INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

Transformación martensítica y efecto magnetocalórico en aleaciones $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ y $MnCoGeB_x$ obtenidas por enfriamiento rápido.

Tesis que presenta

Aris Quintana Nedelcos

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias Aplicadas

en la opción de

Ciencia de materiales

Director de la Tesis:

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

San Luis Potosí, S.L.P., Junio de 2014

IPICYT

Constancia de aprobación de la tesis

La tesis ***"Transformación martensítica y efecto magnetocalórico en aleaciones Ni50Mn37Sn13 y MnCoGeBx obtenidas por enfriamiento rápido"*** presentada para obtener el Grado de Doctor en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales fue elaborada por **Aris Quintana Nedelcos** y aprobada el **veinte de junio del dos mil catorce** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencia de Materiales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José Luis Sánchez Llamazares
Directores de la tesis

Dr. Armando Encinas Oropesa
Miembro del Comité Tutoral

Dr. Horacio Flores Zuñiga
Miembro del Comité Tutoral

Dr. José Luis Ricardo Chávez
Miembro del Comité Tutoral

Créditos Institucionales

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (375783) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

La presente tesis fue desarrollada en el marco, y con el apoyo financiero, del proyecto CB-2010-01-156932 (S3170) “Efecto magnetocalórico en nuevas aleaciones obtenidas por enfriamiento ultrarrápido: $MnCoGe_X$ (X= B, Cr), Dy3Co, y DyIn2”, cuyo responsable técnico es mi director de tesis, el Dr. José Luis Sánchez Llamazares.

Adicionalmente, el autor reconoce y agradece al apoyo financiero recibido de:
(a) Conacyt, a través de los proyectos CB-2010-01-157541 y CB-2012-176705
(b) ICyTDF, UACM, y Gobierno del Distrito Federal-México
(c) TUBITAK, Turquía, (Research Fellowship Programme for Foreign Citizens).

Esta tesis fue elaborada en los laboratorios de la División de Materiales Avanzados y el Laboratorio Nacional de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José Luis Sánchez Llamazares.

IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 001 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 20 días del mes de junio del año 2014, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Armando Encinas Oropesa	**Presidente**	**UASLP**
Dr. José Luis Ricardo Chávez	**Secretario**	**IPICYT**
Dr. José Luis Rodríguez López	**Sinodal**	**IPICYT**
Dr. José Luis Sánchez Llamazares	**Sinodal**	**IPICYT**

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCIÓN DE CIENCIA DE MATERIALES

sustentó el C.

Aris Quintana Nedelcos

sobre la Tesis intitulada:

Transformación martensítica y efecto magnetocalórico en aleaciones Ni50Mn37Sn13 y MnCoGeBx obtenidas por enfriamiento rápido

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 18:55 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 20 días del mes de junio de 2014.

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.
IPICYT
SECRETARIA ACADEMICA

Espero que la presente tesis sea un regalo para mi familia.

Agradecimientos

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos hacia todas las personas que de una forma u otra han colaborado para que la realización de esta tesis se haga realidad.

A mis amigos, los de siempre, y los nuevos.

A mi asesor Dr. José Luis Sánchez Llamazares (IPICyT) por haber tenido una participación activa durante todo el proceso de la presente tesis.

A los profesores Dr. Horacio Flores Zúñiga (IPICyT), Dr. José Luis Ricardo Chávez (IPICyT), y Dr. Armando Encinas Oropesa (IF-UASLP) por sus valiosas contribuciones durante el desarrollo de la tesis.

Al colectivo de profesores de la División de Materiales Avanzados del IPICyT.

Al personal técnico del Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICyT. en particular a la Dr. G. Labrada, la M. en C. B. Rivero y la M. en C. A. I. Peña por su apoyo en las caracterizaciones SEM y DRX.

A la Lic. Karla Gómes Serrato y los compañeros del departamento de postgrado del IPICyT: M. E. Ivonne Lizette Cuevas Velez, M. E. Jennifer Anne Eckerly Goss, Pas. Juana Edith Rodríguez Delgadillo y, Lic. Minerva Jiménez Herrera por su muy profesional, y cordial ayuda siempre que fue requerida.

A los doctores en ciencias A.G. Lara Rodríguez (IIM, UNAM, México) T. García Fernández (ICyTDF, UACM, México), R. Varga (Universidad Pavol Jozef Safárik, Kósice, Eslovaquia) y C. García García (Universidad de Bogasici, Estambul, Turquía) por haberme acogido en sus respectivos laboratorios.

Índice general

Portada	i
Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Índice general	vii
Abreviaturas	ix
Resumen	xi
Abstract	xii

Introducción.	1
Referencias.	7
Capítulo 1. Introducción Teórica.	11
1.1 Transformación martensítica.	11
1.1.1 Aspectos generales.	11
1.1.2 Nucleación y crecimiento.	12
1.1.3 Modelo fenomenológico. Relación entre Ms y <d>.	14
1.1.4 Modelo termodinámico.	16
1.1.4.1 Relación entre Ms y <d>.	19
1.2 Efecto magneto-calórico.	19
1.3 Referencias.	27
Capítulo 2. Técnicas experimentales.	30
2.1 Equipos utilizados.	30
2.2 Obtención de aleaciones por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio (“melt spinning”).	31
2.3 Técnicas de caracterización	33
2.3.1 Análisis estructural por difracción de Rayos X (XRD).	33
2.3.2 Análisis Microestructural por microscopía electrónica de barrido.	35
2.3.3 Análisis de composición química por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS).	37
2.3.4 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).	37
2.3.5 Mediciones de magnetización mediante magnetometría vibracional (PPMS).	38
2.4 Referencias.	40
Capítulo 3. Determinación de la curva de entropía magnética a partir de la relación de Maxwell en materiales con transiciones de primer orden.	41
3.1 Introducción y objetivos del capítulo.	41
3.2 Determinación de la curva de entropía magnética en función de la temperatura a partir de la relación de Maxwell en materiales con transiciones de segundo orden.	42
3.3 Determinación de la curva de entropía magnética en función de la temperatura a partir de la relación de Maxwell en materiales con transiciones de primer orden	45
3.4 Protocolo térmico para la medición de las isotermas de magnetización para una determinación correcta de la curva $\Delta S_T(T)$ asociada a una transición magneto-estructural de primer orden: su ejemplificación en el caso de aleaciones $MnCoGeB_{0.02}$.	47
3.5 Conclusiones del capítulo.	58
3.6 Referencias.	59
Capítulo 4. Efecto del tamaño de grano en la temperatura de transformación	

martensítica y las propiedades magnetocalóricas de cintas de la aleación $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$.	61
4.1 Introducción y objetivos del capítulo.	61
4.2 Transformación martensítica, características estructurales, propiedades magnéticas y magnetocalóricas de aleaciones $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$.	62
4.3 Obtención de muestras.	66
4.4 Efecto de la velocidad de enfriamiento en el tamaño medio de grano y la transformación martensítica.	66
4.5 Estudio del efecto magnetocalórico inverso asociado a la transformación martensítica inversa (MST → AST).	73
4.6 Conclusiones del capítulo.	77
4.7 Referencias.	78
Capítulo 5. Transformación magneto-estructural y efecto magnetocalórico en cintas de aleaciones MnCoGeBx obtenidas por solidificación rápida.	82
5.1 Introducción y objetivos del capítulo.	82
5.2 Transformación martensítica y propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas de aleaciones MnCoGe.	83
5.3 Obtención de muestras.	87
5.4 Caracterización magneto-estructural de las cintas recién solidificadas.	87
5.5 Efecto de la temperatura de tratamiento en la transformación magneto-estructural.	96
5.6 Propiedades magnetocalóricas.	104
5.7 Conclusiones del capítulo.	110
5.8 Referencias.	111
Conclusiones generales.	115
Anexo I. Cálculo de la variación de entropía magnética y la capacidad de refrigeración.	116
Anexo II. Artículos y eventos científicos.	122

Abreviaturas

SMAs.	siglas del inglés “shape memory alloys”; aleaciones con memoria de forma
FSMAs	siglas del inglés “ferromagnetic shape memory alloys”; aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma
SME	siglas del inglés “shape memory effect”; efecto de memoria de forma
MSME	siglas del inglés “magnetic shape memory effect”; efecto de memoria de forma magnético
MCE	siglas del inglés “magneto-caloric effect”; efecto magnetocalórico
GMCE	siglas del inglés “giant magneto-caloric effect”; efecto magnetocalórico gigante
FOPT	siglas del inglés “first order phase transition”; transición de fase de primer orden
FIPT	siglas del inglés “field induced phase transition”; transición de fase inducida por campo
MT	siglas del inglés “martensitic transformation”; transformación martensítica
AST	austenita
MST	martensita
$\mathbf{M_s}$	temperatura de inicio de la transformación martensítica
$\mathbf{M_f}$	temperatura final de la transformación martensítica
$\mathbf{A_s}$	temperatura de inicio de la transformación austenítica
$\mathbf{A_f}$	temperatura final de la transformación austenítica
$\mathbf{T_o}$	temperatura de equilibrio termodinámico
e/a	concentración de electrones de valencia
Q	calor transferido durante la transformación
G	energía libre de Gibbs
$\mathbf{\Delta G}$	diferencia en la energía libre de Gibbs entre las fases AST y MST
$\mathbf{\Delta H}$	entalpía de la transformación
$\mathbf{\Delta S_T}$	variación total de entropía
$\mathbf{\Delta S_M}$	variación de la entropía magnética
$\mathbf{\Delta S_{str}}$	variación de la entropía estructural
$\mathbf{W_d}$	trabajo irreversible asociado a la energía disipada

E_{el}	energía elástica
FEDWs	siglas del inglés “ferro-elastic domain walls”; paredes de dominios ferroelásticos
hex	hexagonal
orto	ortorrómbica
FM	ferromagnético
PM	paramagnético
T_c	temperatura de Curie
T_c^{hex}	temperatura de Curie de la fase hexagonal
T_c^{orto}	temperatura de Curie de la fase ortorrómbica
<d>	tamaño de grano medio

Resumen

La presente tesis está orientada al estudio de la transformación martensítica (TM) y el efecto magnetocalórico de aleaciones $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ y $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$. Como aspecto complementario se incluye un capítulo en el que se estudia el protocolo térmico (PT) correcto para medir las isotermas de magnetización $M(\mu_oH)$ a partir de las cuales se calcula la curva de variación de entropía total $\Delta S_T(T)$ aplicando la relación de Maxwell en materiales con transición magneto-estructural acoplada. Éste se hizo para la transformación en calentamiento de la fase ortorrómbica-ferromagnética a la hexagonal-paramagnética en cintas de aleación $MnCoGeB_{0.02}$. Se comparan las curvas $\Delta S_T(T)$ obtenidas a partir de las curvas $M(\mu_oH)$ medidas siguiendo el PT descrito por Caron y colaboradores[1] (muy empleado en la literatura) y el empleado en nuestro grupo de trabajo. Se muestra que empleando este último no se sobrestima $|\Delta S_T^{max}|$, y tanto la posición del máximo como el ancho de la curva $\Delta S_T(T)$ coinciden con lo que indica el pico exotérmico de la curva DSC. Se estudia la relación entre el tamaño de grano promedio <d> y la temperatura de inicio M_s de la TM en cintas de la aleación $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ obtenidas a diferentes velocidades. Con el decremento de <d> desde 7.3 μm hasta 1.4 μm, M_s disminuye de 258 K a 212 K. Para este rango el modelo fenomenológico es el que mejor describe la relación entre <d> y M_s en nuestro sistema. Este establece que con la disminución de <d> se estabiliza la fase austenítica. Se estudia la naturaleza de la transición magneto-estructural en cintas de aleaciones $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$ tratadas a temperaturas entre 650 ^oC y 875 ^oC. El estudio estructural, microestrutural, calorimétrico y magnético sugieren que durante el enfriamiento en la medida que la muestra se acerca a M_s, en la fase hexagonal se forman dominios ferroelásticos cuyas paredes actúan como sitios de nucleación de la fase martensítica-ortorrómbica. Los valores de $|\Delta S_T^{max}|$ para cintas con transformación magneto-estructural de esta serie son del orden de los reportados en la literatura para aleaciones en bulto de composición similar.

Palabras claves: transformación martensítica; aleaciones $MnCoGeB_x$ y $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$; efecto magnetocalórico.

[1] J. Magn. Magn. Mater., 321, 3559, (2009).

Abstract

This thesis is focused on the study of the martensitic transformation (MT) and magnetocaloric effect in $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ and $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$ alloy ribbons. We also include a chapter related to the study of the correct thermal protocol (TP) that should be followed to measure the isothermal magnetization curves $M(\mu_oH)$, from which the total entropy change ΔS_T is calculated by using the Maxwell equation in materials with first order phase transition. We compare the $\Delta S_T(T)$ curves obtained from the $M(\mu_oH)$ measurements resulting from the TP described by Caron et al[2] (widely used in the literature), and the one used in our group. This comparison was conducted for the on-heating phase transformation (i.e., from the orthorhombic-ferromagnetic phase to the hexagonal-paramagnetic phase) of $MnCoGeB_{0.02}$ alloy ribbons. It is shown that using a correct TP the $|\Delta S_T^{max}|$ is not overestimated, and both position and width of the maximum of the $\Delta S_T(T)$ match with the exothermic peak of the DSC curve. The relationship between the average grain size <d> and the martensitic starting M_s phase transition is studied in $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ ribbon samples obtained at different quenching rates. With the decrease of <d> from 7.3 μm to 1.4 μm, M_s decreases from 258 to 212 K. This result is explained by means of the phenomenological model, which predicts the stabilization of the austenitic phase with the reduction of the average grain size. Structural, microstructural, calorimetric, and magnetic analyses were carried out on $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$ alloy ribbons annealed at different temperatures betwen 650 ^oC and 875 ^oC in order to study the nature of the magnetostructural transition. The results suggest that as the sample approaches to M_s (i.e., in the on-cooling direct martensitic transformation) the formation of ferroelastic domains is favored, and, the ferroelastic domain walls act as nucleation sites of the martensitic-orthorhombic phase. $|\Delta S_T^{max}|$ values for samples of this series are similar of those reported in the literature for bulk alloys of comparable composition.

Keywords: martensitic transformation; $MnCoGeB_x$ and $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ alloys; magnetocaloric effect.

[2] J. Magn. Magn. Mater., 321, 3559, (2009).

Introducción.

El cambio en la temperatura que experimenta un material ferromagnético o paramagnético cuando es sometido a un campo magnético variable externo en condiciones adiabáticas ΔT_{ad} es conocido como efecto magnetocalórico (MCE). Este también puede ser medido como la variación de la entropía magnética ΔS_M en condiciones isotérmicas que experimenta el material cuando se le aplica un campo magnético variable externo. Este tipo de respuesta calórica que presentan estos materiales fue demostrada experimentalmente en 1917 por Weiss y Piccard [1]. Posteriormente, P. Debye (en 1926) y W.F. Giauque (1927) llegaron, independientemente, a la conclusión de que mediante la desmagnetización adiabática de sales paramagnéticas, en concreto $Gd_2(SO_4)_3.8H_2O$, se pueden alcanzar temperaturas inferiores a 1 K [2]. Esto fue demostrado experimentalmente por Giauque y MacDougall en 1933 [1]. La desmagnetización adiabática fue empleada desde esa época para la refrigeración. Esta se denominó "refrigeración magnética", y su primera aplicación fue alcanzar temperaturas ultrabajas con fines de investigación, en concreto en el rango de 3.5 K a 0.5 K [3]. Esto ha tenido un impacto significativo en el desarrollo de la criogenia.

Las primeras tecnologías de refrigeración magnética utilizando materiales magnetocalóricos (materiales paramagnéticos con MCE) operaron principalmente a la temperatura de licuefacción del Helio (4.2 K) e Hidrógeno (20 K) [4,5]. Sin embargo, no fue hasta 1976 que Brown reportó el primer prototipo de refrigerador magnético de operación continua y temperaturas de trabajo cercanas a la temperatura ambiente [6]. Este lograba enfriar de 319 K (46 ^oC) a 272 K (-1 ^oC) usando Gadolinio (Gd) como material refrigerante y una variación de campo magnético $\mu_o\Delta H_{max}$ = 7 T. De esta forma el Gd, metal con transición magnética de segundo orden y una temperatura de Curie, T_C = 293 K muestra una variación de entropía magnética máxima ($|\Delta S_M^{max}|$) de 9.8 $Jkg^{-1}K^{-1}$ para una variación de campo magnético aplicado $\mu_o\Delta H_{max}$ de 5 T [6,7]. Este, no presenta pérdidas histeréticas y tiene una conducción térmica favorable, por lo que se convertiría en

el material de referencia en el naciente campo de la refrigeración magnética en el rango de la temperatura ambiente.

En 1997 Pecharsky y Gschneider descubren que la aleación $Gd_5(Si_2Ge_2)$ presenta efecto magnetocalórico gigante (GMCE) [8]. Para $\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T esta muestra una variación de entropía máxima $|\Delta S_T^{max}|$ = 18.5 $Jkg^{-1}K^{-1}$, y una variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} = 15.2 K; su temperatura de transición magnetoestructural T_{str} es 276 K [8]. A diferencia del MCE en materiales con transición de segundo orden, en el GMCE la variación total de la entropía inducida por la acción de un campo magnético externo (ΔS_T) está dada por la suma de la variación de entropía magnética convencional asociada a la transición de segundo orden (ΔS_M) y la diferencia de la entropía estructural entre las dos fases cristalográficas (ΔS_{str}) [9,10].

A partir del descubrimiento del GMCE, el desarrollo de prototipos de refrigeradores magnéticos a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, así como de materiales magnetocalóricos que puedan servir como refrigerantes magnéticos en este rango de temperaturas se ha conviertido en un campo de gran interés tecnológico y dinamismo a nivel mundial debido al impacto potencial que esta nueva tecnología puede tener en el ahorro de energía y en la conservación del medio ambiente. Las ventajas potenciales de la refrigeración magnética sobre la tecnología convencional de refrigeración basada en la expansión/compresión de gases son [7,11-12]:

1. Es una tecnología “verde” ya que no emplea ningún tipo de gas o sustancia que contamine directamente al medio ambiente.
2. Posee una mayor eficiencia energética. Según se ha reportado, puede alcanzar hasta un 30-40 % más de eficiencia respecto a la refrigeración convencional.
3. Es una tecnología poco ruidosa y con bajos costos de mantenimiento.

No obstante, para el desarrollo de una tecnología de refrigeración magnética competitiva respecto a la refrigeración de gas convencional se deben encontrar

materiales refrigerantes que cumplan con los siguientes requisitos [14]: (1) elevada capacidad de refrigeración (RC), asociada a una elevada variación de su entropía magnética; (2) bajas pérdidas histeréticas, ya que estas disminuyen la capacidad de refrigeración del material; (3) que sean económicos, en este sentido el énfasis recae en la búsqueda de materiales que no tengan elementos costosos como las tierras raras.

Entre los materiales que se investigan con mayor frecuencia para el desarrollo de la refrigeración magnética a temperatura ambiente están las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (FSMAs). Estos se caracterizan por presentar una transformación martensítica en la que la transición magnética y estructural están fuertemente acopladas entre sí, dando lugar a una variación brusca de la magnetización de saturación. Dentro de este grupo, las aleaciones tipo Heusler (Ni-Mn-Z, con Z = Ga, Sn, In, Sb) han sido objeto de creciente interés en los últimos años debido a que presentan efecto magnetocalórico gigante (GMCE) directo [15] e inverso [16,17], respectivamente. Además, estos materiales presentan otros fenómenos físicos interesantes relacionados con la transformación como: elevados cambios en la magnetoresistencia [18,19], y transformación martensítica inducida por campo magnético [20,21]. Por otra parte, las aleaciones en el sistema Mn-Co-Ge, que también presentan transformación magneto-estructural acoplada, poseen algunos de los valores de GMCE más altos reportados en la literatura [9,22,23]. Debido a esto se ha generado un creciente interés en el estudio de aleaciones derivadas de este sistema por su potencial aplicación para la refrigeración magnética [22,24-29].

En la investigación de refrigerantes magnéticos para su utilización en refrigeración, tan importante es aumentar la capacidad de refrigeración del material como la posibilidad de ajustar (o sintonizar) su temperatura de transformación en el rango deseado. Adicionalmente, desde el punto de vista básico, es importante la comprensión de los factores que determinan las características fundamentales de la transformación martensítica en estos materiales, y su relación con el MCE.

La presente tesis está orientada al estudio de la transformación martensítica y el efecto magnetocalórico de dos aleaciones: $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ y $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$. En ambos, la transición martensítica viene acompañada de un cambio brusco en la magnetización que da como resultado un efecto magnetocalórico gigante. Sin embargo, en los dos sistemas se consigue el acople de la transición magnética y estructural de manera diferente. Mientras que en el sistema $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ la transición magneto-estructural se logra ajustando la composición química en un intervalo estrecho de composición de sus elementos ($13 \leq x \leq 15$) [30], en el sistema Mn-Co-Ge este acople se obtiene cuando la temperatura a la que ocurre la transformación estructural se encuentra dentro del intervalo delimitado por las temperaturas de Curie T_C de las fases de austenita (con estructura hexagonal, tipo Ni_2In) y martensita (con estructura ortorrómbica, tipo TiNiSi), respectivamente [22,24].

La mayoría de los resultados publicados sobre la transformación estructural y el MCE para las aleaciones basadas en los sistemas Ni-Mn-Sn y Mn-Co-Ge corresponden a estudios realizados sobre muestras en bulto. En este caso, se requieren tiempos largos de homogenización (típicamente de uno a varios días) para obtener la aleación monofásica o para que presente transformación martensítica [31-34], encareciendo significativamente la producción del material. Esto es una clara desventaja desde un punto de vista práctico si el objetivo es su aplicación tecnológica. Sin embargo, según se ha demostrado, la fabricación de estos materiales por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio o “melt-spinning” permite reducir drásticamente los tiempos de homogenización de la aleación en ambos sistemas [26,36-37]. Existen relativamente pocos trabajos sobre la síntesis y caracterización de estos sistemas obtenidos en forma de cinta por solidificación rápida. Esta es una técnica simple y de producción continua y masiva, que es ampliamente empleada a escala industrial. Por estas razones, en el presente trabajo se estudian cintas de composición $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ y $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$ obtenidas por la técnica de “melt spinning”.

Los objetivos generales de esta tesis son:

1. Estudiar cual es el protocolo térmico correcto que se debe seguir para la medición de las isotermas de magnetización para determinar, empleando la relación de Maxwell, la variación de la entropía total ΔS_T asociada a una transformación magneto-estructural acoplada. Para dicho propósito se usó, como muestra de estudio, cintas de la aleación con transformación magneto-estructural acoplada de composición nominal $MnCoGeB_{0.02}$.
2. Estudiar la dependencia entre el tamaño promedio de grano y la temperatura a la que ocurre la transición magneto-estructural en cintas de composición nominal $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$. Adicionalmente se calcula el efecto magnetocalórico en cintas con diferente tamaño promedio de grano.
3. Obtener información sobre el mecanismo físico según el cual ocurre la transformación martensítica en aleaciones $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$. Se pretende comprender mejor la naturaleza de la transformación magneto-estructural, así como las propiedades magnetocalóricas que resultan.

La presente tesis se divide en cinco capítulos subdivididos en secciones.

En el **capítulo 1** se realiza una revisión bibliográfica de los principales conceptos y aspectos teóricos relacionados con los dos fenómenos físicos que se estudian en la tesis: la transformación martensítica y el MCE. En la sección 1.1 se abordan varios aspectos relacionados a la transformación martensítica, tales como la nucleación y crecimiento de la fase martensítica y los modelos fenomenológico y termodinámico que correlacionan la temperatura de transición martensítica con el tamaño de grano. En la sección 1.2 se introducen los conceptos básicos sobre el MCE y se definen las magnitudes físicas que describen las propiedades magnetocalóricas de un material.

En el **capítulo 2** se describen, de manera general, los métodos empleados para la obtención y caracterización de las muestras estudiadas.

En el **capítulo 3** se describen los protocolos térmicos más empleados para la medición de las isotermas de magnetización, a partir de las cuales se determina la curva de variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T)$

empleando la relación de Maxwell. Esto incluye tanto el protocolo que convencionalmente se utiliza para medir las isotermas de magnetización $M(\mu_o H)$ en materiales con transición de segundo orden, como la controversia que generó el empleo de este método cuando se determina $\Delta S_T(T)$ en materiales que presentan transiciones de primer orden. Se compara el protocolo térmico más usado en la actualidad, propuesto por Caron y colaboradores [38], con el empleado en nuestro grupo de trabajo, y se establece que este último es el más correcto para la medición las isotermas de magnetización.

En el **capítulo 4** se estudia el efecto del tamaño medio de grano en la temperatura de transformación martensítica y el MCE en cintas de aleación ferromagnética con memoria de forma $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$. Con este objetivo se fabricaron cintas con diferente tamaño medio de grano por la técnica de melt-spinning. Las muestras fueron caracterizadas térmica, microestructural, estructural, composicional y magnéticamente. Se concluye que el modelo fenomenológico es el que mejor explica la dependencia de la temperatura a la que ocurre la transición estructural con el tamaño medio de grano.

En el **capítulo 5** se estudia el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en la transformación martensítica y las propiedades magnetocalóricas para cintas de composición $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$ obtenidas por melt-spinning. A partir de la caracterización térmica, microestructural, composicional y magnética se propone una explicación que contribuye a una mejor comprensión de los factores que determinan la naturaleza de la transformación estructural en este sistema. Se observa la formación de rayas intergranulares rectas que es probable correspondan a paredes de dominios ferroelásticos.

Referencias.

[1] A. Smith, “Who discovered the magnetocaloric effect?,” *Eur. Phys. J. H*, vol. 38, pp. 507–517, 2013.

[2] W. F. Giauque, “A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. a proposed method of producing temperatures considerably below 1 K absolute,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 49, pp. 1864–1870, 1927.

[3] T. Hashimoto, T. Numasawa, M. Shino, and T. Okada, “Magnetic refrigeration in the temperature range from 10 K to room temperature : the ferromagnetic refrigerants,” *Cryogenics (Guildf).*, vol. 21, pp. 647–653, 1981.

[4] B. F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. . Meng, and Z. Chen, “Review on research of room temperature magnetic refrigeration,” *Int. J. Refrig.*, vol. 26, pp. 622–636, 2003.

[5] K. A. GschneidnerJr, V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, “Recent developments in magnetocaloric materials,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 68, pp. 1479–1539, 2005.

[6] G. V. Brown, “Magnetic heat pumping near room temperature,” *J. Appl. Phys.*, vol. 47, p. 3673, 1976.

[7] V. K. Pecharsky and K. A. G. Jr, “Magnetocaloric efect and magnetic refrigeration,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, pp. 44–56, 1999.

[8] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, “Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5Si_2Ge_2$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 4494–4497, 1997.

[9] K. A. Gschneidner, Y. Mudryk, and V. K. Pecharsky, “On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition,” *Scr. Mater.*, vol. 67, pp. 572–577, 2012.

[10] V. K. Pecharsky, A. P. Holm, K. A. Gschneidner, and R. Rink, “Massive Magnetic-Field-Induced Structural Transformation in Gd_5Ge_4 and the Nature of the Giant Magnetocaloric Effect,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 197204, 2003.

[11] V. Franco, J. S. Blázquez, B. Ingale, and a. Conde, “The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 42, pp. 305–342, 2012.

[12] C. G. Tanides, “Primera evaluación del impacto de la etiqueta de eficiencia energética en los refrigeradores y congeladores de la argentina,” *Av. en Energías Renov. y Medio Ambient.*, vol. 11, pp. 23–29, 2007.

[13] J. Romero Gómez, R. Ferreiro Garcia, A. De Miguel Catoira, and M. Romero Gómez, “Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 17, pp. 74–82, 2013.

[14] B. G. Shen, J. R. Sun, F. X. Hu, H. W. Zhang, and Z. H. Cheng, “Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials,” *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 4545–4564, 2009.

[15] X. Zhou, W. Li, H. P. Kunkel, and G. Williams, “A criterion for enhancing the giant magnetocaloric effect: (Ni–Mn–Ga) a promising new system for magnetic refrigeration,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, pp. L39–L44, 2004.

[16] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, “Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys.,” *Nat. Mater.*, vol. 4, pp. 450–454, 2005.

[17] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, and B. Ouladdiaf, “Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 104414, 2007.

[18] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, K. H. Shaeb, A. Chouhan, and S. B. Roy, “Large magnetoresistance in $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ alloy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 222509, 2006.

[19] K. Koyama, H. Okada, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, and K. Ishida, “Observation of large magnetoresistance of magnetic Heusler alloy $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ in high magnetic fields,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 182510, 2006.

[20] S. Jeong, K. Inoue, S. Inoue, K. Koterazawa, M. Taya, and K. Inoue, “Effect of magnetic field on martensite transformation in a polycrystalline Ni_2MnGa,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 359, pp. 253–260, 2003.

[21] K. Koyama, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, K. Oikawa, and K. Ishida, “Observation of field-induced reverse transformation in ferromagnetic shape memory alloy $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 132505, 2006.

[22] N. T. Trung, L. Zhang, L. Caron, K. H. J. Buschow, and E. Br ck, “Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 172504, 2010.

[23] T. Samanta, I. Dubenko, A. Quetz, S. Stadler, and N. Ali, “Giant magnetocaloric effects near room temperature in $Mn_{1-x}Cu_xCoGe$,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, p. 242405, 2012.

[24] N. T. Trung, V. Biharie, L. Zhang, L. Caron, K. H. J. Buschow, and E. Br c k, “From single to double-first-order magnetic phase transition in magnetocaloric $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ compounds,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 162507, 2010.

[25] J. Liu, K. Skokov, and O. Gutfleisch, “Magnetostructural transition and adiabatic temperature change in Mn–Co–Ge magnetic refrigerants,” *Scr. Mater.*, vol. 66, pp. 642–645, 2012.

[26] C. F. Sánchez-Valdés, J. L. Sánchez Llamazares, H. Flores-Zúñiga, D. Ríos-Jara, P. Alvarez-Alonso, and P. Gorria, “Magnetocaloric effect in melt-spun MnCoGe ribbons,” *Scr. Mater.*, vol. 69, pp. 211–214, 2013.

[27] T. Samanta, I. Dubenko, A. Quetz, S. Stadler, and N. Ali, “Large magnetocaloric effects over a wide temperature range in $MnCo_{1-x}Zn_xGe$,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, p. 17A922, 2013.

[28] L. F. Bao, F. X. Hu, R. R. Wu, J. Wang, L. Chen, J. R. Sun, B. G. Shen, L. Li, B. Zhang, and X. X. Zhang, “Evolution of magnetostructural transition and magnetocaloric effect with Al doping in $MnCoGe_{1-x}Al_x$ compounds,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, p. 055003, 2014.

[29] Z. C. Zhong, D. Hou, S. C. Ma, Y. L. Huang, Y. Su, Y. H. Hou, G. Song, and J. Zhou, “Microstructure and magnetic properties in melt-spun and annealed $Mn_{0.89}Cu_{0.11}CoGe$ ribbons,” *J. Alloys Compd.*, vol. pp. 1–18, 2014.

[30] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, “Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 014412, 2005.

[31] D. L. Schlagel, R. W. McCallum, and T. A. Lograsso, “Influence of solidification microstructure on the magnetic properties of Ni–Mn–Sn Heusler alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 463, pp. 38–46, 2008.

[32] I. Titov, M. Acet, M. Farle, D. González-Alonso, L. Ma osa, a. Planes, and T. Krenke, “Hysteresis effects in the inverse magnetocaloric effect in martensitic Ni-Mn-In and Ni-Mn-Sn,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, p. 073914, 2012.

[33] P. Shamba, J. L. Wang, J. C. Debnath, S. J. Kennedy, R. Zeng, M. F. M. Din, F. Hong, Z. X. Cheng, A. J. Studer, and S. X. Dou, “The magnetocaloric

effect and critical behaviour of the $Mn_{0.94}Ti_{0.06}CoGe$ alloy.," *J. physics. Condens. matter*, vol. 25, p. 056001, 2013.

[34] T. Samanta, I. Dubenko, A. Quetz, S. Stadler, and N. Ali, "Large magnetocaloric effects due to the coincidence of martensitic transformation with magnetic changes below the second-order magnetic phase transition in $Mn_{1-x}Fe_xCoGe$," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 330, pp. 88–90, 2013.

[35] J. L. Sánchez Llamazares, C. García, B. Hernando, V. M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, and J. González, "Magnetocaloric properties of as-quenched $Ni_{50.4}Mn_{34.9}In_{14.7}$ ferromagnetic shape memory alloy ribbons," *Appl. Phys. A*, vol. 103, pp. 1125–1130, 2010.

[36] J. L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, C. García, J. González, L. Escoda, and J. J. Su ol, "Martensitic transformation in $Ni_{50.4}Mn_{34.9}In_{14.7}$ melt spun ribbons," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, p. 045002, 2009.

[37] B. Hernando, J. L. S. Llamazares, J. D. Santos, M. L. Sánchez, L. Escoda, J. J. Su ol, R. Varga, C. García, and J. González, "Grain oriented NiMnSn and NiMnIn Heusler alloys ribbons produced by melt spinning: Martensitic transformation and magnetic properties," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, pp. 763–768, 2009.

[38] L. Caron, Z. Q. Ou, T. T. Nguyen, D. T. Cam Thanh, O. Tegus, and E. Brück, "On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, pp. 3559–3566, 2009.

Capítulo 1: Introducción teórica

1.1 Transformación martensítica.

1.1.1 Aspectos generales.

Los materiales en estado sólido pueden transformarse entre fases de estructura cristalina diferente, mediante difusión o sin ella. Entre las que se producen sin difusión está la transformación martensítica (MT), la cual tiene las siguientes características:

- Displaciva: tiene lugar en el estado sólido sin que exista la difusión atómica, lo cual tiene como consecuencia que no hay cambio en la composición química.

- El movimiento de los átomos ocurre coordinadamente (deformación homogénea de red) y la distancia que se desplazan individualmente son del orden de las distancias interatómicas.

- Se clasifican como termoelásticas o no-termoelásticas. Las primeras tienen como característica presentar pequeña histéresis térmica y, por otro lado, la fracción de martensita transformada crece paulatinamente con el descenso de la temperatura. Las no-termoelásticas tienen histéresis grande (más de 100ºC) y ocurren en forma abrupta, es decir, la rapidez de transformación no depende de la rapidez de enfriamiento.

- Durante el enfriamiento la fase madre estable a alta temperatura (austenita; AST) va a transformarse a una fase de baja temperatura llamada martensita; MST. La transformación martensítica inversa o austenítica ocurre durante el calentamiento. Las temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica directa e inversa son M_s, M_f, A_s y A_f, respectivamente.

Cuando la MT es una transición de fase de primer orden (FOPT), ésta cumple con las siguientes características [1,5]:

- La fracción transformada depende de la temperatura a la que se encuentra la muestra y no de cuánto tiempo esté a dicha temperatura,

- La transformación cristalográfica es reversible,
- Pequeña histéresis en temperatura,
- Poseen una interface austenita/martensita de elevada movilidad.

Dado que tanto en la transformación martensítica directa como inversa la fase transformada se forma en presencia de la anterior, ambas fases coexisten durante la transición. Las transiciones de primer orden presentan una discontinuidad en las cantidades físicas relacionadas con las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos [6], por ejemplo, en el volumen $(\partial G/\partial P)_T$ y la deformación $(\partial U/\partial S)_{T,S}$.

Durante la transformación martensítica diferentes variantes de MST se pueden formar, éstas difieren sólo en sus relativas direcciones cristalográficas pero son energéticamente equivalentes, dos variantes vecinas se unen formando una macla [1-3]. En la figura 1.1.1.1 se esquematiza la formación de dos variantes martensíticas (verde claro y verde oscuro) en la matriz austenítica durante la transformación martensítica. El esquema corresponde a una aleación ternaria de elementos X, Y y Z, con estructura cúbica $L2_1$ para su fase AST.

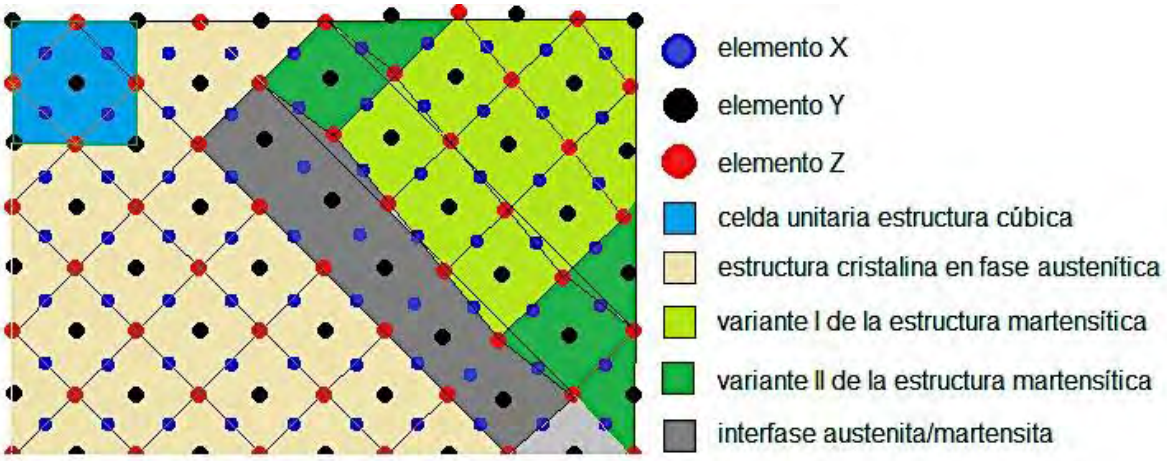


Figura 1.1.1.1 Representación esquemática de la formación de las variantes martensíticas durante la MT.

La formación y el arreglo de las variantes martensíticas es un mecanismo dominante en la disipación de la energía elástica del sistema cuando éste transforma[2,3]. De hecho, la energía elástica almacenada en el sistema crece de

forma continua cuando una variante aislada crece termoelásticamente. El aumento de la energía elástica puede ser parcialmente cancelado cuando un conjunto de variantes se unen formando un grupo auto-ensamblado (auto-acomodante). Este mecanismo previene el aumento indefinido de la energía elástica del sistema, que podría conllevar a una deformación plástica [4].

1.1.2 Nucleación y crecimiento.

La transición martensítica termoelástica ocurre en tres etapas consecutivas: nucleación, crecimiento y autocatálisis de los dominios martensíticos.

Olson y Cohen reportaron que [7] la nucleación de la fase martensítica es heterogénea, y ocurrirá en aquellos sitios de la austenita que cumplan con ciertas condiciones energéticas y estructurales favorables para su formación. Considerando los embriones a aquellos sitios que se encuentran en la vecindad de defectos cristalinos, en los que se favorecen las condiciones para nuclear. Los embriones aparecen a una cierta temperatura como consecuencia de un proceso de deformación elástica producida por defectos cristalinos (fallas de apilamiento u otros) [7]. La creación y crecimiento de los embriones de martensita, junto al crecimiento de las interfaces AST/MST se propone como el primer paso en el proceso de la nucleación de la martensita [8]. Este mecanismo es consistente con la naturaleza heterogénea de la nucleación martensítica y la transformación cristalográfica [7]. Los defectos como dislocaciones, límites de grano, etc., pueden crear las condiciones favorables para la formación de los embriones martensíticos [9-11]. Una condición necesaria para la nucleación es que la contribución a la energía libre del volumen del embrión formado debe ser negativa [9].

