



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

**POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS EN LA OPCIÓN DE CIENCIA DE
MATERIALES**

**“Síntesis y Caracterización estructural y magnética de aleaciones
y cintas de Ni-Ga-Fe”**

Tesis que presenta

Laura Karina Mireles Núñez

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia Materiales

**Director de Tesis:
Dr. Horacio Flores Zúñiga**

San Luis Potosí, S.L.P, Marzo de 2012



CRÉDITOS INSTITUCIONALES

El trabajo de tesis presente fue elaborado en el laboratorio de “Tratamientos Térmicos y Arco Eléctrico” del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICYT), bajo la dirección del Dr. Horacio Flores Zúñiga.

La caracterización magnética se llevó a cabo en el “Laboratorio de Nanoestructuras Magnéticas” a cargo del Dr. Armando Encinas Oropesa, en el Instituto de Física (IF) de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP).

Durante la realización de este trabajo de tesis, la autora I.Q. Laura Karina Mireles Núñez recibió una beca CONACYT (No.289561). Parte de este trabajo se realizó con el apoyo económico especial otorgado por el Comité de Becas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C (IPICYT). Se enriqueció este trabajo en el “Laboratorio de Procesos Termomecánicos”, del Instituto de Investigación de Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), a cargo del Dr. Gabriel A. Lara Rodríguez; además se presentaron resultados de este trabajo tesis en el Congreso Internacional POLYMAT 2011 en la ciudad de Huatulco, Oaxaca.



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 007 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 27 días del mes de abril del año 2012, se reunió a las 12:00 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. Vicente Rodríguez González	Secretario	IPICYT
Dr. Daniel Enrique Soto Parra	Sinodal	IPICYT
Dr. Horacio Flores Zuñiga	Sinodal	IPICYT

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

**MAESTRA EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCION DE CIENCIA DE MATERIALES**

sustentó la C.

Laura Karina Mireles Núñez

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis y Caracterización estructural y magnética de aleaciones y cintas de Ni-Fe-Ga

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Horacio Flores Zuñiga

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 13:10 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 27 días del mes de abril de 2012.


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

DEDICATORIAS

Con todo mi cariño y mi amor:
A mi caballero de armadura brillante
que la gente suele llamar: ANGEL
Mi abuelito (†)

A mi mami Patty que ha sido quien
me ha apoyado incansablemente en
mi carrera y formación para ser la
mujer que ahora soy.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología por apoyarme al otorgarme la beca No. 289561 para realizar mis estudios de maestría, así como a la Comisión de Becas del IPICYT por los apoyos especiales que me concedieron durante mi estancia en el posgrado.

Agradezco al Dr. Horacio Flores por su tiempo dedicado al desarrollo y realización de mi trabajo de tesis, su apoyo y ser mi mentor.

A mi mamá por su amor de madre incondicional que siempre, su apoyo sin límites en mi educación, su aliento, sus sueños y confianza en mí.

A mi papá, el hombre por su nobleza y su apoyo de cada día.

A mi esposo Ricardo quien me ha compartido de su fuerza en momentos de fragilidad, su alegría en momentos vulnerables, su aliento en medio de la desesperación y siempre he tenido su mano para mi impulso y su compañía.

A mi hermana Vero, mi amiga y mi confidente que me ha apoyado en todo momento que he necesitado y me regalo la dicha de ser la tía más feliz del mundo durante el periodo de elaboración de tesis.

A mi hermano Miguel, por su paciencia, su nobleza y apoyo en mí, que ha sabido ser ejemplo éxito, perseverancia y tranquilidad.

Al Dr. José Luis Sánchez Llamazares, por su alegría brindada y su compromiso, en este tiempo en el IPICYT, porque me quedo con mucho de sus enseñanzas y recuerdos en viajes donde entendí que aprender también es convivir.

Al Dr. Armando Encinas por su apoyo y disponibilidad, sus enseñanzas en pequeñas pláticas y sus observaciones para ayudarme a mejorar

Al LINAN, al director del LINAN el Dr. Miguel Avalos y cuerpo técnico (Beatriz A. Rivera, Gladis Labrada y Edgar) por facilitarme el uso de los equipos para llevar a cabo la caracterización de mis muestras, así como capacitarme para poder operar los equipos de caracterización que empleé en el desarrollo de éste trabajo de tesis.

A Ale, por su alegría, su amistad infinita, por escucharme, por ser mi apoyo y la mejor amiga del mundo y nunca dejarme caer.

A Monchis mi mejor amiga y mi hermana, quien siempre me ha sabido tender la mano.

A mi Iker, Paty, Gloria, Oswaldo, Kace, Melvin, Viry Poket.

A Anna Banana, Rachel, René, Moi, Lalito y Andres porque se con seguridad que aun en la ciencia existen verdaderos amigos, que me han dado una mano y creen en mi aun cuando todo parece estar en contra. Gracias por su confianza, su cariño y pa-ciencia.

A Beatriz A. Rivera y Gladis Labrada por que más que ser técnicos del LINAN y ayudarme en mis caracterizaciones siempre estuvieron disponibles para mí y me apoyaron más allá de su compromiso laboral.

A mis maestros y compañeros por su granito de arena en mi conocimiento y formación.

Todos y cada uno que ha sabido tocar mi corazón, llenarme de alegría, de risas y sobre todo de impulsar mí camino.

GRACIAS!

CONTENIDO

CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE TESIS	ii
CRÉDITOS INSTITUCIONALES	iii
ACTA DE EXAMEN DE GRADO	iv
DEDICATORIAS	v
AGRADECIMIENTOS	vi
CONTENIDO	viii
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii

<u>CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN</u>	1
<u>1.1 LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA EN ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA</u>	1
<u>1.2 DEFINICION DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA</u>	2
<u>1.3 TERMODINÁMICA DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA</u>	5
<u>1.4 FENÓMENOS RELACIONADOS CON LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA TERMOELÁSTICA</u>	7
<u>1.4.1 Efecto memoria de forma</u>	7
<u>1.4.2 Efecto memoria de forma doble</u>	8
<u>1.4.3 Efecto superelástico</u>	9
<u>1.5 ALEACIONES DE MEMORIA DE FORMA CONVENCIONALES</u>	10
<u>1.6 ALEACIONES FERROMAGNÉTICAS CON MEMORIA DE FORMA</u>	10
<u>1.6.1 Deformaciones inducidas por campo magnético</u>	12
<u>1.6.2 Aleaciones de base de Fe</u>	13
<u>1.6.3 Aleaciones Ni-Fe-Ga</u>	13
<u>1.7 DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE Ni-Fe-Ga</u>	14
<u>1.7.1 Estructura B2</u>	15
<u>1.7.2 Estructura L2₁</u>	16
<u>1.7.3 Martensita 10M</u>	17

<u>CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</u>	20
<u>2.1 SÍNTESIS DE ALEACIONES</u>	20
<u>2.2 ENCAPSULADO</u>	22
<u>2.3 TRATAMIENTO TÉRMICO</u>	24
<u>2.4 SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA POR EL MÉTODO DE MELT-SPINNING</u>	24
<u>2.5 CARACTERIZACIÓN</u>	26
<u>2.5.1 Preparación de muestras</u>	26
<u>2.5.2 Análisis químico elemental</u>	27
<u>2.5.3 Difracción de Rayos X</u>	29
<u>2.5.4 Microscopio Electrónico de Barrido</u>	30
<u>2.5.5 Calorimetría Diferencial de Barrido</u>	33
<u>2.5.6 Magnetómetro de Gradiente de Campo Alterno (AGFM)</u>	34
<u>CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION</u>	37
<u>3.1 MICROESTRUCTURA DE ALEACIONES</u>	37
<u>3.1.1 Aleación ~20%at Fe con tratamiento térmico T1</u>	37
<u>3.1.2 Aleación ~20%at Fe con tratamiento térmico T2</u>	38
<u>3.1.3 Aleación 16%at Fe con tratamiento térmico T1</u>	39
<u>3.1.4 Aleación 16%at Fe con tratamiento térmico T2</u>	40
<u>3.1.5 Aleación ~19%at de Fe en cinta "A"</u>	41
<u>3.1.6 Aleación ~19%at de Fe en cinta "B"</u>	42
<u>3.1.7 Aleación ~16%at de Fe cinta "C"</u>	44
<u>3.1.8 Aleación ~16%at Fe en cinta "D"</u>	45
<u>3.1.9 Espesor de cintas</u>	47
<u>3.2 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL POR EDS</u>	48
<u>3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X</u>	51
<u>3.3.1 Aleaciones 20%at Fe en bulto</u>	51
<u>3.3.2 Aleaciones con 16%at Fe en bulto</u>	52
<u>3.3.3 Aleaciones 19%at Fe en cinta</u>	54

<u>3.3.4 Aleaciones ~16%at Fe en cinta</u>	55
<u>3.3.5 Comparación de patrones de las aleaciones en bulto y cinta</u>	57
<u>3.4 TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN</u>	58
<u>3.4.1 Termogramas serie N (bultos y cintas)</u>	59
<u>3.4.2 Termogramas serie B (bultos y cintas)</u>	61
<u>3.5 PROPIEDADES MAGNÉTICAS</u>	64
<u>3.5.1 Aleaciones en bulto con 20%at Fe</u>	64
<u>3.5.2 Aleaciones en bulto con ~16%at Fe</u>	65
<u>3.5.3 Aleaciones en cinta con 19%at Fe</u>	67
<u>3.5.4 Aleaciones en cinta con 16%at Fe</u>	68
<u>CAPITULO IV. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</u>	70
Referencias.....	72

RESUMEN

Algunas aleaciones tipo Ni-Fe-Ga con contenidos de hierro cercanos al 20% y níquel en un 54 % atómico, presentan una coincidencia entre la temperatura de transición magnética y la martensítica. Esta característica produce un aumento en el cambio de entropía alrededor de las transiciones. El cambio de entropía está relacionado directamente con la capacidad de refrigeración por efecto magnetocalórico. Esto hace interesante estudiar la microestructura y propiedades de tales aleaciones.

Se presenta el estudio de la síntesis y caracterización de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma del sistema Ni-Fe-Ga. Se sintetizaron dos aleaciones de cada una de las composiciones $\text{Ni}_{54.4}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26.6}$ y $\text{Ni}_{53.6}\text{Fe}_{14.9}\text{Ga}_{31.5}$.

Se realizaron dos tratamientos diferentes para la misma composición, T1 (6h a 1000°C y 1h a 500°C y templado en agua a 20°C) y T2 (24 h a 1000°C, 1h a 500°C y templado en agua a 0°C). Se elaboraron cintas por la técnica de melt spinning de cada una de las aleaciones. Las aleaciones fueron caracterizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía de Dispersión de Energía, Difracción de Rayos X y Magnetometría de Gradiente de Campo Alterno.

Se encontró que las aleaciones con composición cercana a 16% de hierro se obtienen monofásicas. Asimismo las aleaciones con 19% Fe mostraron fase gamma. El aumento en el tiempo de tratamiento térmico de homogenización logró una disminución en la proporción de fase gamma. La magnetización máxima observada aumenta con el contenido de hierro.

En base a los resultados de la caracterización magnética realizada en las aleaciones con fase gamma, se consideró que esta fase tiene comportamiento antiferromagnético. Las cintas que presentaran un comportamiento paramagnético, se consideró que es debido a el enfriamiento no fue tan rápido y la aleación no alcanzó a ordenarse químicamente hasta $L2_1$.

Palabras clave: Ni-Fe-Ga, aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma, transformación martensítica, solidificación rápida.

ABSTRACT

Some alloys of the Ni-Fe-Ga system of composition close to 20 atomic % of iron and 54 atomic % of Ni show a concomitant effect of martensitic and magnetic transition. Such characteristic produces a higher entropy change around those transitions. The entropy change is associated to the relative cooling power provided by magnetocaloric effect. This fact makes interesting to carry out the microstructure and magnetic properties of such alloy.

A study of the synthesis and characterization of shape memory alloys of the Ni-Ga-Fe system is presented in this job, when two alloys each compositions $\text{Ni}_{54.4}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26.6}$ and $\text{Ni}_{53.6}\text{Fe}_{14.9}\text{Ga}_{31.5}$ were synthesized. Two different thermal treatments were carried out to one alloy of each composition: T1 (6 hours at 1000°C, 1 hour at 500°C and tempered in water at room temperature) and T2 (24 hours at 1000°C and 1 hour at 500°C and tempered in water at 0°C). Ribbons of alloys were made for each alloy using the melt spinning technique. Alloys were characterized using Scanning Electron Microscope, Energy Dispersive Spectroscopy, X Ray Diffraction, and Alternative Gradient Field Magnetometer.

Alloys with composition around 16%Fe were found have show a single phase microstructure of martensite. Likewise, alloys with 19% Fe have shown two phase microstructure (gamma phase and martensite). The increase in the thermal homogenization treatment time resulted in a decrease in the gamma phase ratio. The maximum observed magnetization increases with the iron content.

Based on the results of the magnetic characterization performed on the gamma phase alloys, it has been considered that this phase presents antiferromagnetic behavior. The as quenched ribbons showed quasi-paramagnetic behavior, probably because while cooling, alloy goes through austenitic temperatures and cannot reach the $L2_1$ ordered structure.

Keywords: Ni-Fe-Ga, ferromagnetic shape memory alloys, martensitic transformation, rapid solidification.

INTRODUCCIÓN

1.1 LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA EN ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Las aleaciones con memoria de forma son aquellas que luego de una deformación “aparentemente plástica” pueden recuperar su forma original a través de un calentamiento. Este efecto se debe en general a una transformación de fase en estado sólido sin difusión llamada “martensítica”. Antiguamente el término de martensita describía a un microconstituyente duro de los aceros obtenido al templar la fase austenita estable a alta temperatura. La fase austenita es una fase de estructura cúbica centrada en las caras y la martensita tiene una fase tetragonal centrada. Posteriormente este término se generalizó para incluir a otras transformaciones de fase con características similares como aleaciones no ferrosas, metales puros, cerámicos, minerales, compuestos inorgánicos, etc. [1, 2].

Los primeros indicios sobre el efecto de memoria de forma se publicaron en 1930 por Otsuka y Wayman. A. Ölander descubrió comportamiento pseudo-elástico en una aleación de Au-47.5 at.% Cd en 1932 [2]. Greninger y Mooradian observaron la formación y la desaparición de la fase martensítica, por enfriamiento y calentamiento en una aleación de Cu-Zn. Los fenómenos básicos del efecto memoria de forma, gobernado por el comportamiento termoelástico de la fase martensítica, fue ampliamente estudiado por Kurdjumov y Khandros (1949) y también por Chang y Read (1951) [3].

En 1960, Buehler y sus colaboradores de los laboratorios de la artillería Naval de los Estados Unidos descubrieron el efecto memoria de forma en una aleación NiTi [3]. Esta aleación, posee propiedades de memoria de forma excelentes y actualmente es una aleación ampliamente utilizada. Esta aleación es conocida también con el nombre de Nitinol (Níquel-Titanio Naval Ordnance Laboratory). El descubrimiento de esta aleación es considerado clave en el campo de las aleaciones de memoria de forma, que han desatado una intensa investigación en el campo de aleaciones con memoria de forma.

En 1977 se descubrió la posibilidad de obtener grandes deformaciones inducidas por campo magnético en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma, por Liebermann y Graham [4]. En este trabajo, lograron inducir deformaciones

reversibles de un 3.4% en un monocristal bajo un campo magnético de 100 kOe y a una temperatura de 4.2 K. En 1996 Ullako logró inducir grandes deformaciones por la acción de un campo magnético en la composición en aleaciones Ni_2MnGa a presión atmosférica y temperatura ambiente [5]. Este descubrimiento causó gran interés en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (FSMA), sin embargo su alta fragilidad limita sus aplicaciones. Esto promovió la búsqueda de nuevas aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma con mayor tenacidad, entre las cuales se encuentran las del sistema Ni-Fe-Ga. Es por ello que el objeto del presente estudio busca encontrar composiciones de una aleación del sistema Ni-Fe-Ga que pueda tener propiedades similares a Ni-Mn-Ga, pero con la ventaja de tener mayor tenacidad.

1.2 DEFINICION DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

La transformación martensítica es una transformación de fase en estado sólido, displaciva, (sin difusión) y acompañada por una deformación homogénea de la red principalmente de tipo cortante [3].

Una transformación es de primer orden si durante ella existe una interfase, un cambio de entalpía y la coexistencia de ambas fases, es decir de austenita y martensita en equilibrio termodinámico [6].

Según Bain, en el caso de la transformación martensítica en el acero al carbono, la distorsión que se produce durante la transición, se basa en una ampliación de la base y una reducción en la altura de la celda, o viceversa, por lo que, normalmente, se transforma de una estructura cúbica (austenita) a una estructura tetragonal (martensita). Esta distorsión de la red es conocida como una distorsión de Bain (Ver Figura 1.1). Desde un punto de vista cristalográfico, esta transformación de la estructura cristalina descrita por la distorsión de Bain, es la pieza clave para la interpretación cristalográfica de transformaciones martensíticas [6].

Al ocurrir una transformación no difusiva, pequeños desplazamientos coordinados de átomos, integran de una nueva fase [7] mediante distorsiones de Bain [1], y los átomos inicialmente vecinos siguen siéndolo aun después de la transformación. De esta manera la nueva fase mantiene la misma composición y orden químico de la fase inicial [8].

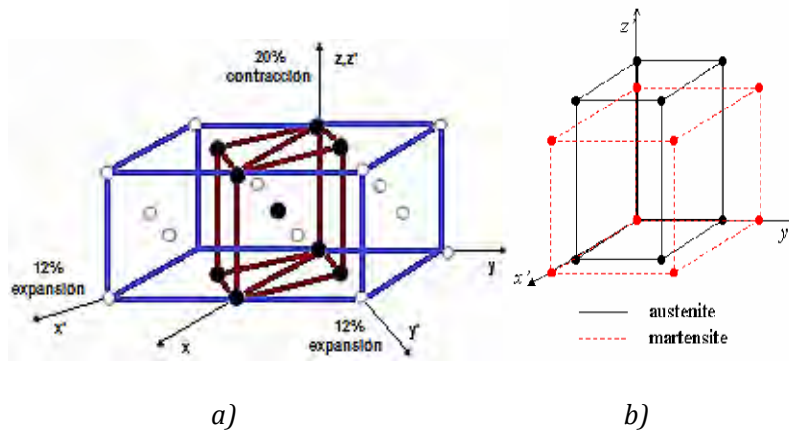


Figura 1. 1 (a) estructuras de fase austenita (puntos blancos) y fase martensita (puntos negros). (b) representación de la distorsión de Bain, donde la estructura cristalina (austenita) sufre una contracción en el eje “z” y una expansión en los ejes “x” y “y” [7].

Las transformaciones martensíticas tienen lugar a través de un mecanismo de nucleación heterogénea, que se da preferencialmente en bordes de grano y/o defectos con un posterior crecimiento de la fase previamente nucleada. La nucleación implica la formación de embriones de martensita dentro de la matriz. Estos embriones, en condiciones de temperatura y esfuerzo adecuados, alcanzan un tamaño crítico, que al alcanzar una estabilidad crecen [9]. Una vez creado el núcleo de la martensita, crece a expensas de la fase madre. A medida que crece la fase martensítica, la fase austenita va disminuyendo conjuntamente; las interfaces están constituidas por un plano denominado plano de hábito [3]. (Figura 1.2). En el proceso de crecimiento de la martensita se generan defectos cristalinos como dislocaciones [3,10].

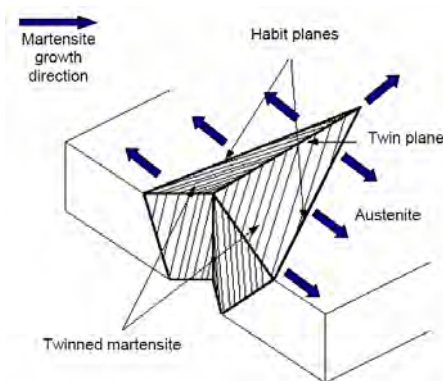


Figura 1.2 Mecanismo de crecimiento de la martensita formando dos variantes en detrimento de la fase austenítica, durante la transformación [11].

La fase de alta temperatura o austenita, tiene una simetría mayor (generalmente cúbica) que la fase de baja temperatura, lo que provoca varias orientaciones posibles de la martensita o variantes. Además del cambio en la simetría del cristal, la transformación produce una deformación cortante en el plano de hábito y un cambio de volumen. Esto produce un almacenamiento de energía elástica en el entorno de la zona transformada, que finalmente será el que controle la transformación.

La transformación de austenita a martensita puede explicarse de la siguiente manera: La distorsión de la red cristalina está formada por todos los movimientos atómicos necesarios para producir una nueva estructura a partir de una fase matriz. A medida que la interfase avanza, cada capa de átomos de la fase matriz se desplaza una pequeña distancia (inferior a una distancia interatómica), el resultado de estos pequeños movimientos coordinados es la nueva estructura martensítica, lo cual está descrito en la Figura 1.3 [11,12].

Al formarse la martensita por enfriamiento, no existe un cambio macroscópico en las dimensiones del sólido, esto se debe a que se forman variantes de martensita autoacomodantes. Es decir, se forman en grupos de cuatro de manera que generan el mínimo de deformación sobre la fase austenita. En la Figura 1.4 se muestra un sistema autoacomodado de variantes de martensita. Cada una de las regiones mostradas, corresponde a una variante. La deformación de un conjunto de variantes autoacomodantes es aproximadamente cero, por lo tanto, es posible que la fase martensita coexista en el centro con diferente simetría y volumen de fase en la matriz. Las maclas que relacionan las diferentes variantes tienen una movilidad relativamente alta, aunque en gran medida depende del tipo de martensita. Precisamente esta gran movilidad de las maclas, permite grandes deformaciones macroscópicas reversibles, y son quienes confieren propiedades singulares a las aleaciones que exhiben transformación martensítica termoelástica [3,9,12].

