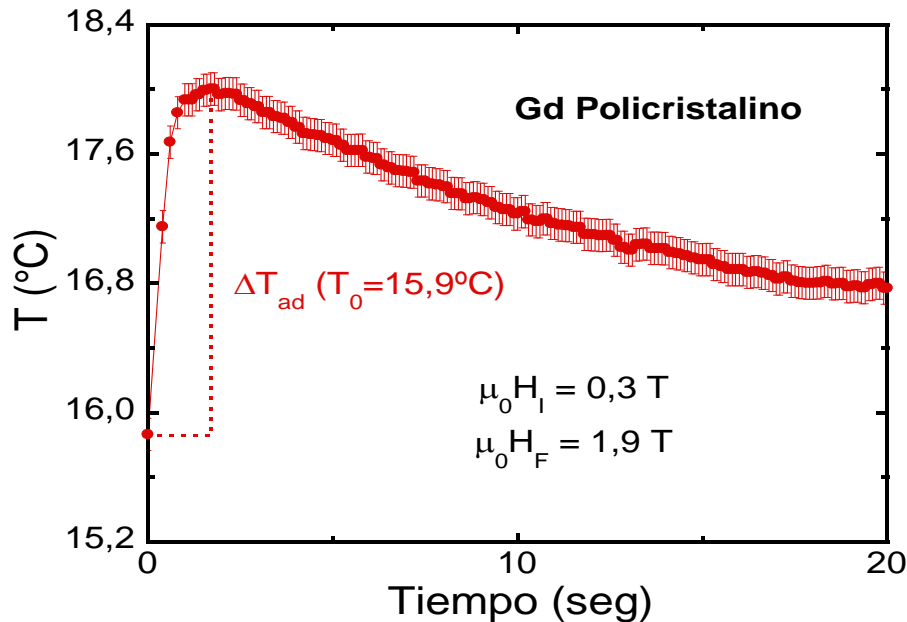


Figura 3-1. En esta gráfica se representa la temperatura instantánea de la muestra con respecto al tiempo al aplicar sobre ella una variación de la temperatura.

La muestra sufre un incremento brusco de la temperatura al incrementar el campo magnético en los primeros dos segundos, en el caso representado el salto de temperatura es de $2,1 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Una vez que la muestra ha llegado a su máxima variación, que depende de la temperatura inicial a la que se le aplica la variación de temperatura, ésta comienza a disminuir debido a que el aislamiento térmico de la muestra no es perfecto.

En la figura 3-2 se ha representado la variación de la temperatura adiabática con respecto a su temperatura inicial para la muestra de Gd.

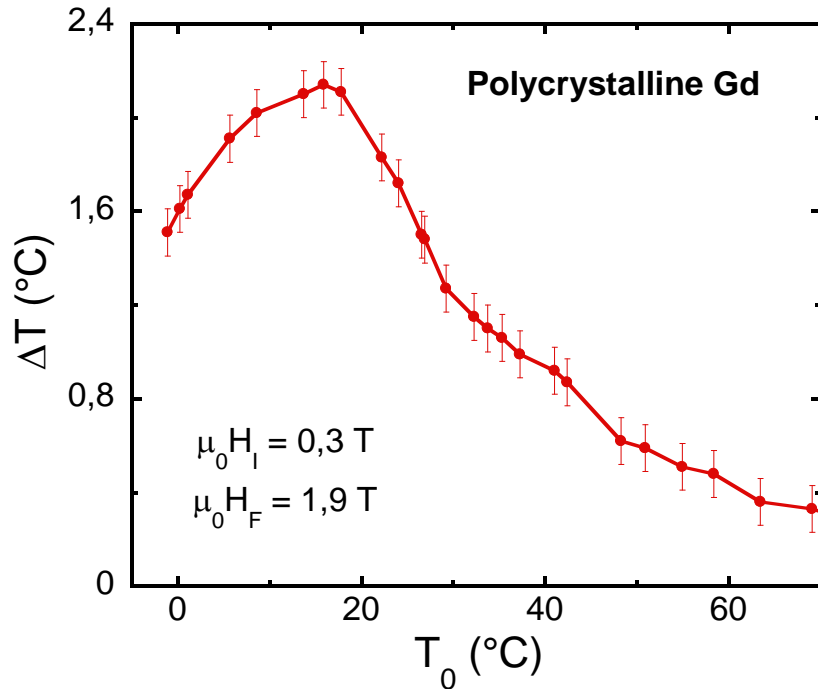


Figura 3-2. Representación gráfica de la variación adiabática de la temperatura con respecto a la temperatura inicial a la que se ha producido la variación del campo magnético.