La energía-libre total (G) por unidad de longitud en función de la separación (r) de los defectos puede ser expresada como [9]:

$$G = G^{d}(r) + \gamma * r \qquad \text{ecuación 1.2.1}$$

En donde $G^{d}(r)$ es la contribución del defecto a la energía total y decrece monótonamente con r. γ es la energía por fallas de apilamiento por unidad de área

en un espesor de n planos, ésta representa la contribución energética de aquellos componentes de la estructura del embrión de núcleo que no son considerados como defectos. Si γ es positiva el defecto es estable, formándose un embrión de martensita de radio finito subcrítico [7,9]. Si γ es cero o negativa el defecto es inestable y la energía decrece continuamente durante la formación del núcleo martensítico, teniendo como resultado la formación espontánea del núcleo de la fase martensita a la temperatura M_s [7,9].

La capacidad de los embriones para nuclear una variante martensítica va a depender de su tamaño, forma, orientación y densidad de dislocaciones en el sitio [7,8,10]. Esto significa que la variante martensítica va a nuclear en el embrión cuando éste alcanza un tamaño crítico y orientación que minimice las energías interfaciales y elásticas de forma combinada. Los embriones que superan dicha situación formarán los primeros núcleos de la fase martensita a la temperatura M_s.

Una vez nucleada, la nueva variante martensítica va crecer espontáneamente. Durante el crecimiento de las variantes martensíticas la interface AST/MST se mueve a lo largo de la estructura cristalina, el consecuente aumento de las tensiones internas en la estructura cristalina implica un aumento en la energía elástica del sistema. Como la temperatura del sistema es relativamente baja ($\leq M_s$), el campo de esfuerzos será lo suficientemente grande como para sobrepasar la barrera energética para la nucleación de nuevas variantes martensíticas [12]. De esta forma las nuevas variantes se forman en la interface AST/MST en un mecanismo de autocatálisis [9,10,12].

Se ha reportado que la energía necesaria para activar el crecimiento [13,14] y autocatálisis [12,15] de las variantes martensíticas es menor que la energía requerida para la nucleación. Esto, además de explicar el carácter espontaneo del crecimiento y autocatálisis, sugiere que la cantidad, arreglo y tamaño de las variantes que se forman estará determinado por el equilibrio cinético dado por la cantidad de núcleos formados a M_s y la velocidad de crecimiento de éstos. La velocidad de crecimiento de las variantes martensíticas nucleadas a la temperatura M_s, en conjunto con las nuevas variantes que se formarán por

autocatálisis a partir de éstas, y el tamaño del sistema limitará la cantidad de nuevas nucleaciones. Mediante este mecanismo se limita el ancho (en temperatura) de la transición.

1.1.3 Modelo fenomenológico. Relación entre M_s y <d>.

Guimarães y Rios consideran un modelo fenomenológico en el que se correlaciona la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s y el tamaño de grano medio <d> en la fase austenita [11]. En este modelo se considera que la nucleación de la martensita ocurre en la vecindad de los defectos de la estructura cristalina de la fase AST, y se identifica a la frontera de grano como defecto superficial que provee condiciones favorables para la nucleación de éstos. La principal conclusión a la que llegan es que tamaños de granos pequeños tienen un efecto estabilizador de la fase austenítica [11].

En concordancia con este resultado, la correlación entre la densidad de dislocaciones (ρ) y el diámetro del grano en la austenita (D) se reporta cumple la relación ρ~1/D [16]. Para tamaños de grano menores aumenta la densidad de dislocaciones en la estructura cristalina. En [17] se demuestra que p = 1-exp(-λv), donde p representa la fracción del cristal transformada en martensita, v el volumen del grano y λ la probabilidad de nucleación de la martensita por unidad de volumen (λ es función de la temperatura). Esta expresión establece que la probabilidad de la nucleación decrece exponencialmente con la disminución del tamaño de grano. Por último en [18] proponen la siguiente ecuación de trabajo:

$$M_s^o - M_s = \frac{1}{b}\ln\left[\frac{1}{a*V_a}\left\{\exp\left(-\frac{\ln(1-f)}{m}\right) - 1\right\} + 1\right] \qquad \text{ecuación 1.1.3.1}$$

donde:

a y b: son variables de ajustes

f: fracción de austenita transformada en martensita necesaria para que la transformación sea detectable (f = 0.01)

m: razón de forma

V_a : volumen del grano de austenita

M_s: temperatura inicio de transición martensítica.

M_s^o: se define como la temperatura de inicio de la transición martensítica para un tamaño de grano infinitamente grande o la máxima temperatura teórica para la cual ocurre el inicio de transición martensítica.

La conclusión a la que se llega es que con la disminución del tamaño de grano aumenta la densidad de dislocaciones. Los defectos, además de favorecer la nucleación de los dominios martensíticos van a actuar como una barrera de potencial durante la formación del embrión. Con el aumento de la densidad de dislocaciones, para que los embriones en formación alcancen el tamaño crítico, éstos deben superar la barrera de potencial extra debida a los defectos vecinos al sitio donde se están formando. Este aumento en el costo energético de la nucleación se traduce como la disminución de la temperatura de nucleación (M_s). De esta forma se llega al efecto estabilizador de la fase austenita con la disminución del tamaño de grano [11].

1.1.4 Modelo termodinámico.

Consideremos una transición martensítica inducida por temperatura. Desde el punto de vista de la teoría termodinámica, que los embriones alcancen el tamaño necesario para nuclear a la temperatura M_s significa que la energía de activación del proceso de nucleación debe igualar o superar la barrera de potencial que se opone al proceso de transformación. La magnitud de la energía de oposición a la transformación está determinada por la diferencia en la energía libre de Gibbs entre las fases austenita y martensita (ΔG). En la figura 1.4.1.1 se muestra esquemáticamente la variación de la energía libre de Gibbs (G) de las fases martensita y austenita. A la temperatura T_o el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, esta es la temperatura a la que la energía de Gibbs de las dos fases son iguales.

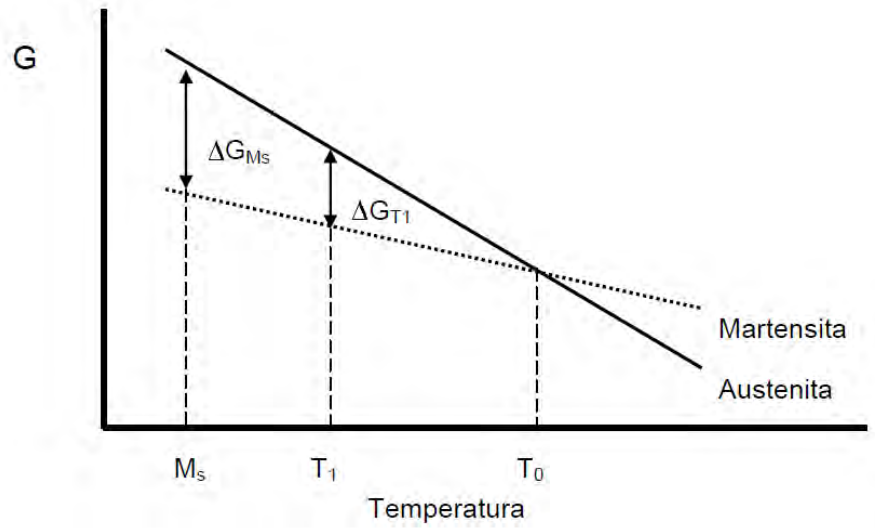


Figura 1.1.4.1 Representación esquemática de la dependencia de la energía libre de Gibbs (G) con la temperatura para las fases austenita y martensita en una transformación martensítica. [19].

De esta forma tenemos que la ecuación que cumple con la condición de equilibrio termodinámico es: $\Delta G = 0 = \Delta H - T_o \Delta S$, en donde las magnitudes termodinámicas que van a caracterizar la transición martensítica son: la entalpía de la transformación ($\Delta H = T_o \int \frac{\delta Q}{T}$), el cambio de la entropía total del sistema durante la transición ($\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$) y T_o. Q es el calor transferido durante la transformación y T_o se define como $T_o = \frac{M_s + A_f}{2}$.

A medida que la temperatura del sistema baja ($T < T_o$) se esperaría una transformación espontánea para cualquier valor de T, sin embargo la transición no ocurrirá hasta que el sistema alcance la temperatura M_s. En el intervalo de temperaturas $M_s < T_1 < T_o$ el sistema no ha almacenado suficiente energía como para superar la barrera energética de ΔG_{T1} [19].

La transformación martensítica ocurre a través de una serie de pasos discretos entre estados de equilibrio metaestables [20]. En cada paso la energía elástica es almacenada en el sistema. Por esta razon para alcanzar el siguiente nivel metaestable la temperatura debe variar. Cada salto entre niveles vecinos de metaestabilidad ocurre en intervalos de tiempos inferiores que el tiempo necesario

que debe transcurrir para que la variación en la enérgia de activación sea apreciable [2,20].

Durante la transformación martensítica existe un intercambio de calor del sistema con el medio. El calor transferido Q asociado a una transición martensítica se puede conocer calculando el área del pico que representa a dicha transformación en una curva de calorimetría. El flujo de calor durante la transformación no es exactamente igual a la variación de entalpía ΔH de la transformación. La diferencia entre Q y ΔH está determinada por la contribución de la energía elástica almacenada E_{el} y el trabajo irreversible asociado a la energía disipada W_d durante la transformación. De esta forma queda:

$$Q = \int_{M_s/A_s}^{M_f/A_f} T(dS) = \Delta H - E_{el} + W_d \qquad \text{ecuación 1.1.4.1}$$

La energía elástica almacenada y la energía disipada durante la transformación martensítica pueden ser cuantificadas como la fracción que ellas representan de la entalpía total de la transformación, $E_{el}/\Delta H$ y $W_d/\Delta H$ respectivamente. Para fines prácticos una buena estimación de E_{el} y W_d quedaría como se demuestra en [21], quedando las ecuaciones 1.1.4.2 y 1.1.4.3 respectivamente.

$$E_{el} = \frac{1}{4\Delta S[(A_f - A_s) + (M_s - M_f)]} \qquad \text{ecuación 1.1.4.2}$$

$$W_d = \frac{1}{2\Delta S[(A_f + A_s) - (M_s + M_f)]} \qquad \text{ecuación 1.1.4.3}$$

1.1.4.1 Relación entre M_s y <d>.

Los fundamentos del modelo termodinámico para las transiciones de fase martensíticas termoelásticas son [2,21]:

- Durante la transición las dos fases coexisten.

- La diferencia de volumen entre las fases AST y MST conducen a una energía de deformación elástica (E_{el}). Ésta contribuye a la energía libre total del sistema, conduciendo a una región finita de estabilidad entre ambas fases.

- Las variantes martensíticas nuclean y crecen en la fase AST en condiciones de equilibrio local.

En un modo convencional de multivariantes E_{el} es parcialmente cancelada debido al autoacomodo de las diferentes variantes. En la medida que el tamaño de grano disminuye el número de variantes que se pueden acomodar decrece. El límite de este modelo es aquel donde la transformación es monovariante. De esta forma la cancelación de E_{el} que se logra en la estructura es menor en la medida que el tamaño de grano disminuye, por lo que es necesario un mayor gasto energético para que el sistema inicie la transformación martensítica [2]. Junto a la disminución de M_s para tamaños de granos menores se esperaría un aumento en la energía elástica almacenada en la estructura.

Por otra parte podemos deducir de la condición de equilibrio termodinámico, $\Delta G = 0 = \Delta H - T_o \Delta S$, que T_o decrece si ΔH disminuye y/o ΔS aumenta.

1.2 Efecto magnetocalórico.

Si le aplicamos (retiramos) un campo magnético a un material ferromagnético los espines de este se van a alinear (desordenar) según la dirección del campo. El orden (desorden) que de esta forma se produce disminuye (aumenta) la entropía magnética del sistema S_M. Si este proceso se realizara en condiciones adiabáticas la entropía térmica de la red aumenta (disminuye) para mantener constante la entropía total, consecuentemente la temperatura ΔT_{ad} del sistema aumenta (disminuye). Por otra parte, si cuando se aplica el campo el ordenamiento de los espines se produce en régimen isotérmico la variación de la entropía de la red del sistema sería nula, y la variación de la entropía total del sistema es por tanto igual a la variación de la entropía magnética experimentada por el material. Así tenemos que, tanto la variación de temperatura adiabática ΔT_{ad}, como la variación de la entropía magnética en condiciones isotérmicas ΔS_M son parámetros que proporcionan información sobre la magnitud del MCE de un material [22,23].

La cuantificación del MCE puede realizarse midiendo la variación de la entropía total a presión constante que experimenta un sistema como función de la

temperatura y el campo magnético, $S_T(T, \mu_o H)$. La entropía de un material magnético se conforma por la suma de las entropías magnética S_M, estructural de la red S_L, y electrónica S_E [24,25]:

$$S_T(T, \mu_o \mathrm{H}) = S_M(T, \mu_o \mathrm{H}) + S_L(T) + S_E(T) \qquad \text{ecuación 1.2.1}$$

S_L y S_E solo dependen de la temperatura, mientras que S_M, además de T, también depende del campo magnético $\mu_o H$. Por lo tanto, solo la componente magnética de la entropía total es la que se verá afectada cuando se varía el campo magnético externo. Además, considerando la pequeña masa que presentan los electrones, la contribución de S_E a la entropía total se considera despreciable. La figura 1.2.1 muestra en un diagrama de entropía *vs* temperatura las curvas $S_T(T)$ para un material ferromagnético hipotético sujeto a un campo magnético de $\mu_o H_o$ y $\mu_o H_1$. En la figura se representa la variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} y la variación de la entropía magnética ΔS_M como criterio de cuantificación del MCE.

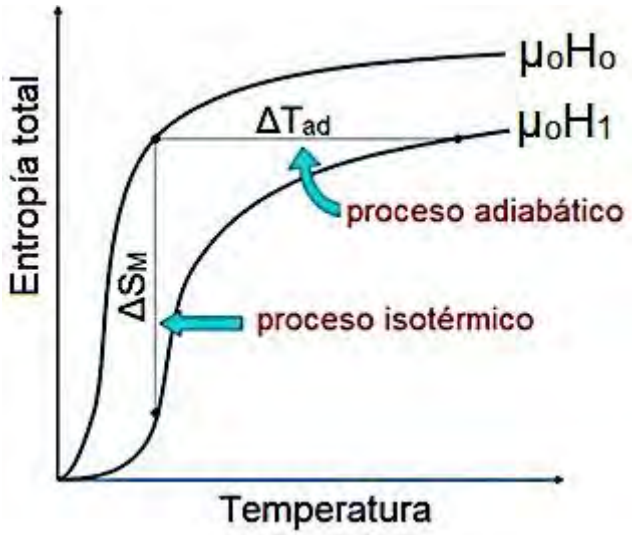


Figura 1.2.1 Entropía total en función de la temperatura para valores de campo magnético $\mu_o H = \mu_o H_o$ y $\mu_o H_1$. Se representa la variación de entropía adiabática ΔT_{ad} y la variación de la entropía magnética ΔS_M entre los estados a $\mu_o H_o$ y $\mu_o H_1$ para los procesos adiabático e isotérmico, respectivamente. [26].

Cuando el campo magnético varía de $\mu_o H_o$ a $\mu_o H_1$ en condiciones adiabáticas la entropía total del sistema permanece inalterada, por tanto: $\Delta S_T = \Delta S_M + \Delta S_L + \Delta S_E$

= 0. Como la entropía magnética cambia la entropía estructural y electrónica varían, $\Delta(S_L + S_E) = -\Delta S_M$ [22], resultando en un cambio en temperatura $\Delta T_{ad}(T)_{\mu o \Delta H}$. Esta queda definida como [24,27]:

$$\Delta T_{ad}\,(T)_{T,\mu o\Delta H,P} = \left[T(S)_{\mu oH1} - T(S)_{\mu oH0}\right]_{S,P} \qquad \text{ecuación 1.2.2}$$

Cuando el campo magnético varia de $\mu_o H_o$ a $\mu_o H_1$ a una temperatura constante, entonces el MCE puede ser descrito como [24,27]:

$$\Delta S_M\,(T)_{T,\mu o\Delta H,P} = \left[S(T)_{\mu oH1} - S(T)_{\mu oH0}\right]_{T,P} \qquad \text{ecuación 1.2.3}$$

La relación entre $S(T)_{\mu oH1}$ y $S(T)_{\mu oHo}$ a presión constante determina la magnitud y el signo de ΔS_M [24].

$\Delta T_{ad}(T)$ puede obtenerse a partir de métodos directos de medición, mientras que $\Delta S_M(T)$ suele medirse a partir del método indirecto para el que se miden isotermas de magnetización. Posteriormente, usando las ecuaciones de Maxwell se puede calcular $\Delta S_M(T)$. Las ecuaciones de Maxwell son:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P} \qquad \text{ecuación 1.2.4}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,P} \qquad \text{ecuación 1.2.5}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,P} \qquad \text{ecuación 1.2.6}$$

De la ecuación 1.2.4 se obtiene la relación entre la variación de entropía magnética y la magnetización M:

$$\Delta S_M(T,\Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH \qquad \text{ecuación 1.2.7}$$

Sin embargo, en la práctica la integral se reduce a la siguiente sumatoria:

$$\Delta S_M(T,\Delta H) = \sum_i \left[\frac{(M_{m+1}-M_m)H_i}{T_{m+1}-T_m}\right] \Delta H_i \qquad \text{ecuación 1.2.8}$$

La forma de campana que tiene la curva de la dependencia de la variación de la entropía magnética con la temperatura se muestra en la figura 1.2.2. El valor máximo $|\Delta S_M^{max}|$ de la variación de la entropía magnética ΔS_M se obtiene a la temperatura de Curie T_C para el caso de una transición de segundo orden.

Otro parámetro que resulta importante para evaluar el MCE de un material es su capacidad de refrigeración (RC). Esta se define como la cantidad de calor que puede ser transferida por el material refrigerante desde el foco frio hacia el foco caliente considerando un ciclo de refrigeración termodinámico ideal [27,28].

Utilizando las temperaturas a las que el valor de $|\Delta S_M^{max}| = |\Delta S_M^{max}|/2$ como las temperaturas de los foco caliente T_{hot} y frio T_{cold}, podemos definir el rango de temperatura de trabajo del material, dado por $\delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{frio}$ [27]. Hay tres formas diferentes de estimar la capacidad refrigerante del material: (a) RC-1 = $|\Delta S_M^{max}| * \delta T_{FWHM}$, área del rectángulo delimitado por ΔS_M^{max} y T_{hot} y T_{cold} [27]; (b) RC-2 = $\int_{T_{cal}}^{T_{frio}} [\Delta S_M(T)]_{\Delta H} dT$ área bajo de la curva de ΔS_M entre T_{hot} y T_{cold}, y; (c) RC-3, que según el criterio dado por Wood y Potter [29] es igual al área del rectángulo de mayor área que se puede inscribir debajo de la curva $\Delta S_M(T)$.

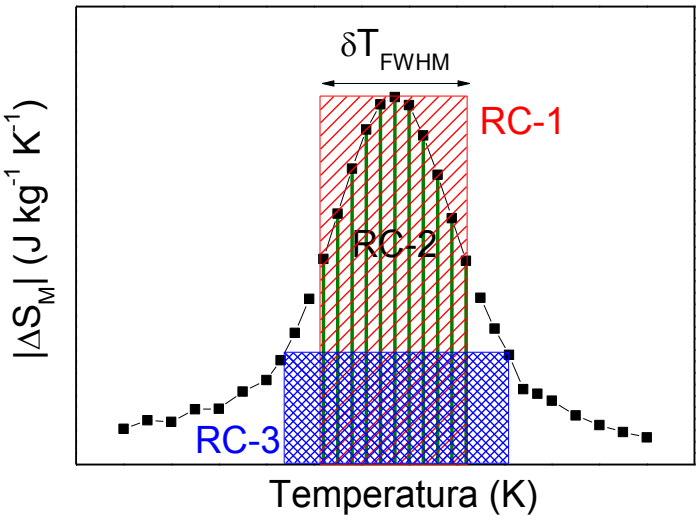


Figura 1.2.2 Representación esquemática de la variación de entropía magnética con la temperatura, y de los criterios RC-1, RC-2 y RC-3 que siguen para estimar la capacidad de refrigeración. Los datos graficados corresponden a la muestra AQ-850, misma que se estudia en el capítulo 5.

Efectos magnetocalóricos “gigantes” (GMCE) se han reportado en materiales que presentan una transición magneto-estructural de fase acoplada de primer orden (FOPT) [22,28,30-33]. En algunos casos, el GMCE supera en un factor de tres al MCE reportado para materiales con transición de segundo orden. Ya se ha establecido que el GMCE se obtiene de la transición magneto-estructural acoplada. En este sentido Pecharsky y colaboradores propusieron que en los materiales con GMCE la variación de entropía total ΔS_T inducida por la acción del campo magnético es la suma de la variación de entropía magnética ΔS_M convencional asociada a la transición de segundo orden de una de las fases cristalográficas y la diferencia de entropía estructural entre las dos fases cristalográficas ΔS_{str} [22,34]:

$$\Delta S_T = \Delta S_M + \Delta S_{str} \qquad \text{ecuación 1.2.8}$$

Para explicar esto toman como ejemplo las aleaciones $Gd_5(Si_{2.5}Ge_{1.5})$ y $Gd_5(Si_2Ge_2)$. La primera muestra un MCE convencional asociado a una transición de 2do orden, mientras que la aleación $Gd_5(Si_2Ge_2)$ posee un GMCE debido a una transición de primer orden entre las fases paramagnética y ferromagnética.

La figura 1.2.3 ilustra las curvas de entropía total con temperatura para las aleaciones $Gd_5(Si_{2.5}Ge_{1.5})$ y $Gd_5(Si_2Ge_2)$ (para la descripción que sigue emplearemos la definición de variables usada por los autores en [35]). En esta, con el objetivo de comparar S_T entre las dos aleaciones se empla una temperatura normalizada a $(T - T_C)$ y $(T - T_{tr})$ para el $Gd_5(Si_{2.5}Ge_{1.5})$ y $Gd_5(Si_2Ge_2)$, respectivamente. Donde T_C = 312 K, y T_{tr} = 270 K; T_{tr} se considera como la temperatura a la que la transformación estructural se ha completado. Adicionalmente, la función $S_T(T)$ para el $Gd_5(Si_{2.5}Ge_{1.5})$ fue corregida para hacer coincidir las curvas S(T) para el $Gd_5(Si_{2.5}Ge_{1.5})$ y $Gd_5(Si_2Ge_2)$ para $\mu_oH = 0$ en la region $T < T_{tr}$.

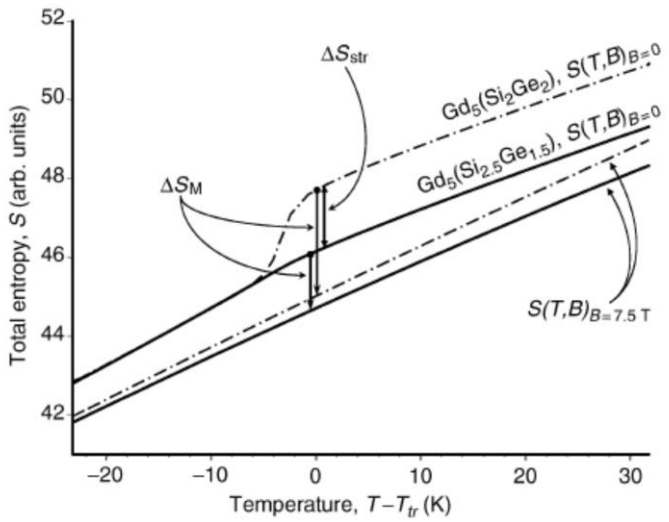


Figura 1.2.3 Curvas S(T) para las aleaciones $Gd_5(Si_{2.5}Ge_{1.5})$ y $Gd_5(Si_2Ge_2)$ para μ_oH = 0 y 7.5 T. Estas se corresponden con las lineas punteadas y continuas, respectivamente. Las flechas verticales indican la magnitud del MCE (representado por los autores como la variación de la entropía magnética ΔS_M) para las aleaciones $Gd_5(Si_{2.5}Ge_{1.5})$ y $Gd_5(Si_2Ge_2)$, y la variación de entropía estructural ΔS_{str} para el $Gd_5(Si_2Ge_2)$. [35].

Obsérvese de la figura 1.2.3 que para el caso de la muestra FOPT [i.e. $Gd_5(Si_2Ge_2)$] la relación de la ecuación 1.2.8 se cumple satisfactoriamente si consideramos como válida la aproximación de que la componente magnética ΔS_M de la variación total de la entropia ΔS_T de la transformación magneto-estructural acoplada del $Gd_5(Si_2Ge_2)$ es igual a la ΔS_M asociada la transición SOPT del $Gd_5(Si_{2.5}Ge_{1.5})$. La ΔS_T del $Gd_5(Si_2Ge_2)$ está identificada con la flecha vertical del centro. Este resultado se demuestra en [22].

Teniendo en consideración lo anterior, es de esperar un GMCE mayor en aquellos materiales en que la contribución estructural ΔS_{str} a la variación de la entropia total ΔS_T sea mayor. En este sentido se ha establecido que ΔS_{str} es proporcional al cambio de volumen relativo $\Delta V/V$ entre las fases involucradas en la transformación magneto-estructural [22]. En la figura 1.2.4 se muestra la dependenecia casi lineal entre estas dos variables para un estudio realizado en varios materiales con transición FOPT.

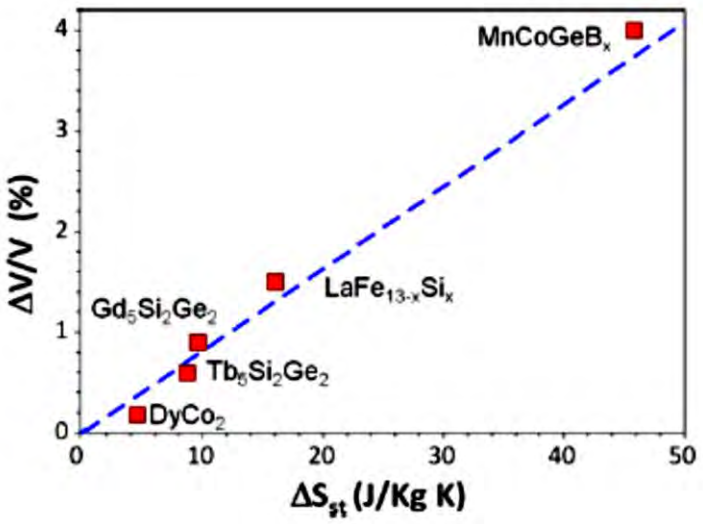


Figura 1.2.4 Cambio de volumen relativo ΔV/V *vs* la variación de entropía estructural ΔS_{str} para compuestos con transición de primer orden y GMCE. [22].

En la figura 1.2.4 destaca por la magnitud de la contribución estructural la aleación $MnCoGeB_x$. En este sistema se ha estimado que la contribución estructural ΔS_{str} a la variación de la entropia total ΔS_T es ~ 90 %. En la tabla 1.2.1 se muestran los valores de ΔS_T, ΔS_M, y ΔS_{str} para aleaciones $MnCoGeB_x$ con X = 0.02 y 0.03, y $Gd_5(Si_2Ge_2)$ reportados en [22] para una variación de campo magnético $\mu_o\Delta H$ de 2 T y 5T.

Tabla 1.2.1: Variación de entropía total ΔS_T, magnética ΔS_M y estructural ΔS_{str} para aleaciones de composición $MnCoGeB_{0.02}$, $MnCoGeB_{0.03}$, y $Gd_5(Si_2Ge_2)$, para $\mu_o\Delta H$ = 2 y 5 T calculadas en la referencia [22]. ΔS_{str} fue calculada usando la ecuación 1.2.8.

	$\mu_o\Delta H$ (T)	$-\Delta S_T$ ($Jkg^{-1}K^{-1}$)	$-\Delta S_M$ ($Jkg^{-1}K^{-1}$)	$-\Delta S_{str}$ ($Jkg^{-1}K^{-1}$)
$MnCoGeB_{0.02}$	2	22.5	2.5[a]	20.0
$MnCoGeB_{0.02}$	5	53.3	3.4[a]	49.9
$MnCoGeB_{0.03}$	2	19.1	2.5[a]	16.6
$MnCoGeB_{0.03}$	5	45.0	3.4[a]	41.6
$Gd_5(Si_2Ge_2)$	2	15.9	5.3[b]	10.6
$Gd_5(Si_2Ge_2)$	5	19.6	9.6[b]	10.0

[a]ΔS_M se asumió igual a la del material SOPT $MnCoGeB_{0.05}$ reportado en [36],
[b]ΔS_M se asumío igual a la del material SOPT $Gd_5(Si_{2.5}Ge_{1.5})$.

Es importante decir que aunque el método de estimación de ΔS_M a partir de la medición de las isotermas de magnetización ha sido ampliamente utilizado en materiales con transición de segundo orden existe un debate abierto sobre la interpretación de los resultados que se obtienen cuando se sigue esta metodología en materiales con transición de primer orden. Las consideraciones especiales que se deben tener en el empleo de este método para materiales con transición magneto-estructural acoplada se discutirán en detalle en el capítulo 3.

1.3 Referencias.

[1] K. Otsuka and T. Kakeshita, “Science and Technology of Shape-Memory Alloys : New Developments,” *MRS Bull.*, pp. 91–100, 2002.

[2] J. Ortín and A. Planes, “Thermodynamics and hysteresis behaviour of thermoelastic martensitic trans- formations,” *J. Phys. IV*, vol. 1, pp. 13–23, 1991.

[3] R. J. Wasilewski, “On the Nature of the Martensitic Transformation,” *Metall. Trans.*, vol. 6, pp. 1405–1418, 1975.

[4] R. J. Wasilewski, “Deformation Twinning as a Mode of Energy Accommodation,” *Metall. Trans.*, vol. 1, pp. 1333–1335, 1970.

[5] K. Otsuka and X. Ren, “Recent developments in the research of shape memory alloys,” *Intermetallics*, vol. 7, pp. 511–528, 1999.

[6] S. B. Roy, “First order magneto-structural phase transition and associated multi-functional properties in magnetic solids.,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, p. 183201, Apr. 2013.

[7] G. B. Olson and M. Cohen, “A General Mechanism of Martensitic Nucleation = Part I . General Concepts and the FCC HCP Transformation,” *Metall. Trans. A*, vol. 7A, pp. 1897–1904, 1976.

[8] G. B. Olson and M. Cohen, “A General Mechanism of Martensitic Nucleation: Part III. Kinetics of Martensitic Nucleation,” *Metall. Trans. A*, vol. 7A, pp. 1915–1923, 1976.

[9] G. B. Olson and M. Cohen, “A perspective on martensitic nucleation,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 11, pp. 1–30, 1981.

[10] G. B. Olson and M. Cohen, “A General Mechanism of Martensitic Nucleation-Part II. FCC -BCC and Other Martensitic Transformations,” *Metall. Trans. A*, vol. 7A, pp. 1905–1914, 1976.

[11] J. R. C. Guimarães and P. R. Rios, “Martensite start temperature and the austenite grain-size,” *J. Mater. Sci.*, vol. 45, pp. 1074–1077, 2009.

[12] M. Tang, J. H. Zhang, and T. Y. Hsu (Xu Zuyao), “One-dimensional model of martensitic transformations,” *Acta Mater.*, vol. 50, pp. 467–474, 2002.

[13] A. Borgenstam, M. Hillert, and J. Agren, “Critical temperature for growth of martensite,” *Acta Met. mater.*, vol. 43, pp. 945–954, 1995.

[14] A. Borgenstam and M. Hillert, “Nucleation of isothermal martensite,” *Acta Mater.*, vol. 48, pp. 2777–2785, 2000.

[15] D. G. Mcmurtrie and C. L. Magee, “The Average Volume of Martensite Plates During Transformation,” *Metall. Trans.*, vol. 1, pp. 3185–3191, 1970.

[16] J. P. Hirth, “The Influence of Grain Boundaries,” *Metall. Trans.*, vol. 3, pp. 3047–3067, 1972.

[17] G. B. Olson, K. Tsuzaki, and M. Cohen, “Statistical Aspects of Martensitic Nucleation,” in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, pp. 129–148, 1987.

[18] H. S. Yang and H. K. D. H. Bhadeshia, “Austenite Grain Size and the Martensite – Start Temperature,” *Scr. Mater.*, vol. 60, pp. 493–495, 2009.

[19] K. Seki, H. Kura, T. Sato, and T. Taniyama, “Size dependence of martensite transformation temperature in ferromagnetic shape memory alloy FePd,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, p. 063910, 2008.

[20] L.-C. Chang, “On Diffusionless Transformation in Au-Cd Single Crystals Containing 47.5 Atomic Percent Cadmium: Characteristics of Single-Interface Transformation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 23, p. 725, 1952.

[21] P. Shamberger and F. Ohuchi, “Hysteresis of the martensitic phase transition in magnetocaloric-effect Ni-Mn-Sn alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 144407, 2009.

[22] K. A. Gschneidner, Y. Mudryk, and V. K. Pecharsky, “On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition,” *Scr. Mater.*, vol. 67, pp. 572–577, 2012.

[23] K. G. Sandeman, “Magnetocaloric materials: The search for new systems,” *Scr. Mater.*, vol. 67, pp. 566–571, 2012.

[24] P. Shamba, “Tuning phase transitions and magnetocaloric properties of novel materials for magnetic refrigeration,” University of Wollongong, 2012.

[25] V. K. Pecharsky and K. A. G. Jr, “Magnetocaloric efect and magnetic refrigeration,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, no. January, pp. 44–56, 1999.

[26] “The magnetocaloric effect.” [Online]. Available: http://magnetocaloric.web.ua.pt/mce.html. [Accessed: 09-Jun-2014].

[27] K. A. Gschneidner and V. K. Pecharsky, “Magnetocaloric Materials,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 387–429, 2000.

[28] N. M. Bruno, C. Yegin, I. Karaman, J.-H. Chen, J. H. Ross, J. Liu, and J. Li, “The effect of heat treatments on $Ni_{43}Mn_{42}Co_4Sn_{11}$ meta-magnetic shape memory alloys for magnetic refrigeration,” *Acta Mater.*, vol. 74, pp. 66–84, 2014.

[29] M. E. Wood and W. H. Potter, “General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity,” *Cryogenics (Guildf).*, vol. 25, pp. 667–683, 1985.

[30] V. Franco, J. S. Blázquez, B. Ingale, and a. Conde, “The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 42, pp. 305–342, 2012.

[31] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, “Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys.,” *Nat. Mater.*, vol. 4, pp. 450–454, 2005.

[32] S. C. Ma, Y. X. Zheng, H. C. Xuan, L. J. Shen, Q. Q. Cao, D. H. Wang, Z. C. Zhong, and Y. W. Du, “Large roomtemperature magnetocaloric effect with negligible magnetic hysteresis losses in $Mn_{1-x}V_xCoGe$ alloys,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, pp. 135–139, 2012.

[33] M. K. Chattopadhyay, V. K. Sharma, and S. B. Roy, “Thermomagnetic history dependence of magnetocaloric effect in $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 022503, 2008.

[34] V. K. Pecharsky, A. P. Holm, K. A. Gschneidner, and R. Rink, “Massive Magnetic-Field-Induced Structural Transformation in Gd_5Ge_4 and the Nature of the Giant Magnetocaloric Effect,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 197204, 2003.

[35] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, “Magnetocaloric Effect Associated with Magnetostructural Transitions,” in *In magnetism and struture in functional materials.*, Berlin: Springer-Verlag, pp. 199–222, 2005.

[36] N. T. Trung, L. Zhang, L. Caron, K. H. J. Buschow, and E. Br ck , “Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 172504, 2010.

Capítulo 2: Técnicas experimentales.

2.1 Equipos utilizados:

Durante el desarrollo del presente trabajo se utilizaron los equipos que se describen a continuación:

Horno de Arco: Materials Research Furnaces INC. Modelo TA-200. Perteneciente a la División de Materiales Avanzados (IPICYT), México.

Sistema de temple rotatorio "Melt-spinner": Perteneciente al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México.

Difractómetro de rayos X: BRUKER, modelo D8 ADVANCED. Radiación utilizada CuKα (λ = 1.548 Å). Perteneciente a la División de Materiales Avanzados (IPICYT), México.

Calorímetro diferencial de barrido: TA Instruments, modelo Q200. Perteneciente al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN, IPICYT), México.

Microscopio electrónico de barrido:

(a) Phillips, modelo XL-30. Equipado con un espectroscopio de energía dispersiva de rayos-X (EDS). Perteneciente al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN, IPICYT), México.

(b) FIB DUAL BEAM FEI HELIOS 600 NANOLAB platform. Perteneciente al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN, IPICYT), México.

Sistema de medición de propiedades físicas: Quantum Design, modelo PPMS-9T, equipado con módulo de magnetometría vibracional. Perteneciente al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN, IPICYT), México.

2.2 Obtención de aleaciones por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio ("melt spinning").

Aleaciones en forma de cintas de composición $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$, $MnCoGeB_{0.02}$ y $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$ fueron hechas por el método de temple rotatorio o melt-spinning. Las cintas se obtuvieron a partir de aleaciones (de aproximadamente 3 g de masa) elaboradas por fusión con arco eléctrico en atmósfera de Argón (99.998 %). Las aleaciones en bulto fueron fundidas en tres ocasiones para garantizar su homogeneidad química. La pureza y el nombre de la firma del proveedor de los elementos químicos utilizados se muestran en la tabla 2.2.1.

Tabla 2.2.1 Elementos químicos utilizados para la obtención de las aleaciones estudiadas.

elemento	símbolo	suministrador	Pureza (%)
Boro	B	Ventron	99.8
Cobalto	Co	Alfa Aesar	99.95
Estaño	Sn	Aldrich	99.998
Germanio	Ge	Alfa Aesar	99.9999
Manganeso	Mn	Alfa Aesar	99.9998
Níquel	Ni	Alfa Aesar	99.99

La obtención de las cintas por el método de melt-spinning consta de los siguientes pasos:

1. La aleación en forma de bulto se funde por inducción electromagnética utilizando una fuente de radiofrecuencia de 12 kW.
2. La aleación líquida se inyecta sobre una rueda giratoria de cobre aplicando una sobre presión de Ar.