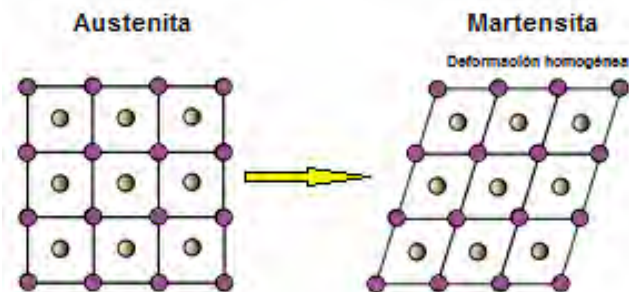


Figura 1.3: Deformación de red presente durante la transformación martensítica [13].

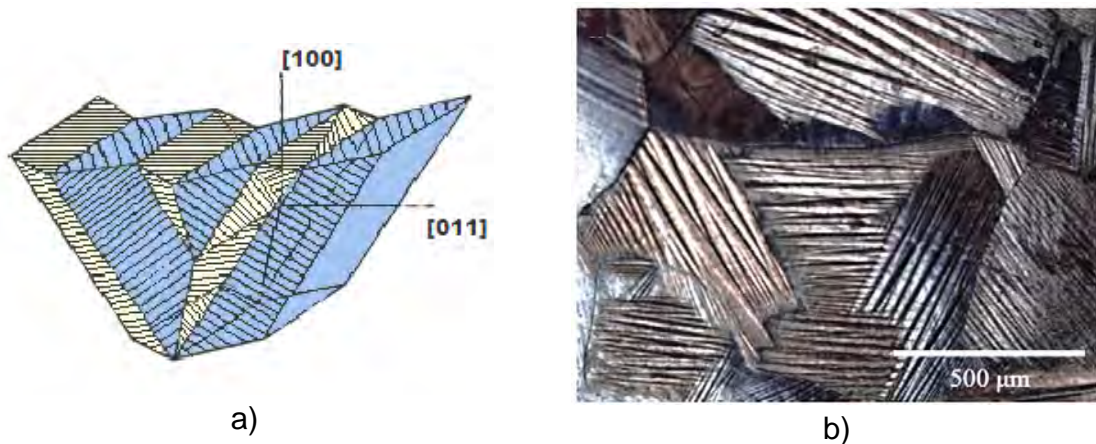


Figura 1. 4 a) Esquema de grupo autoacomodante [1]. b) ejemplo en Ni-Fe-Ga-Co [11].

1.3 TERMODINÁMICA DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA.

La transformación martensítica no implica cambio de composición ya que no es difusiva, por lo tanto puede ser considerada termodinámicamente como un sistema de un solo componente. La Figura 1. 5 muestra de manera esquemática la energía libre de las de fases austenita y martensita en función de la temperatura. A temperaturas por encima de la temperatura T_0 (temperatura de equilibrio) la fase austenítica es más estable termodinámicamente, mientras que a temperaturas por debajo de T_0 la fase más estable es la martensita [3,10].

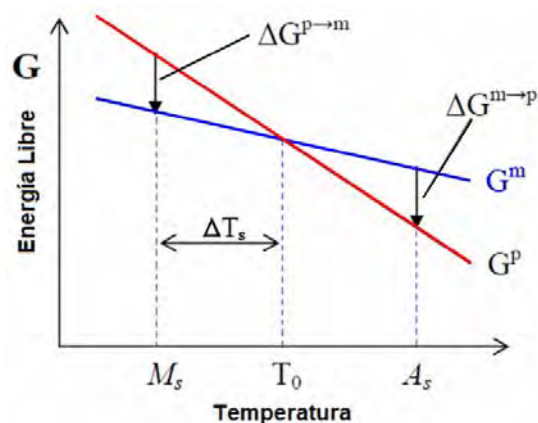


Figura 1.5 Gráfica de curvas de energía libre de la martensítica y de la austenita, M_s y el sobreenfriamiento (ΔT_s), necesario para la transformación tenga lugar [13].

Al enfriar la austenita por debajo de T_0 es necesario enfriar más para que la fuerza motriz de la transformación ΔG^{p-m} sea suficiente para generar las nuevas interfases martensita – austenita, de manera que hasta M_s comienza la transformación martensítica. Igualmente cuando se calienta la martensita requiere un sobrecalentamiento extra ΔG^{m-p} (fuerza motriz) para que comience la transformación (A_s).

Se dice que la transformación martensítica es termoelástica cuando la deformación que produce la transformación es absorbida elásticamente por la austenita (P) que rodea a la martensita (M), de forma que existe un “equilibrio termoelástico” entre una energía de origen químico y una de origen elástico que controla el avance de la transformación [14]. La transformación martensítica termoelástica se caracteriza por una histéresis pequeña, en general entre 5 y 20 °C. La transformación tipo *burst*, se produce en saltos en los que se transforma gran cantidad de martensita (típicamente entre el 10 – 30 %), y estos se deben a un proceso autocatalítico de nucleación y rápido crecimiento de numerosas variantes de martensita. En este caso es la frecuencia de nucleación la que controla globalmente la cinética de la transformación. La histéresis de una transformación tipo Burst es muy grande y en general del orden de 100°C o mayor.

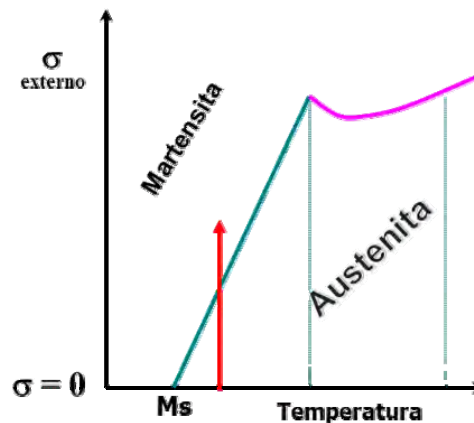


Figura 1.6 Esfuerzo contra temperatura, relación de Clausius-Clapeyron [13].

La transformación martensítica también se puede inducir por la aplicación de un esfuerzo, una ecuación tipo Clausius-Clapeyron (Ecuación 1) relaciona las variables termodinámicas implicadas en el proceso, el esfuerzo para inducir la transformación $(p \rightarrow m)$ y temperatura se expresa como:

$$\frac{d\sigma^{p \rightarrow m}}{dT} = -\frac{\rho\Delta H}{\varepsilon T_0} \quad \text{Ecuación. 1}$$

Donde ρ es la densidad del material (se considera igual en las dos fases), ΔH es el cambio de entalpía de la transformación, T_0 la temperatura crítica y ε la deformación intrínseca asociada a la transformación. De esta ecuación se puede deducir que una muestra sometida a un esfuerzo externo, tiene una M_S más alta que si la inducimos térmicamente. Por otra parte, cuanto más baja es la temperatura es necesario un menor esfuerzo para inducir la transformación mecánicamente (Ver Figura 1.6)

1.4 FENÓMENOS RELACIONADOS CON LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA TERMOELÁSTICA.

Los materiales que presentan transformaciones martensíticas termoelásticas, poseen comportamientos atípicos que involucran grandes deformaciones reversibles [3]. Entre estos se encuentra el efecto memoria de forma simple, el efecto superelástico, la capacidad de amortiguamiento y el doble efecto memoria e forma [12].

1.4.1 Efecto memoria de forma

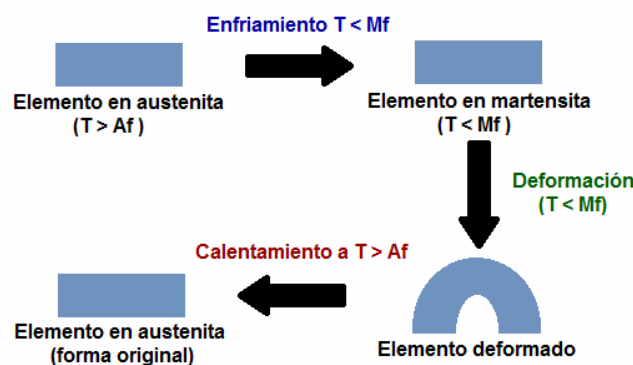


Figura 1.7. Esquema del efecto memoria de forma [11].

El efecto de memoria de forma puede describirse esquemáticamente con la ayuda de la Figura 1.7. No hay cambio en la forma de un elemento enfriado hasta M_f es decir que el elemento está en fase martensita. Al deformar el elemento a esta temperatura mantiene esta deformación, sin embargo al calentar el elemento éste

Efecto Doble Memoria de forma



Figura 1.9 Doble efecto memoria de forma [11].

Este efecto sólo se obtiene a través de un tratamiento termomecánico llamado “educación” o “entrenamiento”. Este tratamiento consiste generalmente en un ciclado térmico con carga constante entre las temperaturas M_f y A_f . Microscópicamente cada ciclo de transformación produce unas pocas variantes que están orientadas respecto al esfuerzo aplicado. Este proceso genera conjuntos de dislocaciones las cuales forman un esfuerzo interno aun en ausencia de carga. Estas dislocaciones favorecen la formación espontánea de las variantes inducidas durante la educación y no de todas las posibles.

1.4.3 Efecto superelástico

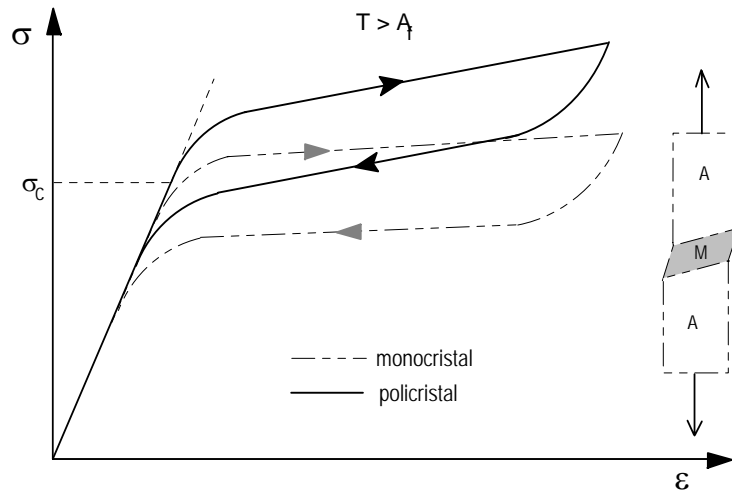


Figura 1.10 Efecto Superelástico para un monocristal y un policristal [13].

Como se ha descrito en la figura 1.6 se puede inducir la transformación martensítica mediante esfuerzo a una temperatura donde la aleación está en fase

austenita. Esto provoca una deformación generada por la transformación martensítica inducida por esfuerzo que es totalmente elástica. Dada la magnitud de esta deformación este fenómeno es llamado efecto superelástico. La figura 1.10 muestra este efecto en una gráfica esfuerzo contra deformación para una aleación en austenita ya sea en monocristal o en policristal. La figura al lado de la curva representa cómo ocurre la formación de una sola variante de martensita en un monocristal durante la aplicación del esfuerzo en tensión.

1.5 ALEACIONES DE MEMORIA DE FORMA CONVENCIONALES

Existen dos grandes grupos de aleaciones de memoria de forma convencional, de base Cu y base NiTi. Generalmente las aleaciones de Ni-Ti, presentan mayores propiedades de efecto memoria y de resistencia a la corrosión que las aleaciones de base Cu. Sin embargo, tienen un costo elevado debido a los breches que se presentan durante la fabricación. Las aleaciones base Cu son comercialmente interesantes debido a su bajo costo y buenas propiedades. Sin embargo tienen algunas limitaciones como la pobre estabilidad térmica y alta fragilidad. Según algunos autores, la estabilidad térmica de estas aleaciones puede ser mejorada con la adición de Mn [20], [21] o bien, con tratamiento térmico [22]. Estas aleaciones tienen la facilidad de poseer algunas propiedades como: buena conductividad térmica y eléctrica y alta ductilidad, que pueden ser utilizadas para ciertas aplicaciones.

1.6 ALEACIONES FERROMAGNÉTICAS CON MEMORIA DE FORMA (FSMA)

Las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (FSMA) constituyen el tercer mayor grupo en el campo de las aleaciones con memoria de forma (SMA). Las SMA convencionales son materiales comúnmente utilizados en actuadores que presentan grandes deformaciones. La baja frecuencia de trabajo de las aleaciones con memoria de forma convencionales (del orden de 1 Hz) implica un inconveniente el momento de uso de estos materiales como actuadores, debido a la lentitud de los procesos de calentamiento y, sobre todo, refrigeración. Los materiales magnetostrictivos convencionales permiten frecuencias de trabajo mayores (del orden de 10^2 Hz), pero por el contrario, las deformaciones son notablemente de, menor magnitud, del orden de 0.2% [23,24].

El descubrimiento de grandes deformaciones inducidas por campo magnético externo en aleaciones Ni_2MnGa tipo Heusler, asociadas con la reorientación de las variantes inducidas por campo magnético (MIR: magnetically induced

reorientation) a temperaturas de alrededor del medio ambiente, generaron un gran interés [25]. La posibilidad de inducir grandes deformaciones, de hasta 10% [26], en monocristales de Ni-Mn-Ga con buena reproducibilidad en altas frecuencias (del orden de 10^2 - 10^3 Hz) permiten el uso estas aleaciones en actuadores magnéticos de alta frecuencia. Además, estos materiales presentan otras ventajas como la de permitir un trabajo a altas temperaturas con una buena reproducibilidad [25].

Inicialmente la deformación de materiales mediante la aplicación de un campo magnético, da lugar a un proceso de reorientación de variantes, pero logra obtener condiciones necesarias para inducir deformaciones las cuales son reversibles del orden de un 6% (ciclos superelásticos) por acción de un campo magnético como ocurre en las aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga [27].

En los últimos años se ha desarrollado un nuevo concepto con la inducción para grandes deformaciones por acción de un campo magnético. Los sistemas Ni-Mn-In y Ni-Mn-Sn han presentado magnetizaciones nulas en fase martensítica y magnetizaciones elevadas de la fase matriz. En estas condiciones, al aplicar un campo magnético a una temperatura inferior a A_s (o entre A_s y A_f), se produce una transición estructural. Partiendo de martensita orientada al aplicar un esfuerzo, ésta se reorienta generalmente con una gran deformación.

Posteriormente al aplicar un campo magnético, la aleación reorientada transformará en austenita recordando su forma inicial. A éste fenómeno se le conoce como efecto memoria de forma metamagnético, mientras que los sistemas que presentan estas propiedades, son conocidos como aleaciones metamagnéticas con memoria de forma [28], [29] y [30]. Este sería un caso auténtico de efecto memoria de forma magnética (MSME) que, a diferencia del MIR, implica una transformación de fase entre la martensita y la austenita. Tanto el proceso MIR como el MSME, son casos de deformación inducida (MFIS: magnetic field-induced strain).

La aleación Ni-Mn-Ga es por mucho la aleación que posee la mejor combinación de propiedades magnéticas con respecto a la obtención de MIR. Pero esta aleación tiene una desventaja muy importante, que es su alta fragilidad. Por lo tanto, en la gama de la investigación de sistemas ferromagnéticos con memoria, se ha propuesto el estudio de posibles aleaciones alternativas, tales como: Co-Ni-Al, Fe-Pd, Fe-Pt, Ni-Fe-Ga, Ni-Fe-Ga-Co. Algunos de estos sistemas son intrínsecamente más dúctiles y otros pueden mejorar su ductilidad al formarse precipitados de una segunda fase más tenaz [31]. Sin embargo, ninguno de estos sistemas ha alcanzado el grado de deformación inducida por campo magnético logrado en Ni-Mn-Ga.

1.6.1 Deformaciones inducidas por campo magnético.

Las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (FSMA), ante un estímulo magnético externo pueden responder con una deformación. Esta deformación está relacionada con una reorientación de momentos magnéticos del cristal [32]. Una fase martensítica, es una estructura maclada y autoacomodada, cada una de las variantes corresponden a una orientación cristalográfica diferente, por lo que cada variante tiene una dirección de magnetización diferente. Para cada variante, el momento magnético estará orientado en dirección del eje magnético de fácil imantación [27].

La Figura 1.11 representa el proceso de reorientación de variantes por la aplicación de un campo magnético. En el ejemplo se considera una martensita de estructura cristalina de forma tetragonal de base $a \times a$ y altura « c », con $c/a < 1$ en donde un eje a es el eje de fácil imantación.

En la aplicación de un campo magnético, las variantes con momentos magnéticos no paralelos al campo (variantes A de la Figura 1.11) experimentan una fuerza que tiende a alinear los momentos magnéticos en dirección paralela al campo aplicado. Las variantes con el eje fácil de imantación se orientan primero en la dirección del campo (variantes B, Figura 1.9). Si la energía de anisotropía magnética es mayor que la energía para mover las maclas, se inducirá la alineación de los momentos magnéticos por una reorientación de la variante (Figura 1.11). La rotación de la red causará una deformación macroscópica del material, como resultado de la asimetría de la estructura martensítica [27, 32, 33].

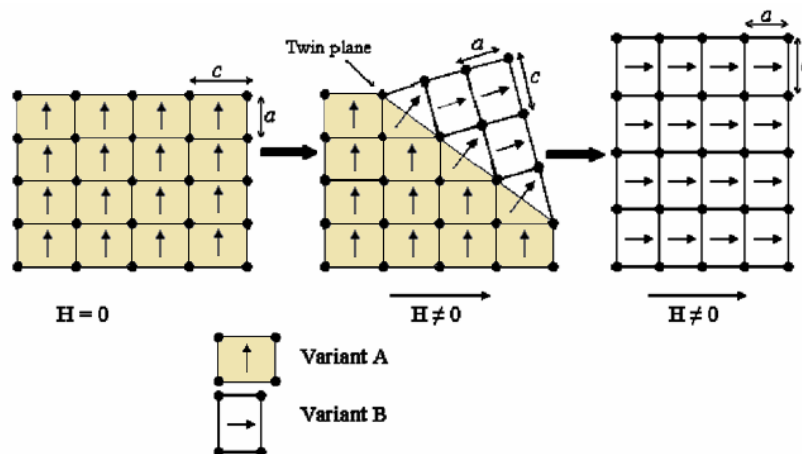


Figura 1. 11. Representación esquemática del mecanismo de reorientación de variantes de martensita mediante la aplicación de un campo magnético [33].

1.6.2 Aleaciones de base de Fe

Las aleaciones de Fe base son una opción interesante como aleaciones con memoria de forma magnéticas. La característica principal de estas aleaciones con otros sistemas ferromagnéticos es que transforman a temperaturas considerablemente bajas. Los dos sistemas más estudiados basados en Fe son: el sistema Fe-Pd de composición aproximada a $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$, y Fe_3Pt . La fase matriz de las aleaciones presenta una estructura cúbica (FCC) y al transformar en martensita cambia a una estructura tetragonal (FCT). Para ambos sistemas las temperaturas de transformación martensítica son bajas (230 K y 85 K, respectivamente) y en comparación con las temperaturas de Curie que son muy altas en comparación con el sistema Ni-Mn-Ga ($T_c^{\text{Fe-Pd}} \sim 600$ K a diferencia de la $T_c^{\text{Ni-Mn-Ga}} \sim 370$ K) [34]. Las constantes anisotropía magnetocristalina son bastante altas (entre 1.8 y 3.5×10^5 $\text{J} \cdot \text{m}^3$, según su composición y temperatura), debido al aumento de susceptibilidad magnética la cual se asocia con sus temperaturas de transformación [35].

De acuerdo con el criterio propuesto por Ullankko et al, [36] la anisotropía magnética debe ser tan alta como se requiera para el reacomodo de variantes de acuerdo al campo magnético aplicado, este criterio ha sido confirmado sólo para aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga [37].

Aunque las aleaciones en base a Fe poseen propiedades magnéticas y mecánicas óptimas para la inducción de deformación por campo magnético, las bajas temperaturas de transformación limitan las aplicaciones de estas aleaciones a usos criogénicos. Otro factor en contra de estas aleaciones es su alto costo del Platino y del Paladio.

1.6.3 Aleaciones Ni-Fe-Ga

El sistema Ni-Fe-Ga presenta grandes analogías con el sistema Ni-Mn-Ga, tanto en las fases en austenita ($B2$ y $L2_1$) como en martensita ($10M$, $14M$ y $L1_0$) [38]. La aleación más estudiada de este sistema no es debido a su estequiometría, sino a su composición: $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ ya que transforma a temperaturas alrededor de la temperatura ambiente y además $T_c > M_s$. [39]

La fase matriz presenta una transición de orden-desorden, alrededor de 950 K, donde al calentar, la fase $L2_1$ transforma a $B2$ [40]. Partiendo de la transformación de la fase austenita a martensita, se inducen térmicamente las modulaciones: $10M$ y $14M$ las cuales están dadas en función de su composición [41]. Las fases

de martensita inducidas mecánicamente a esfuerzos bajos son también moduladas a 10M y 14M, y a esfuerzos elevados es inducida la martensita no modulada L1₀. De forma esquemática, la secuencia de la transformación inducida por esfuerzo es [39]:



Además el sistema de Ni-Fe-Ga presenta la ventaja de tener mayor ductilidad con respecto al sistema Ni-Mn-Ga. Adicionalmente algunas aleaciones Ni-Fe-Ga tienen precipitados de fase gamma (γ) que es una fase dúctil.