En esta figura se puede observar que la variación de la temperatura adiabática va aumentando mientras aumenta la temperatura a la que se introduce la variación del campo magnético. Esta variación de la temperatura llega a un máximo, $\Delta T_{ad}=2,1\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, alrededor de 16°C , esto es debido a que a esa temperatura la muestra de gadolinio policristalino alcanza su temperatura de Curie.

Una vez medida la muestra de gadolinio policristalino, se han comparado los resultados con los ya obtenidos en otros estudios realizados, más concretamente se ha hecho hincapié alrededor de la temperatura de Curie ya que es donde mayor cambio de temperatura sufren las muestras que poseen el efecto magnetocalórico.

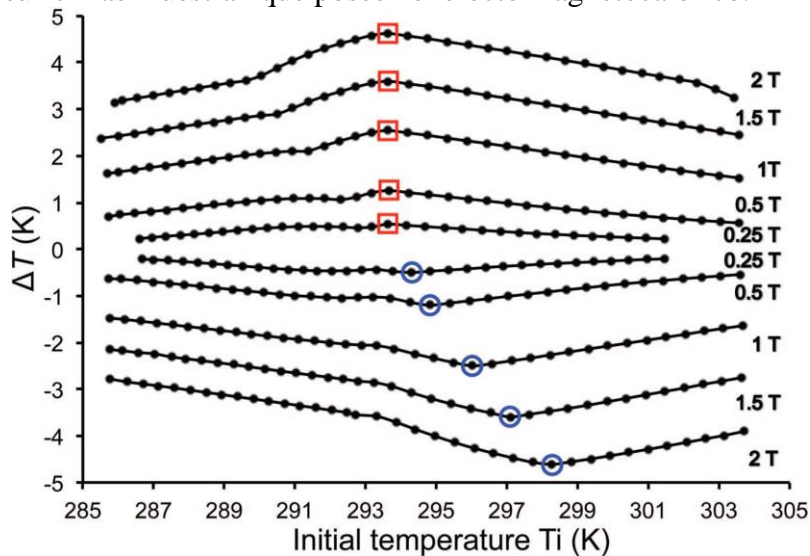


Figura 3-3. Estudio de la variación de la temperatura adiabática con respecto a la temperatura inicial realizado por [6].

Como se puede ver en la gráfica superior, para variaciones de campo de aproximadamente 1,6T la variación de la temperatura es de 2,1°C. Para variaciones de 1,5T obtienen variaciones de temperatura de aproximadamente 3°C. Esto queda lejos de los resultados que hemos obtenido en el laboratorio ya que nosotros hemos alcanzado 2,1°C. Esta diferencia de casi 1°C es debido a que nosotros iniciamos la medida a un campo magnético de 0,3T debido a las limitaciones del sistema. El hecho de comenzar la variación del campo magnético en 0,3T y no en 0T provoca que el cambio de la temperatura no alcance los valores publicados. Por lo tanto, en un futuro habrá que aumentar la carrera del pistón para movernos a una zona de campo más bajo.

3.1.1. Estimación del error.

Los errores en la medida vienen dados, principalmente, por el termopar que está en contacto directo con la muestra y en la medida del campo aplicado. El error en el campo se debe a la medida con la sonda Hall, que nos da un error de $\pm 0,1T$.

La condición requerida en el programa de control para considerar que la temperatura está estable ha sido que durante 10 segundos la temperatura fluctúe menos de $\pm 0,1^\circ C$.

Para estimar el error que cometemos al determinar la variación adiabática de temperatura, hemos hecho un estudio estadístico, que consiste en determinar la desviación típica de tres medidas del efecto magnetocalórico máximo, es decir, para las máximas variaciones de las temperaturas.

La fórmula para calcular la desviación típica es [22]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (7)$$

donde

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (8)$$

es el valor medio de las medidas obtenidas.