3. Al contacto del líquido con la rueda giratoria la aleación solidifica en forma de cinta.

Este proceso se desarrolla en una cámara con atmósfera controlada de argón de alta pureza (99.998 %) para evitar la oxidación del material. En la figura 2.2.1(a) aparece una representación esquemática de la cámara de un sistema de solidificación por temple rotatorio. Las cintas producidas por la técnica del "melt spinning" suelen tener espesores de pocos o decenas de micrómetros y tener sus caras relativamente paralelas entre sí, éstas suelen ser referidas como la cara de contacto (CS) con la rueda giratoria, y la cara libre o de no contacto (NCS) durante el proceso de formación (solidificación) de la cinta. Cuando el material que se sintetiza por esta técnica cristaliza (como es el caso de las aleaciones de estudio en la presente tesis) es frecuente que su microestructura se caracterice por poseer granos columnares que crecen con su eje mayor perpendicular a las caras de las cinta y su tamaño puede llegar a abarcar todo el espesor de la cinta [1]. En la figura 2.2.1(b) se representa una microestructura de tipo columnar típica, en la que los granos crecen a lo largo de la sección transversal de la cinta

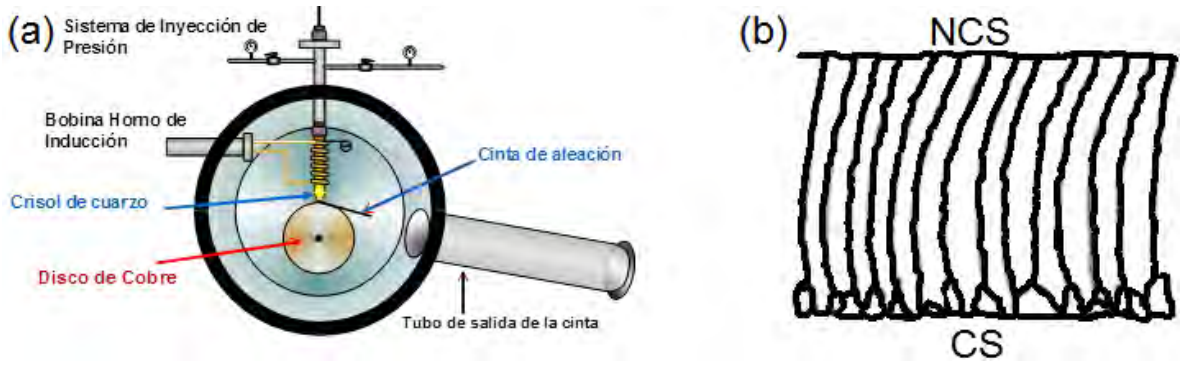


Figura 2.2.1. (a) Representación esquemática de la cámara de un sistema de temple rotatorio y las diferentes partes que la integran. (b) representación de la sección transversal de una cinta obtenida por esta técnica, se muestran las caras de contacto (CS) y no contacto (NCS) con la rueda de cobre.

Las cintas recién obtenidas se encapsularon en tubos de cuarzo y se sometieron a un tratamiento térmico en atmósfera de argón para mejorar el orden estructural y químico.

2.3 Técnicas de caracterización.

2.3.1 Análisis estructural por difracción de Rayos X (XRD).

La técnica de difracción por rayos X, en inglés “X ray diffraction” (XRD), consiste en hacer incidir en el material de estudio una radiación electromagnética (rayos X) que tiene elevada energía y una longitud de onda que es del orden de los espacios interatómicos de los sólidos cristalinos (~ 1.5 Å). Cuando un haz de rayos X incide en un sólido, parte de éste se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos que se encuentran en el trayecto del haz. De esta forma, el rayo difractado contiene información acerca de la posición y tipo de átomos con los que interactuó. En la figura 2.3.1.1 se consideran dos planos paralelos, esto es, que tienen los mismos índices de Miller hkl, y separados por una distancia interplanar d_{hkl}. Considérese que un haz paralelo, monocromático y coherente de rayos X de longitud onda λ incide en estos planos según el ángulo θ. Dos rayos de este haz, señalados como 1 y 2, inciden formando un ángulo θ con los planos y son dispersados por los átomos P y Q. La interferencia entre los rayos dispersados será constructiva siempre que la diferencia de recorrido entre 1-P-1’ y 2-Q-2’ (SQ + QT) equivalga a un número entero, n, de longitudes de onda. Es decir, la condición para la difracción es:

$$n\lambda = SQ + QT \qquad \text{ecuación 2.3.1.1}$$

ó

$$n\lambda = d_{hkl}\,\mathrm{sen}(\theta) + d_{hkl}\,\mathrm{sen}(\theta) = 2d_{hkl}\,\mathrm{sen}(\theta) \qquad \text{ecuación 2.3.1.2}$$

La ecuación 2.3.1.2 es conocida como la ley de Bragg; donde n es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero. Esta expresión relaciona la longitud de onda de los rayos X con la distancia interplanar y el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la condición de interferencia constructiva la interferencia es de muy baja intensidad [2]. Un haz incidente de rayos X es dispersado en todas direcciones, pero, dada la periodicidad estructural de los materiales cristalinos la intensidad del haz difractado sólo será amplificada en aquellas direcciones en donde se cumpla la condición de interferencia

constructiva, originando un patrón de difracción. La medición de la intensidad y posición de los picos difractados más intensos, junto a su análisis por medios matemáticos, permiten conocer el tipo de estructura cristalina que posee el material.

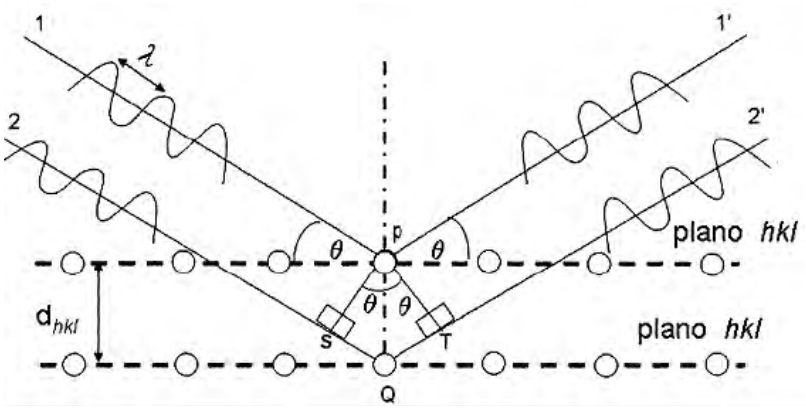


Figura 2.3.1.1. Esquema del proceso de difracción de rayos X por una estructura cristalina [2].

La difracción de rayos X fue la técnica empleada para el estudio de las características estructurales de las muestras sujetas a estudio en la presente tesis. Cintas pulverizadas y en trozos fueron depositadas uniformemente sobre la superficie del portamuestras. Esto permitió estudiar, por comparación, aquellas direcciones cristalográficas, de los granos, que son favorecidas en su crecimiento según la dirección perpendicular a la superficie de las cintas. Los patrones de difracción de rayos X se midieron con radiación CuK_α (λ = 1.548 Å) en el intervalo $20^o \leq 2\theta \leq 80^o$, con paso de 0.02^o y tiempo de conteo de 5-10 segundos. La indización de los patrones de difracción y el cálculo de los parámetros de red se realizaron por refinamiento de Rietveld con la ayuda del programa Powdercell.

2.3.2 Análisis Microestructural por microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido, en inglés “scanning electron microscopy” (SEM), es un microscopio que en lugar de luz visible utiliza un haz de electrones. Estos microscopios suelen tener una gran profundidad de campo y producen imágenes de alta resolución. Para la obtención de imágenes por esta técnica, la

superficie se barre con un haz incidente de electrones que fueron previamente acelerados en un campo eléctrico y luego enfocados sobre la superficie de la muestra mediante lentes electromagnéticos. Como consecuencia de la interacción de los electrones de incidencia con los átomos propios del material se producen rayos X, electrones Auger, electrones retrodispersados, catodoluminisencia y electrones secundarios [3]. En nuestro caso, las imágenes de microscopia electrónica de barrido obtenidas se hicieron usando un detector de electrones secundarios.

Los electrones secundarios se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones de los niveles interiores para *saltar* fuera del átomo [3]. Estos electrones son de muy baja energía (menor a 5 eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie de la muestra para escapar, de esta forma se obtiene información topográfica de la muestra. Para formar las imágenes, los electrones secundarios son recogidos y contados por el detector de electrones secundarios situado a los lados de la muestra.

A las muestras en forma de cintas que se estudian en la presente tesis se le tomaron imágenes de SEM de sus caras de CS y NCS, así como de la sección transversal. Las imágenes de microscopía se obtuvieron con el objetivo de estudiar la morfología de los grano, así como estimar el tamaño medio de estos. Para el cálculo del tamaño medio de grano se utilizó el criterio del diámetro de Feret.

Cuando se mide el tamaño de un cuerpo tridimensional simple, como un cubo, es necesario dar las dimensiones de su largo, ancho y alto; un total de tres números por cuerpo. Esto resulta poco práctico si se desea hacer una distribución del tamaño de muchos cuerpos diferentes, y se complica todavía más si se considera que las partículas tienen formas más complejas e irregulares que un cubo. Es decir, se mide alguna propiedad dependiente del tamaño de la partícula como el masa, volumen o área superficial, y se asume que ésta se refiere a una esfera; por lo tanto se deriva a un único número, el diámetro de esta esfera, para describir a la

partícula en tamaño. Para el análisis granulométrico de un material cristalino usualmente se reporta el diámetro promedio y la desviación estándar de un muestreo significativo de las partículas que conforman la muestra que se estudia. Para una geometría esférica de partículas es relativamente sencillo realizar el cálculo, ya que sólo basta con medir diámetros. Para partículas irregulares, resulta muy complicado describir con exactitud cada una de las partículas presentes en la muestra.

Existen varias formas de definir el tamaño de una partícula de morfología irregular según su diámetro equivalente [4]. En este trabajo se utilizó el diámetro de Feret (d_f) como medida de estimación del tamaño de la partícula [4]. El diámetro de Feret se define como el "valor medio de la distancia entre pares de líneas paralelas tangentes al perímetro proyectado de la partícula" figura 2.3.2.1 [4].

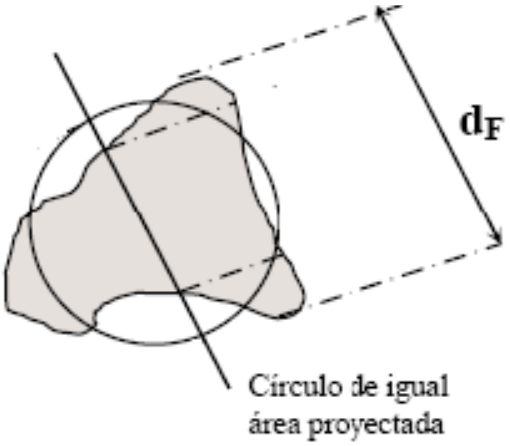


Figura 2.3.2.1. Representación esquemática de un grano de forma irregular y la estimación de su tamaño según el diámetro de Feret.

Después de haber medido el valor del diámetro de Feret de un número representativo de partículas para cada muestra se calcula el promedio y la desviación estándar del conjunto de valores medidos.

2.3.3 Análisis de composición química por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS).

La espectrometría de dispersión de energía de rayos-X, en inglés “energy dispersive X ray spectroscopy” (EDS), es una técnica en la que se mide la energía de los rayos X emitidos por la muestra [3]. Los electrones del haz incidente pueden arrancar electrones de las capas más interna de los átomos con los que interaccionan. Cuando un electrón de una capa más externa pasa a ocupar el nivel liberado, el átomo emite un fotón de rayos X para volver a su estado fundamental. La energía emitida por esta vía es característica del elemento atómico del que proviene y su magnitud depende de la transición entre los niveles energéticos en la que se produjo [3].

El análisis de la composición química media de las muestras fabricadas se realizó mediante EDS. Para la estimación de la composición química elemental se usó el sistema de microanálisis marca EDAX del microscopio electrónico de barrido Phillips modelo XL-30. Los valores promedio, con su respectiva desviación estándar, de la composición química de cada muestra fueron calculados en base a más de 30 mediciones realizadas a cada muestra. En el caso de las cintas se hicieron análisis en ambas caras, CS y NCS.

2.3.4 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la técnica de calorimetría diferencial de barrido, en inglés “differential scanning calorimetry” (DSC), la diferencia de flujo de calor de una muestra con respecto a una referencia es medida como función de la temperatura [5][6]. Durante el experimento la muestra y la referencia se mantienen a la misma temperatura. Si durante el barrido en temperatura la muestra experimenta una transformación física, como por ejemplo una transición de fase, ésta produce un mayor/menor flujo de calor que la referencia. Como resultado se obtiene una curva de flujo de calor versus temperatura con un pico exotérmico o endotérmico [5][6]. En el presente trabajo los procesos exotérmicos de las curvas de DSC que se reportan están representados como picos positivos.

Las curvas de calorimetría se le realizaron a cintas con masa ~10 mg a una velocidad de enfriamiento/calentamiento de 10 K/min. Se realizaron dos mediciones por muestra para verificar la reproducibilidad en los resultados. Las temperaturas inicial y final de las transiciones martensítica y austenítica M_s, M_f, A_s, y A_f, respectivamente, fueron determinadas de las curvas de calorimetría por intersección de tangentes, tal y como se ilustra en la figura 2.3.4.1. Aunque éste método es ampliamente utilizado, es pertinente señalar que en algunos trabajos publicados en la literatura las temperaturas de inicio y fin de la transformación es determinada, por ejemplo, calculando la fracción transformada del pico de transformación a partir de la integración de éste. De esta forma entre ambos métodos puede haber una pequeña desviación.

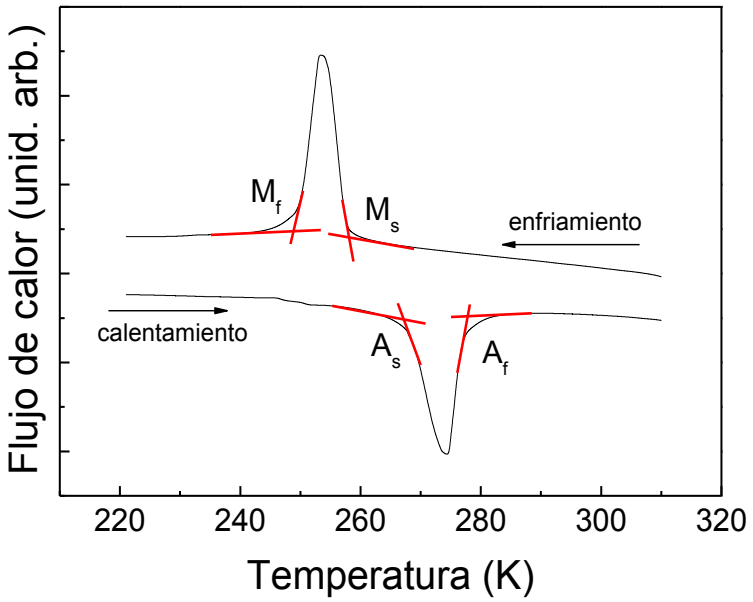


Figura 2.3.4.1. Curva de DSC donde se esquematiza la metodología que se siguió para determinar las temperaturas de inicio y fin de las transiciones martensítica y austenítica, M_s, M_f, A_s, y A_f, respectivamente.

2.3.5 Mediciones de magnetización mediante magnetometría vibracional (PPMS).

El módulo de magnetometría vibracional de la plataforma para la medición de propiedades físicas tipo PPMS (siglas del inglés “Physical Property Measurement System”) de la Quantum Design permite hacer mediciones de momento magnético de hasta 10^{-6} emu. La medida se lleva a cabo midiendo el voltaje inducido en un sistema de bobinas de detección (pick up) mientras la muestra se hace oscilar sinusoidalmente en el denominado “punto de silla” [7].

Las medidas de magnetización se realizaron punto a punto en un rango de temperatura entre 10 K y 400 K. Las curvas termo-magnéticas en régimen de enfriamiento FC (siglas del inglés “field cooling”) y calentamiento FH (siglas del inglés “field heating”) se midieron para un campo magnético fijo de $\mu_o H$ = 5 mT y $\mu_o H$ = 5 T, a una velocidad de enfriamiento/calentamiento de 1 K/min.

Las isotermas de magnetización $M(\mu_o H)$ se midieron en aumento de campo FU (siglas del inglés “field-up”) y decremento de campo FD (siglas del inglés “field-down”) para valores de campo entre $\mu_o H = 0$ y $\mu_o H_{max}$ = 5 T en régimen “ no overshoot” (i.e., la muestra se lleva al valor de campo requerido por aproximación asintótica). Para el cálculo de la variación de la entropía magnética $\Delta S_M(T)$ y la capacidad de refrigeración RC se utilizó un programa al cual se le ingresan los datos de temperatura, campo, y magnetización de las curvas de magnetización. Dicho programa fue desarrollado por el Dr. Pablo Alvarez Alonso, Universidad del País Vasco y M.C. Gerardo Daniel Pérez, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato. Los pasos que siguen para calcular $\Delta S_M(T)$ y RC se muestran en el anexo I.

2.4 Referencias.

[1] B. Cantor, W. T. Kim, B. P. Bewlay, and A. G. Gillen, “Microstructure-cooling rate correlations in melt-spun alloys,” *J. Mater. Sci.*, vol. 26, pp. 1266–1276, 1991.

[2] W. Callister, *“Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales,”* Reverté. Barcelona, 1997.

[3] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer. 2005.

[4] R. Xu and O. A. Di Guida, “Comparison of sizing small particles using different technologies,” *Powder Technol.*, vol. 132, pp. 145–153, 2003.

[5] P. J. Haines, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. RSC, 2002.

[6] E. N. Kaufmann, *Characterization of Materials Volume*. Wiley-Interscience, 2003.

[7] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, IEEE Press. 2009.

Capítulo 3: Determinación de la curva de entropía magnética a partir de la relación de Maxwell en materiales con transiciones de primer orden.

3.1 Introducción y objetivos del capítulo.

La curva de variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T)$ obtenida a partir de la integración numérica de la relación de Maxwell alrededor de la temperatura de transición magnética de un material ferromagnético es la manera más común de caracterizar su efecto magnetocalórico [1]. Según se ha discutido, el protocolo térmico que usualmente se usa para para medir las isotermas de magnetización en materiales con transiciones de 2do orden (SOPT), o protocolo convencional[1], no es aplicable a la mayoría de los materiales con transición magneto-estructural de primer orden (FOPT) [2-4]. Sin embargo, aún existe confusión en la literatura sobre cuál debe ser el protocolo térmico que se debe emplear para la determinación de las isotermas de magnetización y, por lo tanto, la estimación correcta de ΔS_T en materiales con FOPT. Esto significa que en muchos de los trabajos que se publican tanto las curvas de la variación de entropía total $\Delta S_T(T)$ como los valores de la variación de la entropía máxima $|\Delta S_T^{max}|$ que son reportados para materiales con transición FOPT no son correctos.

Teniendo en cuenta esto, los objetivos del presente capítulo son los siguientes:

1. Estudiar las causas que originan la sobrestimación de $|\Delta S_T^{max}|$ en materiales que presentan transición de fase magneto-estructural acoplada de primer orden. Como caso de estudio hemos tomado una aleación $MnCoGeB_{0.02}$, que es uno de los sistemas estudiados en la presente tesis.

2. Establecer el protocolo térmico correcto para la medición de las isotermas de magnetización en materiales con FOPT. Los resultados obtenidos se comparan con el protocolo de medición más aceptado hasta el momento, que es el recomendado por L. Caron y colaboradores [4].

[1] Este protocolo térmico consiste en medir las isotermas de magnetización de manera sucesiva según se aumenta o se disminuye la temperatura.

Para contextualizar mejor esta problemática, a continuación se describen los protocolos térmicos más empleados para la medición de las isotermas de magnetización en materiales con transición de 2do y 1er orden.

3.2 Determinación de la curva de entropía magnética en función de la temperatura a partir de la relación de Maxwell en materiales ferromagnéticos con transición de segundo orden.

Supongamos un material ferromagnético con transición magnética de segundo orden y temperatura de Curie T_C. En este tipo de materiales el procedimiento que se sigue para determinar la curva de la variación de la entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T)$ a partir de la relación de Maxwell es el siguiente [4].

1. Se mide experimentalmente un número apreciable de isotermas de magnetización en función del campo aplicado para valores de temperatura por debajo y por encima a la temperatura de Curie del material. La figura 3.2.1(a) ilustra las isotermas de magnetización típicas para un material con transición de segundo orden. En ellas se aprecia la forma que tienen las curvas cuando el material transita de la región paramagnética (isoterma medida a la temperatura T_h) a la región ferromagnética (isoterma medida a la temperatura T_l) según disminuye la temperatura.

2. Se integra numéricamente la ecuación de Maxwell (ecuación 1.2.7) a partir de las isotermas medidas. Considerando el carácter discreto de los datos obtenidos la ecuación integral se reemplaza por la sumatoria:

$$\Delta S_M(T,\Delta H) = \sum_i \left[\frac{(M_{m+1}-M_m)H_i}{T_{m+1}-T_m}\right]\Delta H_i \qquad \text{ecuación 1.2.8}$$

El protocolo que se suele seguir para la medición de las isotermas de magnetización en materiales con SOPT (protocolo clásico) consiste en: (a) llevar la muestra a la primera temperatura a la que se desea medir la primera curva de magnetización, se mide la curva aumentando el campo externo aplicado de 0 T a $\mu_o H_{max}$, y se regresa el campo a 0; (b) se calienta (o enfría) la muestra a la

siguiente temperatura de medición y el proceso se repite hasta medir el número de isotermas que se considere apropiado.

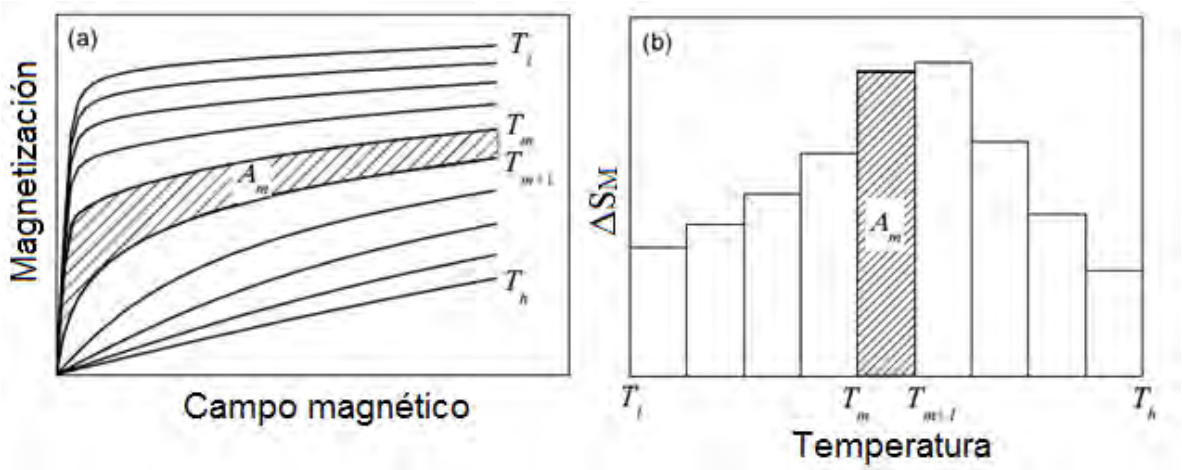


Figura 3.2.1: (a) Representación esquemática de isotermas de magnetización tomadas alrededor de la temperatura de Curie para un material con transición magnética de segundo orden. (b) Variación de la entropía magnética ΔS_M correspondiente a los pasos en temperatura que se representan en la figura (a).

De acuerdo a la ecuación 1.2.2, para cada dos isotermas adyacentes, medidas a las temperaturas T_m y T_{m+1}, tenemos que:

$$(T_{m+1} - T_m)\Delta S_m\left(\frac{T_{m+1}+T_m}{2}\right) = \sum_i\left(M_{m+1,i} - M_{m,i}\right)\Delta H_i = A_m \qquad \text{ecuación 3.2.1}$$

En esta igualdad, el término del lado izquierdo representa el área de la curva de la variación de entropía entre las temperaturas T_m y T_{m+1}, que corresponde al área sombreada en la figura 3.2.1(b). El término a la derecha representa el área entre las isotermas medidas a las temperaturas T_m y T_{m+1}, que es igual al área sombreada en la figura 3.2.1(a). Como es de esperar, el área sombreada en las figuras 3.2.1(a) y 3.2.1(b) es la misma.

En una curva $\Delta S_M(T)$ los parámetros que nos proporcionan información sobre las propiedades magnetocalóricas del material son: el valor máximo de la variación de la entropía magnética $|\Delta S_M^{max}|$ y el área debajo de la curva entre los valores de temperatura correspondiente a los focos caliente y frío (T_{hot} y T_{cold}, respectivamente), a partir de los cuales de determina la capacidad de refrigeración del material.

Es importante puntualizar que a partir de aquí nos referiremos a la variación de entropía derivada del empleo de la ecuación de Maxwell a partir de isotermas de magnetización obtenidas de materiales con transición FOPT como variación de entropía total ΔS_T, a la que contribuyen la variación de entropía magnética ΔS_M y estructural ΔS_{str} asociadas a la transformación magneto-estructural.

Cuando se estudia el MCE en materiales con transición de primer orden, el valor máximo de la variación de entropía total $|\Delta S_T^{max}|$ calculado según el método descrito en esta sección puede estar sobrestimado. Dicha sobrestimación toma en ocasiones la forma de un pico agudo en la curva de $\Delta S_T(T)$, que es denominado "efecto pico", y se observa alrededor de la temperatura a la que ocurre la transición magneto-estructural. Este efecto se ha observado en los siguientes materiales MnAs [3], $Gd_5Ge_2Si_2$ [3], $La_{0.8}Ce_{0.2}Fe_{11.4}Si_{1.6}$ [4], $Mn_{0.99}Cu_{0.01}As$ [4,5], y $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ [6]. La figura 3.2.2(b) ejemplifica el efecto pico para la aleación $Mn_{0.99}Cu_{0.01}As$ que se deriva de la aplicación de la ecuación de Maxwell a las isotermas de magnetización que se muestran en la figura 3.2.2(a); éstas fueron medidas siguiendo el protocolo convencional cada 1 K y 2 K.

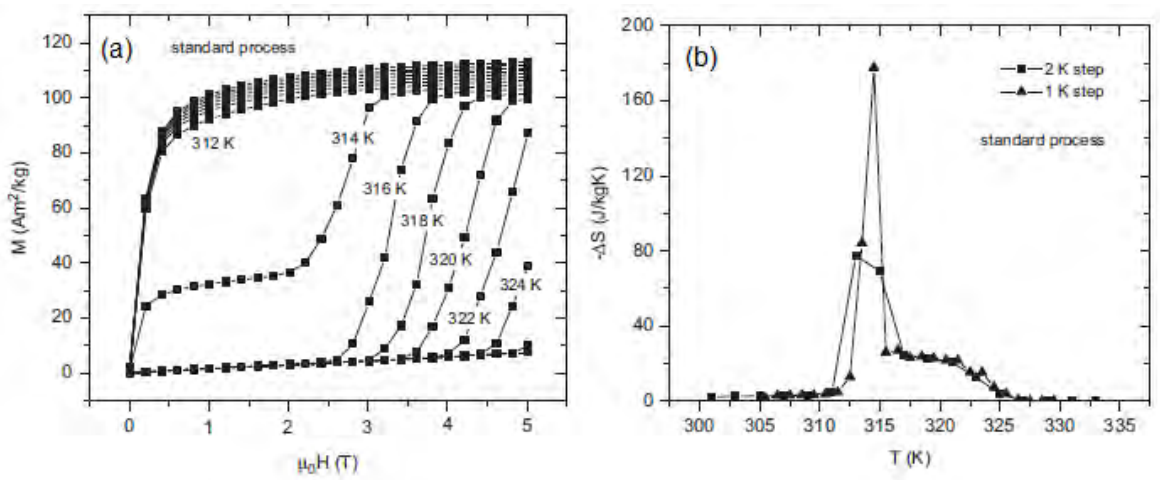


Figura 3.2.2: (a) Isotermas de magnetización medidas según el protocolo convencional (referido como "standard process" en la figura) para una aleación $Mn_{0.99}Cu_{0.01}As$. (b) Curvas $\Delta S_T(T)$ calculadas a partir de la ecuación de Maxwell para isotermas de magnetización medidas con pasos en temperatura de 1 K y 2 K ($\mu_o H_{max}$ = 5 T) . [4].

Nótese que el valor máximo de la variación de entropía, que viene dado por el efecto pico, depende también del paso en temperatura empleado para la medición

de las isotermas. El pico en el ejemplo de la figura 3.2.2 aparece a 314 K y 312 K, respectivamente. El pico en la curva de $\Delta S_T(T)$ de un material FOPT se relaciona principalmente con el efecto del campo magnético en la transición de fase [7].

3.3 Determinación de la curva de entropía magnética en función de la temperatura a partir de la relación de Maxwell en materiales con transiciones de primer orden.

Desde que en 1997 fue reportado el efecto magnetocalórico gigante en el compuesto $Gd_5(Si_2Ge_2)$ [8], la determinación de la variación de entropía total ΔS_T a partir de la ecuación de Maxwell en materiales con transición de fase de primer orden ha sido objeto de estudio por diferentes autores. Estos se han centrado principalmente en la aplicabilidad o no de la relación de Maxwell para calcular la variación de entropía inducida por el campo magnético en materiales con FOPT [9-12], así como en el protocolo térmico que se debe emplear para la medición experimental de las curvas $M(\mu_o H)$ en la región de la transición [2-4]. El aspecto más estudiado es la sobrestimación del valor de $|\Delta S_T^{max}|$ dado por el efecto pico cuando la curva $\Delta S_T(T)$ se obtiene a partir de la relación de Maxwell. Según se ha considerado, el efecto pico se origina como consecuencia del empleo de la relación de Maxwell en intervalos de campo finito [9]. Liu y colaboradores [10] sugieren que el pico se origina por el inadecuado uso de la relación de Maxwell en la cercanía de la temperatura donde ocurre la transición magneto-estructural, es decir, en la región en que las fases PM y FM coexisten. Por su parte, Tocado y colaboradores [12] demuestran que la altura del pico es inversamente proporcional al paso de temperatura ΔT usado en las mediciones de las isotermas de magnetización y proporcional a la variación de la fracción molar de la fase transformada cuando la temperatura de medición cambia de T a $(T+\Delta T)$. En su trabajo, Caron y colaboradores demuestran que los elevados valores del pico no son consecuencia del uso de la relación de Maxwell, sino de una medición incorrecta de las isotermas de magnetización alrededor de la transición de fase [4]. En este trabajo, los autores proponen un protocolo térmico para medir las curvas

de $M(\mu_o H)$ con el que prácticamente se elimina el efecto del pico, lo denominan proceso LOOP.

En el proceso LOOP, que en lo sucesivo designaremos como PT-1, el ciclo térmico consiste en: llevar la muestra hasta la temperatura a la que se desea medir la primera isoterma de magnetización T_{med}, se mide la curva $M(\mu_o H)$ en aumento de campo hasta $\mu_o H_{max}$ y posteriormente se regresa a campo 0; se calienta la muestra hasta su estado paramagnético y se enfría hasta la siguiente temperatura de medición T_{med+1}. El proceso se repite a tantas temperaturas T_{med} como se considere necesario.

Como ventajas del método propuesto estos autores señalan que, tanto la variación máxima de entropía $|\Delta S_T^{max}|$ como la capacidad de refrigeración, son determinadas correctamente. Un gráfico comparativo de la curva de variación de entropía $\Delta S_T(T)$ que se obtiene a partir de usar el protocolo LOOP y el protocolo clásico para la aleación $Mn_{0.99}Cu_{0.01}As$ aparece la figura 3.3.1(b).

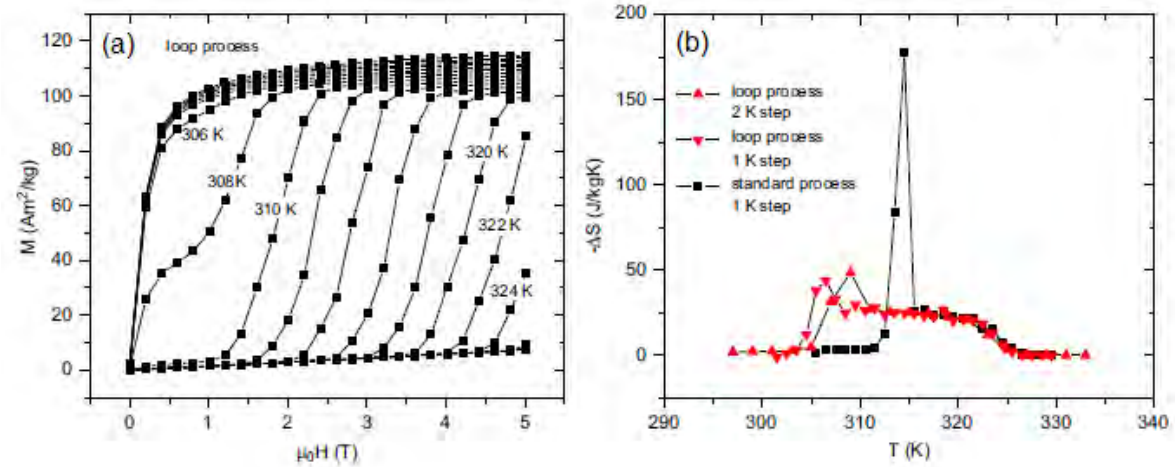


Figura 3.3.1: (a) Isotermas de magnetización $M(\mu_o H)$ medidas siguiendo el protocolo térmico LOOP para la aleación $Mn_{0.99}Cu_{0.01}As$. (b) Curvas de variación de la entropía en función de la temperatura calculadas mediante la relación de Maxwell a partir de isotermas de magnetización que se grafican en (a) con pasos en temperatura de 1 y 2 K (triángulos rojos) y su comparación con la que se obtiene siguiendo el protocolo térmico convencional (cuadrados negros). [4].

Nótese que con el empleo del protocolo LOOP el efecto pico no desaparece del todo. Por otro lado, la disminución del tamaño del pico viene acompañada de un corrimiento del mismo hacia temperaturas inferiores. El pico ahora aparece a la

temperatura de 308 K, que es la temperatura a la que ocurre la transición de fase inducida por campo cuando se emplea el protocolo LOOP, según muestran las isotermas de la figura 3.3.1(a). La disminución en el tamaño del pico cuando se emplea el protocolo LOOP se asocia a que una menor fracción molar de fase transforma por efecto del campo magnético. Compárese la isoterma a 314 K medida siguiendo el protocolo clásico [figura 3.2.2(a)] con la medida a 308 K para el protocolo LOOP [figura 3.3.1(a)]. Los mismos autores también reportan que para los dos protocolos utilizados el área bajo la curva $\Delta S_T(T)$ es la misma. Una discusión sobre esto último puede consultarse en [7].

Considerando los resultados que se obtienen cuando se emplea el protocolo LOOP surgen las siguientes interrogantes:

1. Si el área bajo la curva de entropía $\Delta S_T(T)$ es similar para ambos protocolos, ¿miden los dos el mismo fenómeno físico?

2. ¿Las diferencias en tamaño y posición de los picos podrían ser consecuencia del mismo fenómeno?

Ambos aspectos serán discutidos en la siguiente sección.

3.4 Protocolo térmico para la medición de las isotermas de magnetización para una determinación correcta de la curva $\Delta S_T(T)$ asociada a una transición magneto-estructural de primer orden: su ejemplificación en el caso de aleaciones $MnCoGeB_{0.02}$.

Para el desarrollo experimental de esta sección se fabricaron cintas de composición nominal $MnCoGeB_{0.02}$ a partir de una aleación con esa composición (m ≈ 3g) elbaroda por fusión en arco eléctrico de los elementos de alta pureza: Mn (99.9998 %), Co (99.95 %), Ge (99.9999 %) y B (99.8 %). El bulto se fundió tres veces para garantizar su homogeneidad. Se obtuvieron cintas por la técnica de temple rotatorio o “melt-spinning” en atmósfera controlada de argón. La velocidad tangencial de la rueda de cobre fue de 20 ms^{-1}. La cintas fueron posteriormente

tratadas térmicamente en atmósfera de Ar por 4 horas a 1123 K (en una ampolleta cerrada de cuarzo), y enfriadas bruscamente en agua.

Cuando se desea determinar la variación de entropía para un material con transición magneto-estructural acoplada, primero se debe decidir para cuál de las dos transiciones se desea medir la curva $\Delta S_T(T)$. Las transiciones a escoger son dos: o bien la AST → MST, o la MST → AST. El intervalo de temperatura en que éstas ocurren, cuando el campo magnético no induce la transición, se puede determinar midiendo las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) o de magnetización M(T) a bajo campo en enfriamiento/calentamiento. Una vez que se selecciona la transición de interés se define el sentido del barrido en temperatura para la medición de las isotermas de magnetización. Como regla, el orden en que se miden las isotermas coincide con el sentido de la transición seleccionada, esto es, en enfriamiento o en calentamiento.

Para las aleaciones del sistema Mn-Co-Ge el acople magneto-estructural ocurre entre las fases FM-ortorrómbica (MST) y PM-hexagonal (AST) [13-16]. También se ha establecido que para este sistema la barrera de energía entre las fases AST y MST (en el sentido AST → MST) es más fácil de ser superada debido a que la transición de fase puede ser también inducida por efecto del campo magnético aplicado (FIPT) [14]. Por este motivo, escogimos para nuestro estudio la transición MST → AST, equivalente a la transición magneto-estructural de la fase FM-orto a la fase PM-hex. A diferencia de la transición AST → MST, la transición de FM-orto a PM-hex no es inducida por el campo magnético y, por tanto, es sólo de origen térmico.

En esta sección se mide la curva de $\Delta S_T(T)$ para cintas de aleaciones $MnCoGeB_{0.02}$ siguiendo un protocolo térmico para medir isotermas de magnetización diferente al propuesto por Caron y colaboradores [4]. El mismo se ha utilizado con anterioridad en nuestro grupo de trabajo para determinar las curvas de $\Delta S_T(T)$ para aleaciones ferromagnéticas con transición martensítica en las aleaciones $Ni_{50.3}Mn_{35.5}Sn_{14.4}$ [17] y $Ni_{50.4}Mn_{34.9}In_{14.7}$ [18], entre otros. Los resultados se comparan con los que se obtienen cuando se emplea el protocolo

LOOP (descrito en la sección 3.3). Esta comparación nos permitirá establecer cuál de los dos es el más indicado para la determinación de $\Delta S_T(T)$ en materiales que presentan una transición magneto-estructural acoplada de primer orden (FOPT). Como se indicó anteriormente, el protocolo térmico de Caron y colaboradores (LOOP) será denominado como "protocolo térmico 1", ó PT-1, y el que enfatizamos en el presente trabajo como "protocolo térmico 2", ó PT-2.

El protocolo PT-2 consiste en los siguientes pasos:

Paso 1: se lleva la muestra en campo cero hasta la temperatura a la que se desea medir la primera isoterma de magnetización T_{med}, se mide la curva $M(\mu_o H)$ en aumento de campo hasta $\mu_o H_{max}$ y se regresa el campo a 0;

Paso 2: en ausencia de campo, se calienta la muestra hasta que el material esté en estado paramagnético ($T > A_f$), e inmediatamente se enfría hasta que se transforme completamente en fase MST (esto es, hasta una temperatura $T < M_f$);

Paso 3: se calienta ahora hasta la siguiente temperatura de medición T_{med+1} y se mide la isoterma de magnetización.