El sistema Ni-Fe-Ga ofrece la posibilidad de inducir grandes deformaciones reversibles en régimen superelástico. En monocristales, el grado de deformación depende en gran medida de la orientación del cristal. Las máximas deformaciones, en este sistema se obtienen aplicando esfuerzos en la dirección $\langle 100 \rangle$. En la aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ (composición similar a la de una aleación estudiada en el presente trabajo) se puede dar la transformación L2₁→10M con esfuerzo inducido en la dirección $\langle 100 \rangle$ y la deformación asociada a la transformación se ha reportado de un 4.2%, mientras que al inducir la modulación de la martensita 14M, la deformación aumenta a un 6.2%. La deformación asociada con la martensita no modulada L1₀ cambia de manera importante si el esfuerzo se aplica en tensión o en compresión. En la inducción de la fase L1₀ bajo compresión, del eje « c » (eje largo) se orienta en las direcciones perpendiculares al esfuerzo, generando un sistema bivariante que da lugar a una deformación de un 6.6%. Al inducir la transformación bajo tensión el eje « c » se orienta en la misma dirección en que se aplica la tensión. De esta manera es posible lograr deformaciones de hasta un 13.6% como ocurre en el sistema Ni-Mn-Ga [39].

Pero para obtener deformaciones inducidas por el campo magnético, el sistema Ni-Ga-Fe presenta una desventaja con respecto al sistema Ni-Mn-Ga, ya que hay una gran diferencia entre las constantes de anisotropía magnetocristalina (Ku) entre ambas aleaciones [42].

1.7 DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE Ni-Fe-Ga

Respecto a las estructuras cristalinas, existen muy pocos trabajos realizados en el sistema Ni-Fe-Ga en comparación con el gran número de estudios realizados sobre las diferentes estructuras del sistema Ni-Mn-Ga. Considerando que existen analogías importantes entre ambos sistemas, gran parte de la información estructural del sistema Ni-Fe-Ga se obtuvo a partir de estudios realizados en el

sistema Ni-Mn-Ga. La siguiente información presentada, acerca de la estructura cristalina del sistema Ni-Fe-Ga corresponde a los parámetros de red de la aleación: $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$, la cual es de gran similitud en composición a algunas de nuestras aleaciones estudiadas.

Existen tres fases posibles de alta temperatura, es decir, de la fase austenita, las cuales son A2, B2 y $L2_1$. La estructura A2 es tipo bcc totalmente desordenada, es decir, los átomos de cada especie ocupan de manera indistinta las posiciones de la estructura BCC como se aprecia en la figura 1.12.

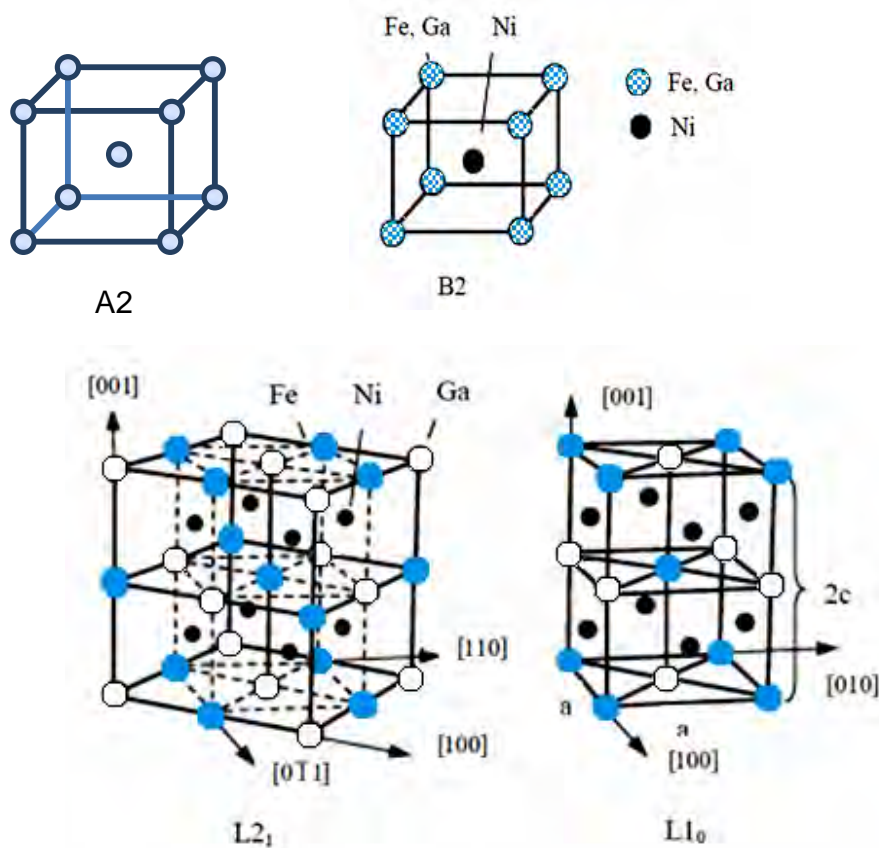


Fig. 1.12 Estructuras cristalinas de las fases austeníticas: $L2_1$ y B2, y la fase martensítica $L1_0$ derivada de la fase $L2_1$. [39]

1.7.1 Estructura B2

Al calentar una aleación del tipo Heusler a altas temperaturas (alrededor de 950K, en el caso del sistema Ni-Fe-Ga) la estructura es desordenada tipo A2 y al enfriar pasa a tener una estructura B2 tipo CsCl (grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), donde las posiciones de los vértices de la estructura son ocupadas arbitrariamente por átomos de Fe o Ga, mientras el Ni permanece en el centro del cubo. La estructura

B2, presenta un acomodo en primeros vecinos. Esta estructura tiene un parámetro de red a_0 (B2) = 0.288 nm [39] (Ver Figura 1.12).

1.7.2 Estructura L2₁

La fase L2₁ presenta una estructura tipo Heusler. Las aleaciones tipo Heusler son compuestos intermetálicos ternarios de composición estequiométrica X₂YZ, que pertenecen al grupo espacial Fm $\bar{3}$ m, con orden configuracional de segundos vecinos y de naturaleza ferromagnética. En referencia a los elementos que suelen conformar este tipo de aleaciones, el elemento « X » normalmente es un metal de transición (como: Cu, Ni, Co o Pd, entre otros). En el caso del sistema Ni-Fe-Ga el níquel es quien ocupa esta posición. La posición « Y » es ocupada por el elemento Fe, y finalmente el elemento « Z » quien suele ser un semimetal del grupo: IIIA, IVA o VA de la tabla periódica (Al, Ga, In, Sn, Si, Ge, etc.) [42]. El parámetro de red de esta estructura cúbica es: a_0 (L2₁) = 0,576nm [39] (Ver Figura 1.11).

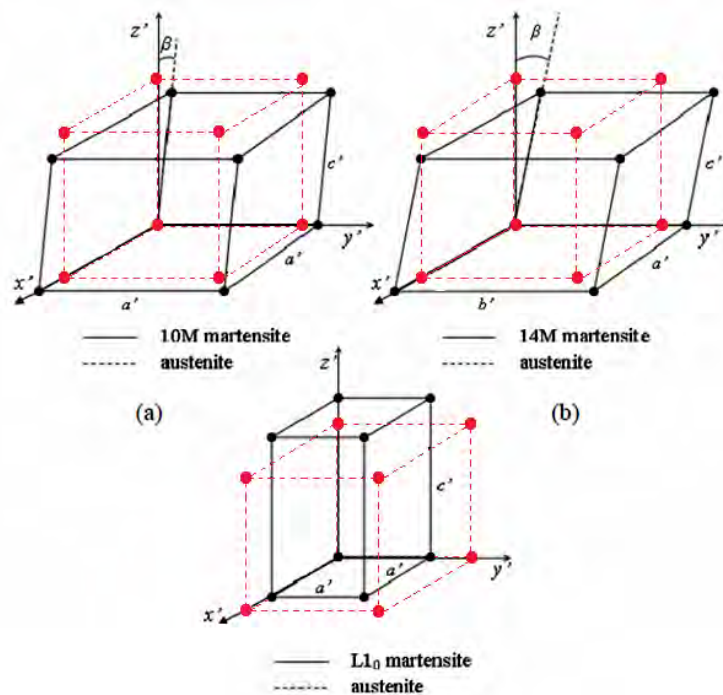


Fig. 1. 13 Representación de la distorsión de la red cuando la austenita transforma a martensita (a) 10M, (b)14M y (c) L1₀ [39].

1.7.3 Martensita 10M

Partiendo de la celda de la austenita, cuando transforma en martensita 10M experimenta un acortamiento de un eje (eje « c ») y una ampliación en dos ejes (ejes « a »). La martensita 10M presenta estrictamente hablando, una estructura monoclinica con $c/a < 1$ respecto a los ejes de la austenita (Ver Figura 1.13). El parámetro de red en los ejes monoclinicos son: $a = 0.424 \text{ nm}$, $b = 0.269 \text{ nm}$, $c = 2.088 \text{ nm}$, con una distorsión monoclinica de $\beta = 1.49^\circ$ [39] como se muestra en la Figura 1.13. La superred de esta fase tiene una modulación de cinco celdas.

1.7.4 Martensita 14M

La transformación de austenita en martensita 14M consiste, en una distorsión de la celda, causando un alargamiento de dos ejes en diferente grado (generando los ejes « a » y « b », donde $a \neq b$) y una disminución del otro eje (el eje generando c). Así, la distorsión que da en esta fase, a menudo resulta tener una relación $c/a < 1$. En martensita 14M, la distorsión monoclinica del ángulo β es mayor que en la martensita 10M (Figura 1.13 b). Los parámetros de red de la martensita 14M son: $a = 0.424 \text{ nm}$, $b = 0.269 \text{ nm}$ y $c = 2.927 \text{ nm}$ con una distorsión de $\beta = 3.18^\circ$ [39]. La superred de esta fase tiene una modulación de un conjunto de 7 celdas (Figura 1.14).

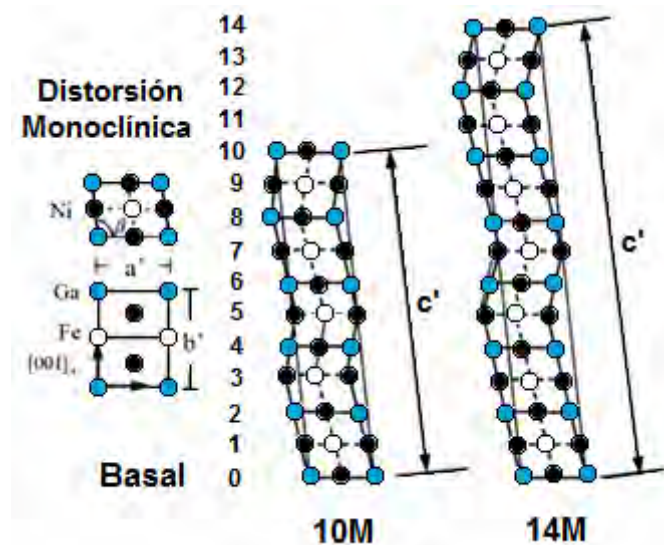


Fig. 1. 14 Proyección en dos dimensiones de la martensita 10M y 14M [39].

1.7.5 Martensita L1₀ (2M)

La distorsión que conduce a la formación de la martensita no modulada L1₀ a partir de la austenita L2₁ consiste en un acortamiento de dos ejes (ejes « a ») y un alargamiento del eje restante (eje « c »). Esto resulta en una relación $c/a > 1$ (Ver Figura 1.12 c). La L1₀ cuenta con una estructura tetragonal de base axa con $a = 0.381$ nm y de largo $c = 0.327$ nm [39].

1.7.6 Fase γ

La fase γ no contribuye directamente a los fenómenos relacionados con propiedades de memoria de forma del sistema Ni-Fe-Ga, pero contribuye a mejorar la resistencia mecánica, específicamente la cohesión de aleaciones policristalinas. La composición química de esta fase es diferente de la matriz, por lo tanto requiere un proceso de difusión como es habitual en cualquier proceso de precipitación. Con respecto a la composición de la fase austenita, la fase γ se enriquece de Fe (~ 30%) en detrimento del Ga (~ 17%), mientras que el contenido Ni es aproximadamente constante [38].

1.8 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Ni-Ga-Fe

El diagrama de fases ternario del sistema Ni-Ga-Fe presenta variación en las isoterma (Ver figura 1.15, 1.16 y 1.17) de acuerdo a la variación de la temperatura dada en el tratamiento térmico en rangos de entre 6 a 96 horas [43].

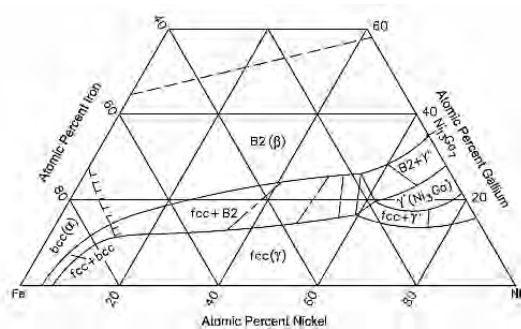


Figura 1.15 Isotherma del sistema Ni-Ga-Fe a 850°C

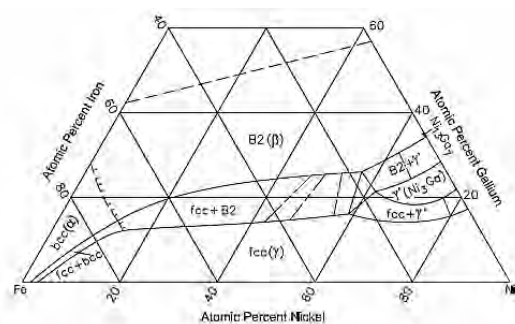


Figura 1.16 Isotherma del sistema Ni-Ga-Fe a 900°C

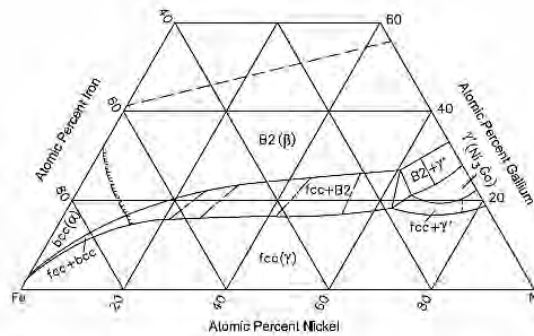


Figura 1.17 Isoterma del sistema Ni-Ga-Fe a 1000°C

En las figuras 1.15, 1.16 y 1.17 construidas por R. Ducher [44], se muestra como conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico, el ancho de la isoterma disminuye, lo que demuestra como a mayor tiempo y temperatura se logra un mayor equilibrio; Sin embargo la distribución de fases es similar en las tres diferentes temperaturas. Las fases fcc + bcc y fcc + B2 son fases que tienden a estrecharse conforme aumenta el contenido de hierro. La fase L_{21} (Ni_3Ga), disuelve entre el 14 y 18% de hierro. La fase binaria Ni-Ga ($Ni_{13}Ga_7$) tiene una región limitada dentro del diagrama ternario. Se observa que se encuentra disuelto en la fase gamma un 16-19.5%at de Ga y la solubilidad de este elemento es casi independiente de la temperatura [43].

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe paso a paso la metodología utilizada y las condiciones de síntesis para las aleaciones Ni-Fe-Ga, el tratamiento térmico; la técnica de obtención de cintas por solidificación rápida y la preparación de cada aleación para su caracterización en las diferentes técnicas utilizadas.

2.1 SÍNTESIS DE ALEACIONES

Para la elaboración de las aleaciones se partió de los elementos puros de Ni, de Fe y de Ga, con purezas: (Ni) de 99.95%, Galio (Ga) de 99.99% y Hierro (Fe) de 99.98%. Estos componentes fueron fundidos para elaborar las aleaciones en un horno de arco marca MRF. Se elaboraron cuatro aleaciones de composición nominal y tratamiento térmico correspondiente al porcentaje en peso que se describe a continuación en la tabla 1.

Tabla 1. Composiciones nominales en porcentaje en peso de aleaciones Ni-Fe-Ga

Serie	Aleación	Ni (%wt.)	Fe (%wt.)	Ga (%wt.)	Tratamiento térmico
N	N4N	54.4	19.0	26.6	T1
	NN	54.4	19.0	26.6	T2
B	N4B	53.6	14.9	31.5	T1
	BB	53.6	14.9	31.5	T2

La composición nominal en porcentaje atómico correspondiente a las aleaciones elaboradas, se describe en la tabla 2.

Tabla 2. Composiciones nominales en porcentaje atómico de aleaciones Ni-Fe-Ga

Serie	Aleación	Ni (%at.)	Fe (% at.)	Ga (%at.)	Tratamiento térmico
N	N4N	56.2	20.6	23.2	T1
	NN	56.2	20.6	23.2	T2
B	N4B	56	16.3	27.7	T1
	BB	56	16.3	27.7	T2

Las aleaciones se elaboraron en el laboratorio de "Tratamientos térmicos" del IPICyT. Los elementos puros, Galio, Hierro y Níquel fueron cortados en diferentes tamaños para obtener el peso exacto requerido. El peso inicial se pesó en una balanza analítica para elaborar aleaciones con masa aproximada de 3 g tomando

como referencia las composiciones en peso nominales citadas en la Tabla 1. Se ha reportado que iniciar con un porcentaje de Ni alrededor de 54% atómico, asegura tener temperaturas de Curie (T_C) mayores a las temperaturas de transformación [45].

La propuesta de la composición de las aleaciones de la serie B, se dedujo a partir del análisis de químico elemental de una aleación bifásica, en donde se tomó la composición obtenida para la fase martensita para que de esta manera se asegurara tener una aleación monofásica.

Para elaborar las aleaciones se utilizó un horno de arco eléctrico (marca MRF), el cual está conformado por tres partes: Fuente, Sistema de enfriamiento y Cámara. La fuente (Fig. 2.1-a) proporciona la corriente eléctrica necesaria para generar el arco eléctrico. Para la fabricación de las aleaciones en estudio se utilizó una corriente de 100A. Para disipar el calor generado tanto en la fuente como en el crisol se cuenta con un sistema de enfriamiento el cual consiste de un depósito de agua, un enfriador y una bomba de agua que transporta ésta desde el depósito al horno. La cámara de fundición está dividida en dos partes, una superior donde se encuentra el electrodo móvil y la parte inferior donde es colocado el crisol de cobre. Estas dos partes están unidas a través de un tubo de cuarzo. (Fig. 2.1-b y 2.1-c) y en su interior se encuentra el electrodo móvil.

Las cantidades pesadas de elementos puros se colocaron dentro de un menisco del crisol de cobre, en otro orificio del crisol se coloca una pequeña cantidad de Titanio. Asimismo el crisol contiene una pequeña barra de Tungsteno (aleado con Torio). Este crisol se encuentra dentro de una cámara que está conectada a un sistema de vacío y a un cilindro de Argón cromatográfico. Una vez que se extrae el aire con la bomba de vacío se procede a llenar con argón y nuevamente se realiza el vacío (proceso llamado purga), lo cual se realiza tres veces para minimizar en lo posible la presencia de oxígeno. La fuente tiene un pedal que regula la corriente que se requiera en la fundición [46].

Una vez que la cámara se encuentra a una presión de 15 in Hg (en argón), se pone a funcionar el sistema de enfriamiento y se regula la corriente en la fuente a 100 A, se acerca la punta del electrodo a la barra de Tungsteno para iniciar el arco eléctrico formando un plasma. Con este plasma se comienza por fundir el titanio para que éste pueda atrapar oxígeno que pudiera estar presente en la cámara. Luego de fundir el titanio se procede a fundir los elementos puros y con esto formar la aleación. Una vez que se termina la fundición se procede a fundir nuevamente el titanio y se quita la corriente.

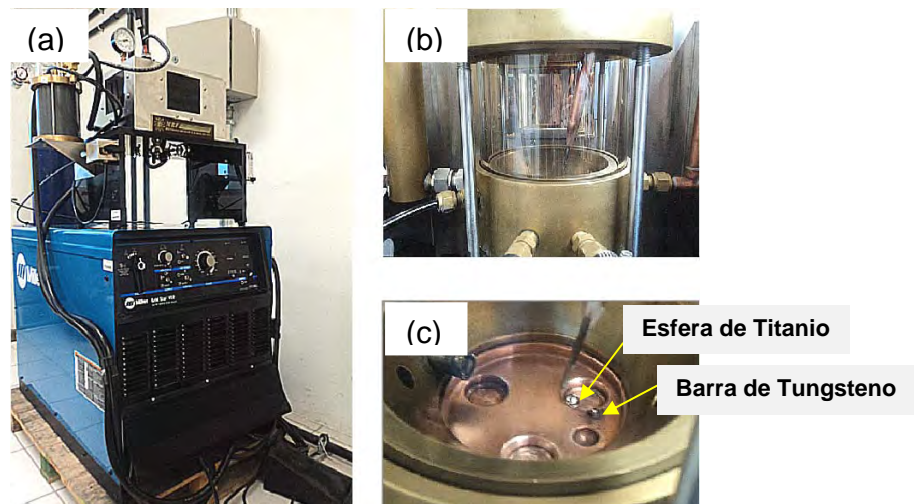


Figura 2.1-a) Horno de arco eléctrico y Fuente, b) Cámara y c) Crisol de cobre.

Es importante no prolongar mucho la duración del arco eléctrico en el material para evitar pérdidas debidas a evaporación y mover el mando circularmente para fundir todos los elementos. Como resultado se tiene una pequeña esfera o botón, la cual se refunde tres veces bajo el mismo procedimiento descrito para asegurar homogeneidad. Entre cada fusión se realiza limpieza exhaustiva del crisol para eliminar residuos, así como del tubo de vidrio de la cámara y otros accesorios internos (electrodo de tungsteno, etc.). Cuando el metal queda depositado en el tubo de cuarzo, se le baña con una solución ácida para lograr la limpieza.

2.2 ENCAPSULADO



Figura 2.2. a) Sellado de un extremo del tubo b) Tubo sellado en un extremo.