Tras analizar las medidas hemos comprobado que las variaciones adiabáticas obtenidas para una misma temperatura inicial son: 2,14; 2,10 y 2,18°C. Por tanto, el valor medio de estas tres medidas es:

$$\overline{\Delta T} = 2,14^\circ C \quad (9)$$

y la desviación estándar o típica es:

$$s(\Delta T) = 0,023^\circ C \quad (10)$$

por tanto, el resultado obtenido de la máxima variación adiabática de temperatura es:

$$\Delta T = 2,14 \pm 0,02^\circ C \quad (11)$$

Como el error obtenido es menor que el error que produce el propio sistema de medida, es decir, el termopar cuyo error es $\pm 0,1^\circ C$, el resultado de la medida de efecto magnetocalórico máximo será:

$$\Delta T = 2,1 \pm 0,1^\circ C \quad (12)$$

Hemos realizado los mismos cálculos para estimar la temperatura de Curie de la muestra de gadolinio policristalino.

Las variaciones máximas de temperatura señaladas anteriormente han sido obtenidas para las siguientes temperaturas iniciales: 15,86; 15,99 y 17,14°C.

Utilizando las ecuaciones (7) y (8) obtenemos que la media de las temperaturas obtenidas y su desviación típica es:

$$\bar{T} = 16,33^\circ C \quad (13)$$

$$s(T) = 0,407^\circ C \quad (14)$$

Por tanto, la temperatura de Curie de la muestra es:

$$T = 16,3 \pm 0,4^\circ C \quad (15)$$

3.2. Aleación NiMnIn.

La aleación que hemos medido nos la prestó para estudiarla Juan Pablo Caramillo, estudiante de doctorado en la División de Materiales Avanzados, México; nombrado en los agradecimientos por su colaboración. Esta aleación se ha hecho fundiendo varias veces elementos puros por arco eléctrico de fusión en una atmósfera de Ar y recociendo el lingote resultante bajo una atmósfera de Ar durante 24 horas a 1173K. Su composición se comprobó con EDX en un microscopio de mesa Hiachi TM3000.

Antes de realizar las medidas de la variación de la temperatura adiabática es necesario conocer las propiedades de la muestra que se va a medir. Las características más importantes de esta aleación son las temperaturas a las cuales comienzan y terminan las transiciones martensíticas, así como la temperatura de Curie. Para ello, hemos medido la imanación de la muestra en función de la temperatura a un campo relativamente bajo ($\mu_0 H = 5\text{mT}$). El resultado de estas medidas es el representado en la gráfica 3-4.:

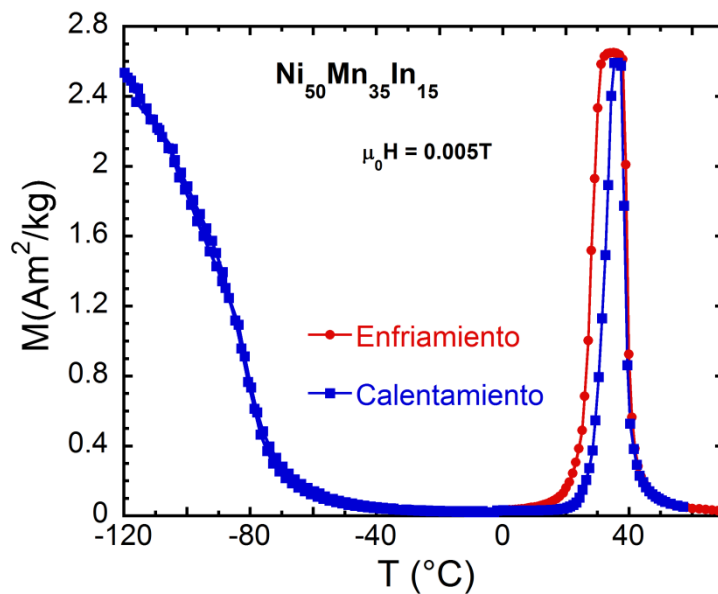


Figura 3-4. Medida de la imanación con respecto a la temperatura.