El proceso, esto es, los pasos 2 y 3, se repite hasta que se miden todas las isotermas que se considere oportuno en el intervalo de temperatura en que ocurre la transformación magneto-estructural en régimen de calentamiento, esto es, siguiendo el sentido MST → AST.

En la figura 3.4.1(a) y (b) se esquematizan los pasos que se siguen cuando se emplean los protocolos PT-1 y PT-2, respectivamente. En la figura 3.4.1(c), aparecen las gráficas de magnetización y de DSC para la muestra $MnCoGeB_{0.02}$ que hemos estudiado. En las mismas se señala con un punto rojo la temperatura T_{med} en que se mide la primera isoterma. Las temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica directa e inversa obtenidas de la curva de DSC son: M_s = 313 K, M_f = 282 K, A_s = 318 K, y A_f = 343 K.

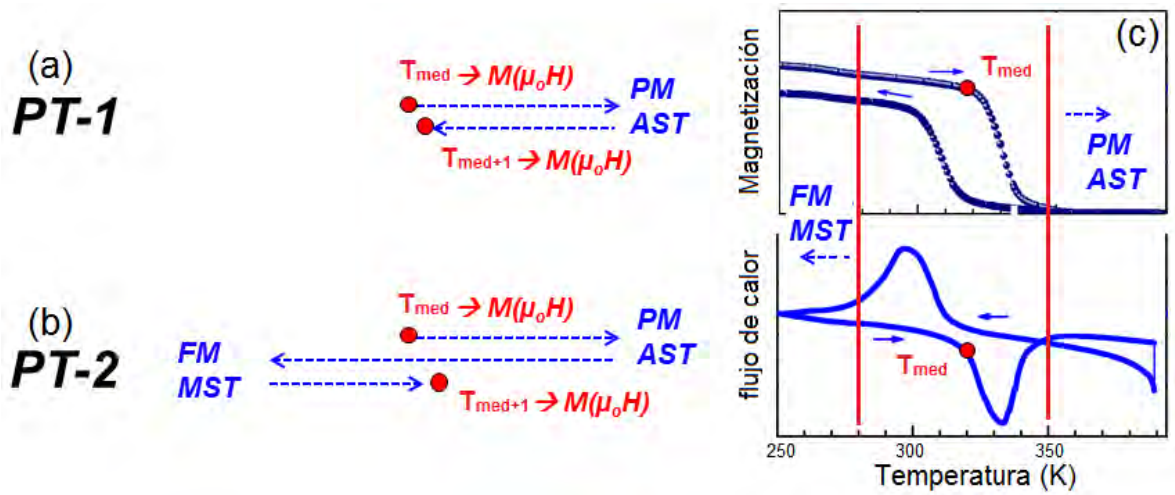


Figura 3.4.1: (a) y (b), representación esquemática de los pasos que se siguen cuando se usan los protocolos PT-1 y PT-2, respectivamente. (c) Curvas M(T) a 5 mT y DSC en calentamiento/enfriamiento, así como la temperatura T_{med} en que se mide la primera isoterma para obtener la curva $\Delta S_T(T)$ para la transición en régimen de calentamiento. En la figura también se indican las regiones en las que la muestra se encuentra en fase hexagonal paramagnética (PM-AST) y ortorrómbica ferromagnética (FM-MST).

La figura 3.4.2 muestra las isotermas de magnetización medidas según los protocolos PT-1 y PT-2. La forma que adoptan las isotermas para el protocolo PT-1 en la muestra estudiada es suave y monótona creciente. Esta difiere de la forma escalonada que se observa en algunos materiales con FIPT como el Gd_5Ge_4 [2], $Mn_{0.99}Cu_{0.01}As$ [4], y MnAs [12]. En éstos se define claramente el valor de campo crítico a partir del cual se inicia la transición estructural inducida por el campo magnético. La forma escalonada de las isotermas de magnetización (como el caso de las isotermas a 314 K en la figura 3.2.2(a) y a 308 K en la figura 3.3.1(a) para la aleación $Mn_{0.99}Cu_{0.01}As$ [4]) es un ejemplo de esto último. En este tipo de materiales una vez que la transición por efecto del campo se completa, la contribución de la variación de entropía estructural ΔS_{str} inducida por campo no contribuye más al aumento de ΔS_T [19]. Por lo tanto, es importante dejar establecido que la forma de las isotermas no sólo depende del protocolo térmico empleado [4], sino también de si hay o no transición magneto-estructural inducida por campo y sus características. En la muestra objeto de estudio las isotermas para el protocolo térmico PT-1 presenta una dependencia suave y monótona creciente con el campo magnético aplicado.

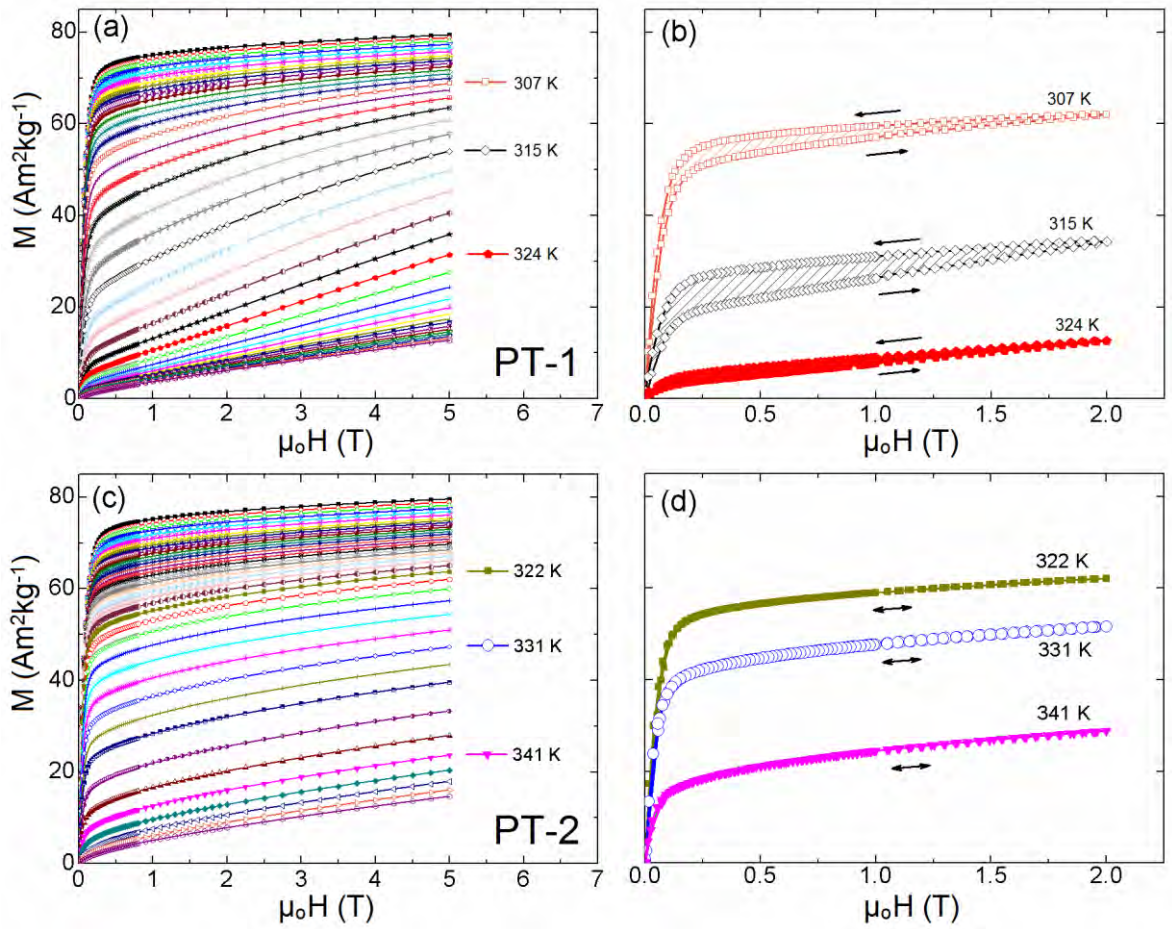
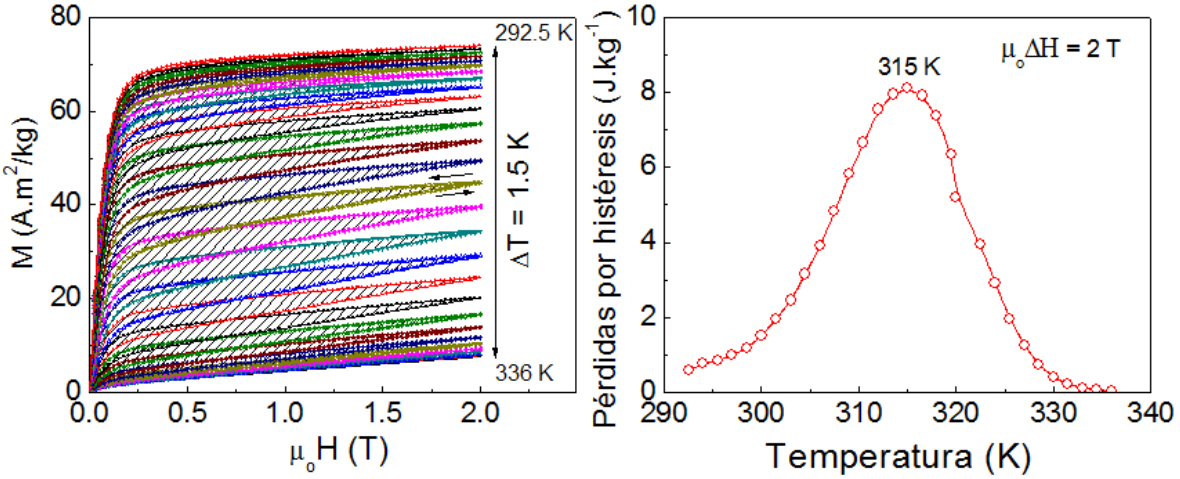


Figura 3.4.2 Curvas M(μ_oH) medidas en aumento de campo (FU) siguiendo los protocolos PT-1 (a) y PT-2 (c) desde 280 K hasta 351.5 K ($\mu_o H_{max}$ = 5 T). Isotermas de magnetización medidas en aumento (FU) y decremento (FD) de campo para algunas temperaturas seleccionadas siguiendo los protocolos PT-1 (b) y PT-2 (d) ($\mu_o H_{max}$ = 2 T).

De la figura 3.4.2(a) se nota perfectamente un aumento monótono de la magnetización con el aumento del campo aplicado en las isotermas comprendidas en la región de la transición entre 324 K y 307 K. Cuando se sigue el PT-1, la tendencia que muestran las curvas a no saturar es consecuencia de la FIPT. La irreversibilidad asociada a la FIPT queda confirmada mediante la medición de las curvas M(μ_oH) medidas en aumento (FU) y decremento (FD) de campo que se presentan en la figura 3.4.2(b). En la figura 3.4.3(a) se grafican las isotermas de magnetización medidas para la muestra $MnCoGeB_{0.02}$ en aumento (FU) y decremento (FD) de campo para un campo máximo $\mu_o H_{max}$ = 2 T para la transición AST → MST siguiendo el protocolo PT-2. Nótese la irreversibilidad de las curvas

de magnetización FU/FD, las pérdidas por histéresis que presentó el material tienen su máximo valor a T ~ 315 K y ocurren entre 330 K y 300 K. La dependencia de las pérdidas con la temperatura se reportan en la figura 3.4.3(b), su valor máximo aparece a T ~ 315 K.

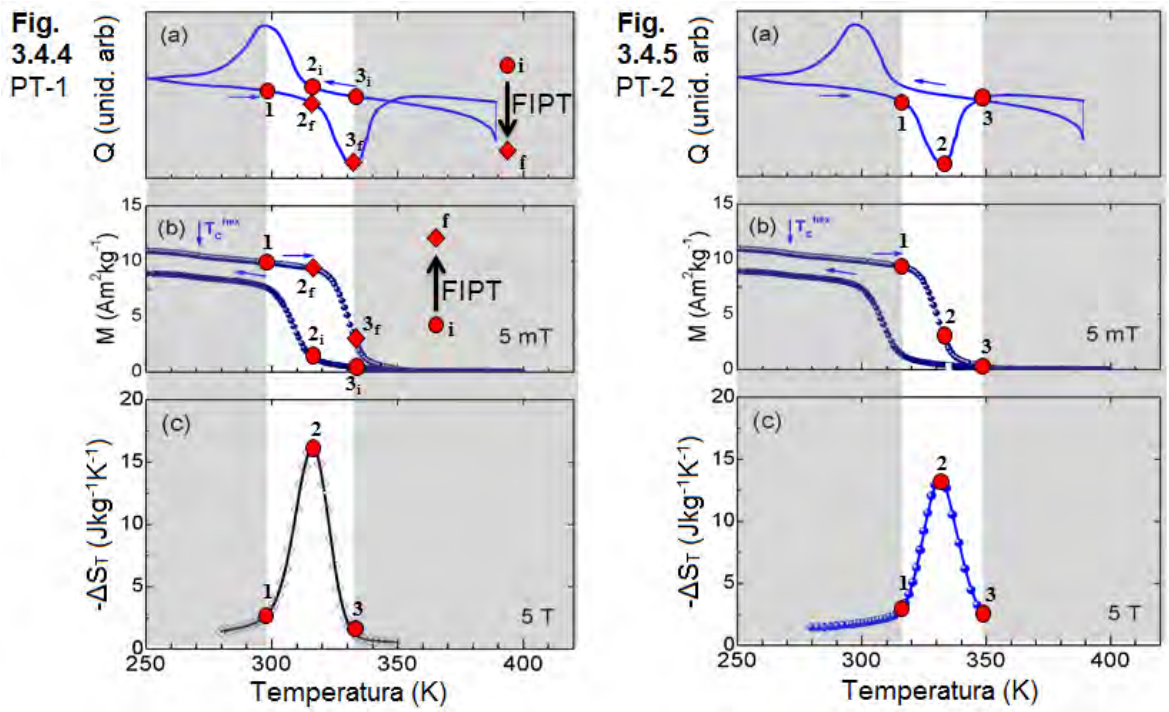


Figuras 3.4.3 (a) Curvas $M(\mu_oH)$ en aumento (FU) y decremento (FD) de campo para μ_oH_{max} = 2 T medidas para la transición AST → MST siguiendo el protocolo térmico PT-2 para la muestra $MnCoGeB_{0.02}$. (b) Dependencia de las pérdidas por histéresis con la temperatura.

Sin embargo, la FIPT no se observa para la transición MST → AST cuando las isotermas se miden siguiendo el PT-2. En la figura 3.4.2(c) se muestra que las isotermas tienden a la saturación magnética para todo el rango de temperaturas en que ocurre la transición orto-FM → hex-PM. Por su parte, la reversibilidad en las curvas FU-FD demuestran la ausencia de pérdidas por histéresis en la región de temperaturas en las que ocurre la transición MST → AST. Esto último, es consecuencia de que la transición es sólo de origen térmico, y como es de esperar las isotermas que se miden siguiendo el protocolo térmico PT-2 no muestran FIPT.

Las figuras 3.4.4(c) y 3.4.5(c) muestran las curvas de $\Delta S_T(T)$ obtenidas siguiendo los protocolos PT-1 y PT-2 para la muestra $MnCoGeB_{0.02}$, respectivamente. Ambos protocolos se usaron con la intención de medir la transición MST → AST. Nótese que las diferencias entre las curvas de $\Delta S_T(T)$ que se obtienen residen tanto en el valor como en la posición del pico máximo $|\Delta S_T^{max}|$. A continuación, se discute el origen de estas diferencias tomando en consideración la historia

térmica que se sigue en cada caso para determinar las isotermas de magnetización.



Figuras 3.4.4 y **3.4.5**: Curvas DSC [figuras 3.4.4(a) y 3.4.5(a)] y M(T) a bajo campo [figuras 3.4.4(b) y 3.4.5(b)] obtenidas para la muestra $MnCoGeB_{0.02}$. Las curvas de $\Delta S_T(T)$ obtenidas midiendo las isotermas según los protocolos PT-1 y PT-2 se muestran en las figuras 3.4.4(c) y 3.4.5(c), respectivamente. Los puntos adicionales indicados como círculos y rombos indican la ruta de medición que se obtiene como consecuencia del uso del protocolo correspondiente. En la figura 3.4.4 se indica el sentido de la transición inducida por campo (FIPT) entre sus estados inicial (círculos) y final (rombos).

Caso PT-1 (figura 3.4.4): supongamos que la primera isoterma se mide en el punto 1. Como sabemos, al punto 1 se llega calentando la muestra desde una temperatura inferior a M_f. Después de medir la primera isoterma $M(\mu_o H)$ la muestra se calienta hasta que el material se encuentre en la región paramagnética, esto es, en fase hexagonal AST. Después se enfría hasta la siguiente temperatura de medición deseada (por ejemplo el punto 2, círculo rojo 2_i). A diferencia del punto 1, el punto 2 pertenece al proceso de enfriamiento tanto en la curva de DSC como en la M(T). Como se muestra en la figura 3.4.2(b), cuando se mide aumentando el campo magnético de 0 a $\mu_o H_{max}$ (en nuestro caso $\mu_o H_{max}$ = 5 T), cierta fracción de muestra que se encuentre en la región PM-hex se va a transformar

irreversiblemente en la fase FM-orto por el efecto del campo [14]. Es importante enfatizar, que cuando el campo aplicado va a 0 la fraccion de fase hexagonal transformada en ortorrómbica por el efecto del campo aplicado no regresa a su estado inicial debido al carácter irreversible de la transformación, de esta forma, al finalizar la medición de la isoterma de magnetización en el punto 2, la muestra presenta una composición de fases que se corresponde con la señalizada por el punto 2_f (rombo rojo 2_f), esta va diferir de la composición que tenia inicialmente. Teniendo esto en consideración, esperaríamos encontrar el pico máximo ΔS_T^{max} a T = 315 K, que es la temperatura a la que la transición PM-hex → FM-orto inducida por efecto del campo se maximiza según puede verse en la figura 3.4.3(b). Esta es la temperatura a la que aparece ΔS_T^{max} cuando se determina la curva $\Delta S_T(T)$ siguiendo el protocolo térmico PT-1 [véase la figura 3.4.4(c)]. Supongamos la posición del punto 2 a T = 315 K. Para temperaturas inferiores a la del punto 2 la fracción de FM-orto en el estado inicial aumenta con la disminución de la temperatura, contribuyendo en menor medida el efecto FIPT PM-hex → FM-orto, con su límite en el punto 1. Un razonamiento similar se tiene para temperaturas superiores a la del punto 2, donde la fracción de muestra en fase PM-hex va a aumentar para su estado final con el incremento de la temperatura. Su límite será el punto 3.

Caso PT-2 (figura 3.4.5): como en el protocolo PT-1 la primera isoterma se mide en el punto 1. Al punto 1 se llega calentando la muestra desde una temperatura inferior a M_f. Después que se mide la primera isoterma $M(\mu_o H)$ la muestra se calienta hasta que el material se encuentre en estado en fase AST paramagnética. A continuación se enfría hasta una temperatura $T < M_f$ en que la muestra se encuentra nuevamente en fase MST ortorrómbica. Por último, se calienta hasta alcanzar la siguiente temperatura de medición. La principal diferencia con respecto a PT-1 es que ahora la muestra llega (o alcanza) cada temperatura de medición con una composición inicial de fase que se corresponde con la que indica la curva de DSC para la transformación en calentamiento. Como consecuencia, el campo magnético no afecta la forma de las isotermas, y de esta forma las curvas $M(\mu_o H)$ se corresponden estrictamente con el sentido de la transición magneto-estructural

acoplada FM-orto → PM-hex (MST → AST), que es sólo de origen térmico. Obsérvese que en este caso los picos de las curvas de DSC y ΔS_T así como el punto de inflexión en la curva M(T) coinciden (señalado como punto 2). Este resultado nos indica que las isotermas de magnetización medidas siguiendo el protocolo PT-2 caracterizan físicamente la transición magneto-estructural MST → AST.

Desde el punto de vista de la determinación de la curva $\Delta S_T(T)$ de un material con FOPT, las mediciones isotérmicas y a campo fijo deben caracterizar un mismo fenómeno físico, en este caso la transición MST → AST. Por lo tanto, ambas mediciones deben arrojar resultados equivalentes [4]. En la figura 3.4.6 se comparan las curvas de magnetización M(T) medidas a alto campo (5 T) de forma directa (círculos rellenos en color rojo; medición a campo fijo) con las obtenidas indirectamente a partir de las isotermas de magnetización determinadas según los protocolos PT-1 (cuadrados abiertos) y PT-2 (círculos abiertos). Nótese que la curva M(T) medida directamente presenta una buena concordancia con la obtenida a partir de las isotermas medidas que se miden siguiendo el PT-2. Por el contrario, la curva M(T) obtenida de las isotermas medidas con el PT-1 difiere significativamente de la medición directa de M(T). Esto constituye una ulterior confirmación de que el protocolo PT-2 es el correcto para caracterizar el efecto magnetocalórico asociado a la transformación MST → AST de este material.

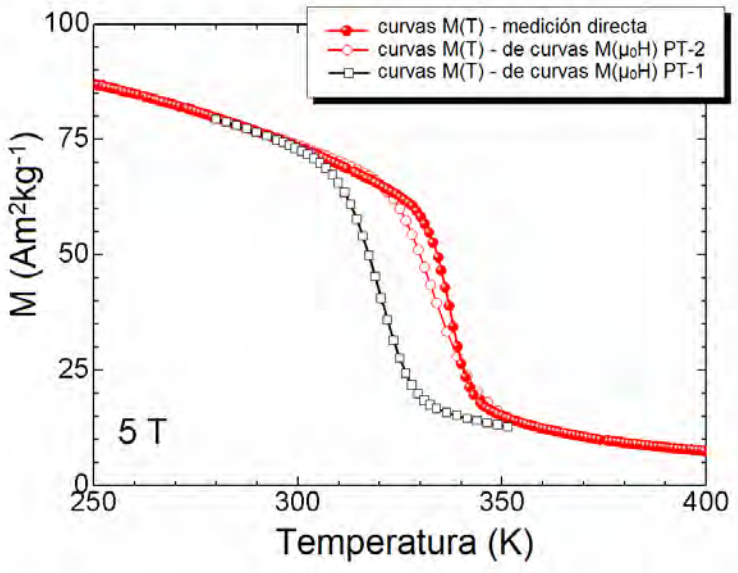


Figura 3.4.6 Curvas M(T) a 5 T en régimen de calentamiento medidas de forma directa (círculos rellenos rojos) e indirecta a partir de las curvas $M(\mu_o H)$ según los protocolos PT-1 (cuadrados abiertos) y PT-2 (círculos abiertos).

En la sección 1.3 se estableció que la capacidad de refrigeración RC de un material es un parámetro importante en la caracterización de sus propiedades magnetocalóricas. La figura 3.4.7 muestra los valores calculados para las capacidades de refrigeración RC-1, RC-2 y RC-3 en función de la variación de campo hasta $\mu_o \Delta H_{max}$ = 5 T. Los valores para la capacidad de refrigeración calculados para $\mu_o \Delta H$ = 2 T y 5 T correspondientes a los dos protocolos se dan en la tabla 3.4.1.

Para una correcta determinación de la RC en materiales con FIPT la energía disipada E_d debido al carácter irreversible de la transformación inducida por el campo debe ser sustraída del área debajo de la curva de $\Delta S_T(T)$. Esto nos permite obtener la capacidad de refrigeración efectiva RC_{eff} del material. La estimación de E_d puede hacerse a partir de las isotermas de magnetización medidas en aumento y decremento de campo. E_d puede considerarse como la mitad del área encerrada por el lazo FU-FD a cada temperatura [7]. Aplicando este método a las medidas realizadas siguiendo el PT-1 el valor estimado para E_d es de 9 %. Este es un valor que se obtiene a partir de la medición de las isotermas de magnetización en régimen FU-FD a 315 K, para $\mu_o \Delta H_{max}$ = 2 T. Cuando se suma cada contribución

el valor de E_d alcanza el 12 %. Sorprendentemente, la diferencia entre las áreas encerradas por las curvas de $\Delta S_T(T)$ medidas siguiendo los dos protocolos en cuestión es del mismo orden, ~ 11 %. Como el área debajo de la curva $\Delta S_T(T)$ está estrechamente relacionada con la capacidad de refrigeración, éstas presentarán una diferencia similar que el de las RC calculadas. Los resultados se muestran en la tabla 3.4.1. En concordancia con la referencia [16], la sobrestimación del efecto magnetocalórico se obtiene debido a que la contribución que corresponde a la variación en la entropía magnética asociada al FIPT tiene el mismo signo que la transición estructural martensítica.

Tabla 3.4.1 Valores RC-1, RC-2 y RC-3 calculados para una variación de campo aplicado $\mu_o\Delta H$ = 2 y 5 T

	RC (Jkg^{-1})					
$\mu_o\Delta H$ (T)	2			5		
	PT-1	PT-2	Dif (%)	PT-1	PT-2	Dif (%)
RC-1	110	97	11.8	292	265	9.2
RC-2	88	78	11.4	272	244	10.3
RC-3	56	50	10.7	220	197	10.5

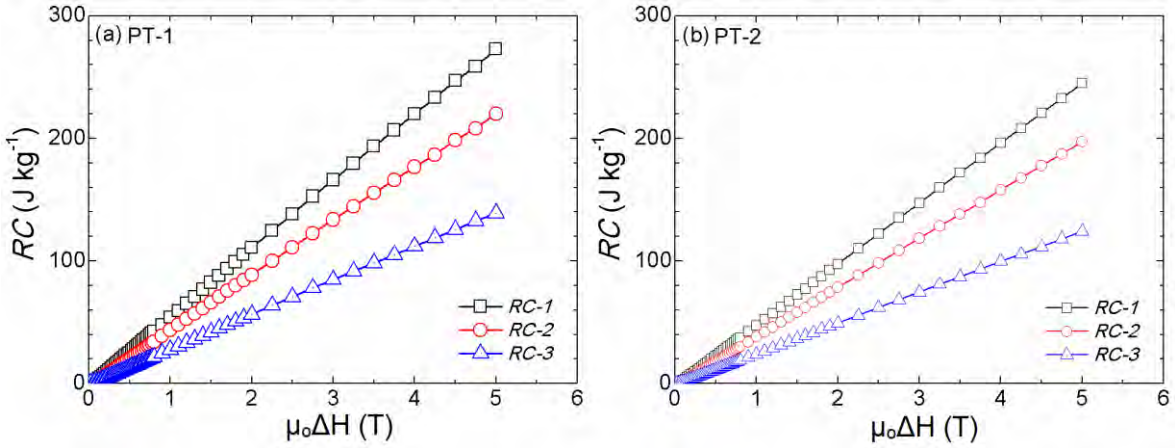


Figura 3.4.7 Dependencia de RC-1, RC-2 y RC-3 con la variación de campo aplicado cuando se siguen los protocolos PT-1 (a) y PT-2 (b).

3.5 Conclusiones del capítulo.

El estudio realizado sobre la utilización de los protocolos térmicos PT-1, descrito por Caron y colaboradores [4], y PT-2 para la determinación de la curva $\Delta S_T(T)$ a partir de la relación de Maxwell en aleaciones $MnCoGeB_{0.02}$ en torno a la transición de fase magneto-estructural MST → AST nos permitió llegar a las siguientes conclusiones:

1. El valor y la posición de ΔS_T^{max}, así como el área bajo la curva $\Delta S_T(T)$ y la capacidad de refrigeración efectiva, dependen fuertemente del protocolo térmico que se emplee para la medición de las isotermas de magnetización en la región de la transición magneto-estructural acoplada. Este debe ser tal que la transición se atraviese siempre en el mismo sentido. Cuando no hay FIPT, la concordancia en el eje de temperaturas de las curvas de DSC, y M(T) a bajo campo con la curva $\Delta S_T(T)$ constituyen una prueba de que las isotermas , y por tanto, la curva $\Delta S_T(T)$ medidas son correctas;

2. Cuando se sigue el protocolo PT-1 (PT-2) para la medición de las isotérmas según la transición MST → AST, se obtiene que $|\Delta S_T^{max}| = 17\ Jkg^{-1}K^{-1}$ (14 $Jkg^{-1}K^{-1}$) y el pico de la curva $\Delta S_T(T)$ se tiene a una temperatura de 315 K (332 K). La capacidad de refrigeración que se tiene, i.e., RC-1, RC-2, y RC-3, para $\mu_o\Delta H$ = 2 T (5 T) usando el PT-1 es superior en un 11.8 % (9.2 %), 11.4 % (10.3 %), y 10.7 % (10.5 %) con respecto a las calculadas usando el PT-2, respectivamente;

3. El empleo del protocolo térmico PT-2 permite medir correctamente las isotermas de magnetización, y por tanto la curva $\Delta S_T(T)$ asociada a la transición MST → AST. Esto evita la sobreestimación de los parámetros magnetocalóricos del material, lo cual tiene lugar cuando se sigue el protocolo térmico más empleado actualmente en la literatura (PT-1). Esto último es consecuencia de que la historia térmica que se sigue al usar el protocolo PT-1 favorece la transición irreversible hex-PM → orto-FM inducida por el campo magnético.

3.6 Referencias.

[1] A. M. Tishin, “Magnetocaloric effect: Current situation and future trends,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 316, pp. 351–357, 2007.

[2] A. M. G. Carvalho, A. A. Coelho, S. Gama, P. J. von Ranke, and C. S. Alves, “Isothermal variation of the entropy (ΔS_T) for the compound Gd_5Ge_4 under hydrostatic pressure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, p. 063915, 2008.

[3] A. M. G. Carvalho, A. A. Coelho, P. J. von Ranke, and C. S. Alves, “The isothermal variation of the entropy (ΔS_T) may be miscalculated from magnetization isotherms in some cases: MnAs and $Gd_5Ge_2Si_2$ compounds as examples,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, pp. 3452–3456, 2011.

[4] L. Caron, Z. Q. Ou, T. T. Nguyen, D. T. Cam Thanh, O. Tegus, and E. Brück, “On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, pp. 3559–3566, 2009.

[5] D. L. Rocco, A. de Campos, A. M. G. Carvalho, L. Caron, a. a. Coelho, S. Gama, F. C. G. Gandra, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, P. J. von Ranke, and N. A. de Oliveira, “Ambient pressure colossal magnetocaloric effect in $Mn_{1-x}Cu_xAs$ compounds,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 242507, 2007.

[6] M. K. Chattopadhyay, V. K. Sharma, and S. B. Roy, “Thermomagnetic history dependence of magnetocaloric effect in $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 022503, 2008.

[7] G. F. Wang, “Magnetic and Calorimetric Study of the Magnetocaloric Effect in Intermetallics Exhibiting First-order Magnetostructural Transitions,” Universidad de Zaragoza, 2012.

[8] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, “Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5Si_2Ge_2$” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 4494–4497, 1997.

[9] H. Wada and Y. Tanabe, “Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 3302, 2001.

[10] G. J. Liu, J. R. Sun, J. Shen, B. Gao, H. W. Zhang, F. X. Hu, and B. G. Shen, “Determination of the entropy changes in the compounds with a first-order magnetic transition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 032507, 2007.

[11] N. A. de Oliveira and P. J. von Ranke, “Magnetocaloric effect around a magnetic phase transition,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 214439, 2008.

[12] L. Tocado, E. Palacios, and R. Burriel, “Entropy determinations and magnetocaloric parameters in systems with first-order transitions: Study of MnAs,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, p. 093918, 2009.

[13] N. T. Trung, L. h ang, L. Caron, K. H. J. Buschow, and E. Br ck , “Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions,” *Appl. Phys. Lett.*, p. 172504, 2010.

[14] L. Caron, N. T. Trung, and E. Br ck , “Pressure-tuned magnetocaloric effect in $Mn_{0.93}Cr_{0.07}CoGe$,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 020414, 2011.

[15] N. T. Trung, V. Biharie, L. h ang, L. Caron, K. H. J. Buschow, and E. Br ck, “From single- to double-first-order magnetic phase transition in magnetocaloric $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ compounds,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 162507, 2010.

[16] E. K. Liu, W. Zhu, L. Feng, J. L. Chen, W. H. Wang, G. H. Wu, H. Y. Liu, F. B. Meng, H. Z. Luo, and Y. X. Li, “Vacancy-tuned paramagnetic/ferromagnetic martensitic transformation in Mn-poor $Mn_{1-x}CoGe$ alloys,” *EPL,* vol. 91, p. 17003, 2010.

[17] B. Hernando, J. L. Sánchez Llamazares, J. D. Santos, V. M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, R. Varga, and J. González, “Magnetocaloric effect in melt spun $Ni_{50.3}Mn_{35.5}Sn_{14.4}$ ribbons,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 132507, 2008.

[18] J. L. Sánchez Llamazares, C. García, B. Hernando, V. M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, and J. González, “Magnetocaloric properties of as-quenched $Ni_{50.4}Mn_{34.9}In_{14.7}$ ferromagnetic shape memory alloy ribbons,” *Appl. Phys. A*, vol. 103, pp. 1125–1130, 2010.

[19] K. A. Gschneidner, Y. Mudryk, and V. K. Pecharsky, “On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition,” *Scr. Mater.*, vol. 67, pp. 572–577, 2012.

Capítulo 4: Efecto del tamaño de grano en la temperatura de transformación martensítica y las propiedades magnetocalóricas de cintas de la aleación $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$.

4.1 Introducción y objetivos del capítulo.

Las aleaciones Heusler $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ con $13 \leq x \leq 15$ presentan un alto efecto magnetocalórico inverso asociado a su transición magneto-estructural [1]. Esto las ha convertido en uno de los materiales refrigerantes más estudiados en los últimos años por su potencial aplicación en la refrigeración magnética. La mayoría de los estudios realizados en este sistema corresponden a aleaciones en bulto [2-8]. Sin embargo, mediante otros métodos de síntesis, como la solidifación rápida para la obtención de cintas [9-11] y la deposición de películas delgadas [12,13], estas aleaciones pueden presentar una estructura granular refinada con respecto a la del material en bulto (i.e., con un tamaño medio de grano más uniforme y sensiblemente menor). Esto permite estudiar características y propiedades del material, que en bulto no sería posible de estudiar, como por ejemplo la correlación que existe entre la microestructura y las propiedades magneto-estructurales.

En el presente trabajo se elaboraron cintas de composición nominal $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ obtenidas por el método de melt-spinning con el objetivo de estudiar el efecto del tamaño medio de grano en la temperatura de la transición estructural de fase y las propiedades magnetocalóricas asociadas a la transformación martensita → austenita.

Los objetivos del capítulo son los siguientes:

1. Estudiar el efecto del tamaño medio de grano en la transformación martensítica y las propiedades magnetocalóricas en cintas de $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ con composición química y microestructura controladas.
2. Proponer el mecanismo físico que mejor explique la relación entre el tamaño medio de grano y la temperatura de transición martensítica (M_s) en este tipo de aleaciones.

4.2 Transformación martensítica, características estructurales, propiedades magnéticas y magnetocalóricas de aleaciones $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$.

Entre las aleaciones que presentan efecto de memoria magnética de forma que se consideran particularmente interesantes por su aplicación potencial como actuadores, sensores y sustancias de trabajo para la refrigeración magnética están las aleaciones ternarias tipo Heusler en el sistema $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$. Éstas presentan transformación magneto-estructural acoplada para composiciones no estequiométricas, esto es para13 ≤ x ≤ 15 [1,2,6]. Los primeros estudios en aleaciones $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ con 13 ≤ x ≤15 fueron hechos por Sutou y colaboradores en el año 2004 [2]. En estos sistemas el momento magnético se encuentra principalmente localizado en los átomos de Mn [14]. La interacción de estos átomos para ordenarse ferromagnéticamente es indirecta de tipo Ruerman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [14].

La fase estable de alta temperatura o fase austenita (AST) en aleaciones $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ presenta la estructura cúbica $L2_1$ con grupo espacial Fm3m [15]. Ésta se muestra en la figura 4.2.1. El parámetro de celda a reportado para esta fase en aleaciones en bulto es ~ 5.9 Å (5.96747 Å [15], 5.952 Å [16] para x = 14 y 13, respectivamente). La fase estable de baja temperatura o fase martensita (MST) puede ser ortorrómbica [2,6], monoclínica, ó tetragonal [6]. Además, la estructura de la martensita puede presentar modulación o no dependiendo de varios factores, tales como: (a) la relación Mn/Sn en el sistema $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$; para x = 5 la estructura es tetragonal $L1_o$ no modulada [6], monoclínica con modulación de 7 capas (14M) para x = 9 [16], no modulada tetragonal $L1_0$ y ortorrómbica con modulación de 4 y 5 capas ($L1_o$ + 4O + 10M) para x = 11 [16], ortorrómbica con modulación de 4 capas (4O) para x = 12.5 [2], y ortorrómbica con modulación de 4 capas (4O) [16,17] y 5 capas (10M) [6] para x = 13. (b) condiciones de obtención durante el proceso de fabricación de la aleación. Mientras que aleaciones $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ en forma de bulto obtenidas mediante la fusión por inducción presentan una estructura martensítica con modulación ortorrómbica 4O [16,17] y ortorrómbica 10M [6], cintas de igual composición obtenidas por enfriamiento

rápido mediante la técnica de melt-spinning la MST presenta una estructura ortorrómbica 14M [10,18].

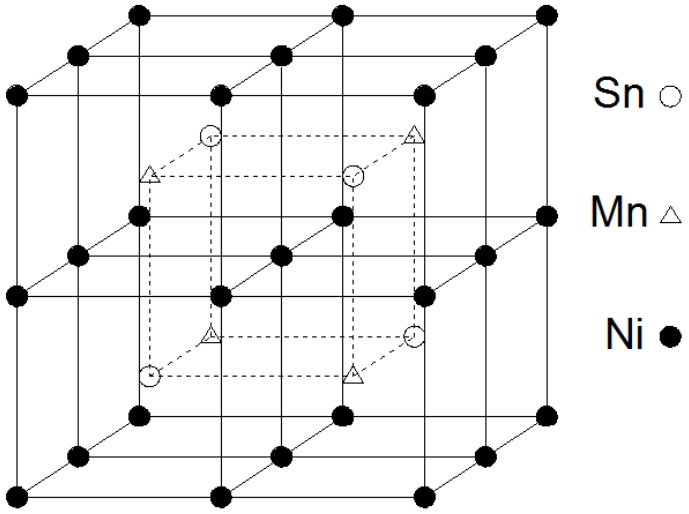


Figura 4.2.1. Representación esquemática de la estructura cúbica tipo $L2_1$ para la fase austenita en el sistema Ni_2MnSn.