Los botones de las aleaciones deben ser encapsulados en una ampulla de cuarzo en atmósfera de argón con el fin de impedir la contaminación de las aleaciones o su oxidación durante los tratamientos térmicos. Para ello se requiere el procedimiento siguiente: Se cortan tubos de cuarzo con una longitud de 18 cm, y se cierran los tubos de un extremo, utilizando un soplete de oxígeno-acetileno. Un

extremo del tubo se coloca cerca de la boquilla del soplete, justo donde la flama tiene mayor temperatura y se comienza a rotar el borde del extremo del tubo cerrando así un extremo. La Figura 2.2 muestra el proceso de cerrado y el tubo obtenido.

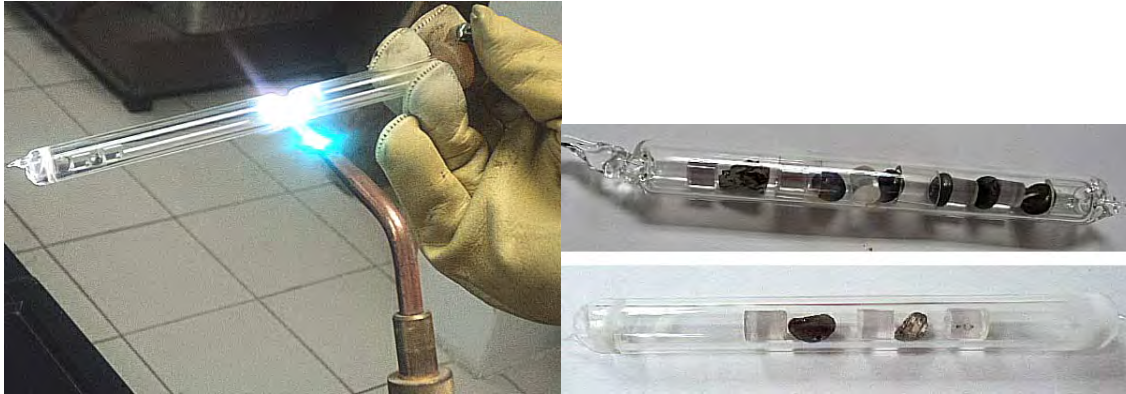


Figura 2.3 a) cerrado del tubo, b) Aleaciones encapsuladas con separadores de cuarzo.

Los tubos de cuarzo son lavados con jabón y abundante agua para lograr una buena limpieza de los mismos. Los tubos son llenados de una solución de HCl al 37% y se dejan en reposo por un periodo de 5 min y posteriormente se enjuagan con agua destilada. Se vuelven a llenar los tubos en esta ocasión con una solución de HF al 52% y se deja en reposo por 5 min, el HF actúa como agente que desprende una película delgada de cuarzo eliminando cualquier posible componente en la superficie interna del tubo. Los tubos se enjuagan con abundante agua desionizada y son secados en horno a 100°C. Una vez secos y fríos, los tubos son sellados con parafilm para prevenir contaminación en el interior de ellos hasta su uso. Las aleaciones a recibir tratamiento térmico se colocan dentro del tubo de cuarzo, con separadores de cuarzo entre aleación.

El tubo de cuarzo con los botones de aleación dentro, se conecta por medio de una manguera a un sistema de vacío, llegando hasta un vacío del orden de 10^{-2} . Se cierra la válvula de vacío y se abre la válvula de argón generando una atmósfera de este argón dentro de tubo y se mantiene constante mientras el tubo se sella a una distancia media entre la conexión de la manguera seque suministra el argón y la última aleación dentro del tubo. El procedimiento para cerrar el otro extremo del tubo mediante el soplete de oxígeno-acetileno es el mismo anteriormente mencionado. El proceso se muestra en la figura 2.3-a), Los tubos cerrados con las aleaciones se muestran en la figura 2.2-b).

2.3 TRATAMIENTO TÉRMICO

El tratamiento térmico es un factor determinante para las aleaciones, ya que éste permite alcanzar una mejor homogeneidad del material durante un tiempo prolongado a elevada temperatura y un tratamiento de ordenamiento de la estructura a alta temperatura pero inferior a la temperatura inicial y en tiempos cortos. Uno de los objetivos de este estudio es observar el efecto que se produce en las propiedades térmicas y magnéticas de las aleaciones sintetizadas a una misma composición y con tratamientos térmicos diferentes.

La tabla 3 describe el tratamiento térmico que recibió cada aleación, tanto para su tratamiento de homogenización, como de ordenamiento llevado a cabo en una mufla:

Tabla 3. Tratamiento térmico de cada aleación.

Serie	Aleación	Temperatura de homogenización	Temperatura de ordenamiento	Tratamiento térmico
N	N4N	1000°C 6h	500°C 1h	T1
B	N4B			
N	NN	1000°C 24h	500°C 1h	T2
B	BB			

2.4 SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA POR EL MÉTODO DE MELT-SPINNING

La obtención de cintas por solidificación rápida, fue hecha en el equipo de Melt-Spinning del Instituto de Investigación en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). El equipo de Melt-Spinning está constituido de dos partes principales La fuente de radiofrecuencia (de horno de inducción) y la cámara (figura 2.4) donde se encuentra el crisol de cuarzo la bobina y la rueda de cobre. La fuente de radiofrecuencia es de 12 kW, y está conectada a un tubo de cobre con el que se hace la bobina que rodea al crisol. Este sistema cuenta con sistema de enfriamiento la cual evitará el sobrecalentamiento tanto de la electrónica de la fuente como de la bobina [Jon98, Lui99]. Este sistema opera en atmosfera controlada, donde se usa Argón y/o Helio para evitar la oxidación o contaminación de la muestra en el proceso de obtención de cintas.

Los parámetros importantes a tomar en cuenta en el uso de la técnica de Melt-Spinning son: Temperatura del horno de inducción, velocidad de la rueda de cobre, distancia entre el crisol y la rueda, presión requerida para el sistema de inyección, diámetro de salida del crisol y la inclinación del crisol con respecto a la tangente de la rueda.

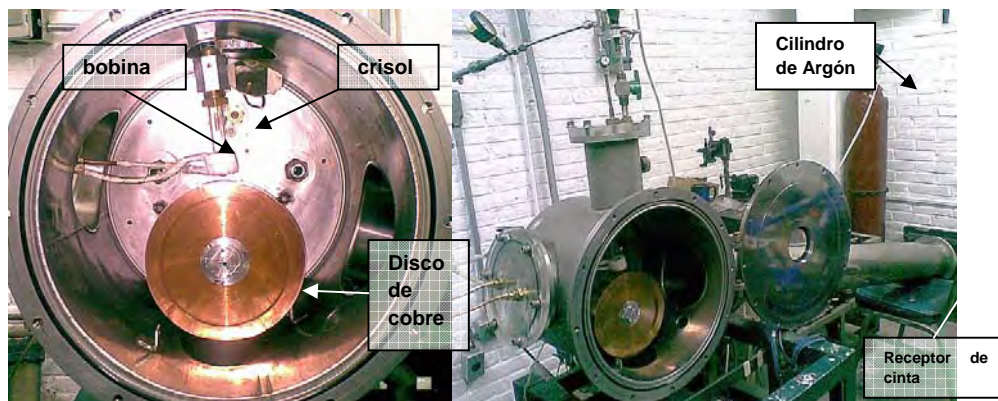


Figura 2.4 Equipo de Melt-Spinning.

La aleación en bulto de material es introducido en el crisol (Figura 2.5) en cuyo extremo cónico se realiza un orificio de 0.4 mm de diámetro. El crisol se posiciona dentro de la bobina que está en la cámara. Esta bobina previamente se envuelve en cinta de fibra de vidrio para evitar arcos entre las espiras. El crisol queda justo sobre la rueda de cobre a una distancia de 5mm y se ajusta a un ángulo de 10° como se ve en la Figura 2.6-a).



Figura 2.5 Crisoles de cuarzo.

La cámara del equipo se cierra y se enciende el sistema de vacío. Posteriormente se llena la cámara con gas Argón y se purga en dos ocasiones para asegurar una atmosfera con muy bajo contenido de oxígeno. Posteriormente se enciende el motor que impulsa la rueda, una vez que llega a la velocidad deseada se enciende la fuente de radiofrecuencia. Una vez que se induce corriente en la aleación por efecto Joule se calienta rápidamente hasta llegar al estado líquido; una vez que está fundida la aleación, se inyecta ésta sobre el disco con la ayuda de argón con una presión manométrica de 3.5 kg/cm² que empuja por la parte de arriba del crisol al líquido para que salga por el orificio y caiga sobre el disco a temperatura ambiente y girando. Esta inyección de la aleación líquida sobre el disco enfría muy rápidamente la aleación. El resultado final es la obtención de cintas delgadas y

regulares que son expulsadas de la superficie de la rueda. Estas cintas son recuperadas en el extremo del tubo lateral del equipo. La figura 2.6-a) muestra el esquema simplificado del Melt spinning mostrando el ángulo de inyección. La figura 2.6 b muestra el aspecto general de la cinta obtenida.

Esta técnica permite principalmente obtener resultados en las cintas de SMA de una fase [47] y con una reducción importante en el tamaño de grano con respecto al material en bulto [48].

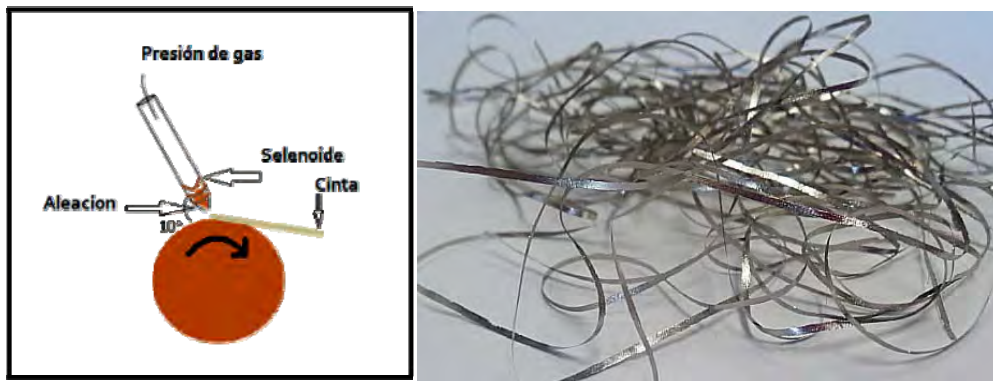


Figura 2.6 a) Esquema del equipo de Melt-Spinning b) Cinta obtenida (N4B).

2.5 CARACTERIZACIÓN

A continuación se dará una breve descripción del principio de funcionamiento de los equipos que fueron requeridos para la caracterización y estudio de las aleaciones del sistema Ni-Ga-Fe sintetizadas.

2.5.1 Preparación de muestras

Después del tratamiento térmico como se menciona en la sección 2.4, los botones de aleación se rebanaron en la cortadora de disco con borde diamantado (Figura 2.7) en espesores de 2 mm aproximadamente, resultando un área de análisis aproximada de 1cm^2 .

Para las pruebas de análisis químico de composición por EDX y DRX, las rebanadas fueron pulidas hasta acabado espejo utilizando lijas No. 800, No. 2400 y No.4000 para terminar el pulido en paño con alúmina de $0.3\ \mu\text{m}$.

El ataque químico de revelado se realizó con una solución ácida en metanol (HNO_3 al 10%) por 30 s, para después ser enjuagadas de residuos ácidos en etanol y acetona.

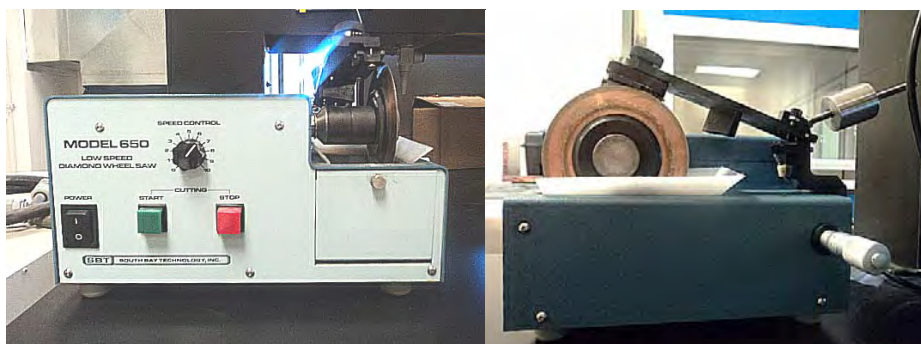


Figura 2.7 Cortadora de disco con borde diamantado.

2.5.2 Análisis químico elemental

Aunque se tuvo extremo cuidado en las masas de los elementos usados para elaborar las aleaciones durante la síntesis se producen variaciones de la composición por oxidación o evaporación de una pequeña fracción de los componentes, por lo que es necesario determinar la composición final. La técnica no destructiva de análisis químico elemental utilizada fue la de “espectroscopia por dispersión de energía” (EDS) Marca EDAX realizada dentro de alguno de los microscopios electrónicos de barrido (MEB): Philips XL 30 SFEG y FEI Quanta 200. Ambos equipos del Laboratorio Nacional LINAN. Los microscopios se muestran en las Figuras 2.8 a) y b).

El mecanismo de esta espectroscopia considera los rayos X característicos que se generan cuando el haz de electrones de alta energía del microscopio de barrido interacciona con los átomos de la muestra y penetra (máximo $2 \mu\text{m}$). Estos rayos X se producen por las transiciones de los electrones de cada especie de una capa exterior a capas interiores. Este proceso logra arrancar el electrón del átomo que escapa al campo de atracción del núcleo dejando un hueco en la capa interior, cuando esto pasa el átomo se encuentra en un estado excitado porque tiene una alta energía, más de la deseada y lo describimos como ionizado. El átomo ionizado puede regresar casi a su estado estable llenando el hueco con un electrón de una capa exterior, esta transición es acompañada de la emisión de rayos X donde la energía es característica para cada elemento, lo cual nos brinda

un análisis cualitativo y semi-cuantitativo de los elementos presentes en la muestra [49].



Figura 2.8 a) MEB Philips XL 30 SFEG, b) MEB FEI Quanta 200.

Las muestras ya preparadas como se mencionó en el apartado de preparación de muestras tanto en bulto como cintas, fueron montadas en un pines adhiriéndolas con cinta de carbón y colocadas dentro de la cámara del microscopio a vacío para poder realizar su análisis (Figura 2.9). El tipo de espectro obtenido en esta técnica se muestra en la Figura 2.10.



Figura 2.9 Pines planos con muestras en bulto y pin de 45° con cintas.

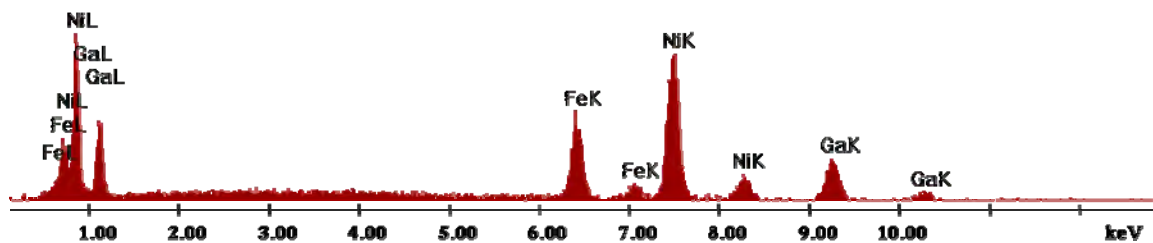


Figura 2.10 EDS de una muestra en bulto N4N.

Las condiciones de trabajo que se manejaron para la cuantificación por EDS en 30 segundos de cada análisis se muestran en la tabla 4:

Tabla 4. Condiciones de adquisición de los espectros de EDS.

Tensión del haz (kV)	Magnificación	Tiempo (s)	Spot size	Distancia de trabajo (mm)	Presión (Pa)
18	1000 x	30	6	10	2×10^{-4}

2.5.3 Difracción de Rayos X

Una propiedad fundamental de todas las ondas es que pueden ser difractadas al interaccionar con algunos obstáculos, y esta difracción puede ser más pronunciada cuando el tamaño del obstáculo es comparable a la longitud de onda. De esta manera es posible explorar la estructura de los sólidos estudiando los diagramas de difracción de rayos X que interaccionan con los átomos y que tienen una longitud de onda comparable con los espaciamientos atómicos (10^{-10} m). Al incidir sobre un sólido un haz de rayos X, se observan máximos en la intensidad difractada, para unas ciertas direcciones que satisfacen la ley de Bragg. Esta ley se puede expresar como:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda$$

Donde: d_{hkl} es el espaciamiento interplanar correspondiente a la familia de planos (hkl). θ es el ángulo que forma el haz incidente con dicha familia de planos y λ es la longitud de onda de la radiación utilizada.

La difracción de rayos X es una de las técnicas que nos proporciona una información más completa de la estructura del material. A partir de los difractogramas de rayos X podemos conocer si un compuesto es amorfo o cristalino, en este último caso nos permite conocer las fases cristalinas presentes, el tamaño de los granos cristalinos y los parámetros de red de la celda unitaria [50, 51].

Los experimentos de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Marca BRUKER D8 ADVANCE de los laboratorios del LINAN que se aprecia en la Figura 2.11. Los patrones se obtuvieron usando una radiación X ($K\alpha$) del Cu de

longitud de onda $\lambda = 0.15418$ nm y un monocromador de grafito. Las condiciones de trabajo se describen en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de trabajo para DRX.

Tensión (kV)	Intensidad de Corriente (mA)	2 θ inicial (°)	2 θ final (°)	Paso (°)	Rapidez (s/paso)
35	25	20	100	0.02	2



Figura 2.11 Equipo de Difracción de Rayos X BRUKER D8 ADVANCE.

Las cintas para su caracterización fueron colocadas en porta-muestras de ruido cero, siendo colocadas paralelamente una de otra evitando espacios entre ellas, y las rebanadas de los botones se colocaron en porta-muestras de vidrio al nivel de la profundidad del porta-muestras y a lo largo en la zona de barrido de rayos X.

2.5.4 Microscopio Electrónico de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica adaptada al estudio de la morfología de las superficies y para la observación de las microestructuras de algunos sólidos. La imagen entregada por el MEB es generada por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra. El instrumento consta de una columna de electrones la cual contiene en su interior: 1. Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación con un sistema óptico. El sistema de lentes electromagnéticas se encarga de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el

haz de electrones producido por el filamento. 2. Un sistema de barrido hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra y con uno o varios sistemas de detección, y es posible captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica. Todo ello conectado a una bomba de vacío ya que es necesaria para que el conjunto de elementos dentro de la columna funcionen adecuadamente [49]. (Figura 2.12)

Además, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor, tomas de fotografía u obtención de espectros de elementos, etc.

En la figura 2.12 se han señalado dos detectores que integran el diagrama de SEM. Uno, el de electrones secundarios, que son los electrones arrancados a la propia muestra por la acción del haz incidente. Con esta señal obtenemos en un monitor una imagen de la muestra, muy parecida a la visión del ojo humano debido a la gran profundidad de foco de esta señal (se tienen 2 nm como máximo de profundidad). Se obtiene una imagen de la morfología superficial de la muestra. Es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que estemos estudiando, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV (electronvoltios), y un electrón retrodispersado el que lo hace con una energía mayor.

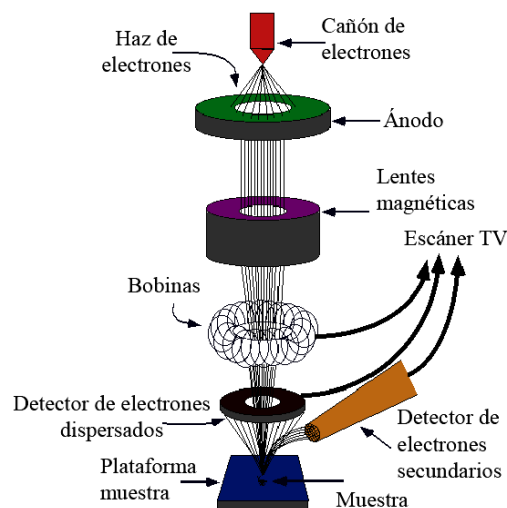


Figura 2.12 Diagrama de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

El otro detector, de rayos X, captura este tipo de señal, con la que obtenemos un espectro de elementos, es decir un análisis químico elemental de la muestra. La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. (Ver sección 2.6.2)

La señal de electrones retrodispersados da una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio. La cual está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV (electronvoltios). Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que interacciona básicamente con el núcleo atómico. La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad) Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados [49].

La preparación de muestras es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se la recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbono o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés. Las muestras son adheridas con una cinta de carbono a pines de aluminio y es así como se puede realizar un estudio microestructural de aleaciones. (Fig. 2.9)

Para el estudio de la microestructura de nuestras muestras también se empleó el equipo Philips XL 30 SFEG (Fig. 2.8) y FIB Dual Beam FEI Helios 600 del LINAN de resolución cercana a 1 nm, (Figura 2.13).

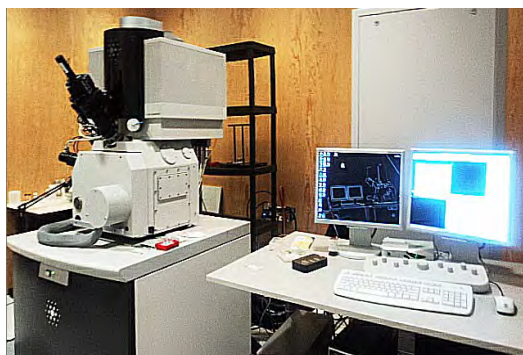


Figura 2.13. FIB Dual Beam FEI Helios 600.

2.5.5 Calorimetría Diferencial de Barrido

Las técnicas de análisis calorimétrico pertenecen al campo de las medidas termo-físicas donde el material se investiga a través del intercambio de energía térmica del sistema con los alrededores. De las diferentes técnicas calorimétricas, las más utilizadas en el estudio de la cristalización y relajación de amorfos son: el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). La diferencia principal entre ambas técnicas radica en que el sistema DTA registra la diferencia entre la temperatura de la muestra y la temperatura de algún material inerte de referencia, cuando ambos son calentados por una única fuente de calor. En el sistema DSC, utilizado en nuestros experimentos, mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia. Ambas muestras son calentadas por elementos calefactores independientes lo que hace posible mantener en todo momento las dos muestras a la misma temperatura (Figura 2.14).