De la Figura 3-4 se comprueba que la fase martensita se obtiene cuando la muestra estando en fase austenita comienza a enfriarse, de modo que un pequeño porcentaje de la imanación de la muestra comienza a estar en fase martensita cuando la temperatura de la aleación alcanza los 31°C y finaliza estando en un estado de 100% martensita cuando se alcanzan los 24°C en la muestra. Por otro lado, estando inicialmente la muestra en fase martensita y comenzamos a aumentar la temperatura del material, la fase austenita de éste comenzará cuando se alcancen los 28°C y estará en un estado de 100% austenita cuando la temperatura supere los 35°C. Por tanto, a temperaturas superiores a 35°C la muestra está completamente en fase austenita y por debajo de 24°C está completamente en fase martensita y entre ambas temperaturas las dos fases conviven variando el porcentaje de cada fase dependiendo si la temperatura de la muestra aumenta o disminuye.

Posteriormente, se han realizado las medidas de la variación de la temperatura adiabática en la muestra. Estas medidas se han realizado inicialmente calentando la muestra por encima de unos 60°C para asegurarnos de que la aleación está totalmente en fase austenita y se ha enfriado poco a poco hasta llegar a la temperatura deseada para realizar la variación de campo magnético y medir el efecto magnetocalórico, una vez medido se ha vuelto a calentar para volver a tener una fase 100% austenita en el

material, así se ha obtenido los resultados representados en la *Figura 3-5* señalados como “enfriando”. Los datos representados bajo la etiqueta de “calentando” se han realizado partiendo de una temperatura inicial de unos 5°C para poder tener la muestra en una fase 100% martensita y calentando suavemente la aleación hasta llegar a la temperatura deseada para realizar la medida de la variación adiabática de la temperatura. Los resultados obtenidos son los siguientes:

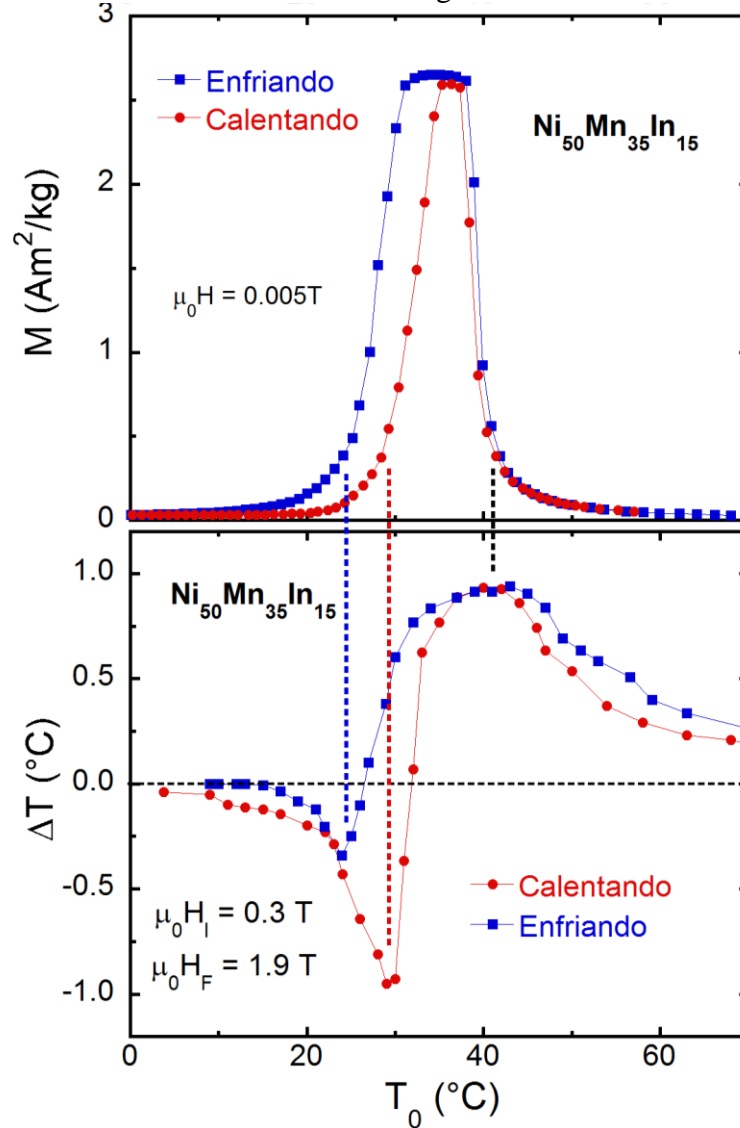


Figura 3-5. En la gráfica superior se ha representado la imanación de la muestra y en la imagen inferior la variación de la temperatura adiabática con respecto a la temperatura inicial a la que se aplica las variaciones de campo.