También se ha demostrado que en las aleaciones en el sistema $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ la temperatura a la que ocurre la transición martensítica MT es particularmente sensible a pequeños cambios de su composición química [2,6], encontrándose una dependencia lineal de M_s con la concentración media de electrones de valencia e/a [6,19]. Precisamente, aprovechando la relación empírica de M_s con e/a, la manipulación de la concentración relativa entre los elementos de la aleación se utiliza como uno de los mecanismos para sintonizar la temperatura MT de la transición martensítica en este tipo de aleaciones [1,6,20]. Otros mecanismos muy estudiados son: (i) la sustitución parcial de uno de los tres elementos principales [21-23], y; (ii) la introducción de elementos de pequeño radio atómico de forma intersticial [24]. Sin embargo, un resultado no deseado asociado a estos mecanismos de sintonización de la MT es que se observan cambios significativos en el valor de ΔS_T^{max}. En la tabla 4.2.1 se muestra la temperatura de transición y valores máximos de la variación de entropía $|\Delta S_T^{max}|$ reportados para diferentes aleaciones en bulto en el sistema Ni-Mn-Sn: intersiticiales $Ni_{43}Mn_{45}Sn_{11}B_x$ [24];

sustituidas con Cu y Al, $Ni_{43}Mn_{46-x}Cu_xSn_{11}$ [20], $Ni_{48}Mn_{39.5}Sn_{12.5-x}Al_x$ [26], y con variación de la relación Mn/Sn $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ [1,5] y $Ni_{50-x}Mn_{39+x}Sn_{11}$ [20].

Tabla 4.2.1 Tipo y temperatura de transición, y valores máximos de la variación de entropía $|\Delta S^{max}|$ reportados para aleaciones del sistema Ni-Mn-Sn.

Composición	Transición	Temp. trans. (K)	$\lvert\Delta S_T^{max}\rvert$ ($JK^{-}kg^{-1}$)	Ref.
$Ni_{43}Mn_{45}Sn_{11}B_x$			$\mu_o\Delta H_{max}$ = 1 T	[24]
x=0	MST → AST	200*	10.4	
x=1	MST → AST	215*	13.0	
x=3	MST → AST	245*	6.5	
x=5	MST → AST	285*	2.2	
$Ni_{43}Mn_{46-x}Cu_xSn_{11}$			$\mu_o\Delta H_{max}$ = 1 T	[21]
x=1	MST → AST	226**	14.1	
x=2	MST → AST	255**	18.0	
x=3	MST → AST	260**	15.8	
$Ni_{48}Mn_{39.5}Sn_{12.5-x}Al_x$			$\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T	[26]
x=0	MST → AST	269**	7.8	
x=1	MST → AST	287**	5.7	
x=2	MST → AST	306**	4.8	
x=3	MST → AST	314**	2.8	
$Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$				
x=13	AST → MST	307*	18 $\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T	[1]
x=15	AST → MST	192*	15 $\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T	[1]
x=16	MST → AST	220***	2.0 $\mu_o\Delta H_{max}$ = 8 T	[5]
$Ni_{50-x}Mn_{39+x}Sn_{11}$			$\mu_o\Delta H_{max}$ = 1 T	[20]
x=5	AST → MST	270*	6.8	
x=6	AST → MST	245*	10.1	
x=7	AST → MST	200*	10.1	

*M_s, **A_f, *** tomada como la temperatura del pico ΔS_T^{max}

Por otra parte, la fabricación de cintas por solidificación rápida ha demostrado ser una vía útil, de “un solo paso”, para producir aleaciones Heusler en el sistema

$Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ homogéneas química y estructuralmente [9,10]. Según se ha mostrado, las aleaciones obtenidas por esta vía reproducen razonablemente sus propiedades magnetocalóricas con respecto a aleaciones del mismo sistema obtenidas en forma de bulto. Por ejemplo, en cintas de composición $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ $|\Delta S_T^{max}| \sim 10$ $JK^{-1}kg^{-1}$ [27] para $\mu_o\Delta H_{max} = 2$ T, mientras que para aleaciones en bulto de igual composición $|\Delta S_T^{max}| \sim 8$ $JK^{-1}kg^{-1}$ [1]. Sin embargo, cuando las muestras son fabricadas en forma de cintas por la técnica del melt-spinning se observa que, como tendencia, M_s se reduce significativamente en comparación con muestras de igual composición en forma de bulto. Por ejemplo, para aleaciones de composición $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ en forma de bulto la M_s varía entre 290 K [8] y 307 K [1,6] mientras que cae hasta $M_s = 218$ K cuando se obtiene en forma de cinta [10]. Temperaturas de M_s aún inferiores se reportan en películas delgadas de similar composición: $M_s \leq 194$ K [12]. Estos resultados sugieren que existe una estrecha relación entre el tamaño medio de grano <d> y M_s, es decir, M_s decrese con la disminución del tamaño de grano. Esta dependencia fue demostrada para aleaciones de composición $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ con un tamaño de grano medio nanométrico en [13].

La elevada dispersión que se obtiene en el tamaño medio de grano para aleaciones en bulto (50 μm – 300 μm [2,6,8]) no permite estudiar la dependencia entre la temperatura de transición martensítica y el tamaño medio de grano en aleaciones $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$. Sin embargo, las cintas de estas aleaciones obtenidas por la técnica del melt-spinning muestran una miroestructura granular caracterizada por su columnaridad y un tamaño medio de grano considerablemente menor en comparación con las muestras en bulto [18]. Esto nos permite, en principio, correlacionar el tamaño medio de grano con la temperatura de transición martensítica en cintas de composición $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$. Con este fin, se obtuvieron cintas a diferente velocidad de rotación de la rueda de cobre.

4.3 Obtención de muestras.

Serie-SnTT: Las cintas que se estudian se obtuvieron a partir de piezas en bulto de composición nominal $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ obtenidas mediante la fusión por arco eléctrico en atmósfera controlada de Ar. Las muestras, que denominaremos como Sn15TT, Sn30TT, Sn40TT y Sn50TT, se obtuvieron para una velocidad tangencial (v) de la rueda de cobre del melt-spinner de v = 15 ms^{-1}, 30 ms^{-1}, 40 ms^{-1}, y 50 ms^{-1}, respectivamente. Las cintas recién solidificadas fueron tratadas durante 10 minutos a 850 ^{o}C. El tratamiento concluyó con un enfriamiento brusco en agua.

4.4 Efecto de la velocidad de enfriamiento en el tamaño medio de grano y la transformación martensítica.

En varios trabajos se ha establecido que en aleaciones $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ la temperatura a la que ocurre la transformación martensítica depende de las distancias interatómicas entre los átomos de manganeso [24,28,29] y de la concentración media de electrones de valencia (e/a) [30]. Tomando esto en consideración, nuestro experimento fue diseñado para minimizar cualquier afectación que estos parámetros pudieran tener sobre M_s debido a cambios en la composición química de la serie de cintas estudiadas (SnTT). Las cintas se obtuvieron variando la velocidad de enfriamiento durante la solidificación, con la expectativa de que variando sólo este parámetro durante el proceso de fabricación las cintas presentaran una composición química y parámetro de red a razonablemente cercanos.

La figura 4.4.1(a) muestra los patrones de difracción de rayos-X obtenidos a temperatura ambiente para las muestras Sn15TT, Sn30TT, Sn40TT y Sn50TT. La concentración atómica promedio determinada para cada elemento, junto a su barra de error, se muestran en la figura 4.4.1(b).

Los patrones de difracción de todas las muestras fueron satisfactoriamente indexados en base a una estructura cúbica de tipo $L2_1$. Los parámetros de red a calculados para las muestras Sn15TT, Sn30TT, Sn40TT y Sn50TT fueron 5.97(2) Å, 5.97(3) Å, 5.96(9) Å y 5.96(7) Å, respectivamente. Estos presentan una buena

concordancia con los reportados previamente en cintas de composición química similar [10,31]. Nuestros resultados arrojan una diferencia en el parámetro de red de ~ 0.005 Å entre ellos, lo que sugiere que las variaciones en el valor de M_s para nuestra serie no van a estar relacionados con la modificación en las distancias interatómicas entre átomos de Mn.

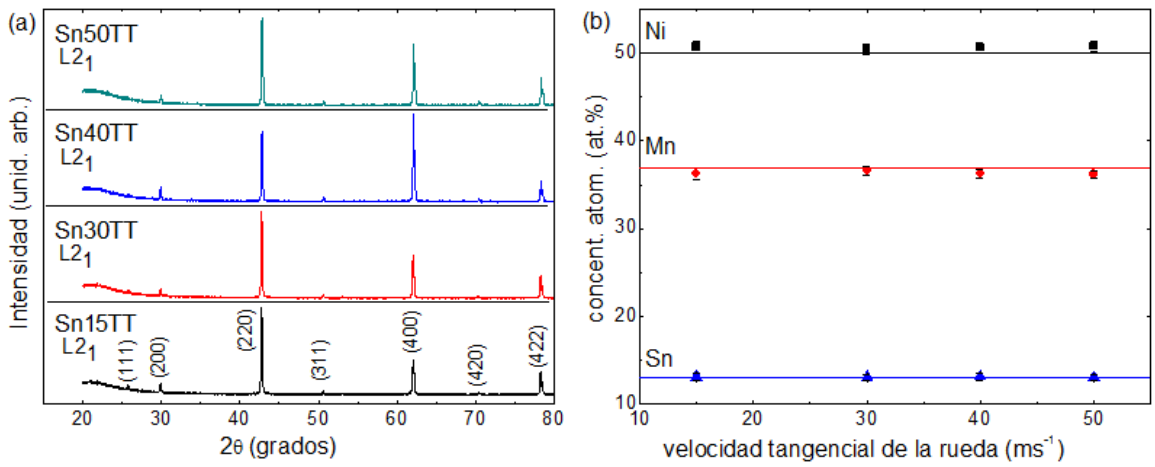


Figura 4.4.1: Patrones de difracción de rayos-X (a), y concentración atómica de los elementos Ni, Mn y Sn en función de la velocidad tangencial de la rueda de cobre (b) para las cintas Sn15TT, Sn30TT, Sn40TT, y Sn50TT. Las líneas sólidas en (b) representan la concentración atómica nominal (i.e., Ni 50 at%, Mn 37 at% y Sn 13 at%).

En estas aleaciones el factor e/a se determina usualmente a partir de la composición química promedio determinada por EDS. Los análisis por EDS revelaron un alto grado de homogeneidad en la composición química promedio para cada elemento entre las cuatro muestras. Considerando el número de electrones de valencia para los átomos de Ni (10), Mn (7), y Sn (4), el valor de e/a calculado para cada cinta fue de: 8.13 (Sn15TT), 8.12 (Sn30TT), 8.12 (Sn40TT), y 8.13 (Sn50TT). Es importante decir que el cálculo de la composición química por EDS es una técnica semicuantitativa con una incertidumbre del 0.1 % en porcentaje atómico. Un estimado de cuanto esta incertidumbre puede alterar los valores calculados para el factor e/a puede obtenerse asumiendo que la diferencia en los elementos Ni y Mn es de ± 0.1 at. %. Teniendo en cuenta la dependencia casi-lineal entre e/a y M_s reportada en la referencia [30], estimamos que la

variación de M_s es de ± 2 K. Esto indica que en nuestras muestras M_s no varía apreciablemente debido a la fluctuación de e/a.

La figura 4.4.2 muestra las curvas de magnetización en función de la temperatura para las muestras de nuestra serie a bajo y alto campo magnético aplicado [figura 4.4.2(a), 5 mT y figura 4.4.2(b), 5 T]. En los dos grupos de curvas tanto las regiones ferromagnéticas características de las fases AST y MST como el salto en magnetización asociado a la transición estructural de fase están bien definidas. La temperatura de Curie para la fase austenítica en todas las muestras, obtenida a partir de las curvas medidas a 5 mT, fue de T_C^A = 313 K. Nótese que la principal diferencia entre las curvas obtenidas para las diferentes muestras radica en el corrimiento de la temperaturas características de incio y fin de la transición martensítica directa e inversa. Con el aumento de la velocidad de enfriamiento el corrimiento ocurre hacia temperaturas inferiores. Nótese también que las curvas M(T) medidas a 5 T para todas las muestras se superponen en la regíon martensítica. El que todas las cintas muestren valor similar de magnetización de saturación es congruente con que todas las muestras de la serie presentan una composición química similar.

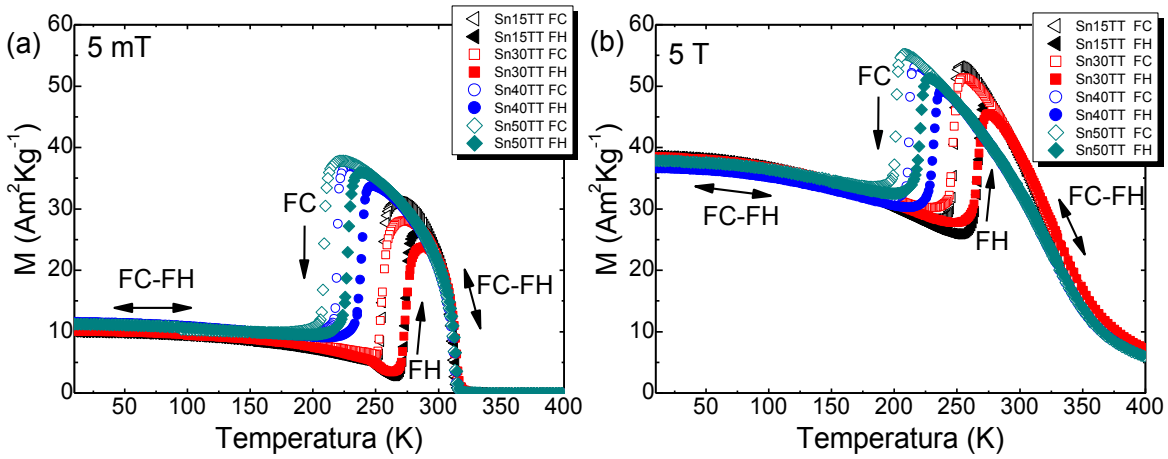


Figura 4.4.2: Curvas de magnetización M(T) medidas en régimen de enfriamiento (FC) y calentamiento (FH) para las muestras Sn15TT, Sn30TT, Sn40TT y Sn50TT a 5 mT (a) y 5 T (b).

La figura 4.4.3 muestra las imágenes de SEM de la cara las cintas que no contacta con la rueda de cobre; la sección transversal se muestra en la foto insertada en

cada imagen. El tamaño de grano de grano promedio <d> calculado para las caras de contacto (CS) y no contacto (NCS) se listan en la tabla 4.4.1. Como ha sido reportado anteriormente [10,11], no se observa una dependencia significativa entre el tamaño de grano en la cara de contacto y la velocidad de enfriamiento. En la CS la velocidad de enfriamiento es muy elevada, lo que limita la cinética de crecimiento del grano, dando lugar a la formación de una capa muy fina de granos muy pequeñitos que no es representativa del volumen de la cinta. En la cara de no contacto se observan un aumento de <d> con la velocidad de enfriamiento. Es de esperar una disminución de la cinética de crecimiento de grano con el aumento de la velocidad de enfriamiento [32].

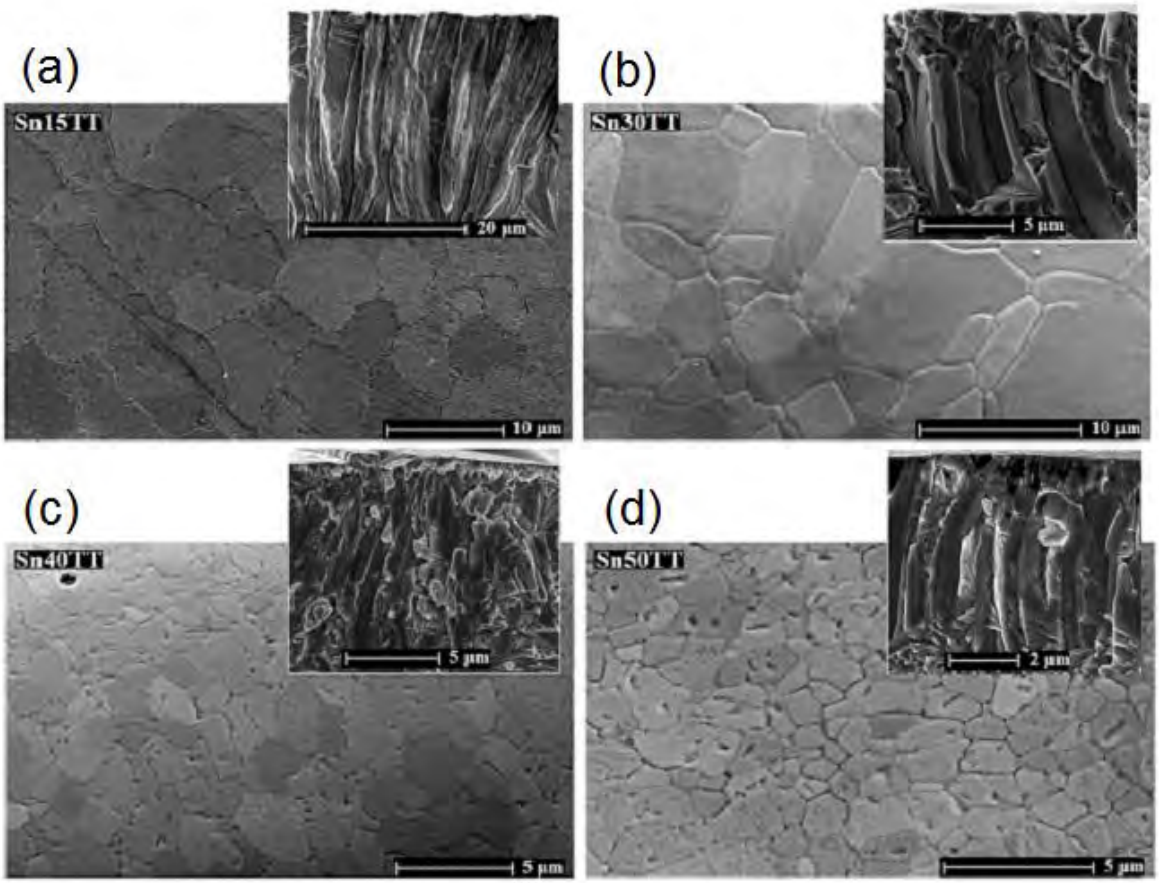


Figura 4.4.3: Micrografías SEM de la microestructura característica que muestra la cara de las cintas que no contacta con la rueda de cobre para las cintas Sn15TT (a), Sn30TT (b), Sn40TT (c), y Sn50TT (d). La sección transversal aparece en las imágenes insertadas.

Tabla 4.4.1 Tamaño promedio de grano <d> con su desviación estándar calculada para las caras CS y NCS y valores de M_s, M_f, A_s y A_f obtenidos a partir de las curvas de calorimetría para las muestras Sn15TT, Sn30TT, Sn40TT y Sn50TT.

Cinta	<d> (μm)		Desv. Est.		M_s (K)	M_f (K)	A_s (K)	A_f (K)
	CS	NCS	CS	NCS				
Sn15TT	0.9	7.3	0.3	3.7	258	249	267	278
Sn30TT	1.1	3.2	0.4	1.5	258	245	266	280
Sn40TT	0.9	1.8	0.3	0.7	220	212	230	243
Sn50TT	0.9	1.4	0.4	0.6	212	204	225	233

La figura 4.4.4 muestra las curvas de calorimetría para la transformación martensítica directa de las muestras Sn15TT, Sn30TT, Sn40TT y Sn50TT, esto es, en régimen de enfriamiento. Como se puede ver, M_s se corre hacia temperaturas inferiores con el aumento de la velocidad de enfriamiento durante el proceso de solidificación de las cintas, lo que se traduce en un incremento de M_s con la disminución de <d>. Los valores calculados para el inicio y fin de la transformación martensítica directa e inversa se muestran en la tabla 4.4.1.

Desde el punto de vista termodinámico, la transformación martensítica ocurre cuando se supera la energía de Gibbs entre las fases AST y MST [33]. Si el tamaño medio de grano disminuye, menos variantes martensíticas se pueden acomodar en los granos, con lo cual aumenta la energía necesaria para que inicie la transformación martensítica [34]. Siguiendo este razonamiento, la energía elástica que se almacena en la red como consecuencia de la transformación martensítica debe aumentar con la disminución del tamaño de grano. Por otro lado, desde el punto de vista termodinámico es también de esperar que con el aumento de ΔG la temperatura de equilibrio termodinámico T_o disminuya. Una explicación más detallada sobre este aspecto fue presentada en la sección 1.1.4. En esa misma sección también explica cómo se calculan los parámetros termodinámicos que se presentan en la tabla 4.4.2 y que caracterizan la transformación martensítica en las cuatro muestras estudiadas.

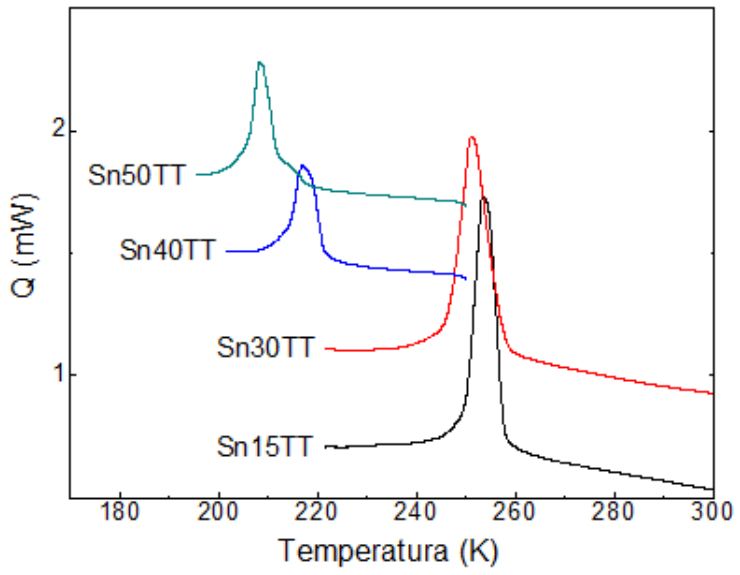


Figura 4.4.4: Curvas de calorimetría para las muestras estudiadas. El pico representa la transformación martensítica directa. Esto es, las curvas se midieron régimen de enfriamiento.

Tabla 4.4.2 Valores de M_s y Q obtenidos a partir de las curvas de DSC y parámetros termodinámicos T_o, ΔH, ΔS, $E_{el}/\Delta H$ y $W_d/\Delta H$ calculados para las muestras Sn15TT, Sn30TT, Sn40TT, y Sn50TT.

		muestra			
		Sn15TT	Sn30TT	Sn40TT	Sn50TT
M_S	(K)	258	258	220	212
T_o	(K)	268	269	232	223
Q	(J/g)	4.26	3.07	0.87	0.35
ΔH	(J/gK)	4.50	3.28	0.93	0.38
ΔS	(J/gK)	0.017	0.012	0.004	0.002
$E_{el}/\Delta H$	(%)	1.9	2.5	2.3	1.8
$W_d/\Delta H$	(%)	7.1	8.0	8.9	9.4

En el modelo termodinámico el auto-acomodo de las variantes ocurre para minimizar la E_{el} de la red. De la tabla 4.4.2 puede verse que la fracción de la entalpía de la transformación que queda en el sistema como energía elástica

($E_{el}/\Delta H$) es relativamente pequeña (~ 2 %) y no muestra una tendencia creciente o decreciente con el tamaño medio de grano. Además, si consideramos la condición de equilibrio termodinámico, que establece que $\Delta G = 0 = \Delta H - T_o\Delta S$, se deduce que $T_o = \Delta H/\Delta S$. Por lo tanto, T_o disminuirá si y sólo si ΔH disminuye y/o ΔS aumenta. Para la serie de muestras estudiadas, aunque T_o disminuye con el tamaño de grano promedio, la disminución que presenta ΔS no puede ser explicada. Por lo tanto, la hipótesis termodinámica no es en este caso la que explica la disminución de M_s con el tamaño promedio de grano.

Por su parte, el modelo fenomenológico, descrito en la sección 1.1.3, establece que la probabilidad de nucleación de la fase MST decrece exponencialmente con la disminución del tamaño de grano. Esto se debe, principalmente, a que en los granos pequeños el volumen de las variantes martensitas individuales queda limitado, lo que estabiliza la fase austenita [35]. En la sección 1.1.3 se explica con más detalle este aspecto.

La figura 4.4.5 muestra la dependencia de M_s con el volumen promedio de los granos <V> de la fase AST y el ajuste obtenido a partir de la ecuación 1.1.3.1. Nótese que la dependencia entre M_s y <V> de nuestros datos experimentales, así como el valor reportado en [10], se ajustan a la tendencia que establece el modelo fenomenológico.

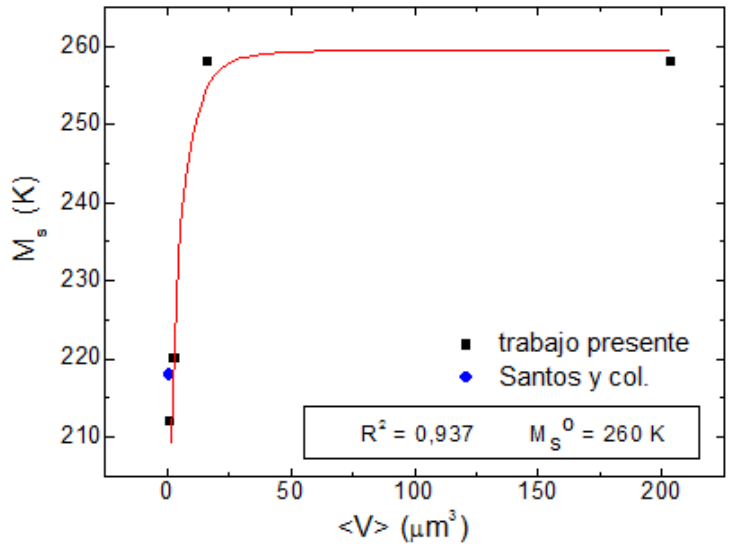


Figura 4.4.5: Dependencia de M_s con el volumen de grano promedio <V> en las muestras estudiadas (cuadrados negros) y el valor reportado por Santos y colaboradores (circulo azul) [10]. La curva roja fue calculada empleando la ecuación 1.1.3.1 y representa el ajuste de la relación teórica entre M_s y <V> según el modelo fenomenológico.

4.5 Estudio del efecto magnetocalórico inverso asociado a la transformación martensítica inversa (MST → AST).

La figura 4.5.1 muestra las isotermas de magnetización $M(\mu_o H)$ medidas para las cintas Sn15TT y Sn50TT. Estas muestras se corresponden con los extremos de la serie SnTT. Las mismas se midieron con un intervalo de 1.5 K entre ellas y para $\mu_o H_{max}$ = 5 T. Antes de llevar la muestra a cada temperatura de medición T_{med}, esta se sometía a un ciclo térmico PT-2, en el que primero se calienta hasta 400 K (en fase AST-paramagnética), seguido de un enfriamiento hasta 200 K (en fase MST-ferromagnética) para posteriormente calentar hasta la temperatura de medición deseada. Mediante este proceso de medición se garantiza que para cada T_{med} la cinta muestre la composición de fases que indica el DSC para esa temperatura en el intervalo de la transición MST → AST.

El valor de ΔS_T fue calculado para una variación de campo magnético de 2 T y 5 T a partir de la integración numérica de la relación de Maxwell (ecuación 1.2.1). Las curvas $\Delta S_T(T)$ se muestran en la figura 4.5.2. Los valores ΔS_T^{max} obtenidos para $\mu_o \Delta H_{max}$ = 2 T y 5 T para la muestra Sn15TT (Sn50TT) fueron 7.7 $Jkg^{-1}K^{-1}$ (6.0

$Jkg^{-1}K^{-1}$) y 14.0 $Jkg^{-1}K^{-1}$ (11.2 $Jkg^{-1}K^{-1}$), respectivamente. Las curvas $\Delta S_T(T)$ se muestran en la figura 4.5.2.

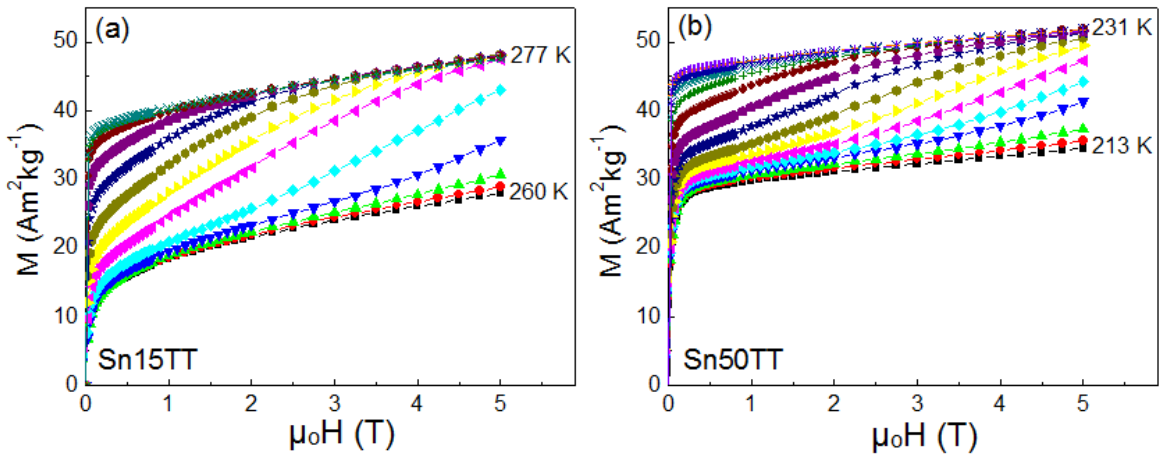


Figura 4.5.1: Isotermas de magnetización medidas en aumento de campo (FU) hasta 5 T para las muestras Sn15TT (a) y Sn50TT (b).

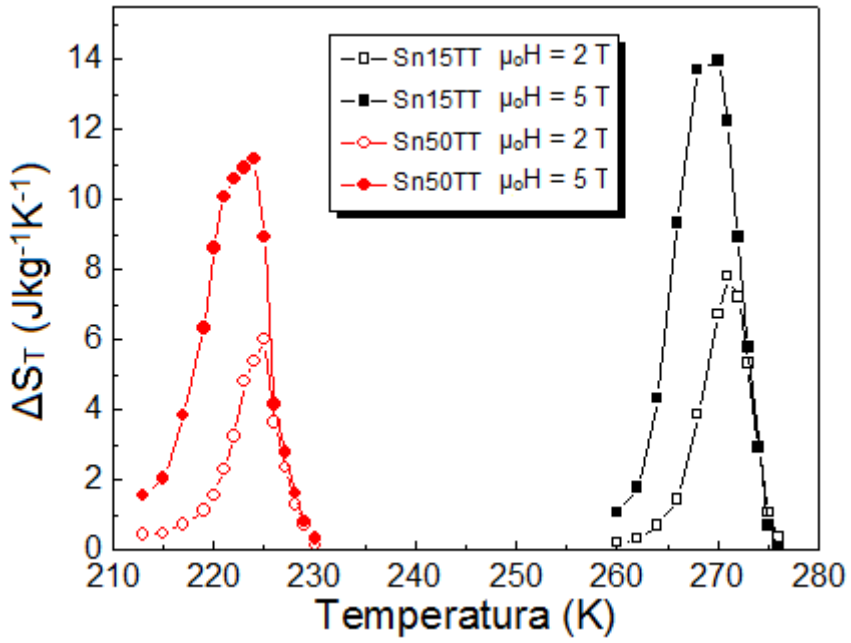


Figura 4.5.2: Dependencia de ΔS_T con la temperatura para $\mu_o\Delta H$ = 2 T y 5 T en las muestras Sn15TT y Sn50TT.

Los resultados reportados en la literatura para la variación de entropía total máxima ΔS_T^{max} en aleaciones del sistema Ni-Mn-Sn deben ser considerados con cierto cuidado. Según se discutió en el capítulo 3, cuando se calcula la variación

de la entropía a partir de las isotermas de magnetización, el protocolo termomagnético que se sigue debe ser correctamente escogido, de lo contrario los valores de ΔS_T^{max} probablemente están sobreestimados. En la tabla 4.5.1 se muestran los valores de ΔS_T^{max} para la transición MST → AST reportados en la literatura para cintas de aleaciones del sistema Ni-Mn-Sn con composición relativamente cercana a la nuestra, estos se reproducen tal y como fueron reportados por sus autores.

Tabla 4.5.1 Tipo y temperatura de transición, y valores máximos de la variación de entropía ΔS_T^{max} reportados para cintas de aleaciones del sistema Ni-Mn-Sn.

Material	Transición	Temp. trans. (K)	ΔS_T^{max} ($JK^{-}kg^{-1}$)	Ref.
Sn15TT	MST → AST	278***	7.7 $\mu_o\Delta H_{max}$ = 2 T 14 $\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T	
Sn50TT	MST → AST	233***	6.0 $\mu_o\Delta H_{max}$ = 2 T 11 $\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T	
$Ni_{48}Mn_{39.5}Sn_{12.5}$	MST → AST	258*	$\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T 7.8	[26]
$Ni_{49.0}Mn_{37.4}Sn_{13.6}$	MST → AST	299**	$\mu_o\Delta H_{max}$ = 2 T 6.1	[31]
$Ni_{50.3}Mn_{35.5}Sn_{14.4}$	MST → AST	237***	$\mu_o\Delta H_{max}$ = 2 T 4.1	[9]
$Ni_{44.1}Mn_{44.2}Sn_{11.7}$ Sin Trat. Term. Trat. Term. – A Trat. Term. – B	 MST → AST MST → AST MST → AST	 230**** 235**** 265****	$\mu_o\Delta H_{max}$ = 1 T ~ 7 ~ 32 ~ 20	[36]

*tomada como el mínimo de la derivada de la curva M(T) a bajo campo en calentamiento FH; ** A_f; *** A_s; **** tomada como la temperatura del pico ΔS_T^{max}.

Como puede verse, los valores de ΔS_T^{max} calculados para las muestras Sn15TT (7.7 $Jkg^{-1}K^{-1}$) y Sn50TT (6.0 $Jkg^{-1}K^{-1}$) para una variación de campo de 2 T son cercanos a los reportados con anterioridad para aleaciones de composición química cercana a la nuestra: ΔS_T^{max} = 6.1 $Jkg^{-1}K^{-1}$ [31] y 10 $JK^{-1}kg^{-1}$ [27] en

cintas de aleaciones $Ni_{49.0}Mn_{37.4}Sn_{13.6}$ y $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$, respectivamente, y ΔS_T^{max} = 8 $JK^{-1}kg^{-1}$ para la aleación $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ en bulto [1].

Como sabemos, la manera más utilizada para sintonizar la temperatura de la transición magneto-estructural en aleaciones $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ aprovecha la fuerte dependencia que esta magnitud tiene con la composición química y con las distancias interatómicas entre átomos de Mn. Sin embargo, una desventaja de esto es que si bien se puede sintonizar la temperatura de transición en un rango determinado, algunas de las características más interesantes de estos materiales, como el MCE inverso, pueden cambiar sensiblemente. Por ejemplo, cuando se sustituye Mn por Cu en el sistema $Ni_{43}Mn_{46-x}Cu_xSn_{11}$, A_s aumenta en un ΔT = 36 K con el incremento en la proporción de Cu de x = 1 a x = 3, mientras, ΔS_T^{max} aumenta de 14.1 $Jkg^{-1}K^{-1}$ (para x = 1) a 18.0 $Jkg^{-1}K^{-1}$ (para x = 2) para $\mu_o\Delta H$ = 1 T [21]. Para aleaciones intersticiales $Ni_{43}Mn_{45}Sn_{11}B_x$ con x = 0, 1, 3, y 5, M_s aumenta de 200 K para x = 0 a 275 K para x = 5, mientras que ΔS_T^{max} disminuye de 10.4 $Jkg^{-1}K^{-1}$ a 2.2 $Jkg^{-1}K^{-1}$ para $\mu_o\Delta H$ = 1 T [24]. Lo que aquí se aprecia, es que junto con la sintonización de la temperatura de transición cuando se varía el valor de e/a [21] y las distancias interatómicas entre átomos de Mn [24], también se presentan cambios significativos en al valor de ΔS_T^{max}. Sin embargo, en las cintas de la serie SnTT, en que M_s varió entre 212 K y 258 K mediante el control del tamaño de grano, encontramos una variación relativamente pequeña de ΔS_T^{max} de 6.0 a 7.7 $Jkg^{-1}K^{-1}$ para $\mu_o\Delta H_{max}$ = 2 T y de 11.2 a 14.0 $Jkg^{-1}K^{-1}$ para $\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T.

Teniendo en cuenta lo anterior, podemos decir que el procedimiento empleado tiene como ventaja sobre los demás métodos que la variación de ΔS_T^{max} es menor.

4.6 Conclusiones del capítulo.

El estudio realizado sobre cintas de composición nominal $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ con diferente tamaño promedio de grano nos permitió llegar a las siguientes conclusiones:

1. Con la disminución del tamaño de grano promedio de 7.3 μm a 1.4 μm la temperatura a la que inicia la trasformación martensítica se reduce de 258 K a 212 K (ΔM_s = 46 K). Este decremento se explicó satisfactoriamente empleando el modelo fenomenológico. Este establece que con la disminución del tamaño de grano de un material aumenta la densidad de dislocaciones, y como consecuencia se estabiliza la fase austenita.
2. Los valores de ΔS_T^{max} calculados para la muestra Sn15TT(Sn50TT) y $\mu_o\Delta H$ = 2 y 5 T fueron 7.7 $Jkg^{-1}K^{-1}$ (6.0 $Jkg^{-1}K^{-1}$) y 14.0 $Jkg^{-1}K^{-1}$ (11.2 $Jkg^{-1}K^{-1}$), respectivamente. Estos tienen una buena coincidencia con los reportados con anterioridad para aleaciones en bulto y cintas de composición química promedio cercana a la de nuestras muestras.
3. Cuando se aprovecha la relación entre M_s y <d> como mecanismo de sintonización de M_s, la variación de entropía total máxima inducida por campo magnético ΔS_T^{max} de la aleación se altera en menor medida en comparación con los demás métodos de sintonización reportados en la literatura. Esto permite sintonizar la M_s del material dentro de un rango de temperaturas dada manteniendo sus propiedades magnetocalóricas.

4.7 Referencias.

[1] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, “Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys.,” *Nat. Mater.*, vol. 4, pp. 450–454, 2005.

[2] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa, “Magnetic and martensitic transformations of $NiMn_X$(X=In,Sn,Sb) ferromagnetic shape memory alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, p. 4358, 2004.

[3] B. D. Ingale, Y. K. Kuo, and S. Ram, “Phase Transformation, Microestructure and Magnetocaloric Properties in Polycrystalline Bulk $Ni_{50}Mn_{50-z}Sn_z$ Alloys,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 47, pp. 3395–3398, 2011.

[4] I. Titov, M. Acet, M. a rle, D. Gon le -Alonso, . Ma osa, a. Planes, and T. Krenke, “Hysteresis effects in the inverse magnetocaloric effect in martensitic Ni-Mn-In and Ni-Mn-Sn,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, p. 073914, 2012.

[5] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, R. Kumar, T. Ganguli, P. Tiwari, and S. B. Roy, “Magnetocaloric effect in Heusler alloys $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ and $Ni_{50}Mn_{34}Sn_{16}$,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, p. 496207, 2007.

[6] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, “Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 014412, 2005.

[7] D. . Schlagel, R. W. McCallum, and T. A. ograsso, “Influence of solidification microstructure on the magnetic properties of Ni–Mn–Sn Heusler alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 463, pp. 38–46, 2008.