Todo el proceso se lleva a cabo en atmósfera de Nitrógeno, el calorímetro consta de dos porta-muestras, uno para la muestra a estudiar y otro para la de referencia. El equipo consta de dos sistemas de control. Uno de ellos controla la temperatura media, de forma que la temperatura de la muestra y de la referencia varíen a la velocidad programada. El otro sistema tiene la misión de asegurar que, si se produce una reacción endotérmica o exotérmica en la muestra, lo que originaría una diferencia de temperatura, se modifique la potencia de entrada al elemento calefactor con el objetivo de anular ésta [52].

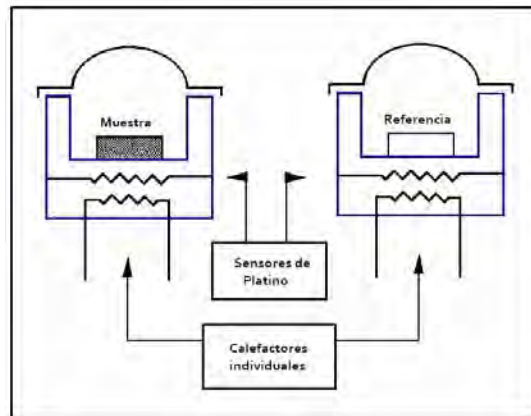


Figura 2.14 Esquema del sistema del Calorímetro Diferencial de Barrido [53].

Los experimentos se han realizado en un calorímetro Marca TA instruments Modelo DSC Q200 con Enfriador RSC 90, capaz de enfriar hasta $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. La velocidad de calentamiento y enfriamiento utilizada fue de 10 K/min , en un intervalo de temperatura entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los termogramas que se obtienen corresponden a muestras con un peso aproximado de 15 mg tanto en bulto como en cinta.

2.5.6 Magnetómetro de Gradiente de Campo Alterno (AGFM)

La caracterización de las aleaciones preparadas se realizó en un Magnetómetro de Gradiente de Campo Alterno MicroMag 2901002 AGM del Instituto de física (IF) de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), que aplica un campo de hasta 1.2 Teslas a temperatura ambiente. El equipo se muestra en la Figura 2.15.



Figura 2.15 Magnetómetro de Gradiente de Campo Alterno MicroMag 2901002.

Cuando un material es sometido a un campo magnético de intensidad **H**, su respuesta es la *inducción magnética* **B**, y ambas se relacionan a través del parámetro *permeabilidad del medio* μ y de la magnetización del medio **M** de la forma:

$$\mathbf{B} = \mu(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Donde **M** se define a su vez como el *momento magnético* **m** por unidad de volumen de un sólido:

$$\mathbf{M} = \mathbf{m} / V \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

Todo material presenta cierto comportamiento magnético, dependiente de su estructura atómica y su temperatura entre otros aspectos, pero comúnmente sólo se denominan medios magnéticos aquellos que presentan una magnetización **M** más notable. Por otro lado se conoce como *susceptibilidad magnética* [54] al grado de magnetización que presenta un material cuando se encuentra sometido a la influencia de un campo magnético **H**:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

Donde χ es la susceptibilidad magnética.

Esta expresión incorpora un hecho de gran importancia para la magnetometría: el momento medido es lineal respecto de sus componentes. Es decir, las distintas estructuras materiales presentes en una muestra contribuyen de forma independiente sumando sus efectos.

Existen materiales que son capaces de mostrar un comportamiento magnético espontáneo mucho mayores que el resto en ausencia de excitación. Como su susceptibilidad depende de **H**, la aparente relación lineal anterior entre el campo magnético y la magnetización se convierte en realidad en una forma sigmoidea muy característica, apareciendo histéresis en algunos casos si se mide **M** haciendo recorrer a **H** un cierto margen en los dos sentidos. Los así denominados ciclos de histéresis variarán su forma para un mismo material magnético según la composición del material a medir [55]. Después de una medición magnética resultan como una característica de un material ferromagnético clásicas gráficas sigmoideas y por otro lado para materiales paramagnéticos se observa como **M** aumenta según aumenta **H** resultando una recta con pendiente positiva.

La principal ventaja de los AGFM (o AGM) frente a otro tipo de magnetómetros, como los de muestra vibrante (VSM), es su alta sensibilidad, lo que ha permitido

que tengan una gran aceptación hoy en día en la realización de medidas magnéticas. A cambio, se ha de ser mucho más cuidadoso en el proceso de medición [55].

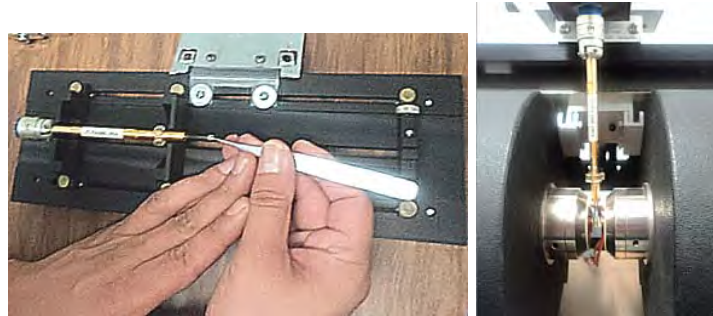


Figura 2.16 Colocación de la muestra sobre el porta-muestras y su colocación en el AGM.

En un AGFM, la muestra suele colocarse en un porta-muestras que contiene un transductor piezoeléctrico (mostrado en la figura 2.16), que oscila cuando se ha sometido al elemento que se desea caracterizar a un campo magnético alterno superpuesto al campo magnético continuo de un electroimán. Debido a esta configuración, el ruido de base que tienen es mucho menor que el de otros magnetómetros.

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 MICROESTRUCTURA DE ALEACIONES

3.1.1 Aleación ~20%at Fe con tratamiento térmico T1

La aleación $\text{Ni}_{54.6}\text{Ga}_{23.7}\text{Fe}_{19.9}$ en bulto presenta la microestructura mostrada en la Figura 3.1, para cuatro diferentes aumentos. Se puede apreciar que existen dos fases con abundancia relativa muy cercana.

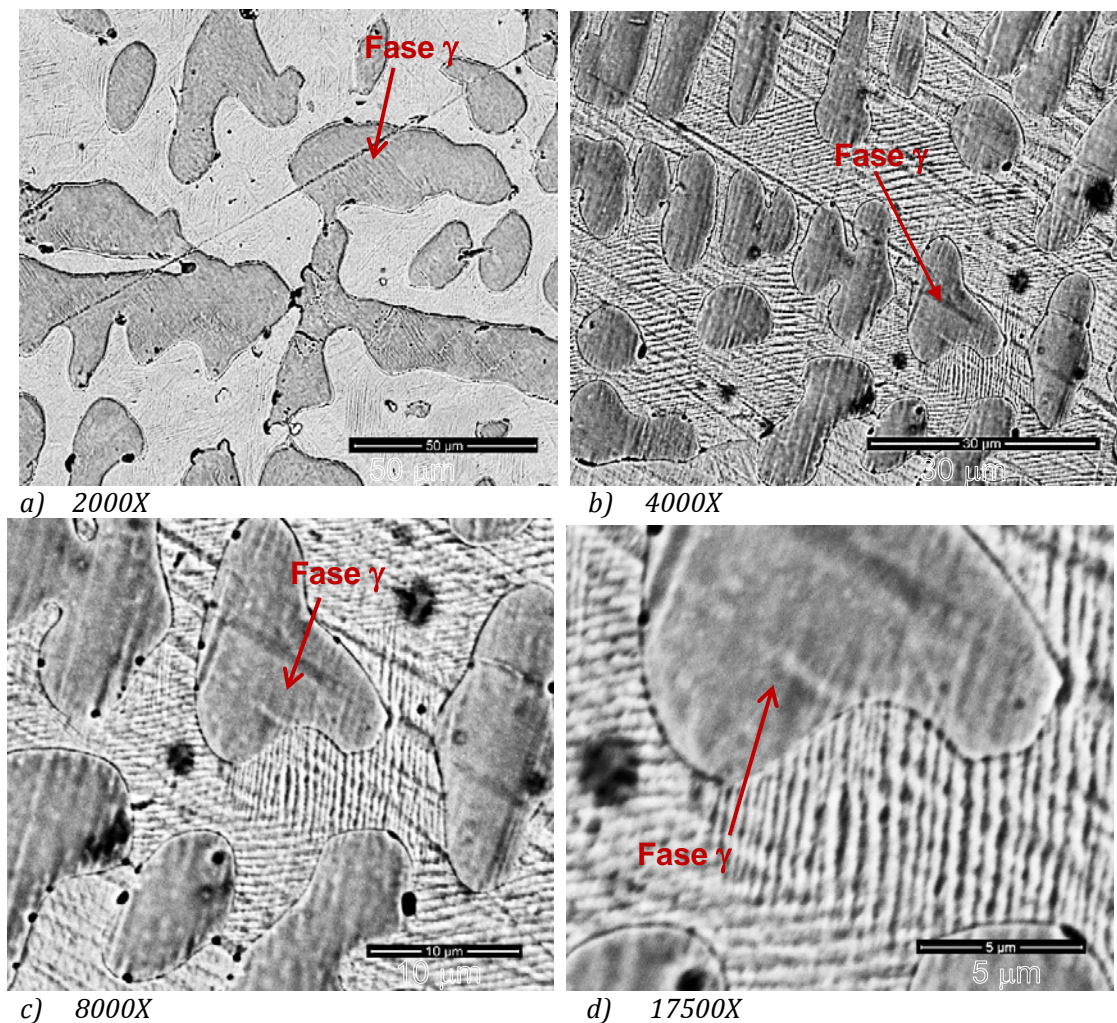


Figura 3.1. Microestructura de la aleación bifásica de 20%at Fe y tratamiento térmico T1.

Las microestructura que presentan la aleación de 20%at Fe con el tratamiento térmico T1 denota la presencia de precipitados de fase γ (fase oscura) inmersa en una matriz de martensita. La fase γ sugiere que el tratamiento térmico recibido (T1) y la composición de la aleación tiende a generar microestructuras con dos fases

[56, 57]. La proporción aproximada de las fases es: 44.6% de fase gamma y 55.4%. Este porcentaje de cada una de las fases fue obtenido de forma estadística mediante el programa "MEASURE", al hacer la medición en diversas imágenes de 2000 y 4000 aumentos, en donde se cuantificó el área total de cada imagen y se le restó el área abarcada por la fase gamma (fase gris oscuro, identificada por EDS y siendo ésta rica en Fe y Ni)

3.1.2 Aleación ~20%at Fe con tratamiento térmico T2

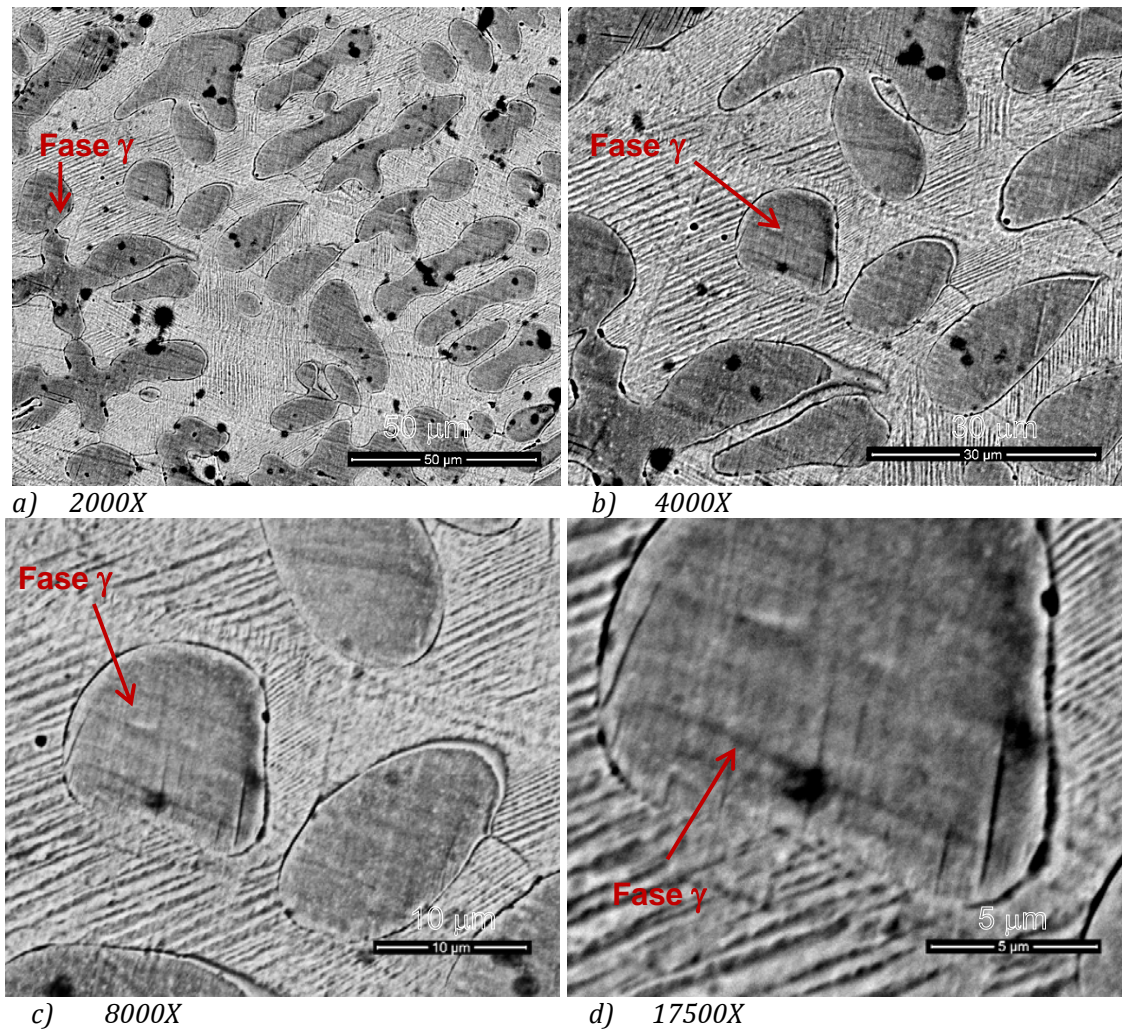


Figura 3.2 Microestructura de la aleación bifásica de 20%at Fe y tratamiento térmico T2.

La aleación $\text{Ni}_{54.5}\text{Ga}_{25.6}\text{Fe}_{19.8}$ en bulto presenta la microestructura mostrada en la Figura 3.2, para cuatro diferentes aumentos. En esta microestructura se puede notar la presencia de las fases gamma (γ) y martensita en abundancia relativa cercana.

La aleación 20 %at Fe que recibió un tratamiento térmico T2, muestra también una microestructura con precipitados de fase γ (fase oscura) inmersa en la matriz de

martensita. No se aprecian límites de grano en las diversas magnificaciones; la proporción aproximada de las fases es 41.5% de fase gamma y 58.5% de martensita. Se comprueba que la composición nominal de la serie "N" propuesta, genera aleaciones bifásicas, sin embargo, aunque la proporción de fase gamma para ambas aleaciones es muy cercana en porcentaje, se nota como un tratamiento térmico de menor tiempo a 1000 °C produce por difusión zonas fase gamma más amplias, mientras que el tratamiento térmico más prolongado produce precipitados de menor tamaño.

3.1.3 Aleación 16%at Fe con tratamiento térmico T1

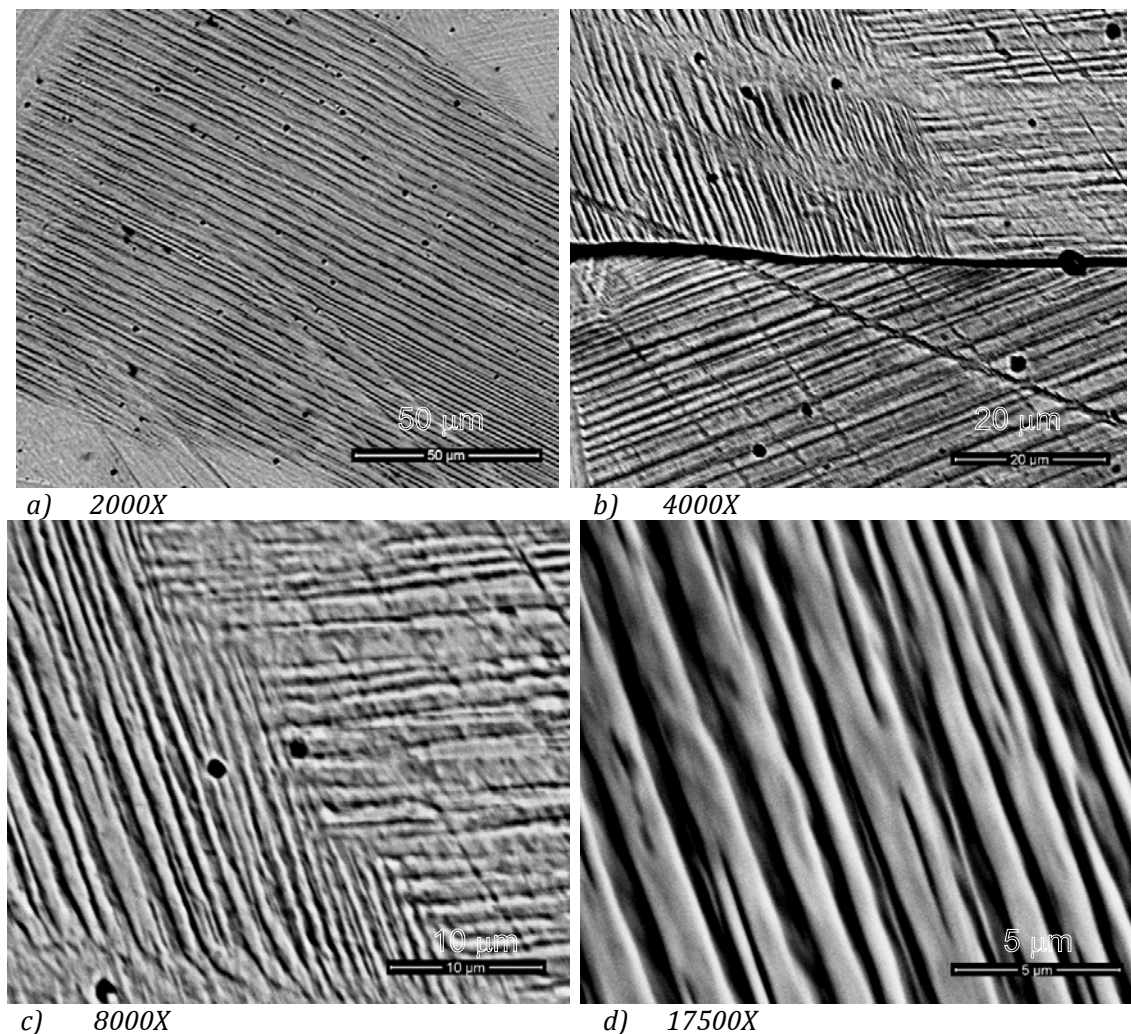


Figura 3.3 Microestructura de la aleación 16%at Fe T1.

La aleación de composición $\text{Ni}_{55.4}\text{Ga}_{28.7}\text{Fe}_{15.9}$ después de recibir el tratamiento térmico T1, presenta una microestructura mostrada en la figura 3.3, se aprecia una aleación monofásica de martensita y con tamaños de grano grande (más de 150 μm de largo). La microestructura resultante consiste de una sola fase martensita.

3.1.4 Aleación 16%at Fe con tratamiento térmico T2

La Figura 3.4 muestra la microestructura de la aleación 16%at Fe con tratamiento térmico T2 de composición $\text{Ni}_{55.6}\text{Ga}_{28.8}\text{Fe}_{15.6}$. Puede observarse una microestructura consistente en martensita y con tamaños de grano grande y de forma alargada.

Comparando con la microestructura obtenida con el tratamiento térmico T1 se puede concluir que ambos tratamientos térmicos nos permiten obtener una estructura monofásica.