Es posible apreciar en la *Figura 3-5* que la variación máxima de temperatura es de $0,9^\circ\text{C}$ y se produce a la temperatura de Curie de la fase austenita ($T_{CA} \sim 40^\circ\text{C}$). No hemos podido llegar a la temperatura de Curie de la fase martensita ($T_{CM} \sim 90^\circ\text{C}$) ya que únicamente podemos alcanzar los 0°C debido a las restricciones del control de temperatura utilizado. A la temperatura de Curie de la fase austenita aumenta la imanación de la muestra debido a la transición magnética que sufre, es decir, por pasar de una fase paramagnética a otra ferromagnética.

Además, la aleación estudiada presenta efecto magnetocalórico inverso, es decir, que la variación de temperatura adiabática es negativa, o sea, la muestra se enfría al aplicar el

campo magnético. Los mínimos de la variación de la temperatura varían dependiendo de si se realizan las medidas calentando o enfriando la muestra. En el caso de que se vaya calentando la muestra la variación de temperatura mínima es de $-1,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, y ocurre a $\sim 29^{\circ}\text{C}$. Este cambio de temperatura coincide con el cambio de fase de martensita a austenita. Si la aleación se está enfriando cuando aplicamos el campo magnético, el cambio de temperatura mínimo ocurre a $\sim 24^{\circ}\text{C}$, y es de $-0,3 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$; en este caso la transición de fase es de austenita a martensita.

Capítulo 4. Conclusiones

Tras la realización de este trabajo, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Se ha construido un equipo para realizar medidas directas de la variación de la temperatura adiabática.
- Se ha medido una muestra de gadolinio policristalino porque es el material que se utiliza como patrón en sistemas similares al aquí estudiado. Se han comprobado los resultados obtenidos con otros estudios realizados y se ha visto que el pistón es demasiado pequeño, pues el valor de ΔT_{ad} del Gd es más bajo que los valores de la literatura.
- Para finalizar, se ha medido la variación de temperatura adiabática de la aleación de NiMnIn: se ha comprobado que presenta el efecto magnetocalórico inverso asociado a la transición martensítica que presenta la muestra, y un efecto directo debido a la transición ferromagnético-paramagnético.

Capítulo 5. Posibles mejoras del sistema

En este montaje hay varias cosas que se pueden mejorar para poder realizar más adelante medidas más exactas de la variación adiabática de la temperatura.

Las posibles mejoras en el sistema pueden comenzar por aumentar la variación del campo magnético disminuyendo lo máximo posible el campo inicial. Esto es posible realizarlo con la implementación de un nuevo pistón que disponga de un mayor recorrido, de esta forma podrá extraer más el portamuestras de la zona de campo máximo.

Otra mejora puede ser ampliar el rango de temperatura de las medidas, es decir, poder llegar a temperaturas inferiores y superiores a las que nos permite el sistema de control de temperatura. Para disminuir las temperaturas de medida se puede implementar un sistema que enfríe utilizando nitrógeno líquido haciéndolo fluir por mediación de un compresor. Para aumentar la temperatura de las muestras se puede sustituir el portamuestras de teflón por un portamuestras formado por una resistencia como el tungsteno que sea capaz de calentar la aleación que se quiere estudiar.

Para finalizar se puede ampliar el programa para incorporar un control de temperatura automatizado. Esto es posible si podemos controlar la corriente que circula por la resistencia variando así la temperatura que se transmite a la muestra.