[8] D. L. Schlagel, W. M. Yuhasz, K. W. Dennis, R. W. McCallum, and T. A. ograsso, “Temperature dependence of the field-induced phase transformation in $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$,” *Scr. Mater.*, vol. 59, pp. 1083–1086, 2008.

[9] B. Hernando, J. . S nche lama a res, J. D. Santos, V. M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, R. Varga, and J. Gon le , “Magnetocaloric effect in melt spun $Ni_{50.3}Mn_{35.5}Sn_{14.4}$ ribbons,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 132507, 2008.

[10] J. D. Santos, T. Sanche , P. Alvare , M. . Sanche , J. . S nche lama a res, B. Hernando, . Escoda, J. J. Su ol, and R. Varga, “Microstructure and magnetic properties of $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ Heusler alloy ribbons,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, p. 07B326, 2008.

[11] H. Zheng, D. Wu, S. Xue, J. ren e l, G. Eggeler, and Q. Zhai, “Martensitic transformation in rapidly solidified Heusler $Ni_{49}Mn_{39}Sn_{12}$ ribbons,” *Acta Mater.*, vol. 59, pp. 5692–5699, 2011.

[12] R. Vishnoi, R. Singhal, and D. Kaur, “Thickness dependent phase transformation of magnetron-sputtered Ni–Mn–Sn ferromagnetic shape memory alloy thin films,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, pp. 3975–3990, 2011.

[13] R. Vishnoi and D. Kaur, “Si e dependence of martensite transformation temperature in nanostructured Ni–Mn–Sn ferromagnetic shape memory alloy thin films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, pp. 3773–3782, 2010.

[14] S. B. Roy, “ irst order magneto-structural phase transition and associated multi-functional properties in magnetic solids.,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, p. 183201, 2013.

[15] P. J. Brown, a P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, K.-U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf, and K. R. a Ziebeck, “The magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound $Ni_2Mn_{1.44}Sn_{0.56}$,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, pp. 2249–2259, 2006.

[16] H. Zheng, W. Wang, S. Xue, Q. Zhai, J. r en e l, and Z. uo, “Composition-dependent crystal structure and martensitic transformation in Heusler Ni–Mn–Sn alloys,” *Acta Mater.*, vol. 61, pp. 4648–4656, 2013.

[17] S. E. Muthu, N. V. R. Rao, M. M. Raja, D. M. R. Kumar, D. M. Radheep, and S. Arumugam, “Influence of Ni/Mn concentration on the structural, magnetic and magnetocaloric properties in $Ni_{50-x}Mn_{37+x}Sn_{13}$ Heusler alloys,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, p. 425002, 2010.

[18] B. Hernando, J. L. S. Llamazares, J. D. Santos, M. L. Sánchez, L. Escoda, J. J. Suñol, R. Varga, C. García, and J. Gonzále , “Grain oriented NiMnSn and NiMnIn Heusler alloys ribbons produced by melt spinning: Martensitic transformation and magnetic properties,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, pp. 763–768, 2009.

[19] T. Krenke, X. Moya, S. Aksoy, M. Acet, P. Entel, L. Manosa, a Planes, Y. Elerman, a Yucel, and E. Wassermann, “Electronic aspects of the martensitic transition in Ni–Mn based Heusler alloys,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 310, pp. 2788–2789, 2007.

[20] Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, H. C. Xuan, B. X. Gu, and Y. W. Du, “ o w-field inverse magnetocaloric effect in $Ni_{50-x}Mn_{39+x}Sn_{11}$ Heusler alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 042507, 2007.

[21] D. H. Wang, C. L. Zhang, H. C. Xuan, Z. D. Han, J. R. Zhang, S. L. Tang, B. X. Gu, and Y. W. Du, “The study of low-field positive and negative magnetic entropy changes in $Ni_{43}Mn_{46-x}Cu_xSn_{11}$ alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 102, p. 013909, 2007.

[22] Z. iu, Z. Wu, H. Yang, Y. iu, W. Wang, X. Ma, and G. Wu, “Martensitic transformation and magnetic properties in ferromagnetic shape memory alloy $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11-x}Si_x$,” *Intermetallics*, vol. 19, pp. 1605–1611, 2011.

[23] I. Dubenko, T. Samanta, A. Kumar Pathak, A. Kazakov, V. Prudnikov, S. Stadler, A. Granovsky, A. Zhukov, and N. Ali, “Magnetocaloric effect and multifunctional properties of Ni–Mn-based Heusler alloys,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, pp. 3530–3534, 2012.

[24] H. C. Xuan, D. H. Wang, C. L. Zhang, Z. D. Han, B. X. Gu, and Y. W. Du, “Boron’s effect on martensitic transformation and magnetocaloric effect in $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}B_{11}$ alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 102503, 2008.

[25] R. Sahoo, A. K. Nayak, K. G. Suresh, and A. K. Nigam, “Effect of e substitution on the magnetic, transport, thermal and magnetocaloric properties in $Ni_{50}Mn_{38-x}Fe_xSb_{12}$ Heusler alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, p. 123904, 2011.

[26] P. C aja , W. Ma iar , J. Pr ew oźnik, C. Kapusta, . Hawelek, A. Chrobak, P. Dr ymała, M. itt a, and A. Kolano-Burian, “Magnetocaloric properties and exchange bias effect in Al for Sn substituted $Ni_{48}Mn_{39.5}Sn_{12.5}$ Heusler alloy ribbons,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 358–359, pp. 142–148, 2014.

[27] D. Wu, S. Xue, J. r en e l, G. Eggeler, Q. Zhai, and H. Zheng, “Atomic ordering effect in $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ magnetocaloric ribbons,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 534, pp. 568–572, 2012.

[28] E. Şaşıoğlu, . Sandratskii, and P. Bruno, “ irst-principles calculation of the intersublattice exchange interactions and Curie temperatures of the full Heusler alloys Ni_2Mn_X (X=Ga,In,Sn,Sb),” *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 024427, 2004.

[29] T. Kanomata, K. Fukushima, H. Nishihara, R. Kainuma, W. Itoh, K. Oikawa, K. Ishida, K.-U. Neumann, and K. R. A. Ziebeck, “Magnetic and Crystallographic Properties of Shape Memory Alloys Ni $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 583, pp. 119–129, 2008.

[30] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, “Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 014412, 2005.

[31] I. Babita, R. Gopalan, S. Ram, and H.-J. echt, “A arge Inverse Magnetocaloric Effect in $Ni_{49.0}Mn_{37.4}Sn_{13.6}$ Melt-Spun Ribbons at Room Temperature,” *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, vol. 1, pp. 151–155, 2009.

[32] B. Cantor, W. T. Kim, B. P. Bewlay, and A. G. Gillen, “Microstructure-cooling rate correlations in melt-spun alloys,” *J. Mater. Sci.*, vol. 26, pp. 1266–1276, 1991.

[33] K. Seki, H. Kura, T. Sato, and T. Taniyama, “Si e dependence of martensite transformation temperature in ferromagnetic shape memory alloy ePd,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, p. 063910, 2008.

[34] J. Ortín and A. Planes, “Thermodynamics and hysteresis behaviour of thermoelastic martensitic transformations,” *J. Phys. IV*, vol. 1, pp. 13–23, 1991.

[35] J. R. C. Guimarães and P. R. Rios, “Martensite start temperature and the austenite grain-si e, ” *J. Mater. Sci.*, vol. 45, pp. 1074–1077, 2009.

[36] H. C. Xuan, K. X. Xie, D. H. Wang, Z. D. Han, C. L. Zhang, B. X. Gu, and Y. W. Du, “Effect of annealing on the martensitic transformation and magnetocaloric effect in $Ni_{44.1}Mn_{44.2}Sn_{11.7}$ribbons,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 242506, 2008.

Capítulo 5: Transformación magneto-estructural y efecto magnetocalórico en cintas de aleaciones $MnCoGeB_x$ obtenidas por solidificación rápida.

5.1 Introducción y objetivos del capítulo.

Algunos de los valores más elevados del MCE reportados en la literatura pertenecen a aleaciones no estequiométricas en el sistema MnCoGe [1-3], o a aleaciones del mismo sistema en la que un cuarto elemento es añadido de forma intersticial [2,4] o sustitucional [5-12]. En este sistema el acople magneto-estructural se logra cuando la temperatura de la transformación estructural martensítica directa o inversa T_{str}[1] ocurre dentro del intervalo de temperatura delimitado por las temperaturas de Curie T_C de sus fases hexagonal (AST) T_C^{hex} y ortorrómbica (MST) T_C^{orto}, respectivamente, ($T_C^{hex} < T_{str} < T_C^{orto}$). Si bien la adición de un cuarto elemento es una manera efectiva de sintonizar la transición magneto-estructural dentro de dicha ventana de temperaturas, aún no se ha establecido cual es el mecanismo físico que explica la reducción tan grande que sufre la temperatura de la transformación martensítica con la adición de tan pequeñas cantidades de un cuarto elemento. Con el objetivo de obtener información en tal sentido, y comprender mejor la naturaleza física de la transformación martensítica en estas aleaciones, en el presente capítulo se presenta un estudio magneto-estructural para cintas de composición nominal $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$ obtenidas por la técnica de melt-spinning, que se trataron térmicamente a diferentes temperaturas.

Los objetivos específicos de este capítulo son:

1. Estudiar el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en la transformación martensítica y las propiedades magneto-estructurales y magnetocalóricas de cintas obtenidas por solidificación rápida de la aleación $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$.
2. Estudiar el origen de la transformación martensítica en aleaciones del sistema $MnCoGeB_x$.

[1] El criterio que se utiliza para determinar T_{str} es calculando el mínimo de la derivada de la curva M(T) medida a bajo campo.

5.2 Transformación martensítica y propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas de aleaciones MnCoGe.

El efecto magnetocalórico que se tiene en materiales que presentan una transición magneto-estructural acoplada es significativamente mayor que el que se obtiene en materiales con una transición magnética de segundo orden [13,14]. Este incremento significativo del MCE es resultado de que, además de la variación de la entropía magnética (ΔS_M), se tiene una variación de la entropía estructural (ΔS_{str}) en el material asociado a la transformación [15,16]. Esto es, la variación de la entropía total inducida por el campo magnético $\Delta S_T = \Delta S_M + \Delta S_{str}$. En un estudio reciente sobre la mayoría de los materiales conocidos que presentan el GMCE también se encontró una correspondencia casi lineal entre ΔS_{str} y el cambio relativo de volumen ($\Delta V/V$) de las fases que participan de la transición estructural [16]. Siguiendo la idea de que elevados valores de ΔS_T se asocian a una elevada contribución de ΔS_{str} [15], y el hecho de que las aleaciones derivadas del sistema MnCoGe presenta el cambio de volumen mayor que se haya reportado asociado a una transición de primer orden (~ 4 %) [16,17], así como que la temperatura de transformación está en torno a la temperatura ambiente, podemos decir que las aleaciones en base MnCoGe son materiales prometedores y de interés estudiar para la refrigeración magnética.

Los primeros estudios que se hicieron sobre aleaciones en bulto base MnCoGe confirman que para que la estructura hexagonal (tipo Ni_2In, grupo espacial $P6_3/mmc$) transforme martensíticamente a una fase con estructura ortorrómbica (tipo TiNiSi, grupo espacial Pnma), es necesario que la aleación recién solidificada sea primero tratada térmicamente durante un tiempo prolongado a alta temperatura (varios días) seguido de un enfriamiento lento hasta la temperatura ambiente [17-20]. Según se ha reportado en [18,19], la aleación rápidamente solidificada o enfriada desde la temperatura de tratamiento térmico, la fase hexagonal presenta un estado metaestable, que no transforma martensíticamente. La transformación martensítica inversa en la aleación estequiométrica MnCoGe se ha reportado que puede ocurrir entre 398 K y 458 K [17] (estas temperaturas

vienen dadas por la posición del pico endotérmico en la curva DSC). Recientemente, Sánchez-Valdés y colaboradores reportaron la formación de la variante ortorrómbica en cintas de la aleación estequiométrica MnCoGe obtenidas por la técnica del melt-spinning tratadas a 650 ^{o}C, reduciendo el tiempo de tratamiento térmico a una hora [21].

En el sistema MnCoGe, las fases AST-hexagonal y MST-ortorrómbica son ferromagnéticas con temperatura de Curie de 276 K para la fase hexagonal y 355 K para la fase ortorrómbica [5,17,21,22]. El momento magnético de saturación es 4.13 μ_B para la estructura ortorrómbica [23] y 2.76 μ_B para la estructura hexagonal [24]. La variación de la entropía magnetica reportada para $\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T en aleaciones estequiométricas en bulto [6] (cinta [21]) del sistema MnCoGe son 1.8 $JK^{-1}kg^{-1}$ (2.8 $JK^{-1}kg^{-1}$) y 4.8 $JK^{-1}kg^{-1}$ (4.0 $JK^{-1}kg^{-1}$) para las fases hexagonal y ortorrómbica, respectivamente.

Un aspecto fundamental relacionado con la aplicación potencial de aleaciones derivadas de este sistema como refrigerantes magnéticos es la posibilidad de sintonizar la temperatura de la transición estructural dentro del rango delimitado por T_C^{hex} y T_C^{orto}. Esto es lo que puede hacer coincidir las transiciones magnética y estructural en aleaciones de este sistema, obteniéndose como resultado una transformación magneto-estructural acoplada de una fase hex-PM a una fase orto-FM. Es precisamente este acoplamiento magneto-estructural en la transición el que da lugar al efecto magnetocalórico gigante [6].

Hasta el momento se han reportado diferentes mecanismos para sintonizar satisfactoriamente T_{str} en este sistema en la ventana de temperatura antes mencionada. Estos son: (a) la creación de vacancias, como es el caso de aleaciones $Mn_{1-x}CoGe$ [1,25]; (b) la sustitución parcial de algunos de los átomos de la aleación por otros elementos: $Mn_{1-x}Fe_xCoGe$ [5,8], $MnCo_{1-x}Fe_xGe$ [5], $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ [6], $Mn_{0.94}Ti_{0.06}CoGe$ [7], $Mn_{1-x}V_xCoGe$ [9], $Mn_{1-x}Cu_xCoGe$ [10], $MnCo_{1-x}Zn_xGe$ [11], y $MnCoGe_{0.95}Ga_{0.05}$ [12]; (c) la introducción de elementos de pequeño radio atómico en sitios intersticiales, como es el caso de aleaciones $MnCoGeB_x$ [2] y $MnCoGeC_x$ [4], y; (d) la aplicación de presión [26]. Según se recoge en la tabla

5.2.1, con la sintonización de la temperatura de transformación también se consigue obtener efecto magnetocalórico gigante. En rigor, en este sistema se han reportado los valores más altos de ΔS_T hasta el momento [16]. Estos se muestran el la tabla 5.2.1.

Ahora bien, la explicación de por qué se logra una reducción tan grande de la temperatura de transición estructural, de T > 398 K para la aleación estequiométricas [17] a $T < T_C^{orto}$ (345 K) [6], mediante la introducción de un cuarto elemento o de sitios vacantes en el sistema MnCoGe aún no se conoce. Es interesante notar que en todos estos casos la introducción de vacancias o de un cuarto elemento se realiza en cantidades muy pequeñas, lo cual puede ser indicativo de que lo que se consigue con todos estos mecanismos es introducir algún tipo de defecto cristalino en la aleación que facilita la nucleación de la fase ortorrómbica en la matriz de la fase hexagonal, lo que facilita la transformación martensítica.

Tabla 5.2.1 Tipo y temperatura de transición, y valores máximos de la variación de entropía $|\Delta S_T^{max}|$ para $\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T reportados para aleaciones sustituidas, intersiticiales y no-estequiométricas en el sistema MnCoGe.

Material	Transición	Temp.trans. (K)	$\lvert\Delta S_T^{max}\rvert$ ($Jkg^{-1}K^{-1}$)	ref
$MnCo_{1-x}Ge$			$\mu_o\Delta H_{max}$ = 1 T	[25]
x=0.02	MST → AST	325*	1.8	
x=0.04	MST → AST	315*	2.3	
x=0.06	MST → AST	304*	1.6	
x=0.10	MST → AST	293*	1.2	
x=0.20	MST → AST	308*	1.4	
$Mn_{0.98}CoGe$	MST → AST	302*	$\mu_o\Delta H_{max}$=5 T 30.2	[2]
$Mn_{1+x}Co_{1-x}Ge$			$\mu_o\Delta H_{max}$ = 1.2 T	[3]
x=0.02	MST → AST	335**	2.8	
x=0.055	MST → AST	315**	2.0	
x=0.09	MST → AST	275**	2.4	
x=0.11	2do orden (hex)	275*	1.2	
$Mn_{1-x}Cr_xCoGe$			$\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T	[6]

x=0	2do orden (orto)	345*	4.8	
x=0.04	MST → AST	322*	28.5	
x=0.11	MST → AST	292*	27.7	
x=0.18	MST → AST	274*	15.6	
x=0.25	MST → AST	237*	12.3	
x=0.27	2do orden (hex)	190*	1.8	
$Mn_{1-x}Fe_xCoGe$			$\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T	[8]
x=0.12	MST → AST	240***	16.5	
x=0.13	MST → AST	220***	13	
$Mn_{0.94}Ti_{0.06}CoGe$	MST → AST	232**	$\mu_o\Delta H_{max}$=5 T 11.3	[7]
$Mn_{1-x}V_xCoGe$			$\mu_o\Delta H_{max}$ = 1.2 T	[9]
x=0.00	2do orden (orto)	345*	4.8	
x=0.01	MST → AST	322*	8.7	
x=0.02	MST → AST	298*	9.5	
x=0.03	MST → AST	270*	3.4	
x=0.05	2do orden (hex)	232*	1.0	
$Mn_{1-x}Cu_xCoGe$			$\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T	[10]
x=0.08	MST → AST	321*	53.3	
x=0.085	MST → AST	304*	52.5	
x=0.09	MST → AST	289*	41.2	
x=0.095	MST → AST	275*	34.8	
x=0.1	MST → AST	249*	36.4	
$MnCo_{1-x}Zn_xGe$			$\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T	[11]
x=0.045	MST → AST	327**	26	
x=0.05	MST → AST	281**	31.4	
x=0.06	MST → AST	209**	20.6	
$MnCoGe_{1-x}Ga_x$	MST → AST	319***	$\mu_o\Delta H_{max}$=5 T	[12]
X = 0.05			27.1	
$MnCoGeB_x$			$\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T	[2]
x=0.01	MST → AST	304*	14.6	
x=0.02	MST → AST	287*	47.3	

x=0.03 x=0.05	MST → AST 2do orden (hex)	275* 260*	37.7 3.4	
$MnCoGeC_x$ x=0.03 x=0.06	 MST → AST MST → AST	 342* 302*	$\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T 31.4 56.5	[4]

* tomada como el mínimo de la derivada de la curva M(T) a bajo campo en calentamiento. ** tomada como la temperatura del pico para la transición MST → AST en la curva de DSC. *** tomada como la temperatura del pico ΔS_T^{max}.

En los epígrafes 5.4 y 5.5 se presenta un estudio sobre el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en la transformación martensítica y los cambios microestructurales y magnéticos que se observan en cintas de composición nominal $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$.

5.3 Obtención de muestras.

Serie-AQ. Las cintas que se estudian se obtuvieron a partir de una pieza en bulto de composición nominal $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$ obtenida mediante fusión por arco eléctrico en atmósfera controlada de Ar. La velocidad tangencial de la rueda de cobre en el melt-spinner fue de 20 ms^{-1}. Cantidades independientes de las cintas recién solidificadas fueron tratadas térmicamente durante 4 horas a diferentes temperaturas. El tratamiento concluyó con un enfriamiento en aire. Las muestras, que denominaremos como AQ-875, AQ-850, AQ-825, AQ-800, AQ-750, y AQ-650 (serie-AQ), corresponden a las cintas tratadas a 875 ^oC, 850 ^oC, 825 ^oC, 800 ^oC, 750 ^oC y 650 ^oC, respectivamente. Llamaremos AQ a las cintas recién solidificadas, es decir, a las que no recibieron tratamiento térmico alguno.

5.4 Caracterización magneto-estructural de las cintas recién solidificadas.

Las figuras 5.4.1(a) y 5.4.1(b) muestran las curvas de calorimetría medidas para las muestras de la serie-AQ durante su primer y segundo ciclo de enfriamiento/calentamiento, respectivamente. Como se puede apreciar, después del primer ciclo de enfriamiento/calentamiento las muestras AQ-875, AQ-850, AQ-825, AQ-800 y AQ-750 presentan un corrimiento del pico asociado a la transformación AST → MST de ~ 66 K hacia temperaturas mayores; esto es, en

las temperaturas de inicio y fin de la transición martensítica directa. Este corrimiento significativo de M_s y M_f no ocurre para la muestra AQ-650. Después del primer ciclo de enfriamiento/calentamiento la posición del pico exotérmico de la transformación hex → orto no va a variar [figura 5.4.1(b)]. Por su parte, en concordancia con lo reportado en las referencias [18] y [19], las cintas AQ no transforman martensíticamente; en este caso, la fase hexagonal existe en todo el rango de temperatura. En la figura 5.4.1(c) se grafican las temperaturas características de inicio y fin para la transición martensítica y austenítica determinadas por extrapolación simple a partir de las curvas de DSC de la figura 5.4.1(b); sus valores se presentan en la tabla 5.4.1. M_s, M_f, A_f y A_s presentan una dependencia casi-lineal con la temperatura de tratamiento térmico. Las lineas horizontales representan la temperatura de Curie de las fases ortorrómbica y hexagonal, respectivamente, para la aleación estequiométrica MnCoGe, estas sirven de referencia para ubicar cuales son las muestras que presentan su transición martensítica directa y/o inversa dentro de la ventana de temperaturas delimitada por T_C^{hex} y T_C^{orto}.

Tabla 5.4.1 Temperatura de inicio y fin de la transición martensítica directa e inversa M_s, M_f, A_s y A_f, respectivamente, e histéresis térmica de la transformación, definida como $\Delta T_{hist} = A_f - M_s$, obtenidas de las curvas de DSC para el segundo ciclo de enfriamiento/calentamiento para las muestras de la serie AQ.

muestra	M_s (K)	M_f (K)	A_s (K)	A_f (K)	ΔT_{hist} (K)
AQ-650	400	366	415	434	34
AQ-750	348	324	355	372	24
AQ-800	319	299	328	343	24
AQ-825	311	290	319	336	25
AQ-850	303	276	302	327	24
AQ-875	283	258	283	311	28

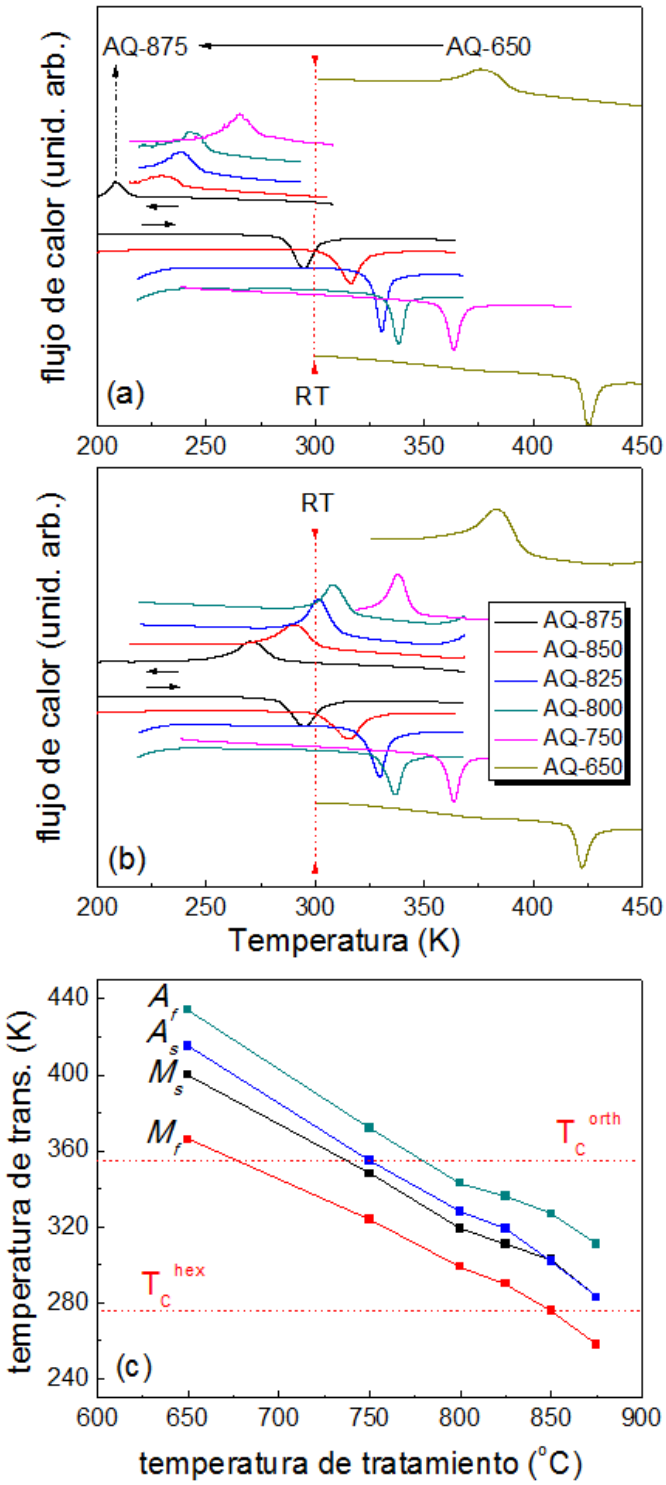


Figura 5.4.1: Curvas de DSC medidas para las muestras AQ-875, AQ-850, AQ-825, AQ-800, AQ-750, y AQ-650. (a) Primer ciclo de enfriamiento/calentamiento; (b) segundo ciclo de enfriamiento/calentamiento. La línea punteada vertical señala la temperatura ambiente (RT); esta sirve de referencia para saber la composición

de fase que según la curva de DSC presenta cada muestra a RT. (c) Temperaturas de inicio y fin de la transición martensítica y austenítica en función de la temperatura de tratamiento para las muestras de la serie-AQ. Las temperaturas fueron determinadas a partir de las curvas de DSC de (b). Las líneas punteadas horizontales indican la temperatura de Curie de las fases ortorrómbica y hexagonal, respectivamente, para la aleación estequiométrica MnCoGe.

En la primera transformación martensítica en enfriamiento las cintas sufren múltiples fracturas macroscópicas con lo cual se fraccionan en pedazos pequeños. La fractura de aleaciones de este sistema debido a sucesivos ciclos térmicos, en que la aleación transforma martensíticamente, fue descrita por primera vez por V. Johnson [17]. El estudio realizado en aleaciones $Mn_{1-x}CoGe$ (x = 0, 0.025 y 0.05), demuestra que como consecuencia de las sucesivas transiciones el material recién fundido puede ser reducido a partículas de tamaño inferior a 50 μm [17]. Dichas fracturas son consecuencia de la elevada reducción del volumen de la celda unitaria,~ 3.9 % cuando la estructura hexagonal tipo Ni_2In transforma a la estructura ortorrómbica tipo TiNiSi en enfriamiento [17]. Con el objetivo de conocer si estas fracturas afectan la temperatura de la transformación en nuestras muestras se midieron las curvas DSC para la cinta AQ-800 virgen (AQ-800), y la misma cinta pulverizada manualmente (AQ-800_p) con un mortero de ágata antes de efectuar el análisis calorimétrico. Los resultados aparecen en la figura 5.4.2. Como puede verse, las temperaturas que determinan las transformaciones martensítica y austenítica tanto en el primer como en el segundo ciclo para ambas muestras, coinciden.

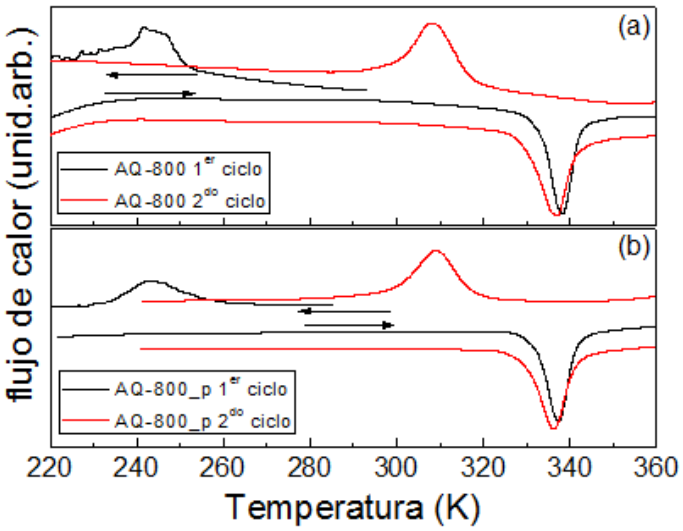


Figura 5.4.2: Curvas DSC medidas en el primer y segundo ciclo de enfriamiento/calentamiento para: (a) cinta virgen AQ-800; (b) cinta virgen AQ-800 pulverizada manualmente.

En la figura 5.4.3(a) se muestra el patrón de difracción de rayos-X obtenido para la cinta AQ, este ha sido indexado satisfactoriamente en base a una estructura hexagonal tipo Ni_2In. En la figura 5.4.3(b) se muestra el difractograma correspondiente a la fase martensítica para la aleación AQ-750. La medición de ambos patrones de difracción se realizó a temperatura ambiente (RT) para cintas finamente pulverizadas. La medición del patrón de difracción para la muestra AQ-750 se realizó después de enfriar la cinta hasta una temperatura T = 200 K y luego calentar hasta la temperatura ambiente. Teniendo en cuenta las curvas de DSC, este ciclo térmico es necesario para obtener el patrón de difracción correspondiente a la estructura de la fase MST, el cual fue satisfactoriamente indexado en base a una estructura ortorrómbica del tipo TiNiSi. Lo que concuerde con lo que se infiere de la curva DSC. Sin embargo, nótese que en el difractograma aparecen picos de baja intensidad que corresponden a la fase hexagonal, lo que sugiere que una pequeña fracción de la muestra permanece sin transformar.

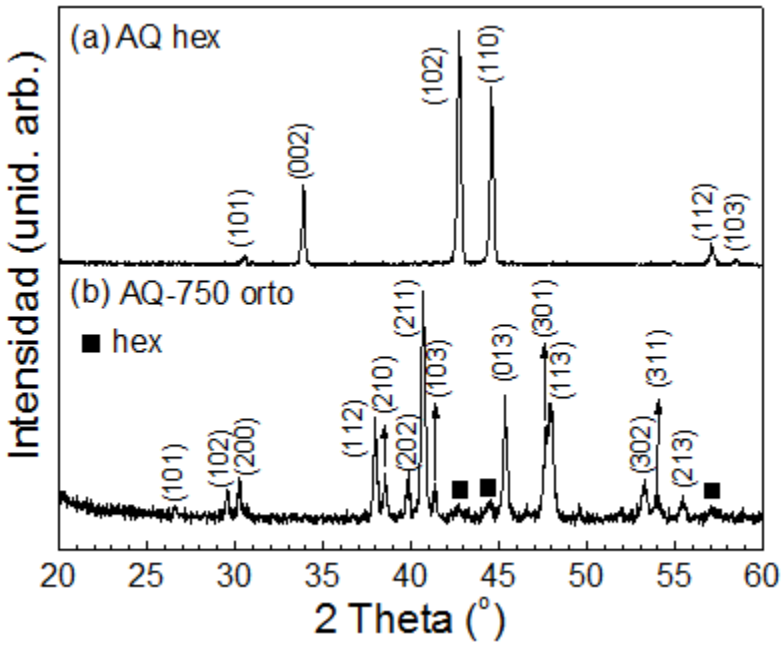


Figura 5.4.3: Patrón de difracción de rayos-X a temperatura ambiente para las muestras AQ (a) y AQ-750 (b) finamente pulverizadas.

En la figura 5.4.4 se compara la composición química elemental promedio medida por EDS para cada muestra de la serie AQ con la composición nominal (líneas punteadas horizontales). La composición promedio calculada para la serie AQ fue de ~ 31.6 at %, 33.6 at % y 34.9 at % para los elementos de Mn, Co y Ge, respectivamente. En este sentido, nuestras muestras tienen una composición promedio ~ $Mn_{0.95}CoGe$. Esto nos servirá como elemento de comparación en la sección 5.6, en el que presentamos el estudio de las propiedades magnetocalóricas.

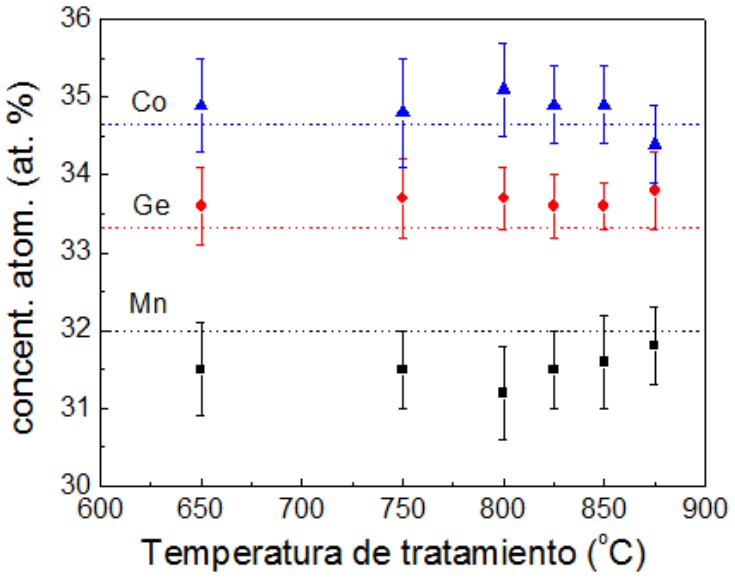


Figura 5.4.4: Concentración atómica promedio y su desviación estándar calculada a partir de análisis químico elemental por EDS para los elementos Co, Mn y Ge, para las muestras tratadas a diferentes temperaturas (serie-AQ). Las líneas punteadas horizontales representan la composición nominal de cada elemento.

En la discusión que sigue, es importante considerar que, dependiendo de la historia térmica, las cintas de la serie-AQ pueden estar en dos estados diferentes a temperatura ambiente. Cuando las mismas se enfrían desde la temperatura de tratamiento térmico hasta la temperatura ambiente estas pueden haber transformado martensíticamente (caso de AQ-650) o nó (AQ-875, AQ-850, AQ-825, AQ-800 y AQ-750). Además, como hemos visto, la reproducibilidad de las temperaturas de transformación está condicionada a que la muestra haya transformado en al menos una ocasión. Debido a esto, en lo que sigue vamos a denominar:

(i) **muestra virgen**: a la cinta que después del tratamiento térmico no ha transformado en enfriamiento por primera vez. Esto aplica a las muestras AQ-875, AQ-850, AQ-825, AQ-800 y AQ-750 a RT, cuando estas se enfriaron desde la temperatura del tratamiento térmico hasta la temperatura ambiente se encontraban aún en fase hexagonal.

(ii) **muestra transformada**: a la muestra que ha transformado, ya sea durante el enfriamiento desde la temperatura de tratamiento térmico, por

ejemplo AQ-650, o porque M_f > RT. En este caso consideramos que la muestra está ya en estado estable con respecto a la transformación, y por tanto las temperaturas de inicio y fin de la transformación son ya reproducibles.

Las figuras 5.4.5 y 5.4.6 muestran las curvas M(T) a bajo campo ($\mu_o H$ = 5 mT) y de DSC para las muestras AQ-750 y AQ-850, respectivamente.

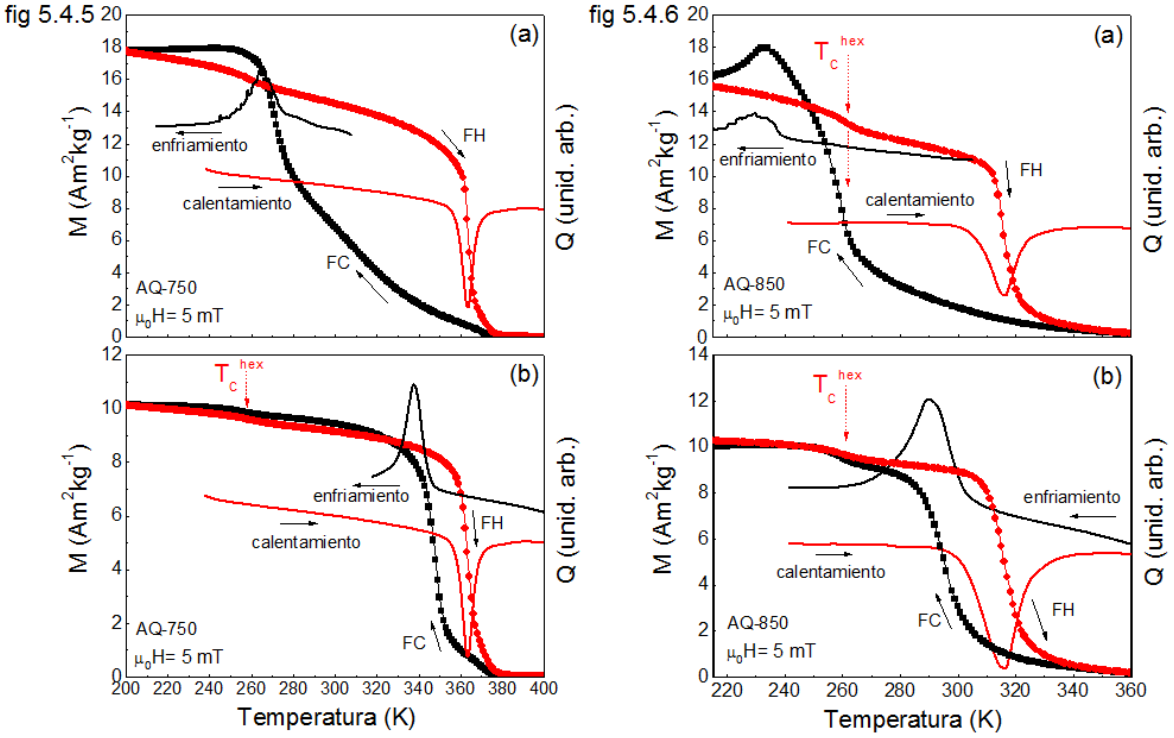


Figura 5.4.5 y 5.4.6: Curvas de DSC y M(T) medidas a bajo campo para las cintas AQ-750 (5.4.5) y AQ-850 (5.4.6). En (a) se plotean las curvas correspondientes al primer ciclo de enfriamiento/calentamiento de las curvas DSC y primer ciclo en enfriamiento (FC) y calentamiento (FH) de curvas de M(T) a bajo campo (5 mT). En (b) se grafican las curvas correspondientes al segundo ciclo de enfriamiento/calentamiento de las curvas DSC y segundo ciclo en enfriamiento (FC) y calentamiento (FH) de curvas de M(T) a bajo campo (5 mT). La flecha vertical señala la temperatura de Curie de la fase hexagonal T_C^{hex}.