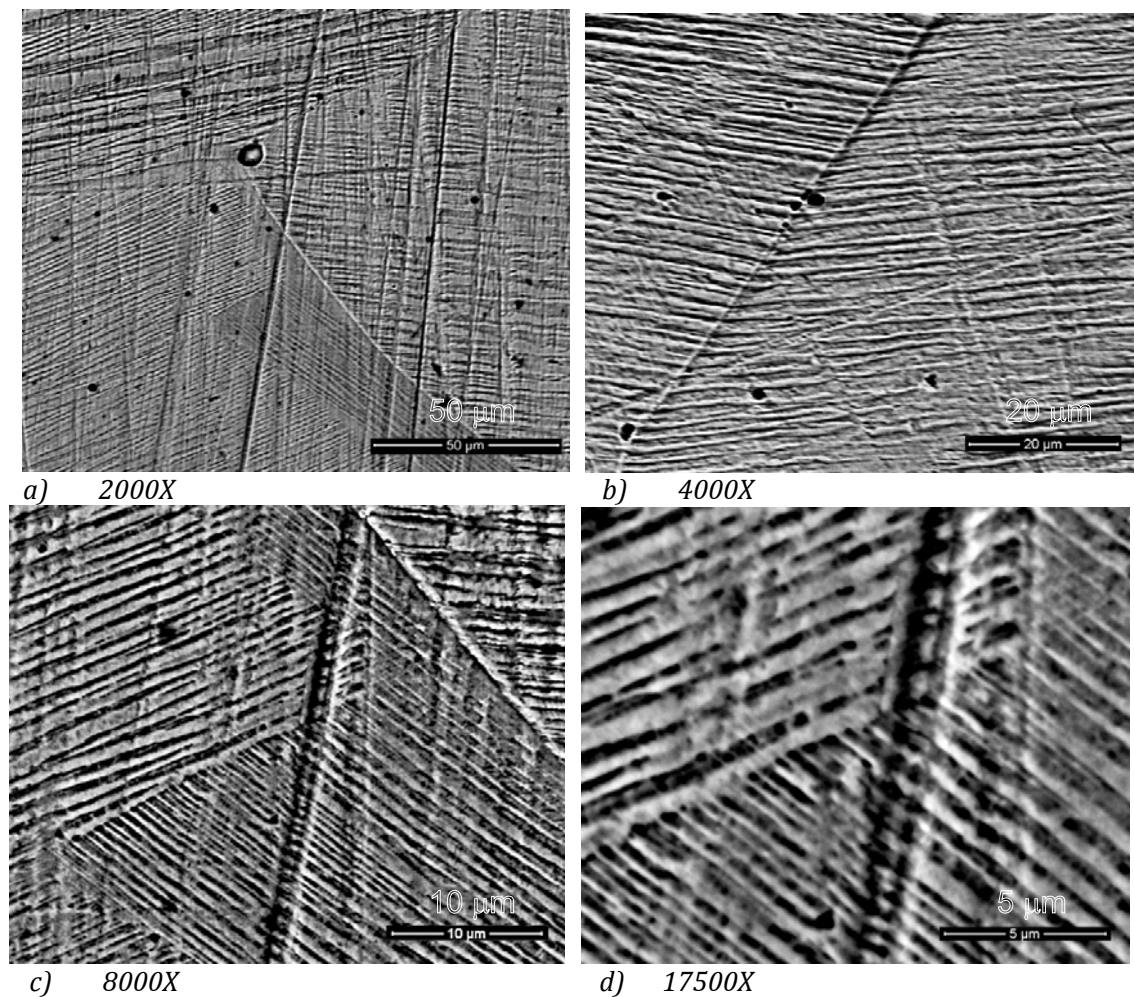


Figura 3.4 Microestructura de la aleación 16%at Fe con tratamiento térmico T2.

3.1.5 Aleación ~19%at de Fe en cinta "A"

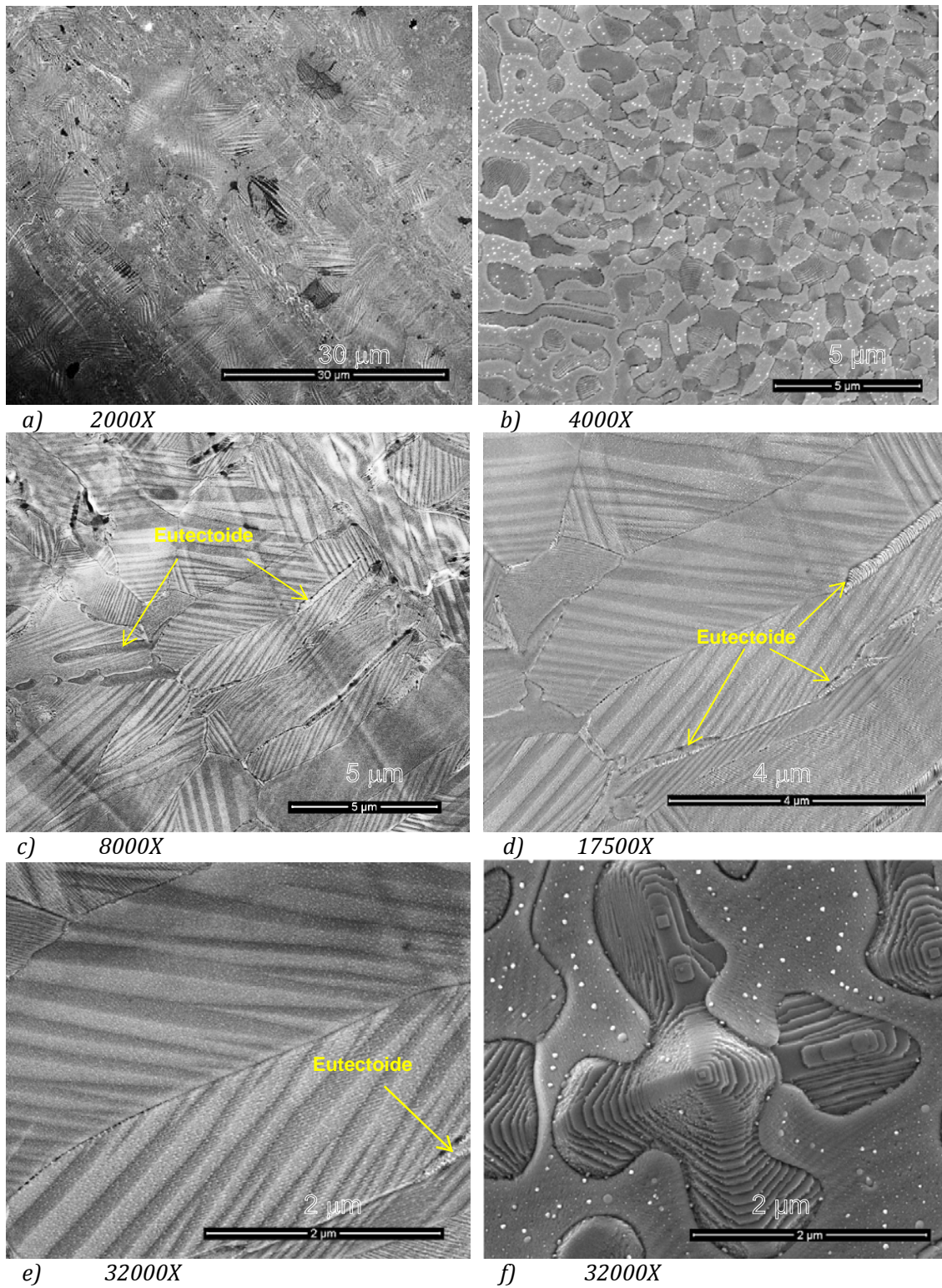


Figura 3.5 Microestructura de la cinta A con 19%at Fe.

La cinta de la aleación A, de composición $\text{Ni}_{54.7}\text{Ga}_{26.4}\text{Fe}_{18.9}$ presenta la microestructura mostrada en la Figura 3.5, en cinco diferentes aumentos.

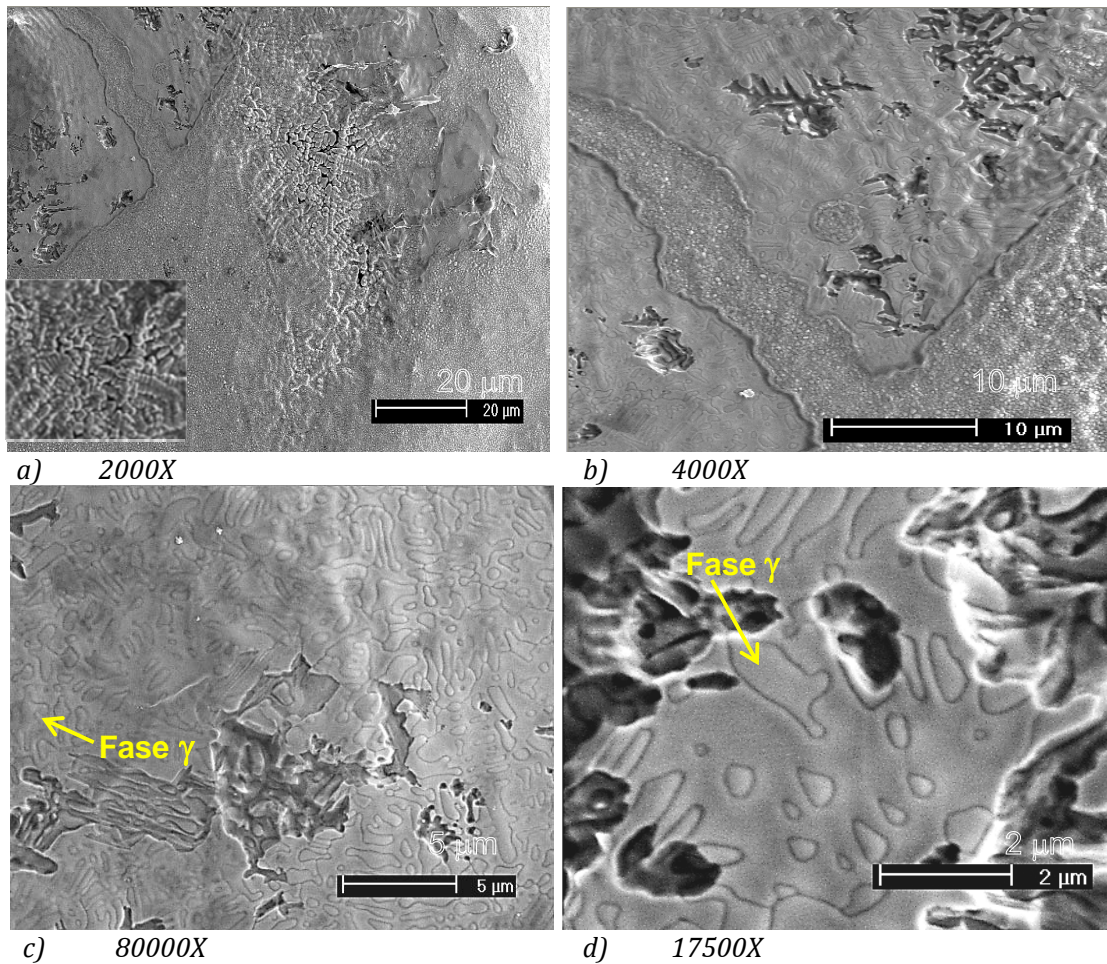
En las imágenes se puede apreciar una microestructura mayoritariamente de martensita pero con zonas de una microestructura tipo eutectoide en algunos límites de grano (Ver figura 3.5 d). Las imágenes en b) y f) muestran otro extremo de la cinta en donde aparentemente que presenta una microestructura en donde el eutectoide es más abundante y está rodeado de martensita. En particular el eutectoide parece formar una forma de pirámide (inciso f).

Las imágenes c) y d) muestran la formación de granos de martensita en forma alargada, de dimensiones promedio de: 8.5 μm de largo y 1.6 μm de ancho. La proporción de fases promedio es de 20.3% de eutectoide y 79.7% de martensita.

3.1.6 Aleación ~19%at de Fe en cinta "B"

La cinta de composición $\text{Ni}_{54.3}\text{Ga}_{26.7}\text{Fe}_{19.0}$, presentó la microestructura mostrada en la Figura 3.6, en seis diferentes aumentos. Al igual que para la aleación en bulto, la cinta muestra dos fases: martensita y fase gamma. La proporción promedio de las fases es de 27.6% de fase gamma (γ) y 72.4% de martensita.

La cinta B muestra la presencia de dendritas en algunas zonas, como se indica en la imagen a) de la figura 3.6; este resultado es consecuencia de una solidificación que no se llevó a cabo rápidamente, y promovió la formación de dendritas. La cinta mostró sensibilidad al ataque químico de revelado, el cual provocó perforación en la cinta (Ver inciso d) de la Figura 3.6)



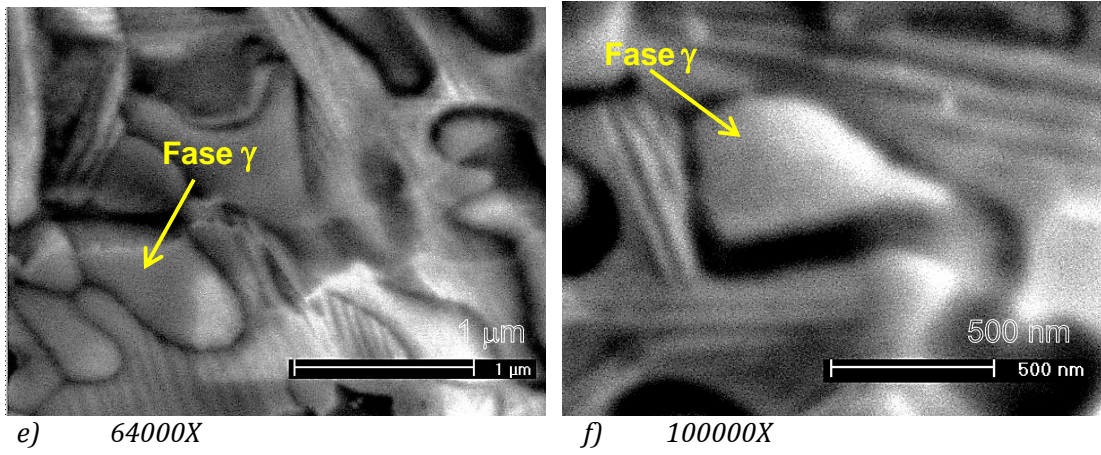
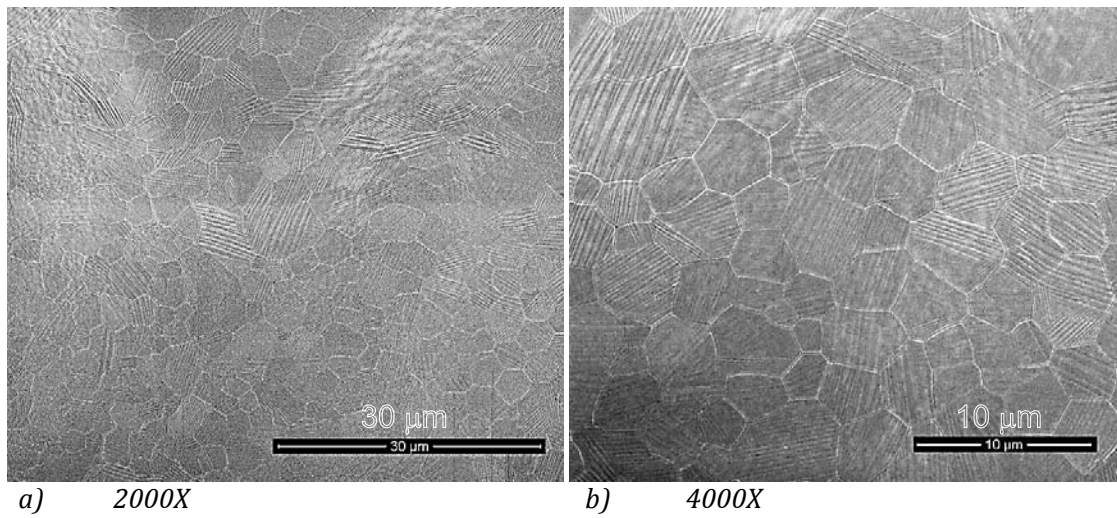


Figura 3.6 Microestructura de la cinta B con 19%at Fe.

3.1.7 Aleación ~16%at de Fe cinta "C"



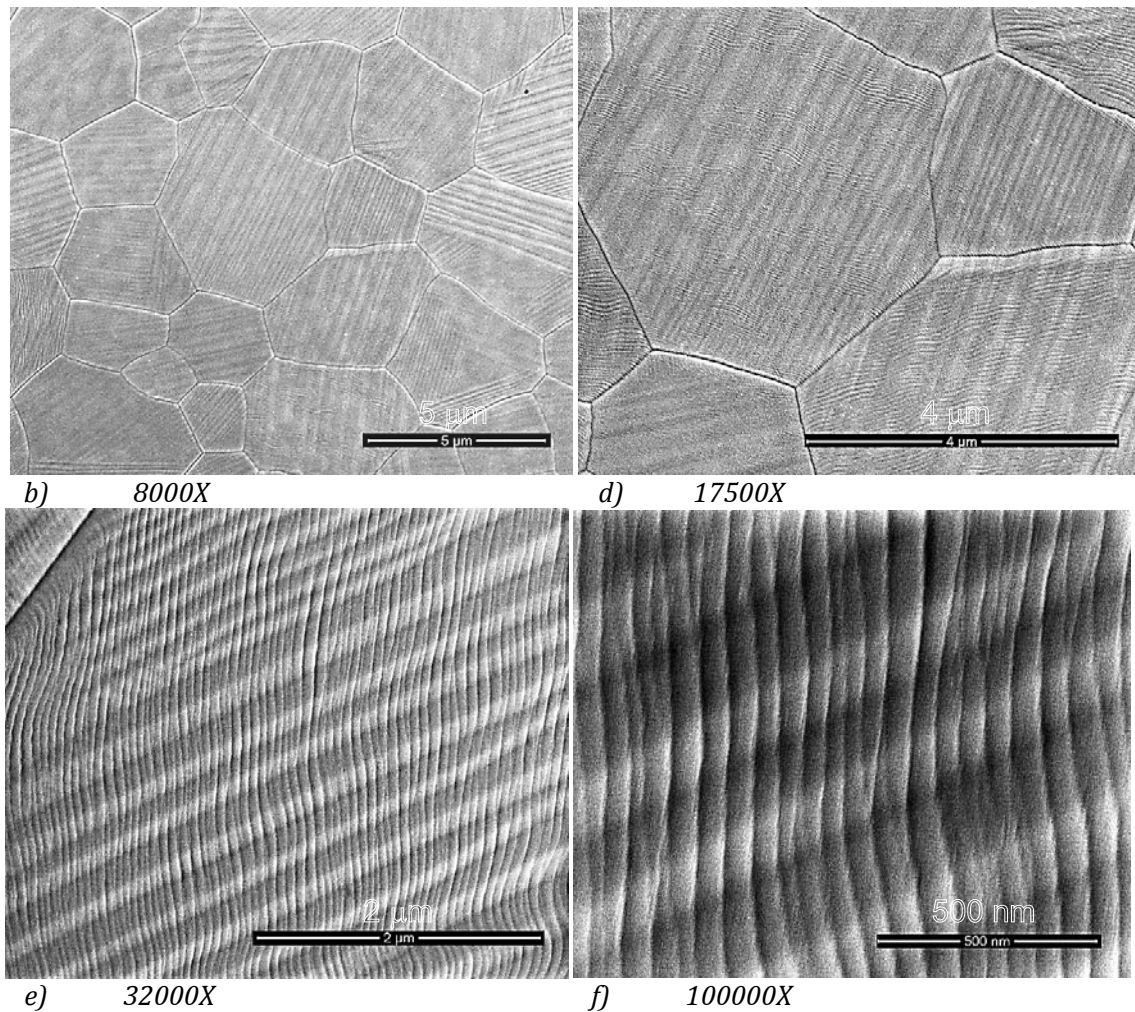


Figura 3.7 Microestructura de cinta C con 16%at Fe.

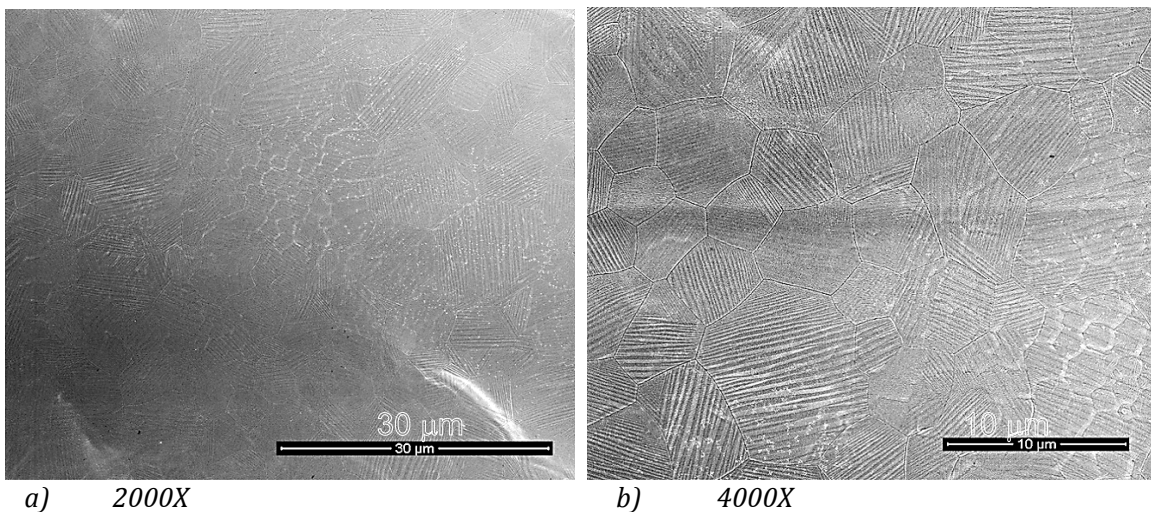
La cinta C cuya composición es de: $\text{Ni}_{55.1}\text{Ga}_{28.7}\text{Fe}_{16.2}$ posee la microestructura mostrada en la Figura 3.7, en seis diferentes aumentos. Esta cinta reveló en su microestructura la presencia de una sola fase (martensita). Se observan líneas de martensita en diversas direcciones, y algunas de ellas con ondulaciones uniformes dentro del grano ó en algunas partes del grano (Ver imagen “d” y extremo inferior derecho de la imagen “e”), estas ondulaciones se cree que podrían ser originadas por cambios en la modulación de la martensita. La microestructura de granos presentada es de granos equiaxiados con un tamaño promedio de $4.2 \mu\text{m}$.

Esta disminución del tamaño de grano con respecto a los tamaños de grano presentes en la aleación en bulto son debidos a solidificación rápida.

3.1.8 Aleación ~16%at Fe en cinta "D"

La microestructura de la cinta "D" de composición $\text{Ni}_{55.3}\text{Ga}_{28.4}\text{Fe}_{16.3}$ se muestra en la Figura 3.8. Puede observarse que sólo hay fase martensítica. Asimismo los granos son equiaxiados de un tamaño promedio de $4.4\mu\text{m}$ (diámetro). La disminución del tamaño de grano con respecto a los tamaños de grano presentes en la aleación en bulto como se mencionó anteriormente, debida a la síntesis por solidificación rápida.