Capítulo 6. Bibliografía

- [1] A. R. Dinesen, S. Linderoth, and S. Mørup, “Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 \pm \delta$ ($x \in [0;0.33]$),” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, no. 39, p. 6257, Oct. 2005.
- [2] V. K. Pecharsky and J. K. A. Gschneidner, “Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ ”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 4494–4497, 1997.
- [3] A R Dinesen, S Linderoth and S Mørup “Direct and indirect measurement of the MCE in LaCaSrMnO ”, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 19, p. 6257, 2005.
- [4] I. Dubenko, T. Samanta, A. Quetz, A. Kazakov, I. Rodionov, D. Mettus, V. Prudnikov, S. Stadler, P. Adams, J. Prestigiacomo, A. Granovsky, A. Zhukov, and N. Ali, “The comparison of direct and indirect methods for determining the magnetocaloric parameters in the Heusler alloy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.8}\text{In}_{14.2}\text{B}$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, p. 192402, 2012.
- [5] I. K. Kamilov, A. G. Gamzatov, A. M. Aliev, A. B. Batdalov, A. A. Aliverdiev, S. B. Abdulvagidov, O. V. Melnikov, O. Y. Gorbenko, and A. R. Kaul, “Magnetocaloric effect in $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq x$): direct and indirect measurements”, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, p. 4413, 2007.
- [6] W. F. Giauque, D. N. Lyon, E. W. Hornung, and T. E. Hopkins, “Calorimetric Determination of Isothermal Entropy Changes in High Magnetic Fields at Low Temperatures. $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ”, *J. Chem. Phys.*, vol. 37, pp. 1446–1452, 2004.
- [7] S.Y. Dan’kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, and K.A. Gschneidner, “Experimental device for studying the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields”, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 68, p. 2432, 1997.
- [8] M. Ghahremani, H.M. Seyoum, H. ElBidweihi, E.D. Torre, and L.H. Bennett, “Adiabatic magnetocaloric temperature change in polycrystalline gadolinium – A new approach highlighting reversibility”, *AIP Advances*, vol. 2, p. 032149–032149–7, 2012.
- [9] P. Lázpita, “Transiciones magnéticas y estructurales en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma”. Tesis doctoral, UPV/EHU, 2008.
- [10] A. Planes, L. Mañosa, and M. Acet, “Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, p. 233201, 2009.
- [11] A. Planes, L. Mañosa, and M. Acet, “Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, p. 233201, 2009.
- [12] J. M. Barandiarán, V. A. Chernenko, E. Cesari, D. Salas, P. Lazpita, J. Gutierrez, and I. Orue, “Magnetic influence on the martensitic transformation entropy in Ni-Mn-In metamagnetic alloy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, p. 071904, 2013.
- [13] P. Lázpita, V. A. Chernenko, J. M. Barandiarán, I. Orue, J. Gutiérrez, J. Feuchtwanger, and J. A. Rodríguez-Velamazán, “Influence of Magnetic Field on Magnetostructural Transition in $\text{Ni}_{46.4}\text{Mn}_{32.8}\text{Sn}_{20.8}$ Heusler Alloy”, *Mater. Sci. Forum*, vol. 635, p. 89–95, 2009.
- [14] A. Aharoni, “Micromagnetics: past, present and future”, *Phys. B Condens. Matter.*, vol. 306, p. 1–9, 2001.
- [15] V. A. Chernenko, V. A. L’vov, S. P. Zagorodnyuk, and T. Takagi, “Ferromagnetism of thermoelastic martensites: Theory and experiment”, *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 064407, 2003.

- [16] M. Ghahremani, H. M. Seyoum, H. ElBidweihi, E. D. Torre, and L. H. Bennett, “Adiabatic magnetocaloric temperature change in polycrystalline gadolinium – A new approach highlighting reversibility”, *AIP Adv.*, vol. 2, p. 032149, 2012.
- [17] “Sensor de efecto Hall”, *Wikipedia, la enciclopedia libre*. [Accessed: 17-Feb-2014].
- [18] V. Basso, M. Küpferling, C. P. Sasso, and L. Giudici, “A Peltier cell calorimeter for the direct measurement of the isothermal entropy change in magnetic materials”, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, p. 063907, 2008.
- [19] A.P. Sandoval G., E. Espinosa J., and J. L. Barahona A., “Celdas Peltier: Una alternativa para sistemas de enfriamiento con base en semiconductor”, Universidad Tecnológica de la Mixteca. Available: <http://www.utm.mx/~mtello/Extensos/extenso020709.pdf>. [Accessed: 26-Feb-2014]
- [20] “Termopar”, *Wikipedia, la enciclopedia libre*. 19-Feb-2014.
- [21] “Las ventajas de los termopares tipo t”, *eHow en Español*. [Online]. Available: http://www.ehowenespanol.com/ventajas-termopares-tipo-info_253308/. [Accessed: 22-Feb-2014].
- [22] “Desviación típica”, *Wikipedia, la enciclopedia libre*. [Accessed: 04-Jun-2014].