Como se aprecia, el corrimiento en el pico de la transformación martensítica directa durante el primer enfriamiento asociado a la transición estructural viene acompañado de un corrimiento de la curva M(T) en enfriamiento (FC). Esto es una clara señal del acople magneto-estructural de la transición. Nótese que, como

muestra la figura 5.4.6(a), para la muestra virgen AQ-850 la transición martensítica ocurre a una temperatura inferior que la temperatura de Curie de la fase hexagonal (T_C^{hex}). Por lo tanto, cuando la muestra se enfría va primero a transformar magnéticamente de una fase PM-hex a una FM-hex. Una vez que se alcanza la temperatura $T = M_s$ la transformación estructural ocurrirá de FM-hex a FM-orto. Sin embargo, como se puede ver de la figura 5.4.6(b), durante el calentamiento la transición austenítica será de FM-orto directamente a PM-hex. Para ciclos térmicos posteriores la transición ocurrirá entre las fases FM-orto y PM-hex tanto en enfriamiento como en calentamiento.

Como se ha ya establecido, para que se obtenga GMCE en estas aleaciones la transformación magneto-estructural debe ocurrir para $T_C^{hex} < T_{str} < T_C^{orto}$, donde T_C^{hex} = 276 K y T_C^{orto} = 355 K para aleaciones estequiométricas MnCoGe en forma de bulto [5,17,21,22]. Las temperaturas correspondientes al cambio de orden magnético de las fases hexagonal y ortorrómbica en las muestras AQ-850, AQ-750, AQ-650 y AQ se obtuvieron de la derivada de las curvas de M(T) medidas a un campo de 5 mT que se muestran en la figura 5.4.7(a). Los valores se muestran en la tabla 5.4.2. La temperatura de Curie de la fase hexagonal T_C^{hex} y ortorrómbica T_C^{orto} calculada para cada muestra están en el rango de los reportados anteriormente para aleaciones de similar composición $Mn_{0.95}CoGe$ (265 K) [17], y $Mn_{1-x}CoGe$ con x = 0.045 y x = 0.050 (261 K y 260 K, respectivamente) [1]. Las curvas de magnetización de las muestras AQ-850, AQ-750 y AQ para un campo aplicado de 5 T se muestran en la figura 5.4.7(b).

Como se puede apreciar en la figura 5.4.7(a) para las cintas AQ y AQ-650 la curva M(T) a bajo campo es reversible. Ambas muestran el comportamiento típico de un material ferromagnético con transición de segundo orden. Sin embargo, para las muestras AQ-850 y AQ-750 se observa una histéresis térmica considerable entre las curvas en enfriamiento y calentamiento (ΔT_{hist} = 21 K y 16 K, respectivamente), lo que concuerda con el carácter FOPT de la transición. [ΔT_{hist} = la diferencia de temperaturas del mínimo de la derivada de la curva M(T) en calentamiento (FH) y enfriamiento (FC).]

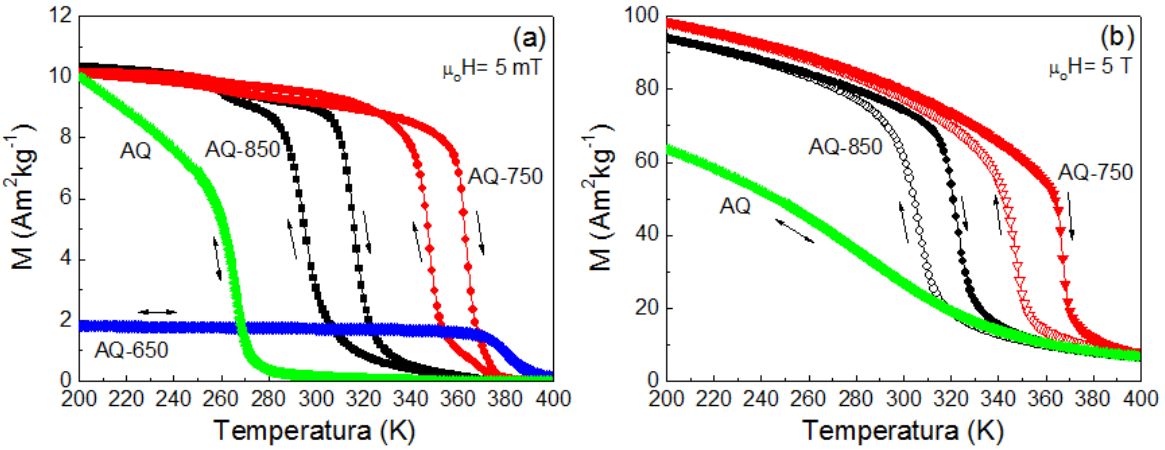


Figura 5.4.7: (a) curvas M(T) medidas aplicando un campo magnético de 5 mT para las muestras AQ-850, AQ-750, AQ-650 y AQ. (b) curvas M(T) medidas aplicando un campo magnético de 5 T para las muestras AQ-850, AQ-750 y AQ. Las flechas indican si la curva fue medida en régimen de calentamiento o enfriamiento.

Tabla 5.4.2: Valores estimados de T_C^{hex} y T_C^{orto} a partir de las curvas M(T) a bajo campo para las muestras AQ-850, AQ-750, AQ-650 y AQ.

muestra	T_c^{hex} (K)	T_c^{orto} (K)
AQ-850	262	366
AQ-750	258	374
AQ-650		381
AQ	266	

5.5 Efecto de la temperatura de tratamiento en la transformación magneto-estructural.

El corrimiento de M_s a temperaturas mayores después del primer ciclo enfriamiento/calentamiento sugiere que durante la primera transformación se crean condiciones para la nucleación de la fase ortorrómbica (MST) en la matriz de la fase hexagonal, que favorecen la ocurrencia de las transformaciones posteriores.

La figura 5.5.1 muestra las micrografías superficiales de las cintas AQ-650, AQ-750, AQ-800, AQ-850 y AQ-875 en estado virgen. El tamaño de grano promedio

calculado (~ 5 ± 3 μm) no varió apreciablemente con la temperatura de tratamiento térmico empleada. Las rayas rectas y paralelas entre sí que se aprecian dentro de los granos fueron por primera vez observadas en la fase hexagonal de aleaciones $Mn_{1-x}CoGe$ (x = 0; 0.025; 0.05) por V. Johnson [17], quien las describe como "twin boundaries" o paredes de dominios ferroelásticos (FEDWs, ferroelastic domain walls) [17] en concordancia con el carácter ferroelástico de la transición entre las fases hexagonal y ortorrómbica [27]. Tanto el tamaño de grano promedio como las características (espesor y densidad) de las rayas que aparecen en las imágenes de SEM para cada muestra son independientes de si las micrografías fueron tomadas en las caras de contacto o de no contacto de las cintas con la rueda del temple rotatorio.

Se considera que un cristal es ferroelástico si tiene dos o más orientaciones cristalográficas diferentes y estables en ausencia de una tensión mecánica, y si estas pueden transformase reversiblemente una en la otra mediante la aplicación de una tensión mecánica [28]. La ferroelasticidad consiste en la aparición de una deformación macroscópica espontánea (análoga a la magnetización espontánea en un ferromagnético) en un cristal asociada a una transición de fase [29]. En este caso, la distorsión de la red y el desplazamiento de los átomos durante la transición son pequeños y del orden del parámetro de celda [29]. La transición del estado paraelástico al ferroelástico ocurre bajo la acción de una tensión mecánica y está caracterizada por una histéresis mecánica [29], análoga a la histéresis magnética.

En general, los dominios ferroelásticos se caracterizan porque el eje de deformación espontánea en ellos tiene una orientación diferente con respecto a la de su vecino, dicha orientación no es aleatoria, y guarda cierta relación con la estructura de la fase paraelástica [29]. Es decir, en la fase ferrolelástica el cristal tiene dos o más orientaciones diferentes, pero estas son estructuralmente idénticas. Según se ha demostrado, diferentes variantes ferroelásticas pueden formarse como consecuencia de una transición estructural de fase de primer orden [30] en la fase de baja temperatura (ó fase madre, incluso sin haber transformado

por primera vez) en materiales que presentan una transformación martensítica-ferroelástica como consecuencia del surgimiento de la tensión espontánea que se genera en la estructura cristalina debido a la distorsión de la celda unitaria con respecto a la de la fase paraelástica [31]. La forma mas común en que se presentan los dominios ferroelásticos es en forma de bandas periódicas caracterizadas por una orientación cristalográfica alternada de la celda unitaria [32].

En rigor, la determinación estricta del carácter ferroelástico de la fase AST en nuestras cintas implicaría medir su histéresis mecánica, es decir, caracterizar la respuesta a una tensión mecánica aplicada. Sin embargo, la fragilidad de nuestras muestras no permite realizar este tipo de caracterización. No obstante, en lo que resta del presente trabajo vamos a identificar las rayas intragranulares que se observan en la figura 5.5.1 para las cintas vírgenes AQ-750, AQ-800, AQ-825, AQ-850 y AQ-875 como paredes de dominios ferroelásticos. Para esto nos apoyamos tanto en la descripción hecha por V. Johnson [17], como en la relación que existe entre la estructura cristalina de las fases AST y MST. Ambas apuntan a la hipótesis de que las rayas que se observan en la fase hexagonal AST de las cintas son paredes de dominios ferroelásticos.

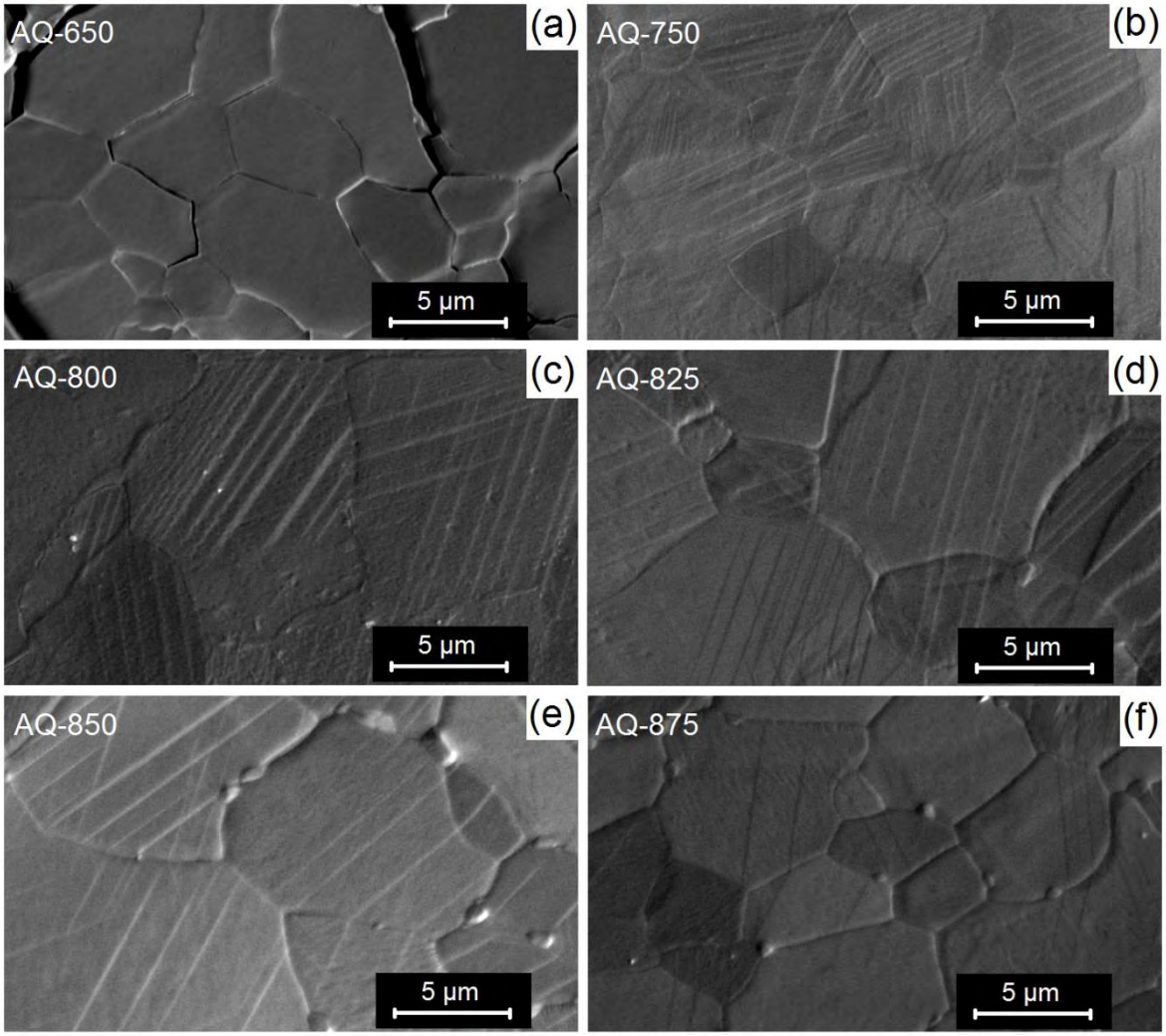


Figura 5.5.1: Imágenes SEM a temperatura ambiente de la microestructura superficial de la cinta transformada AQ-650 (a) y las cintas vírgenes AQ-750 (b); AQ-800 (c); AQ-825 (d); AQ-850 (e); y AQ-875 (f).

La figura 5.5.1 indica que la única muestra que no presenta las rayas intragranulares rectas que hemos asociado a paredes de dominios ferroelásticos es la AQ-650. Esta muestra es también la única que a temperatura ambiente ha sufrido la primera transformación martensítica durante el enfriamiento desde la temperatura de tratamiento térmico, o lo que es lo mismo, es la única que está en fase ortorrómbica MST a temperatura ambiente. De las figuras 5.5.1(b) a (f) puede verse que con la disminución de la temperatura de tratamiento térmico hay un aumento en la densidad de FEDWs. Es interesante notar que la densidad de FEDWs aumenta en la medida que la temperatura de la muestra en fase

hexagonal (AST) se acerca a la temperatura de inicio de la transición estructural (M_s). Esto está en total acuerdo con lo reportado por Wenyuan y colaboradores [33], quienes probaron que para el óxido $La_{0.1}Nd_{0.9}P_5O_{14}$ el número de dominios ferroelásticos aumenta en la medida que la temperatura a la que se encuentra el material se acerca a la temperatura a la que ocurre la transición ferroelástica → paraelástica.

En las figuras 5.5.2(a) a la (c) se muestran las imágenes SEM de la superficie para las muestras transformadas AQ-800, AQ-825 y AQ-850. Antes de tomar estas imágenes las cintas vírgenes fueron enfriadas hasta una temperatura de 200 K, y una vez transformadas a su fase MST, se calentaron hasta T = 400 K, por lo que cumplido el primer ciclo de transformación en enfriamiento/calentamiento las muestras se encuentran nuevamente en fase AST. Por último, se enfriaron hasta la temperatura ambiente. Después de este proceso las cintas AQ-800, AQ-825 y AQ-850 se encuentran en fase MST pura, MST y AST mixtas, y AST pura, respectivamente, según muestran las curvas de DSC de la figuras 5.5.2(d). La figura 5.5.2(d) nos indica la composición de fases que presentan las muestras AQ-800, AQ-825 y AQ-850 a temperatura ambiente (RT) después que se ha hecho el ciclo térmico descrito. Las curvas de calorimetría se corresponden a las de un segundo ciclo de medición en enfriamiento.

La figura 5.5.2(a) muestra que para $T < M_f$ la muestra AQ-800, que se encuentra en fase MST, no presenta FEDWs. Compárese con la figura 5.5.1(c) en que aparece la microestructura de la muestra virgen en fase AST. De la figura 5.5.2(b) se observa el ensanchamiento que presentan las FEDWs. Como se explicó anteriormente, esta imagen corresponde a una temperatura en que la muestra se encuentra en medio de la transformación y, por lo tanto, las fases paraelástica-MST y ferroelástica-AST coexisten. Este resultado se puede interpretar como que las paredes de dominios ferroelásticos actúan como sitios para la nucleación de la fase MST en la fase matriz hexagonal AST; por lo tanto, la fase ortorrómbica crece en la medida que la pared del dominio se propaga a través del cristal [34]. En la figura 5.5.3 se representa esquemáticamente el proceso de nucleación y

crecimiento de la fase orto-MST en la matriz hex-AST hasta transformar a su fase martensítica cuando el material es enfriado desde una temperatura T > M_s hasta T < M_f. En este sentido, se conoce que la movilidad de las paredes de dominios ferroelásticos está directamente condicionada por su espesor [35]. Paredes de dominio delgadas interactúan con los defectos puntuales de la estructura cristalina en mayor medida que las paredes de dominio mas gruesas, y en consecuencia las paredes de dominio gruesas son mas móviles ya que es menos probable que se anclen en los defectos cristalinos [36]. Las paredes de domios en un material ferroelástico puro tiene un espesor caracteristico del orden del parámetro de celda [37], mientras que las paredes de los dominios magnéticos son mucho mas anchas, ya que son del orden de los nanómetros [36].

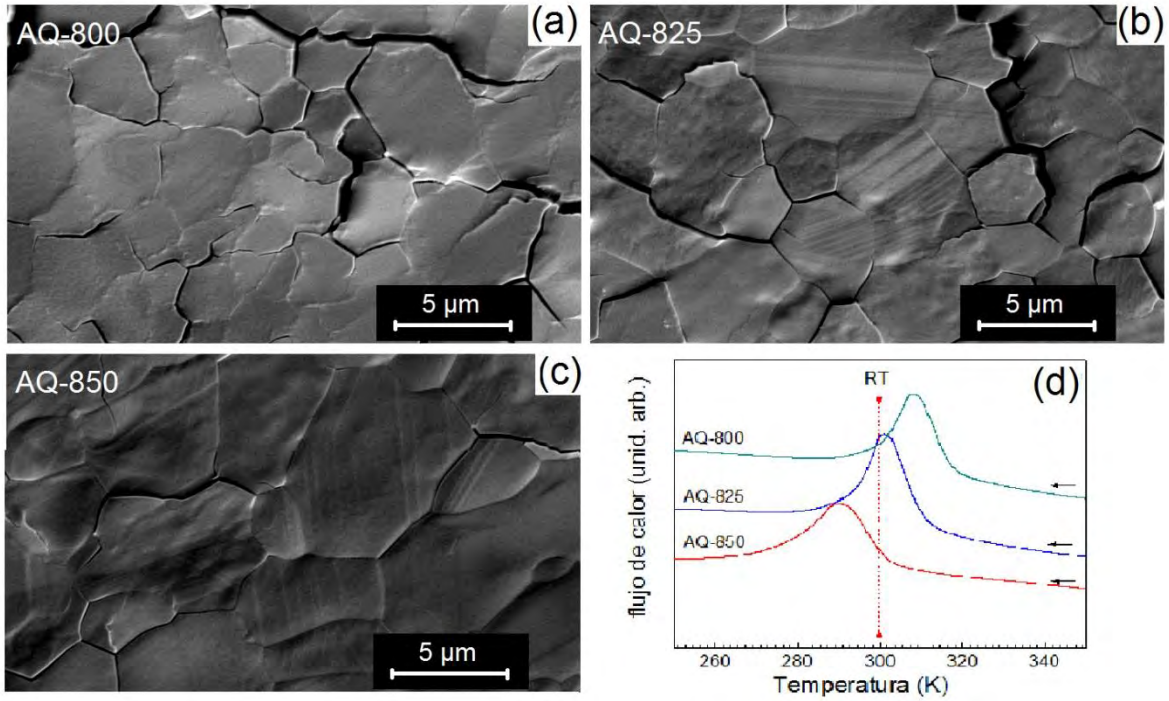


Figura 5.5.2: Imágenes de SEM a temperatura ambiente de la microestructura superficial de las cintas transformadas AQ-800 (a), AQ-825 (b), y AQ-850 (c). En la figura (d) se muestran las curvas de DSC correspondiente al segundo ciclo de enfriamiento. La línea punteada vertical representa la temperatura ambiente (RT), y sirve de referencia para saber la composición de fase que según la curva DSC en enfriamiento presenta cada muestra a RT.

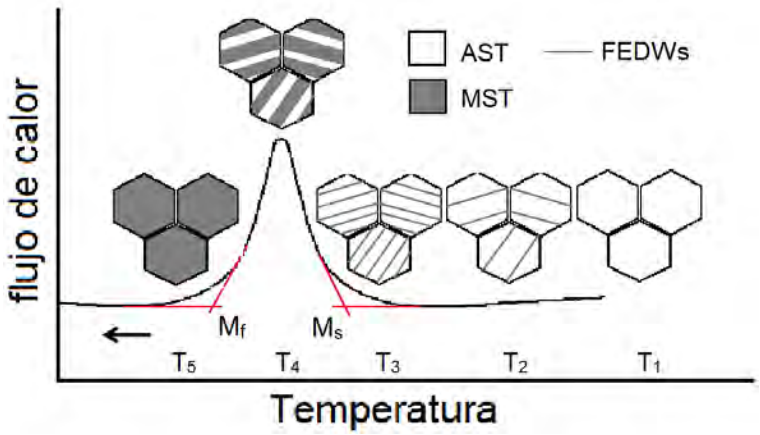


Figura 5.5.3: Curva DSC característica para la transformación martensítica directa sobre la que se representa esquemáticamente el proceso de formación y crecimiento de las fronteras de dominios ferroelásticos durante la transición AST → MST según decrece la temperatura.

La ferroleasticidad está muchas veces acompañada de otros fenómenos, como el cambio en el orden ferromagnético asociado a la transición ferrolelástica [28]. Esto es, si un material ferromagnético es además ferroelástico, este va a tener paredes de dominio que en su estructura contienen gradientes en el orden magnético y de esfuerzo simultáneamente [35]. De esta forma, el espesor de las paredes de dominios ferroelasticos aumenta, teniendo como límite los casos dados por los dominios magnéticos y elásticos puros [35]. En el caso de las cintas de la serie AQ, considerando la naturaleza elasto-magnética de la transición martensítica, debido al acople de las propiedades ferroleásticas y ferromagnéticas del material, es de esperar que las paredes de dominios ferrolelásticos tengan una movilidad relativamente alta que permita la nucleación y crecimiento de la fase FM-orto en la fase PM-hex.

Dado el carácter reversible de la transformación, es de esperar que las paredes de dominios ferroelásticos y las variantes ferroelásticas se vuelvan a formar después de la transición MST → AST para una temperatura $T > A_f$. Vease por ejemplo la imagen de SEM tomada a la muestra transformada AQ-850 [figura 5.5.2(c)] a temperatura ambiente. En las mismas se observan las rayas asociadas a FEDWs. En resumen, las paredes de dominios ferroelásticos desaparen y reaparecen cuando la muestra está en la fase MST y AST, respectivamente. Entonces

podemos considerar que nuestras muestras presentan una transición estructural de primer orden entre las fases paraelástica-MST y ferroelástica-AST.

Por otra parte, es conocido que los dominios ferroelásticos presentan una orientación energética equivalente [38] dada por la tensión espontánea que se crea en la estructura cristalina [39]. Las paredes de dominios ferroelásticos se describen como paredes planas con una orientación predecible según la simetría cristalina y las tensiones ferroelásticas en el sistema [38]. La estructura cristalina a cada lado de la pared de dominio se corresponde una a otra con una rotación simple del eje cristalográfico con respecto a un sistema de coordenadas fijo a la pared de dominio [38]. De esta forma, las FEDWs dividen regiones adyacentes caracterizadas por una orientación diferente [31,40]. Los dominios ferroelásticos adyacentes deben rotar un cierto ángulo de ajuste durante la formación de las FEDWs para lograr una estructura de pared de dominio permitida [41].

Dada la relación que existe entre los ejes de la celda unitaria hexagonal y ortorrómbica $a_{orto} = c_{hex}$, $b_{orto} = a_{hex}$, y $c_{orto} = \sqrt{3}a_{hex}$ [17,42], el único valor permitido para el ángulo de rotación para que tenga lugar la transición ferroelástica entre las fases hexagonal y ortorrómbica es $\pm \sqrt{3}a_{hex}$ [41]. Es decir, en la fase madre hexagonal AST el desplazamiento de los átomos tiene que ser perpendicular al eje c de la estructura hexagonal c_{hex} y a lo largo del eje b_{hex}, de modo que $\pm \sqrt{3}a_{hex} \approx \pm c_{orto}$ [43]. Este ángulo de ajuste favorece la transición estructural hexagonal → ortorrómbica.

Los dominios ferroelásticos se forman para minimizar la energía elástica interna [39,44] y su tamaño responde al equilibrio energético entre la energía del dominio y la energía de la pared de dominio [39]. El gradiente de esfuerzo (stress) necesario para la formación de dominios ferroelásticos puede originarse, por ejemplo, en las tensiones intrínsecas del material [39] o en inhomogeneidades cristalinas como defectos de red y estructura policristalina [44]. La existencia de dominios ferroelásticos en nuestras aleaciones puede explicar por qué la adición de un cuarto elemento en tan pequeñas cantidades permite disminuir tanto la

temperatura de trasformación estructural hasta sintonizarla entre T_C^{hex} y T_C^{orto}. Todo parece indicar que, en realidad, la adición de un cuarto elemento o la creación de vacancias introducen el defecto de red necesario para producir el gradiente de tensiones que origina la formación de dominios ferroelásticos, con lo cual se crean los sitios de nucleación para la formación de la fase MST en las FEDWs.

5.6 Propiedades magnetocalóricas.

La figura 5.6.1 muestra las curvas $\Delta S_T(T)$ y la dependencia de la capacidad de refrigeración RC-1 y RC-2 con la variación de campo magnético para la muestra AQ-750 asociados a la transición martensítica directa e inversa. Las curvas de ΔS_T se calcularon para una variación de campo de 2 T y 5 T a partir de la relación de Maxwell para el magnetismo (ecuación 1.2.2). En ambos casos se siguió el protocolo térmico PT-2[2] . Los valores calculados para $-\Delta S_T^{max}$, RC-1, RC-2 y δT_{FWHM} se recogen en la tabla 5.6.1.

Los valores de $|\Delta S_T^{max}|$ para las curvas $\Delta S_T(T)$ de la figura 5.6.1(a) no son muy diferentes. Sin embargo, nótese que la capacidad de refrigeración del material calculada a partir de estas curvas varía significativamente en dependencia del sentido en que se atraviesa la transición estructural. La explicación de este resultado radica en las diferencias en el semiancho (δT_{FWHM}) de la curva $\Delta S_T(T)$, que, como sabemos, está definido como el ΔT entre las temperaturas a las que $\Delta S_T = \Delta S_T^{max}/2$. Debido a que δT_{FWHM} es mayor para la transición martensítica, la capacidad de refrigeración es, en principio, mayor. Sin embargo, para una correcta estimación de la RC debemos analizar si el material presenta o no pérdidas por histéresis.

[2] El protocolo térmico PT-2 que se siguió para la transformación martensítica directa (inversa) consistió en calentar la muestra hasta T = 390 K (380 K), seguido de un enfriamiento hasta T = 290 K (300 K) y posterior calentamiento hasta la temperatura de medición de la correspondiente isoterma de magnetización. El procedimiento, realizado siguiendo un barrido en temperaturas de forma decreciente (creciente), se repitió tantas veces como fue necesario para barrer todo el rango en temperatura en que ocurre la transformación.

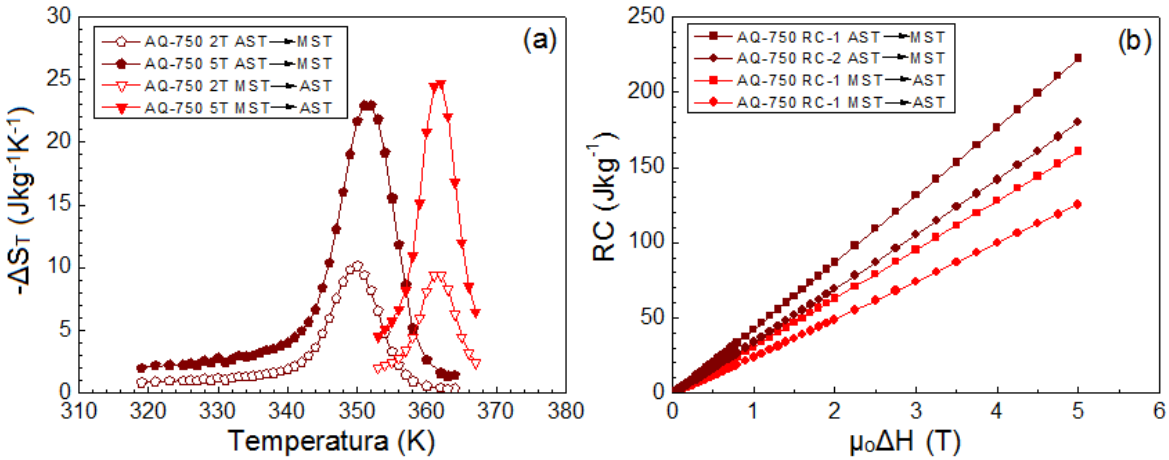


Figura 5.6.1: (a) ΔS_T en función de la temperatura para $\mu_o\Delta H_{max}$ = 2 T y 5 T para las cintas AQ-750 tanto para la transición martensítica como austenítica. (b) valores de RC-1 y RC-2 calculados hasta $\mu_o\Delta H_{max}$ = 5 T.

Tabla 5.6.1: Valores calculados para $-\Delta S_T^{max}$, RC-1, RC-2 y δT_{FWHM} para las transiciones martensítica y austenítica de la muestra AQ-750.

Transición	$-\Delta S_T^{max}$($Jkg^{-1}K^{-1}$)		RC-1(Jkg^{-1})		RC-2(Jkg^{-1})		δT_{FWHM} (K)	
($\mu_o\Delta H_{max}$)	2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T
AST → MST	10	23	87	222	69	180	9	9
MST → AST	9	25	62	162	51	130	6	6

En la figura 5.6.2(a) se plotean las isotermas de magnetización medidas para la muestra AQ-750 en aumento (FU) y decremento (FD) de campo para un campo máximo aplicado de 2 T para la transición AST → MST. Nótese la irreversibilidad de las curvas de magnetización con los ciclos FU/FD. La dependencia de las pérdidas con la temperatura se reportan en la figura 5.6.2(b), su valor máximo aparece a T ~ 350 K.

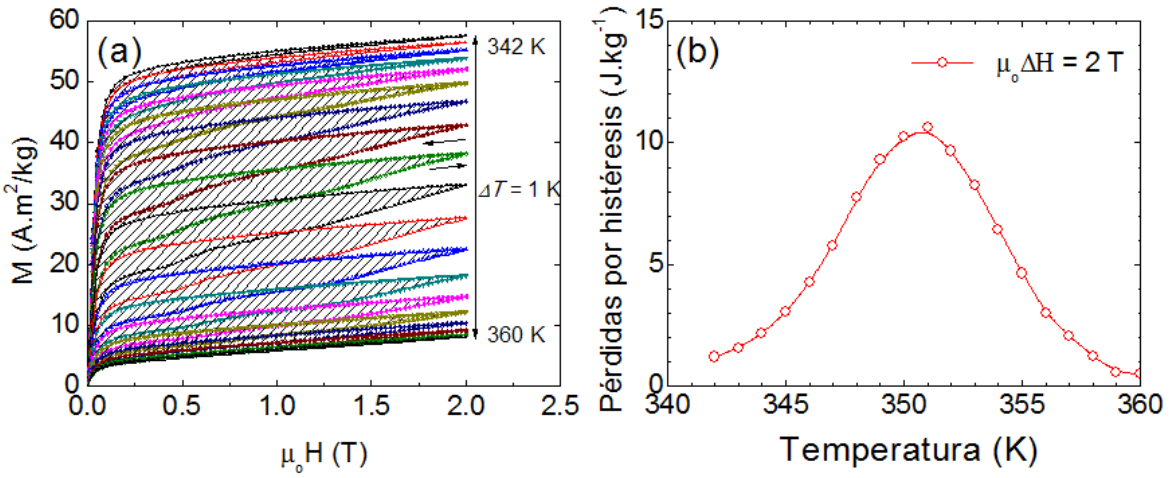


Figura 5.6.2: (a) curvas M(μ_oH) en aumento (FU) y decremento (FD) de campo para $\mu_o H_{max}$ = 2 T en la región en que ocurre la transición martensítica para la muestra AQ-750. (b) dependencia de las pérdidas por histéresis con la temperatura obtenidas de las curvas M(μ_oH) FU y FD de la figura (a).

En la figura 5.6.3 se comparan las curvas M(μ_oH) FU y FD para la muestra AQ-750 medidas hasta un campo máximo aplicado de 2 T para temperaturas seleccionadas según la transición AST → MST (a) y MST → AST (b). Obsérvese que, a diferencia de las isotermas obtenidas para la transición martensítica, las isotermas correspondientes a la transición austenítica (b) son reversibles

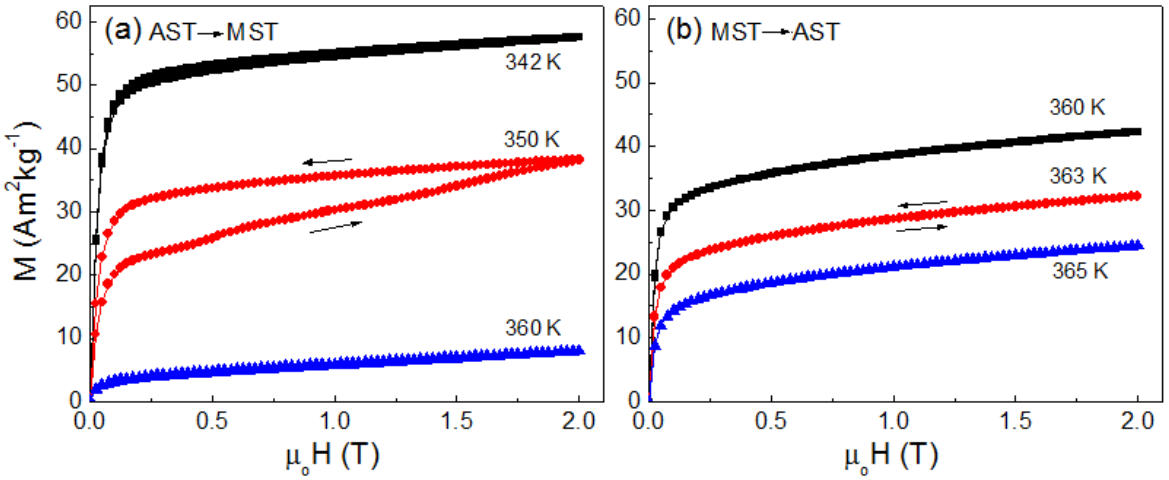


Figura 5.6.3: Curvas M(μ_oH) en aumento (FU) y decremento (FD) de campo para la muestra AQ-750 para temperaturas seleccionadas en la región en que ocurre la transición martensítica (a) y austenítica (b).

La irreversibilidad de las curvas en la transformación martensítica tiene su origen en el efecto del campo magnético en la transformación hex → orto. Una explicación más detallada de este efecto se hizo en el capítulo 3. Obsérvese en la

figura 5.6.4(a) como $-\Delta S_T^{max}$ se encuentra a T ~ 350 K, que es donde según la figura 5.6.2(b) las pérdidas se maximizan. Esto es, cuando una mayor fracción de muestra en fase PM-hex se transforma en fase FM-orto por el efecto del campo magnético aplicado. Sin embargo, cuando las isotermas se miden en el sentido MST → AST de la transformación estructural, la coincidencia de la posición del pico de la curva $\Delta S_T(T)$ con el de la transición estructural y la inflexión en la curva de M(T)-FH [figura 5.6.4(b)] nos indica que no estamos midiendo contribución extra alguna al efecto magnetocalórico más que lo que corresponde a la transición MST → AST. Este resultado es congruente con el hecho de que en este caso la transición estructural es sólo de origen térmico; la reversibilidad en las isotermas de magnetización medidas para la transición MST → AST mostradas en la figura 5.6.3(b) es también una expresión clara de esto último.

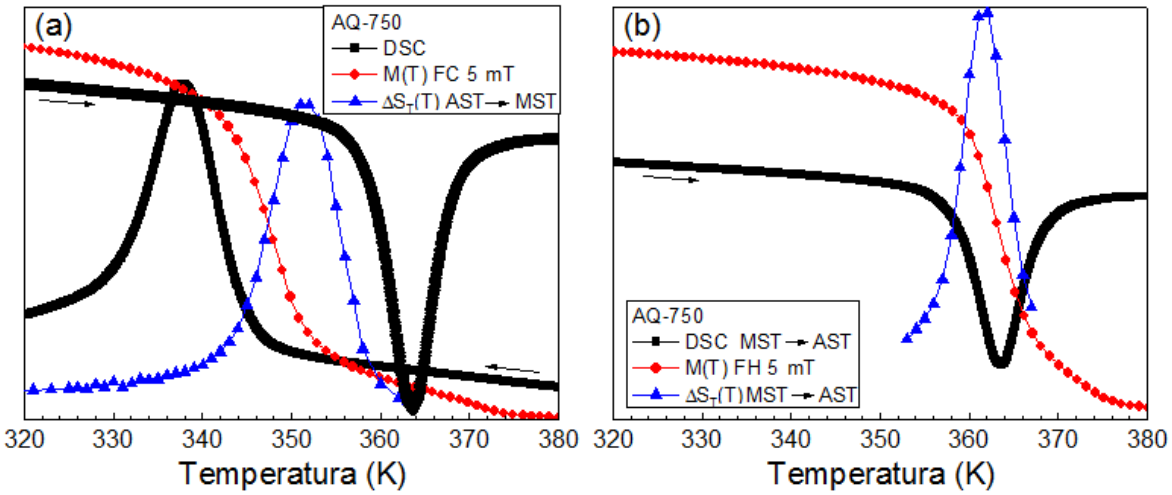


Figura 5.6.4: Curvas DSC, M(T) a bajo campo y $\Delta S_T(T)$ medidas en régimen de enfriamiento (a) y calentamiento (b) para la muestra AQ-750. En la figura (a) se plotea también la curva de DSC obtenida en régimen de calentamiento. No se cuantifica el eje vertical de las curvas ya que lo que interesa es mostrar la posición de la curva $\Delta S_T(T)$ en el eje de la temperatura con respecto a la curva DSC y M(T).

Con anterioridad hemos establecido que para la estimación correcta de la capacidad de refrigeración de un material que presenta pérdidas por histéresis magnética es necesario restar al valor de RC la semisuma de la contribución de las pérdidas totales de las isotermas FU-FD que están dentro del rango dado por δT_{FWHM}, ver la sección 1.3. Esto permite calcular la capacidad de refrigeración

efectiva RC_{eff}. Para la muestra AQ-750, δT_{FWHM} está comprendido entre 346 K y 355 K. Las pérdidas por histéresis calculadas para este rango de temperaturas a partir de las isotermas FU-FD para una variación de campo aplicado de 2 T son de ~ 39 Jkg^{-1}. De esta forma, los valores efectivos de RC-1 y RC-2 para la transformación martensítica de la muestra AQ-750 son 48 Jkg^{-1} y 30 Jkg^{-1}, respectivamente. La comparación entre los valores de RC-1 y RC-2 calculados a 2 T para la transformación martensítica directa e inversa arroja que RC-1 y RC-2 va a ser 23 % y 41 % menor en la transformación martensítica que en la austenítica. Basándonos en que asociado a la transformación austenítica la cinta AQ-750 presenta un mayor valor de $|\Delta S_T^{max}|$ que el asociado a la transformación martensítica, y considerando que las pérdidas por histéresis son despreciables, el estudio de las propiedades magnetocalóricas del resto de las aleaciones de la serie AQ se hizo para la transformación MST → AST.