La figura del inciso d) muestra claramente cómo se tiene la presencia de granos con ondulaciones en sus líneas de martensita las cuales podrían ser debidas a cambios en la modulación de la martensita.



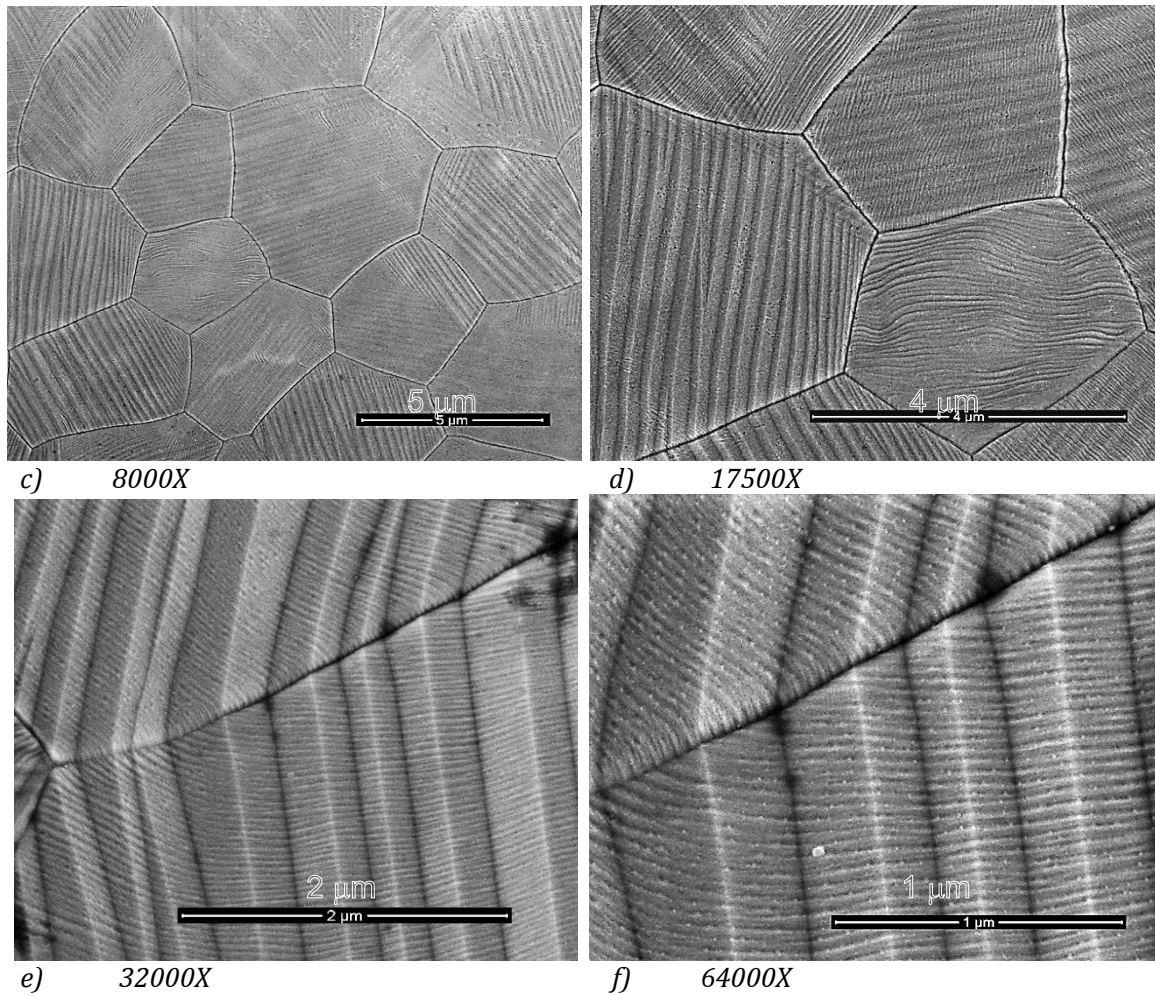


Figura 3.8 Microestructura de la cinta "D" con 16%at Fe.

3.1.9 Espesor de cintas

La figura 3.9 muestra las fractografías de las cintas, en donde se puede apreciar el espesor de las cuatro cintas sintetizadas; las imágenes fueron tomadas a una magnificación de 4000X.

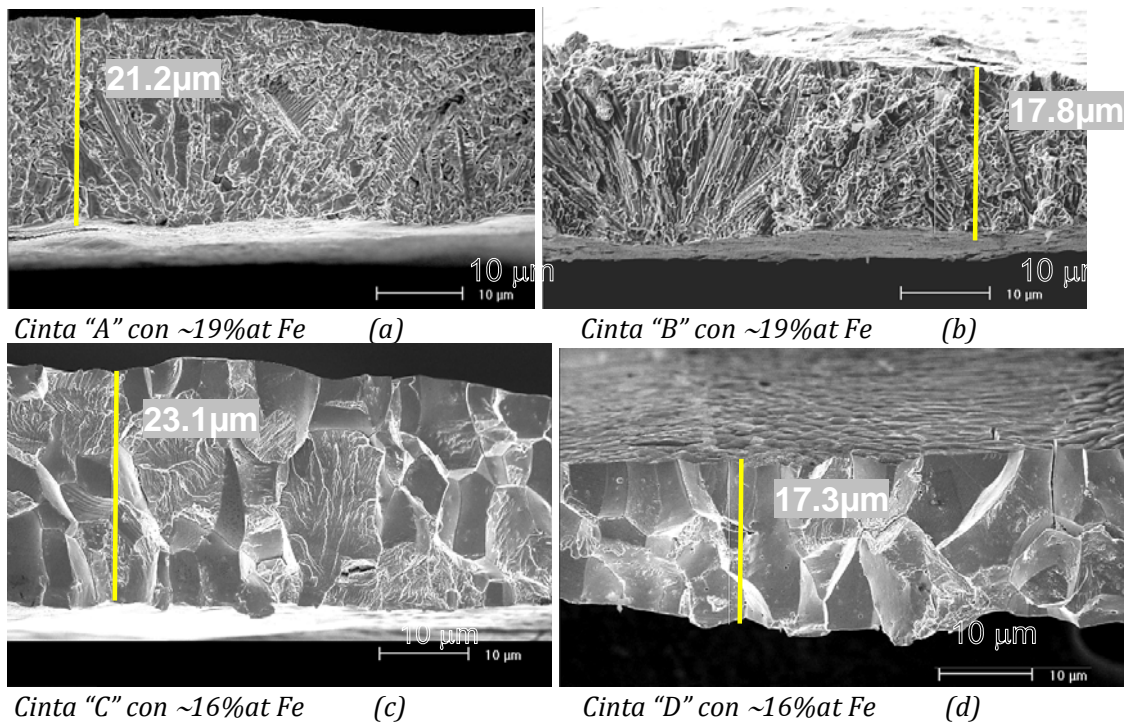


Figura 3.9 Vista lateral de las cintas.

En la Figura 3.9 se puede apreciar la diferencia de forma y tamaño de los granos entre las cintas con ~19%at Fe y ~16%at Fe, en donde los granos de las aleaciones de ~19%at de Fe (Ver imágenes "a" y "b") muestran fractura en las interfaces gamma y martensita, donde no se aprecian fronteras de grano siendo los granos de tamaños y formas irregulares.

La fractografía de las cintas con ~16 % de Fe mostrada en las imágenes c) y d) de la figura 3.9, muestra los granos equiaxiados, y que sorpresivamente no es columnar debido a la velocidad de la rueda de 20m/s con la que fueron sintetizadas las cintas, tal vez no fue suficientemente rápida para producir la microestructura típica de cintas de aleaciones similares.

3.2 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL POR EDS

De acuerdo las aleaciones elaboradas para ambas series, se determinó el análisis químico elemental en un área general de conteo de cada aleación en bulto y cinta.

Se calculó el valor de la composición promedio de cada aleación y los resultados de este análisis fueron condensados en la tabla 6.

Tabla 6. Composición general de las aleaciones en bulto y cintas de Ni-Ga-Fe.

ALEACIÓN EN BULTO	COMPOSICIÓN	ALEACIÓN EN CINTA	COMPOSICIÓN
N4N T1	Ni _{56.4} Ga _{23.7} Fe _{19.9}	A	Ni _{54.7} Ga _{26.4} Fe _{18.9}
NN T2	Ni _{54.5} Ga _{25.6} Fe _{19.8}	B	Ni _{54.3} Ga _{26.7} Fe _{19.0}
N4B T1	Ni _{55.4} Ga _{28.7} Fe _{15.9}	C	Ni _{55.1} Ga _{28.7} Fe _{16.2}
BB T2	Ni _{55.6} Ga _{28.8} Fe _{15.6}	D	Ni _{55.3} Ga _{28.4} Fe _{16.3}

Haciendo un comparativo con las aleaciones nominales empleadas (Ver en capítulo 2), resultó que para Níquel (Ni) y Hierro (Fe) su porcentaje atómico disminuye mientras que para el Galio (Ga) su porcentaje atómico aumenta. Esto implica que durante la síntesis en el horno de arco se oxida un cierto porcentaje de níquel y esto provoca el aumento de los otros dos elementos Este aumento y descenso en el porcentaje atómico permanece constante en la síntesis que se llevó acabo de bulto a cinta.

Tabla 7. Composición de las aleaciones con 19%at Fe en bulto de Ni-Fe-Ga.

Bulto	Ni(%at)	Fe (%at)	Ga (%at)	Proporción de fase (%)
T1 Fase γ.	56.5	23.6	19.9	44.6
T1 Martensita	55.2	16.1	28.7	55.4
T2 fase γ	56.1	24.8	19.1	41.5
T2 Martensita	53.7	16.2	30.1	58.5

En las tablas 7 y 8 se muestran las composiciones para las fases gamma (γ) y martensita (M) presentes en el área de conteo para el análisis químico elemental en las aleaciones con ~20%at Fe tanto en bulto como en cinta. Además fue agregada a esta tabla una columna con el porcentaje en área superficial correspondiente a cada fase.

Se puede notar que el contenido de Galio (Ga) presente en las fase gamma (γ), no va más allá del 20%at, tal como lo sugiere del diagrama de fases (Ver figura 3.9.1) para este sistema, lo cual demuestra la coherencia entre resultados experimentales y la literatura.

Tabla 8. Composición de las aleaciones en cintas con 20%at Fe de Ni-Fe-Ga

Cinta	Ni(%at)	Fe (%at)	Ga (%at)	Proporción de fase (%)
A Eutectoide	57	22.8	20.2	20.3
A Martensita	55.8	19.1	25.1	79.7
B fase γ	56.4	23.1	20.5	27.5
B Martensita	56.1	19.3	24.6	72.5

Si se comparan las composiciones de gamma con respecto a su composición nominal ($\text{Ni}_{56.2}\text{Ga}_{23.2}\text{Fe}_{20.6}$) se nota como la fase gamma se enriquece en Níquel (Ni) y Hierro (Fe) mientras que pierde Galio (Ga).

La Figura 3.10a muestra el diagrama de fases del sistema Ni-Ga-Fe reportado por V.Reghavan [43] para 1000°C en donde se señalan las composiciones de las aleaciones fabricadas en bulto. Por otro lado la figura 3.10b muestra el mismo diagrama de fases pero en este caso se señalan las composiciones de las cuatro cintas sintetizadas.

Aunque en el diagrama de fases no aparece martensita, debido a que está reportado para 1000°C, y la microestructura obtenida es a temperatura ambiente. Es decir, en la zona de dos fases donde debe haber fase beta (estructura B2) y fase gamma a 1000°C, al enfriarse la fase beta se ordena primero en la estructura $L2_1$ y luego se transforma a martensita.

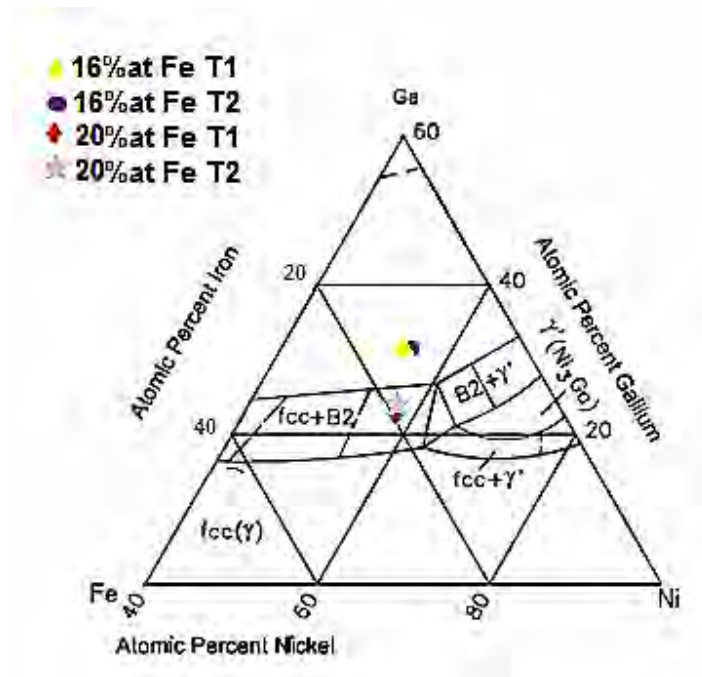


Figura 3.10.a Diagrama de fases ternario Ni-Fe-Ga a 1000°C con las composiciones de aleaciones en bulto superpuestas [43].

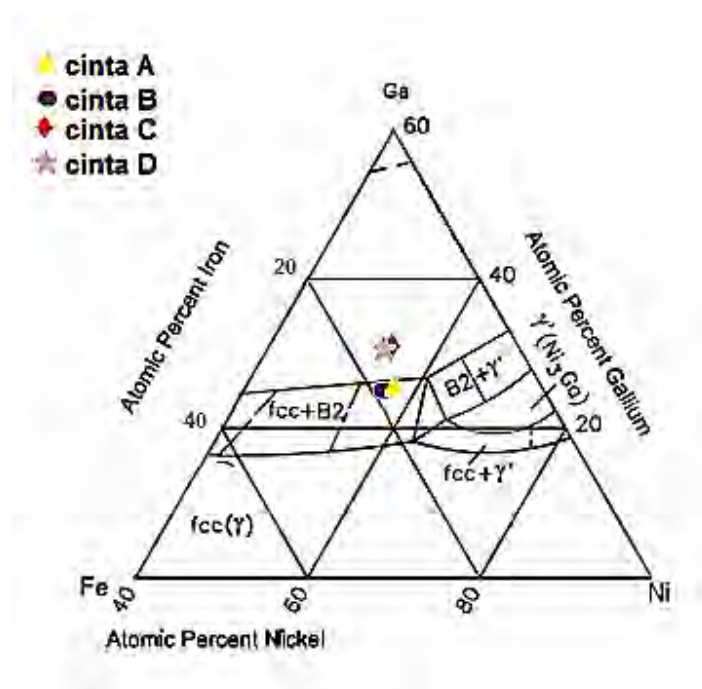


Figura 3.10.b Diagrama de fases de Ni-Fe-Ga a 1000°C, con las composiciones de las cintas superpuestas [43]. Las cintas A y B (~19%at.Fe) y las cintas C y D (~16%at.Fe).

De acuerdo a la localización de las composiciones de las aleaciones se nota como las aleaciones con contenidos de hierro cercanos a 19%at se encuentra en una zona de fase γ + B2 (martensita a temperatura ambiente). Por otro lado las aleaciones de 16% at de Fe se encuentran localizadas más al centro de la zona de la fase B2 (martensita a temperatura ambiente).

Por lo tanto son congruentes los resultados de EDS y su localización de las composiciones dentro del diagrama de fases, en cuanto a que un tratamiento térmico más prolongado, produce una disminución ligera de la proporción de fase γ .

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.3.1 Aleaciones 20%at Fe en bulto

Las Figuras 3.11 y 3.12 muestran los patrones de difracción obtenidos para las aleaciones en bulto con 20%at de Fe con tratamientos térmico T1 y sin tratamiento térmico. La indexación se realizó por comparación con resultados publicados previamente para aleaciones del sistema Ni-Ga-Fe y una modulación 14M [45,57].

Los patrones obtenidos de las aleaciones con 20%at Fe, comprueban la presencia de la fase γ identificada por comparación con los picos en 51° y 74° [Hon06]. Por otro lado los picos restantes, han sido identificados como pertenecientes a la fase martensita de estructura modulada tipo 14M reportados previamente [45].

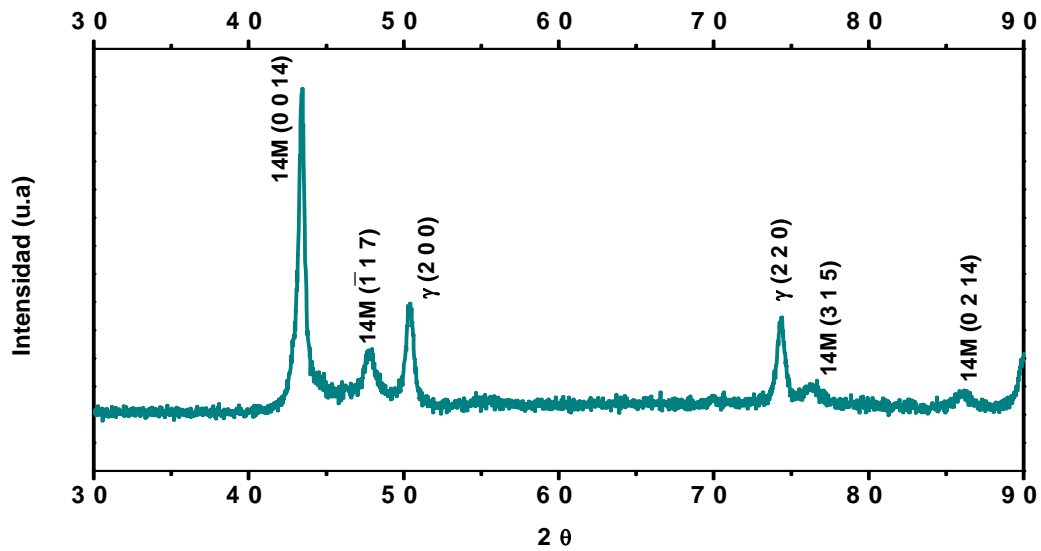


Figura 3.11 Patrón de difracción de la aleación 20%at Fe con tratamiento térmico T1.

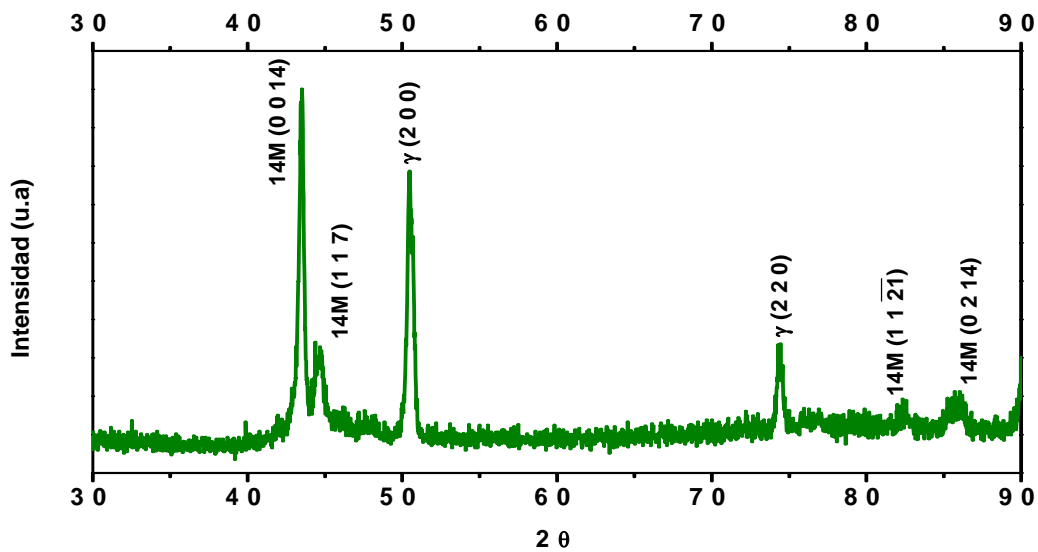


Figura 3.12 Patrón de difracción de la aleación 20%at Fe sin tratamiento térmico.

3.3.2 Aleaciones con 16%at Fe en bulto

Las Figuras 3.13 y 3.14 muestran los patrones de difracción obtenidos para las aleaciones en bultos con 16%at Fe. La primera de ellas fue con el tratamiento térmico T1 y la segunda sin tratamiento térmico. La indexación se llevó a cabo según trabajos previos en este sistema [57, 58, 59].

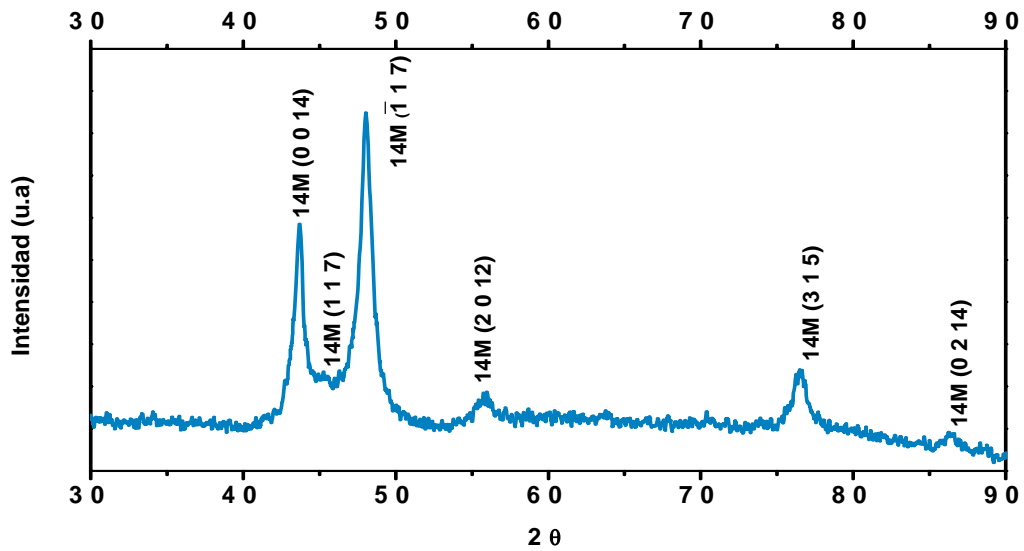


Figura 3.13 Patrón de difracción de rayos X de la aleación en bulto 16%at Fe con T1.