En la figura 5.6.5 se comparan las curvas de variación de entropía obtenidas para las muestras AQ-650, AQ-750 y AQ-850 para una variación de campo magnético de 2 T y 5 T. En el caso de las muestras AQ-750 y AQ.850 esta se corresponde a la transición austenítica, mientras que para la cinta AQ-650 se mide la variación de entropía magnética asociada a la transformación ferromagnética de la fase ortorrómbica. Los valores de $-\Delta S_T^{max}$, RC-1, RC-2 y δT_{FWHM} se recogen en la tabla 5.6.2.

Tabla 5.6.2: Valores de $-\Delta S_T^{max}$, RC-1, RC-2 y δT_{FWHM} obtenidos para la transición austenítica en las muestras AQ-750 y AQ-850, y para la transición magnética de la fase ortorrómbica para la muestra AQ-650.

Muestra	$-\Delta S_T^{max}(Jkg^{-1}K^{-1})$		RC-1(Jkg^{-1})		RC-2(Jkg^{-1})		δT_{FWHM} (K)	
($\mu_o \Delta H_{max}$)	2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T
AQ-850	7	17	108	266	87	216	16	16
AQ-750	9	25	62	162	51	130	6	6
AQ-650	2	4	*	*	*	*	*	*

*Los valores de RC-1, RC-2, y δT_{FWHM} para la muestra AQ-650 no se pudieron calcular debido a que la curva $\Delta S_M(T)$ se corta antes de llegar a δT_{FWHM}.

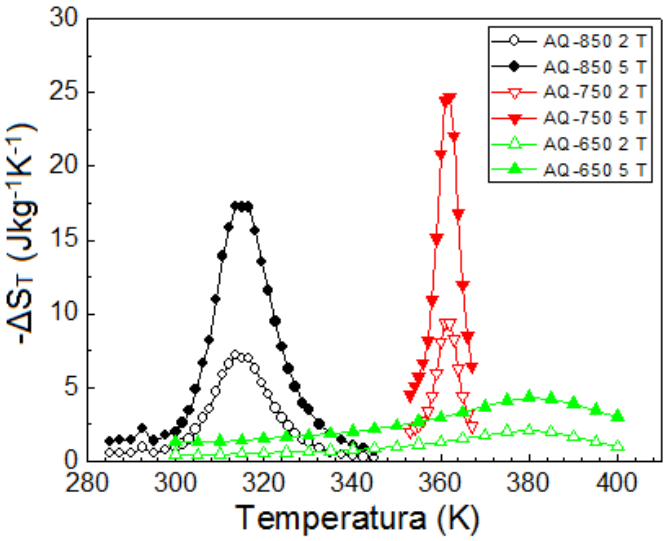


Figura 5.6.5: Dependencia de ΔS_T con la temperatura para una variación de campo de 2 T y 5 T para la transición austenítica en las cintas AQ-750 y AQ-850, y para la transición magnética de la fase ortorrómbica para la muestra AQ-650.

Nótese que el valor de $|\Delta S_T^{max}|$ que se obtiene para las muestras AQ-850 y AQ-750 es significativamente mayor que el valor que se obtiene en la cinta AQ-650. Esto se debe a que la transición estructural para la muestra AQ-650 ocurre a temperaturas $T > T_C^{orto}$ y, por tanto, el MCE está asociado a la transición magnética de la fase ortorrómbica. Por el contrario, las muestras AQ-750 y AQ-850 presentan una transformación magneto-estructural acoplada. Los valores de $|\Delta S_T^{max}|$ correspondientes a las muestras AQ-750 y AQ-850 son comparables o incluso algo superiores al reportado para el material de referencia $Gd_5(Si_2Ge_2)$, $-\Delta S_T \sim 17$ $Jkg^{-1}K^{-1}$ para $\mu_o\Delta H = 5$ T [13], y en el caso de la muestra AQ-750 del orden de otros valores reportados para aleaciones en bulto del mismo sistema: $Mn_{0.98}CoGe$ (30.2 $Jkg^{-1}K^{-1}$) [2], $Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGe$ (28.5 $Jkg^{-1}K^{-1}$) y $Mn_{0.89}Cr_{0.11}CoGe$ (27.7 $Jkg^{-1}K^{-1}$) [6], $MnCo_{0.955}Zn_{0.045}Ge$ (26 $Jkg^{-1}K^{-1}$) [11] y $MnCoGe_{0.95}Ga_{0.05}$ (27.1 $Jkg^{-1}K^{-1}$) [12]. El origen del valor $|\Delta S_T^{max}|$ diferente que muestran las aleaciones AQ-750 y AQ-850 no se comprende aún. Aunque debe notarse que con el aumento del valor de $|\Delta S_T^{max}|$ δT_{FWHM} disminuye.

5.7 Conclusiones del capítulo.

El estudio realizado sobre cintas de composición nominal $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$ tratadas a diferentes temperaturas nos permitió llegar a las siguientes conclusiones.

1. Se propone que la transformación martensítica en la aleación $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$ ocurre entre una fase AST-hexagonal ferroelástica y una fase MST-ortorrómbica paraelástica. En este sentido, se sugiere que la fase martensítica nuclea en la matriz austenítica de estructura hexagonal en forma de paredes de dominios ferroelásticos;
2. Las temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica y austenítica M_s, M_f, A_f y A_s, respectivamente, presentan una dependencia casi-lineal e inversamente proporcional con la temperatura de tratamiento térmico.
3. El mayor valor de $|\Delta S_T^{max}|$ calculado corresponde a la cinta AQ-750. $|\Delta S_T^{max}| = 25\ Jkg^{-1}K^{-1}$ para $\mu_o\Delta H_{max} = 5$ T, este es del orden de los valores más altos reportados en la bibliografía.
4. La transformación MST → AST para la muestra AQ-750 no presenta pérdidas por histéresis apreciables, mientras que para la transición AST → MST en el rango dado por δT_{FWHM} (346 K < T < 355 K) las pérdidas son de ~ 39 Jkg^{-1}. Estas equivalen al 45 % (57 %) de la capacidad de refrigeración calculada RC-1 (RC-2) para $\mu_o\Delta H_{max} = 2$ T. Por lo tanto, la RC_{eff}-1 (RC_{eff}-2) para la transformación AST → MST es de 48 Jkg^{-1} (30 Jkg^{-1}). Esto es menor en un 23 % (41 %) con respecto a la transformación austenítica;
5. Para la transformación austenítica y $\mu_o\Delta H_{max} = 5$ T, la muestra AQ-850 presenta un valor de $|\Delta S_T^{max}|$ menor que el que presenta la muestra AQ-750 (17 $Jkg^{-1}K^{-1}$ vs 25 $Jkg^{-1}K^{-1}$) Sin embargo, para la muestra AQ-850 se tiene que $\delta T_{FWHM} = 16$ K, mientras que para la muestra AQ-750 $\delta T_{FWHM} = 6$ K. Como consecuencia, la capacidad de refrigeración (RC-1) de la muestra AQ-850 supera en 104 Jkg^{-1} a la RC-1 de la muestra AQ-750 para $\mu_o\Delta H_{max} = 5$ T.

5.8 Referencias.

[1] E. K. Liu, W. Zhu, L. Feng, J. L. Chen, W. H. Wang, G. H. Wu, H. Y. Liu, F. B. Meng, H. Z. Luo, and Y. X. Li, "Vacancy-tuned paramagnetic/ ferromagnetic martensitic transformation in Mn-poor Mn_{1-x} CoGe alloys," *EPL*, vol. 91, p. 17003, 2010.

[2] . T . Trung, L. Z ang, L. aro n, . H. . Busc o , and . Br c , " i ant magnetocaloric effects by tailoring t e p ase transitions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 172504, 2010.

[3] S. C. Ma, D. H. Wang, H. C. Xuan, L. J. Shen, Q. Q. Cao, and Y. W. Du, " ff ects of t e Mn/ o ratio on t e magnetic transition and magnetocaloric properties of $Mn_{1+x}Co_{1-x}$ e alloys," *Chinese Phys. B*, vol. 20, p. 087502, 2011.

[4] . T . Trung, "First-order Phase Transitions and Giant Magnetocaloric ffect.," Tec nisc e Universiteit Delft, 2010.

[5] G. J. Li, E. K. Liu, H. G. Zhang, Y. J. Zhang, J. L. Chen, W. H. Wang, H. W. Z a ng, . H. Wu, and S. Y. Yu, "P ase diagram, ferromagnetic martensitic transformation and magnetoresponsive properties of Fe-doped MnCoGe alloys," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 332, pp. 146–150, 2013.

[6] . T . Trung, V. Bi a rie, L. Z ang, L. a ron, . H. . Busc o , and . Br c , "From single- to double-first-order magnetic phase transition in magnetocaloric $Mn_{1-x}Cr_x$ o e compounds," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 162507, 2010.

[7] P. Shamba, J. L. Wang, J. C. Debnath, S. J. Kennedy, R. Zeng, M. F. M. Din, F. Hong, Z. X. e ng, A. . Studer, and S. X. Dou, "T e magnetocaloric effect and critical behaviour of the $Mn_{0.94}Ti_{0.06}$ o e alloy.," *J. physics. Condens. matter*, vol. 25, p. 056001, 2013.

[8] T. Samanta, I. Duben o, A. Quetz, S. Stadler, and . Ali, "Large magnetocaloric effects due to the coincidence of martensitic transformation with magnetic changes below the second-order magnetic phase transition in $Mn_{1-x}Fe_x$ o e," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 330, pp. 88–90, 2013.

[9] S. C. Ma, Y. X. Zheng, H. C. Xuan, L. J. Shen, Q. Q. Cao, D. H. Wang, Z. C. Z o ng, and Y. W. Du, "Large roomtemperature magnetocaloric effect with negligible magnetic hysteresis losses in $Mn_{1-x}V_x$ o e alloys," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, pp. 135–139, 2012.

[10] T. Samanta, I. Duben o, A. Quetz, S. Stadler, and . Ali, " i ant magnetocaloric effects near room temperature in $Mn_{1-x}Cu_x$ o e," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, p. 242405, 2012.

[11] T. Samanta, I. Duben o, A. Quetz, S. Stadler, and . Ali, "Large magnetocaloric effects over a wide temperature range in $MnCo_{1-x}Zn_x$ e ," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 17, p. 17A922, 2013.

[12] I. Dincer, E. Yüzüak, G. Durak, Y. Elerman, a. M. T. Bell, and H. Ehrenberg, " x ploring t e details of t e martensitic p ase transition and magnetocaloric effect of $CoMnGe_{0.95}Ga_{0.05}$ by sync rotron and magnetic measurements," *J. Alloys Compd.*, vol. 540, pp. 236–240, 2012.

[13] V. . Pec ars y and . A. sc neidner, " d $_5(Si_xGe_{1\pm x})_4$: An Extremum Material **," *Adv. Mater.*, vol. 13, pp. 683–686, 2001.

[14] W. Choe, V. K. Pecharsky, A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner, V. G. Young, and . . Miller, "Ma ing and brea in g covalent bonds across t e magnetic transition in the giant magnetocaloric material $Gd_5(Si_2Ge_2)$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 4617–4620, 2000.

[15] V. . Pec ars y , A. P. Holm, . A. sc neidner, and R. Rin , "Massive Magnetic-Field-Induced Structural Transformation in Gd_5Ge_4 and the Nature of t e iant Magnetocaloric ffect," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 197204, 2003.

[16] . A. sc neidner, Y. Mudry , and V. . Pec ars y , "On t e nature of t e magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition," *Scr. Mater.*, vol. 67, pp. 572–577, 2012.

[17] V. o nson, "Diffusionless Ort or ombic to Hexagonal Transitions in Ternary Silicides and ermanides," *Inorg. Chem.*, vol. 14, pp. 117–120, 1975.

[18] S. i ziol, A. Zieba, R. Zac , M. Baj, and L. Dmo s i, " Structural and magnetic phase transitions in $Co_XNi_{1-X}MnGe$ system under pressure," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 38, pp. 205–213, 1983.

[19] S. aprzy a nd S. i ziol, "The electronic struchyre of CoMnGe with the hexagonal and orthorhombic crystal structure," *J. Magn. Magn. Mater. mag*, vol. 87, pp. 267–275, 1990.

[20] S. i ziol, A. Weseluc a, B. Bazela, and A. Szytula, "Magnetic properties of the Co_XNi_{1-X}mMnGe system," *Solid State Comun.*, vol. 39, pp. 1081–1085, 1981.

[21] C. F. Sánchez-Valdés, J. L. Sánchez Llamazares, H. Flores-Zúñiga, D. Ríos-Jara, P. Alvarez-Alonso, and P. o rria, “Magnetocaloric effect in melt-spun Mn o e ribbons,” *Scr. Mater.*, vol. 69, pp. 211–214, 2013.

[22] A. Szytula, A. T. Pedziwiatr, and Z. Tom o icz, “ rystal and magnetic structure of o Mn e, oFe e , FeMn e and iFe e,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 25, pp. 176–186, 1981.

[23] S. Lin, O. Tegus, E. Brück, W. Dagula, T. J. Gortenmulder, and K. H. J. Busc o , “Structural and Magnetic Properties of MnFe $_{1-x}$ Co $_x$ Ge om pounds,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, pp. 3776–3778, 2006.

[24] J.-T. Wang, D.-S. Wang, C. Chen, O. Nashima, T. Kanomata, H. Mizuseki, and Y. a azoe, “Vacancy induced structural and magnetic transition in $MnCo_{1-x}$ e ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 262504, 2006.

[25] Y. . Fang, . . Ye , W. . ang, X. M. Li, and W. Li, “Structures, magnetic properties, and magnetocaloric effect in $MnCo_{1-x}Ge$ ($0.02 \leqslant x \leqslant 0.2$) compounds,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, pp. 3053–3056, 2009.

[26] L. aro n, . T. Trung, and . Br c , “Pressure-tuned magnetocaloric effect in $Mn_{0.93}Cr_{0.07}$ o e,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 020414, 2011.

[27] K. Aizu, “Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystal,” *Phys. Rev. B*, vol. 2, pp. 754–772, 1970.

[28] S. . A bra ams, “Ferroelasticity,” *Mat. Res. Bull*, vol. 6, pp. 881–890, 1971.

[29] N. I. Vlasova, N. N. Shchegoleva, A. G. Popov, and G. S. Kandaurova, “Ferroelastic domains and p ases in ferromagnetic nanostructured FePd alloy,” *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 110, pp. 449–463, 2010.

[30] . Pouget, “Dinamics of patterns in ferroelastic-martensitic transformations. I. Lattice model,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 4, pp. 3575–3581, 1991.

[31] . . H. Salje, “Ferroelastic Materials,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 42, pp. 265–283, 2012.

[32] Y. Ivry, D. u, . F. Scott, and . Dur a n, “Domains Beyond t e rain Boundary,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, pp. 1827–1832, 2011.

[33] S. Wenyuan, S. Huimin, W. Yening, and L. Boas eng, “Internal friction associated it domain alls and ferroelectric p ase transition in L PP ,” *J. Phys.*, vol. 12, pp. C10–609, 1985.

[34] . . H. Salje, “Ferroelasticity,” *Contemp. Phys.*, vol. 41, no. 2, pp. 79–91, 2000.

[35] S. L. Driver, J. Herrero-Albillos, C. M. Bonilla, F. Bartolomé, L. M. García, C. . Ho ard, and M. a arpenter, “Multiferroic (ferroelastic/ferromagnetic/ferrimagnetic) aspects of phase transitions in RCo_2 Laves p ases.,” *J. physics. Condens. Matter*, vol. 26, p. 056001, 2014.

[36] W. Lee, E. Salje, L. Goncalves-Ferreira, M. Daraktchiev, and U. Bismayer, “Intrinsic activation energy for t in-wall motion in the ferroelastic perovskite $CaTiO_3$,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 214110, 2006.

[37] . ro sc and . . H. Salje, “Temperature dependence of t e domain all width in $LaAlO_3$,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, p. 722, 1999.

[38] U. Bismayer, D. Mathes, D. Bosbach, A. Putins, G. van Tendeloo, J. Novak, and E. K. H. Salje, “Ferroelastic orientation states and domain alls in lead p osp ate type crystals,” *Mineral. Mag.*, vol. 64, pp. 233–239, 2000.

[39] I. A. Lu ’y anc u , A. Sc illing, . M. r egg, . at alan, and . F. Scott, “Origin of ferroelastic domains in free-standing single-crystal ferroelectric films,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 144111, 2009.

[40] A. S. B alla, . Raina, and S. . S arma, “Ferroelastic domain study by atomic force microscope (AFM),” *Mater. Lett.*, vol. 35, pp. 28–32, 1998.

[41] L. Inovec y , “Rotation of Domain States in Ferroelastic Domain Structures,” *Acta. Phys. Pol. A*, vol. 93, p. S–11, 1998.

[42] . oyama, M. Sa a i, T. anomata, and . Watanabe, “Field-Induced Martensitic Transformation in New Ferromagnetic Shape Memory Compound $Mn_{1.07}Co_{0.92}$ e ,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, pp. 8036–8039, 2004.

[43] . Selte and A. je s uus, “On p ase transition bet en t e MnP and iAs type structures,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 27, pp. 3195–3206, 1973.

[44] . . Massad and R. . Smit , “A Domain Wall Model for Hysteresis in Ferroelastic Materials,” *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 14, pp. 455–471, 2003.

Conclusiones generales.

Durante el desarrollo de la presente tesis se compararon los resultados que se obtienen de usar dos protocolos térmicos diferentes (i.e. PT-1, descrito por Caron y colaboradores, y ampliamente utilizado en la literatura y; PT-2, usado por nuestro grupo de trabajo) en cintas de aleación $MnCoGeB_{0.02}$ para la medición de las isotermas de magnetización $M(\mu_o H)$ en materiales con transición de primer orden (FOPT) en el intervalo de temperatura en el que ocurre la transición magneto-estructural. También se investigó la naturaleza de la transformación martensítica de cintas de aleaciones $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ y $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$, así como sus propiedades magnetocalóricas. Dichos estudios nos permitieron llegar a las siguientes conclusiones.

1. Se demostró que para una correcta estimación de la variación de la entropía total ΔS_T, medida a partir de las curvas $M(\mu_o H)$, asociada a la transición magneto-estructural acoplada en materiales FOPT, a la hora de seleccionar el protocolo térmico a seguir, en este se debe considerar la historia térmica y magnética del material.
2. Se fabricaron cintas de la aleación Heusler $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ en las que se demostró una dependencia entre la temperatura a la que inicia la transformación martensítica M_s y el tamaño promedio de grano <d>. De esta forma se logró un mecanismo que permite sintonizar M_s con solo una "pequeña" variación de las propiedades magneto-calóricas del material en comparación con los demás métodos de sintonización reportados en la literatura para materiales de este sistema.
3. Propusimos que la fase martensítica MST nuclea en la forma de paredes de dominios ferroelásticos FEDWs en la fase austenítica AST de alta temperatura en las cintas de aleaciones $Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.02}$. Se sugiere que este mecanismo de transformación entre las fases AST ferroelástica y MST paraelástica es válido también para todas las familias del sistema MnCoGe, dado que la inclusión de defectos cristalinos (i.e. sustitucionales, intersticiales, vacancias) van a favorecer la formación de las FEDWs.

Anexo I.

Cálculo de la variación de entropía magnética y la capacidad de refrigeración.

Determinación de la curva $\Delta S_M(T)$ utilizando la ecuación de Maxwell a partir de las isotermas de magnetización empleando un programa de cómputo desarrollado en plataforma MATLAB® por el Dr. Pablo Alvarez Alonso, Universidad del País Vasco y el M.C. Gerardo Daniel Pérez, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato.

Los datos correspondientes a las isotermas de magnetización se importan al programa. Éstos constan de tres columnas en formato texto que se corresponden con:

Columna 1: temperatura a la que se realizó la medición (en $[K]$).

Columna 2: campo aplicado (que suele estar dado en Oersted $[Oe]$)

Columna 3: momento magnético (en $[emu]$).

El archivo compuesto por las tres columnas es denominado genéricamente como "Isotermas.txt".

```
A = load('Isotermas.txt');
```

Se asignan los valores de las columnas a variables de nombre semejante, esto es,

```
Temperatura = A(:,1);
Campo = A(:,2);
```

Se analiza la cantidad de datos que tienen las columnas y se guarda este dato en una variable que para este caso se llama *"rango"*.

```
fc = size(A);
rango = fc(1,1);
```

Se obtiene el número de temperaturas diferentes a las que se hicieron las mediciones y ese número se guarda en la variable *"RangoTemp"*.

```
Temp = 0;
RangoTemp = 1;
k = 0;
Temp(RangoTemp) = Temperatura(RangoTemp);
for i = 2:1:rango - 1;
  if Temperatura(i) < Temperatura(i + 1);
    RangoTemp = RangoTemp + 1;
    Temp(RangoTemp) = Temperatura(i + 1);
  elseif Temperatura(i) > Temperatura(i + 1)
```

```
    k = k + 1;
  end
end
```

Se obtienen el número de campos diferentes a los que se hicieron las mediciones.

```
ceros = 0;
for i = 1:1:rango;
  if Campo(i) == 0, ceros = ceros + 1;
  end
end
RangoCampo = ceros;
RangoCampo1 = round(rango/ceros);
for i = 1:1:RangoCampo1;
  Camp(i) = Campo(i);
end
```

Con los datos anteriores se ordena la columna de momento magnético en una matriz rectangular y se asigna esta matriz a la variable *Momento*:

```
for i = 1:1:RangoCampo1;
  k = k + 1;
  l = k;
  for j = 1:1:RangoTemp;
    Momento(j,i) = A(l,3);
    l = l + RangoCampo1;
  end
end
```

La matriz, que se denomina *Momento*, queda ordenada de la siguiente forma:

0	0.0033	0.0064	0.0094	0.0125	0.0156	0.0187	0.0216	0.0243	0.0268	0.0291	0.0310	0.0327	0.0341	0.0352	0.0360	0.(
0	2.8125e-05	1.3906e-04	2.8125e-04	4.3125e-04	5.7344e-04	7.1875e-04	8.4063e-04	9.0156e-04	8.8125e-04	7.7969e-04	6.0469e-04	3.0781e-04	-1.0938e-04	-6.3906e-04	-0.0014	-0.(
0	5.7813e-05	1.9531e-04	3.8906e-04	6.0469e-04	8.1094e-04	9.9219e-04	0.0012	0.0013	0.0014	0.0014	0.0013	0.0011	8.3906e-04	3.7813e-04	-1.9219e-04	-8.6250(
0	1.0938e-05	1.0000e-04	2.1719e-04	3.1875e-04	4.0000e-04	4.5469e-04	4.4062e-04	3.5625e-04	1.9375e-04	-5.6250e-05	-4.0156e-04	-9.1406e-04	-0.0016	-0.0024	-0.0034	-0.(
0	4.6875e-05	1.5469e-04	2.7656e-04	3.9844e-04	5.2969e-04	6.3437e-04	6.8750e-04	6.7031e-04	5.6875e-04	3.8281e-04	7.6563e-05	-3.5000e-04	-9.2656e-04	-0.0017	-0.0026	-0.(
0	2.1875e-05	1.1406e-04	2.3281e-04	3.6094e-04	4.5156e-04	4.9375e-04	4.8906e-04	4.1094e-04	2.3437e-04	-7.0313e-05	-4.9531e-04	-0.0010	-0.0017	-0.0026	-0.0036	-0.(
0	3.5938e-05	1.1719e-04	2.1406e-04	2.8906e-04	3.3594e-04	3.4687e-04	2.9375e-04	1.4688e-04	-9.2187e-05	-4.3750e-04	-9.3125e-04	-0.0016	-0.0024	-0.0034	-0.0046	-0.(
0	2.6563e-05	1.1875e-04	2.2969e-04	3.1875e-04	3.6563e-04	3.6406e-04	2.9375e-04	1.5625e-04	-9.6875e-05	-4.9375e-04	-0.0010	-0.0017	-0.0027	-0.0038	-0.0051	-0.(
0	1.4063e-05	7.5000e-05	1.2344e-04	1.4062e-04	1.0156e-04	-1.4063e-05	-2.0312e-04	-4.9844e-04	-9.2500e-04	-0.0015	-0.0022	-0.0031	-0.0042	-0.0056	-0.0071	-0.(
0	1.0937e-05	6.0937e-05	1.0312e-04	1.1250e-04	7.6563e-05	-2.1875e-05	-2.1406e-04	-5.2969e-04	-9.8437e-04	-0.0016	-0.0024	-0.0034	-0.0046	-0.0061	-0.0078	-0.(
0	-6.2500e-06	1.2500e-05	2.1875e-05	-4.6875e-06	-1.0156e-04	-2.8438e-04	-5.7031e-04	-9.7813e-04	-0.0015	-0.0022	-0.0031	-0.0043	-0.0056	-0.0072	-0.0091	-0.(
0	-6.2500e-06	1.7187e-05	1.2500e-05	-5.9375e-05	-2.0781e-04	-4.5156e-04	-8.0781e-04	-0.0013	-0.0020	-0.0028	-0.0039	-0.0052	-0.0068	-0.0086	-0.0106	-0.(
0	-3.7500e-05	-6.2500e-05	-1.3125e-04	-2.6406e-04	-4.8125e-04	-7.9531e-04	-0.0012	-0.0019	-0.0027	-0.0037	-0.0050	-0.0065	-0.0083	-0.0104	-0.0127	-0.(
0	-3.9062e-05	-1.1250e-04	-2.5625e-04	-4.9688e-04	-8.5469e-04	-0.0014	-0.0020	-0.0028	-0.0039	-0.0052	-0.0067	-0.0085	-0.0106	-0.0130	-0.0157	-0.(
0	-7.0312e-05	-1.8594e-04	-3.9375e-04	-7.0781e-04	-0.0011	-0.0017	-0.0025	-0.0034	-0.0046	-0.0061	-0.0078	-0.0099	-0.0122	-0.0149	-0.0179	-0.(
0	-6.2500e-05	-2.2656e-04	-5.0937e-04	-9.3906e-04	-0.0015	-0.0023	-0.0032	-0.0044	-0.0059	-0.0077	-0.0097	-0.0121	-0.0148	-0.0179	-0.0213	-0.(
0	-1.7188e-05	-1.2969e-04	-3.5156e-04	-6.9219e-04	-0.0012	-0.0019	-0.0028	-0.0039	-0.0053	-0.0071	-0.0092	-0.0116	-0.0145	-0.0177	-0.0212	-0.(
0	-3.4375e-05	-1.2031e-04	-3.0312e-04	-6.2656e-04	-0.0011	-0.0018	-0.0028	-0.0040	-0.0055	-0.0074	-0.0097	-0.0124	-0.0154	-0.0189	-0.0227	-0.(
0	-1.5625e-05	-5.4688e-05	-1.8125e-04	-4.2813e-04	-8.3750e-04	-0.0015	-0.0023	-0.0035	-0.0050	-0.0069	-0.0092	-0.0119	-0.0150	-0.0186	-0.0225	-0.(
0	-1.7187e-05	-9.8437e-05	-2.8750e-04	-6.3281e-04	-0.0012	-0.0019	-0.0029	-0.0043	-0.0061	-0.0082	-0.0108	-0.0138	-0.0173	-0.0212	-0.0256	-0.(
0	-2.0313e-05	-2.8125e-05	-1.1094e-04	-3.4375e-04	-7.9688e-04	-0.0015	-0.0026	-0.0040	-0.0058	-0.0081	-0.0109	-0.0142	-0.0180	-0.0223	-0.0269	-0.(
0	-2.0312e-05	-1.0625e-04	-3.2812e-04	-7.5625e-04	-0.0015	-0.0025	-0.0038	-0.0056	-0.0079	-0.0107	-0.0141	-0.0180	-0.0224	-0.0273	-0.0327	-0.(
0	-2.6563e-05	-1.2188e-04	-3.8750e-04	-8.7656e-04	-0.0017	-0.0028	-0.0044	-0.0065	-0.0091	-0.0124	-0.0162	-0.0207	-0.0257	-0.0313	-0.0373	-0.(
0	-5.6250e-05	-2.1719e-04	-5.8750e-04	-0.0013	-0.0023	-0.0038	-0.0057	-0.0083	-0.0116	-0.0155	-0.0201	-0.0254	-0.0312	-0.0376	-0.0445	-0.(
0	-8.4375e-05	-2.7812e-04	-7.0312e-04	-0.0015	-0.0027	-0.0045	-0.0070	-0.0101	-0.0139	-0.0186	-0.0240	-0.0301	-0.0368	-0.0442	-0.0521	-0.(
0	-9.2187e-05	-3.6875e-04	-9.7969e-04	-0.0020	-0.0036	-0.0059	-0.0089	-0.0127	-0.0175	-0.0232	-0.0298	-0.0372	-0.0452	-0.0538	-0.0629	-0.(
0	-1.0781e-04	-4.8125e-04	-0.0013	-0.0027	-0.0048	-0.0077	-0.0117	-0.0166	-0.0227	-0.0299	-0.0380	-0.0469	-0.0565	-0.0667	-0.0774	-0.(
0	-1.0687e-04	-7.6875e-04	-0.0020	-0.0040	-0.0070	-0.0111	-0.0164	-0.0231	-0.0311	-0.0402	-0.0506	-0.0617	-0.0725	-0.0828	-0.0925	-0.1

Figura 1 Arreglo de la matriz de momento magnético.

Se introduce la masa de la muestra (en gramos) y a este valor se le asigna la variable “masa”

$masa = input('introduzca\ el\ valor\ de\ la\ masa\ en\ gramos(g):');$

Se calcula la magnetización ( ) mediante la expresión $\sigma = momento/masa$ en Matlab®

$Magnetizacion = Momento/masa;$

Se procede a obtener los diferenciales de temperatura dT y de magnetización $(dM)_T$ para una temperatura constante:

$dT = diff\ (Temp);$
$dM = diff\ (Magnetizacion);$

El programa procede a dividir punto a punto cada diferencial $(dM_{i,j})_T$ por su correspondiente dT_i quedando el resultado en la matriz que llamaremos $dMsobredT$.

```
for i = 1:1:RangoTemp − 1;
  for j = 1:1:RangoCampo1;
    dMsobredT(i,j) = dM(i,j)/dT(i);
  end
end
```

La integral se calcula con una ecuación trapezoidal acumulativa con respecto a un diferencial de la variable $Camp$ obteniéndose de esta manera el área bajo la curva. A esta integral ó área se le asigna la variable $Area$:

$Area = cumtrapz(Camp', dMsobredT');$

La capacidad de refrigeración, que se designa en el programa como RC-1, viene dada por el producto del punto máximo de la curva de entropía ΔS_M^{max} por el ΔT que se corresponde con el semiancho de la curva (según ilustra la Figura 2 Representación esquemática de una curva $\Delta \boldsymbol{S_M(T)}$. El área sombreada proporciona el valor de RC-1.).

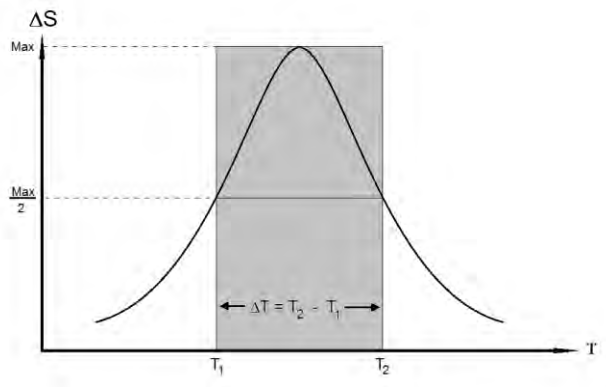


Figura 2 Representación esquemática de una curva $\Delta \boldsymbol{S_M}(\boldsymbol{T})$. El área sombreada proporciona el valor de RC-1.

Para obtener RC-1 el programa procede así:

primero se calcula el valor de la entropía máxima a campo constante,

```
for i = 1:1:RangoCampo1
  Max(i) = max(abs(Area(:,i)));
end
```

Se determina el valor medio de la entropía,

```
med = abs(Max/2);
```

Se calculan las temperaturas en donde se encuentra el valor medio de la entropía,

```
for i = 1:1:RangoTemp − 1
  for j = 1:1:RangoCampo1
    MatDif(i,j) = Area(i,j) − med(j);
  end
end


for i = 1:1:RangoTemp − 1
  for j = 2:1:RangoCampo1
    if MatDif(i,j) < 0
      k(j) = i;
    end
  end
end

if Max(1) == 0
  k(1) = k(2);
end
 for i = RangoTemp − 1:−1:1
  for j = RangoCampo1:−1:2
    if MatDif(i,j) < 0
      l(j) = i;
```

```
    end
  end
end

if Max(1) == 0
  l(1) = l(2);
end

for i = 2:1:RangoCampo1
Tempizqcero(i) = Temp(l(i) − 1) − MatDif(l(i) − 1, i) ∗ ((Temp(l(i)) − Temp(l(i) − 1))/
(MatDif(l(i), i) − MatDif(l(i) − 1, i)));
end

for i = 2:1:RangoCampo1
Tempdercero(i) =
Temp(k(i)) − MatDif(k(i), i) ∗ ((Temp(k(i) + 1) − Temp(k(i)))/(MatDif(k(i) + 1, i) −
MatDif(k(i), i)));
end

for i = 1:1:RangoCampo1
  RCP1(i) = abs((Tempizqcero(i) − Tempdercero(i)) ∗ Max(i));
end
```

La capacidad de refrigeración RC-2 se define como la integral entre los valores de T correspondientes a media altura con respecto a la altura máxima de la curva $\Delta \boldsymbol{S_M}(\boldsymbol{T})$, según ilustra la Figura 3 Representación esquemática de una curva $\Delta \boldsymbol{S_M}(\boldsymbol{T})$. El área sombreada proporciona el valor de RC-2.:

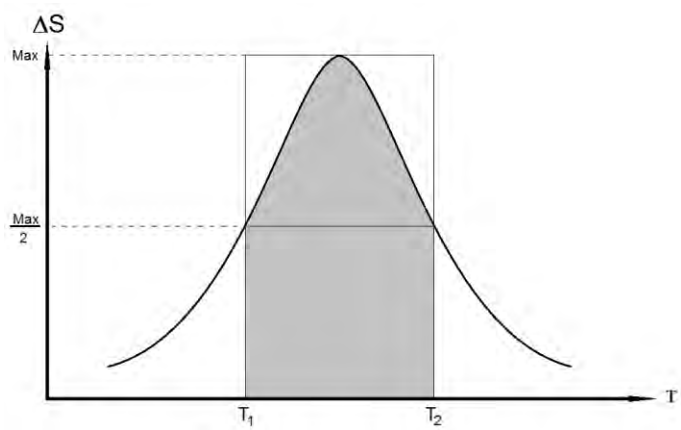


Figura 3 Representación esquemática de una curva $\Delta \boldsymbol{S_M}(\boldsymbol{T})$. El área sombreada proporciona el valor de RC-2.

Para calcular RC-2 el programa ejecuta las siguientes instrucciones:

```
for i = 1:1:RangoCampo1
  for j = 1:1:RangoTemp − 1
    XRCP2(i, j) = 0;
```

```
  end
end

for i = 2:1:RangoCampo1
  for j = l(i):1:k(i)
    XRCP2(i,j) = Temp(j);
  end
end

for i = 2:1:RangoCampo1
  XRCP2(i,l(i) - 1) = Tempizqcero(i);
  XRCP2(i,k(i) + 1) = Tempdercero(i);
end

XRCP2 = XRCP2';

for i = 1:1:RangoTemp - 1
  for j = 1:1:RangoCampo1
    if (Temp(l(j)) <= Temp(i)) && (Temp(k(j)) >= Temp(i))
      YRCP2(i,j) = Area(i,j);
    else
      YRCP2(i,j) = 0;
    end
  end
end

for i = 2:1:RangoCampo1
  YRCP2(l(i) - 1,i) = med(i);
  YRCP2(k(i) + 1,i) = med(i);
end

for j = 2:1:RangoCampo1
  Acum = 0;
  for i = l(j) - 1:1:k(j)
    Acum = Acum + (XRCP2(i + 1,j) - XRCP2(i,j)) * (YRCP2(i,j) + YRCP2(i + 1,j))/2;
  end
  RCP2(j) = abs(Acum);
end
```

Anexo II.

Publicaciones derivadas del trabajo de tesis.

1. A. Quintana-Nedelcos, J. L. Sánchez Llamazares, D. Ríos-Jara, A. G. Lara-Rodríguez, and T. García-Fernández; "*Effect of quenching rate on the average grain size and martensitic transformation temperature in rapidly solidified polycrystalline $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ alloy ribbons*"; Phys. Status Solidi A, Vol. 210, No 10, pp. 2159-2165, (2013)

2. A. Quintana-Nedelcos, J. L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, P. Alvarez-Alonso, P. Gorria; "*On the correct estimation of the magnetic entropy change across the structural transition from the Maxwell relation in $MnCoGeB_x$ alloy ribbons*"; propuesto a publicación (2014)

3. A. Quintana-Nedelcos, J. L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, H. Flores-Zuñiga; "*Observation of ferroelastic domains wall and its role in the magneto-structural transition in $MnCoGeB_x$ alloy ribbons.*"; propuesto a publicación (2014)

Otras publicaciones en las que el autor ha contribuido.

4. M. A. Valverde-Alva, T. García-Fernández, G. Díaz-Córtez, J.L. Sánchez-Llamazares, E. Rodríguez-Gonzáles, C. Sánchez-Aké, A. Quintana-Nedelcos, M. Villagrán-Muñiz "Expanded use of a fast photografhy technique to characterize laser-induced plasma plumes."; Revista Mexicana de Física, Vol. 60, pp. 195-204, (2014)

5. Gerardo Daniel-Pérez, J. L. Sánchez Llamazares, A. Quintana-Nedelcos, P. Álvarez-Alonso, R. Varga, and V. Chernenko; "Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in MnNiGe1.05 melt-spun ribbons"; Journal of Applied Physics, Vol. 115, pp. 17A920, (2014).

Lista de trabajos presentados en congresos científicos

1. XXII International Materials Research Congress-2013, Cancún, México, **Oral Presentation**: "Effect of quenching rate on the martensitic and magnetic transition in $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ alloy ribbons"

2. XXII International Materials Research Congress-2013, Cancún, México, Poster: "Synthesis and preliminary characterization of Ni-Mn-Sn sputter and co-sputter deposited films"

3. XXI International Materials Research Congress-2012, Cancún, México, Poster: "Average grain size dependence of the martensitic transformation temperature in $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ alloy ribbons"

4. POLYMAT-2011 International Conference on Polymers and Advanced Materials, Huatulco, México, Poster: “Synthesis, and preliminary x-ray diffraction, and microstructural characterization of $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}B_x$ (x= 0.0, 2.0,4.0) melt spun ribbons