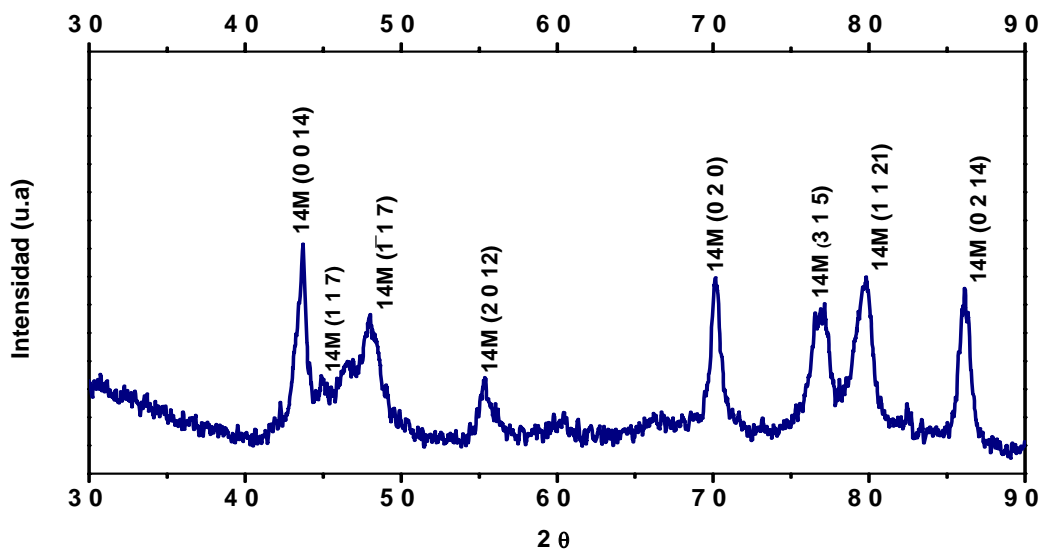


Figura 3.14 Patrón de difracción de rayos X de la aleación en bulto con 16%at Fe sin tratamiento térmico.

Los patrones de difracción de las aleaciones con 16%at Fe presentan picos correspondientes a los de la martensita modulada tipo 14M [45, 57].

La diferencia entre ambos patrones de difracción radica en que la aleación que no recibió tratamiento térmico tiene un patrón de difracción con mayor número de picos, debido probablemente a la textura cristalográfica presente en la aleación. Es decir, la orientación preferencial de la aleación debe ser similar, sin embargo, al cortar la lámina, y su orientación en el portamuestras respecto al haz puede generar la difracción de planos diferentes.

3.3.3 Aleaciones 19%at Fe en cinta

Las Figuras 3.15 y 3.16 muestran los patrones de difracción obtenidos para las aleaciones en cinta con un contenido en hierro cercano a 19%at con su correspondiente indexación de los picos de acuerdo a patrones del mismo sistema de aleación ya reportados [45].

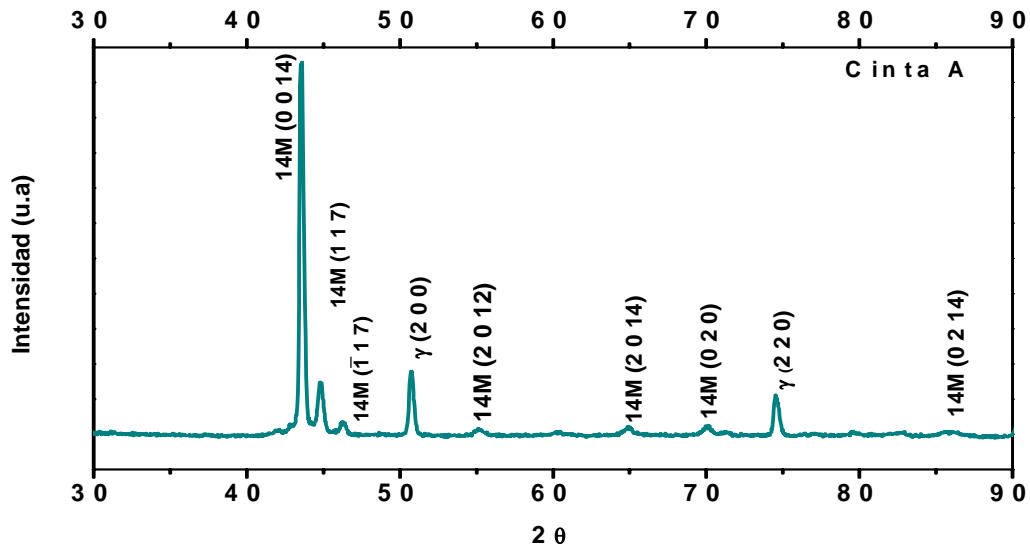


Figura 3.15 Patrón de difracción de rayos X de la aleación en cinta A de 19%at de Fe.

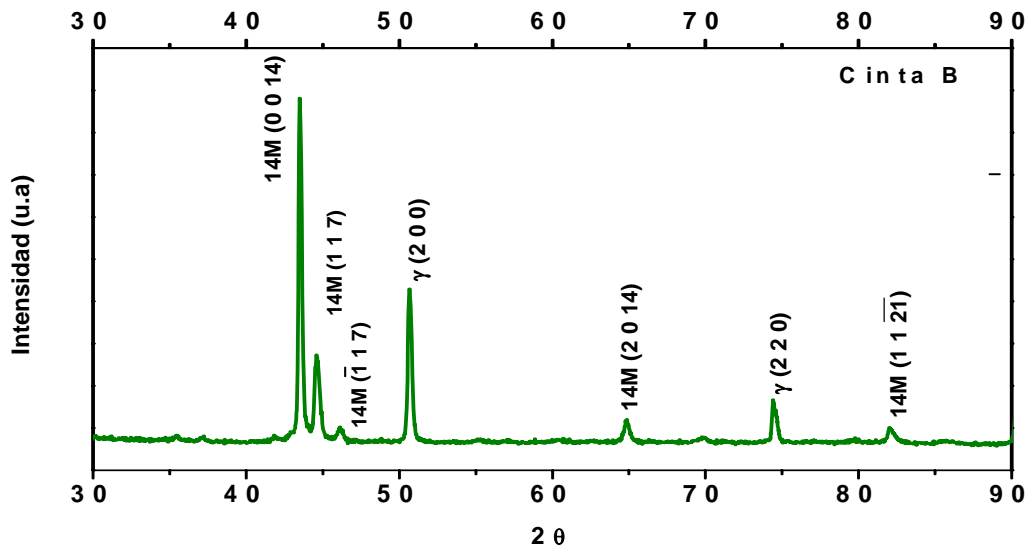


Figura 3.16 Patrón de difracción de rayos X de la aleación en cinta B con 19%at de Fe.

Los patrones de difracción muestran la presencia de la fase gamma, representada por los picos (200) y (220) [59]. La fase gamma está presente a pesar de haberse sintetizado la cinta por solidificación rápida. Uno de los objetivos buscados al utilizar

esta técnica era eliminar segundas fases y disminuir el tamaño de grano, pero probablemente fue insuficiente la velocidad de fabricación.

Estos resultados son consistentes con el diagrama de fases presentado en la figura 3.10-b, aunque cabe señalar que en ese diagrama están descritas las fases estables a 1000°C, que son austenita B2 y fase gamma, que a temperatura ambiente la mezcla de fases debe ser martensita y fase gama.

3.3.4 Aleaciones ~16%at Fe en cinta

Las Figuras 3.17 y 3.18 muestran los patrones de difracción obtenidos para las aleaciones en cinta con ~16%at Fe y su correspondiente indexación de los picos con trabajos reportados previamente [57].

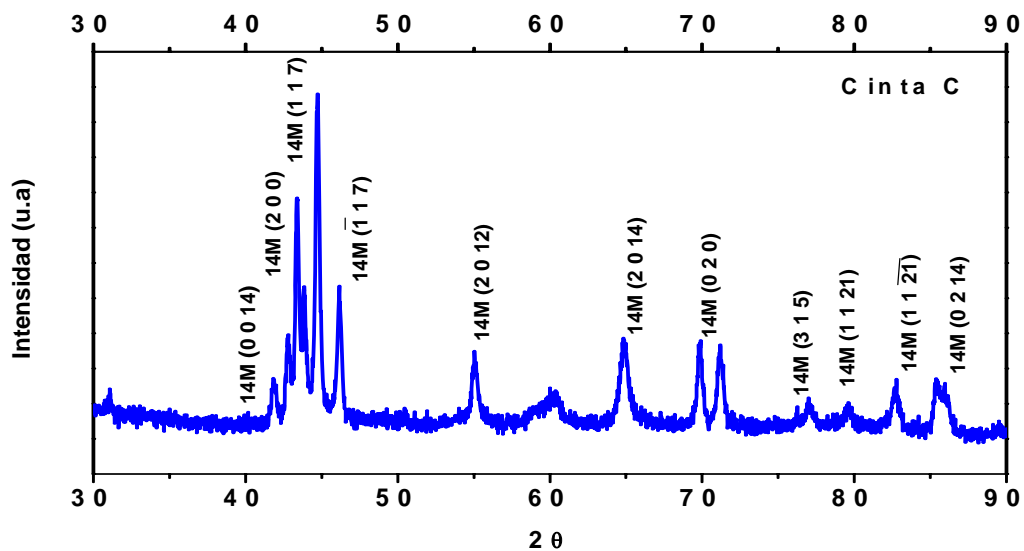


Figura 3.17 Patrón de difracción de rayos X de la aleación en cinta C con ~16%at de Fe.

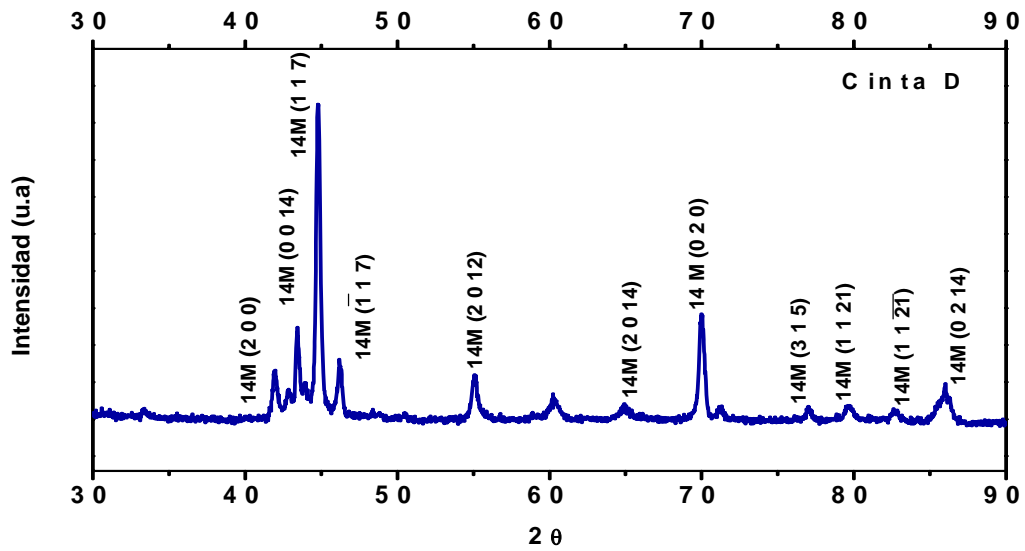


Figura 3.18 Patrón de difracción de rayos X de la aleación en cinta D con ~16%at de Fe.

La asignación de picos en los patrones de difracción de las aleaciones en cinta con ~16%at de Fe (Figura 3.17 y 3.18) muestran planos difractados de martensita únicamente con una modulación tipo 14M. Comparando con los patrones de difracción obtenidos para las cintas con contenidos de hierro de 19%at (Figura 3.15 y 3.16), se puede apreciar que no hay picos de la fase gamma.

3.3.5 Comparación de patrones de las aleaciones en bulto y cinta

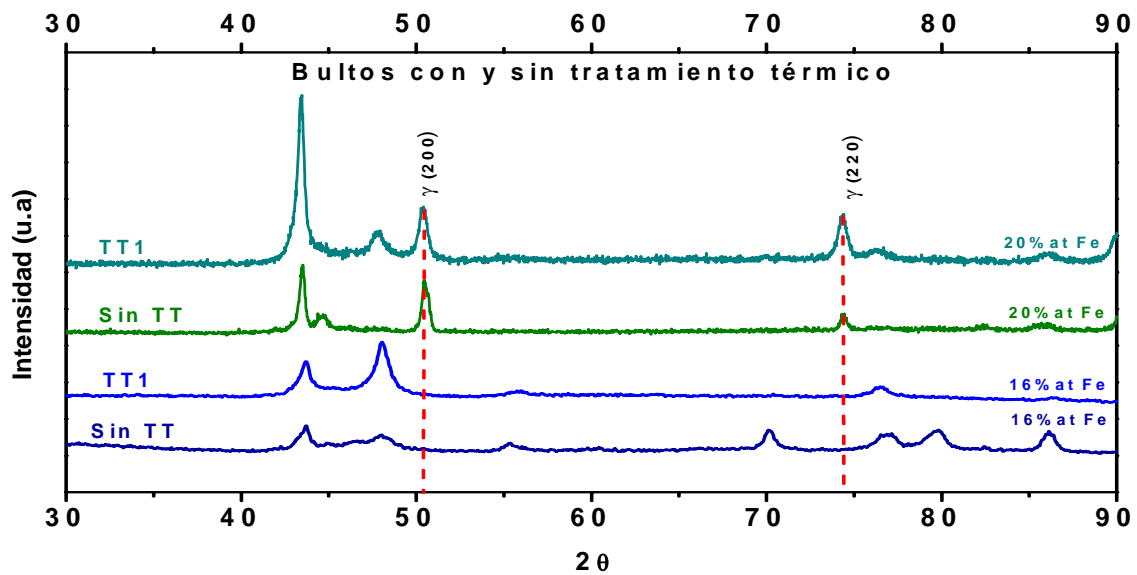


Figura 3.19 Patrones de difracción de rayos X de aleaciones en bulto con y sin tratamiento térmico.

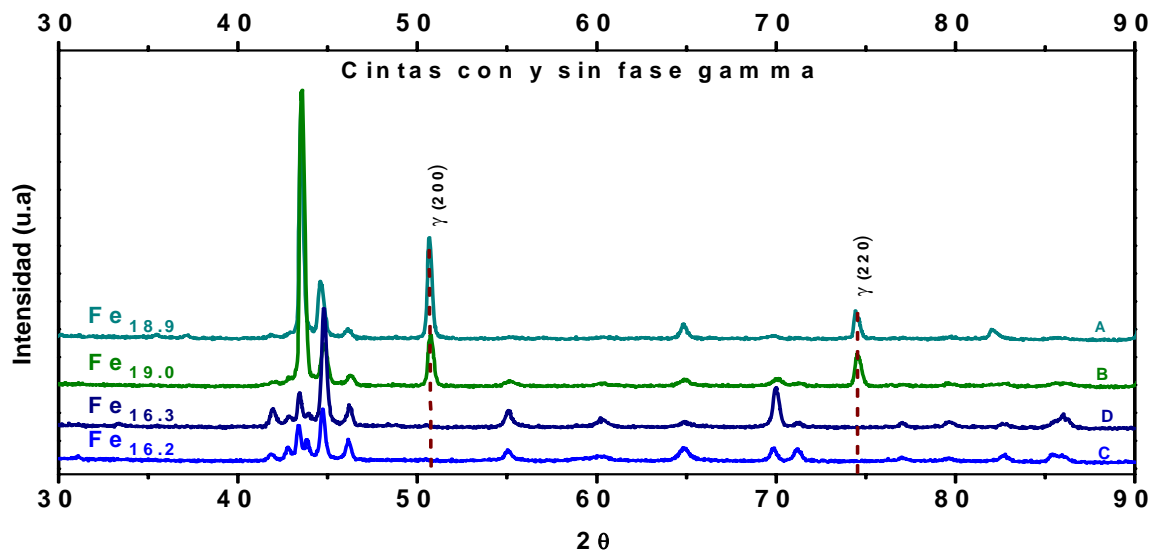


Figura 3.20 Patrones de difracción de rayos X de las cintas.

Es notable la diferencia de patrones (Figura 3.19) de las aleaciones en bulto con 20%at Fe, difractan picos en los planos correspondientes a la fase gamma [45,57,58], en ángulos 2θ donde no se encuentran picos de difracción en las aleaciones con 16%at Fe. Esta diferencia se mantiene para bultos (Figura 3.19) y cintas (Figura 3.20).

Los difractogramas de cintas poseen mayor cantidad de picos, debido a que poseen tamaño de grano mucho más fino [59].

3.4 TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN

La caracterización por calorimetría diferencial de barrido se empleó para obtener las temperaturas de transformación de las aleaciones sintetizadas con el tratamiento térmico respectivo. En la caracterización de la microestructura se pudo constatar que las aleaciones a temperatura ambiente presentan fase martensita.

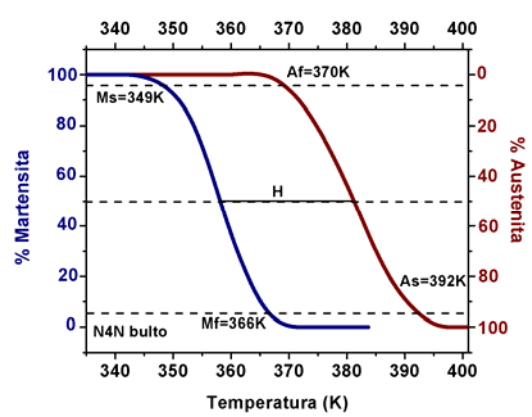
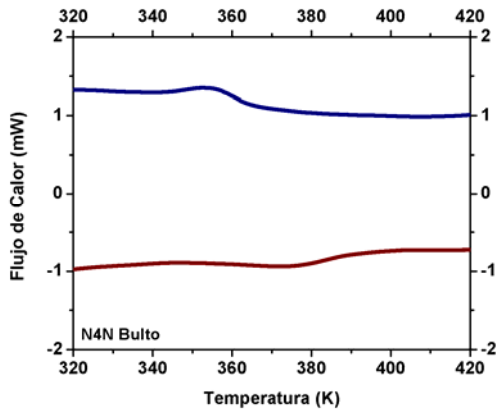
Se realizaron medidas de calentamiento (transformación martensita-austenita) y enfriamiento (transformación austenita-martensita) en un intervalo de temperatura de -50°C a 150°C a una rapidez de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Los termogramas obtenidos que se muestran a continuación en las figuras 3.21 y 3.22. A partir de ellos se determinaron las temperaturas de transformación martensítica (M_S y M_f) y transformación austenítica (A_S y A_f).

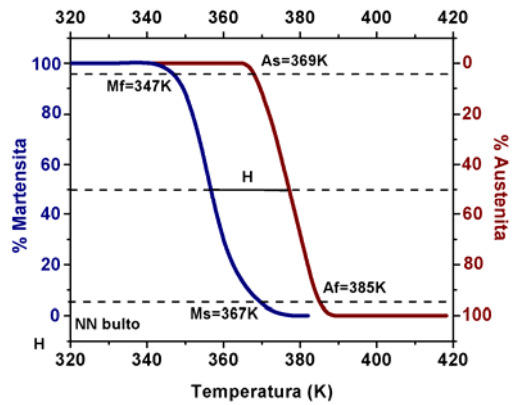
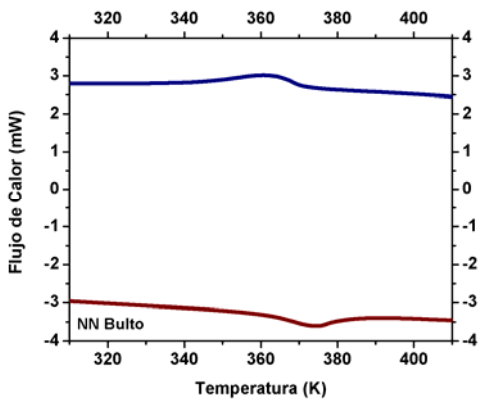
Los ciclos de temperatura de transformación se obtuvieron usando un programa procesador de datos, con el cual fue posible calcular el área bajo la curva en cada termograma, para ello se considera la transformación inicial al 5% y la final al 95% del área barrida bajo la curva.

Se reportan valores de histéresis de los ciclos de transformación, que se obtienen de la diferencia de temperaturas al 50% de la transformación, así como los valores de entropía y entalpía correspondientes a cada ciclo obtenido.

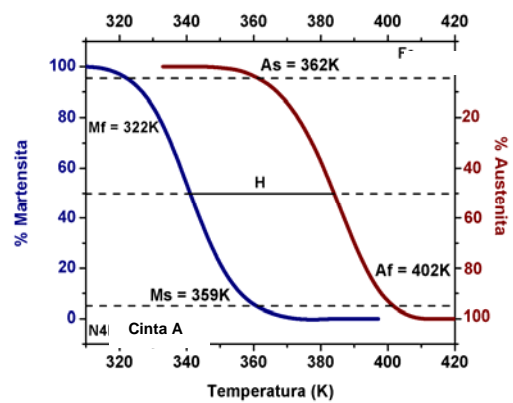
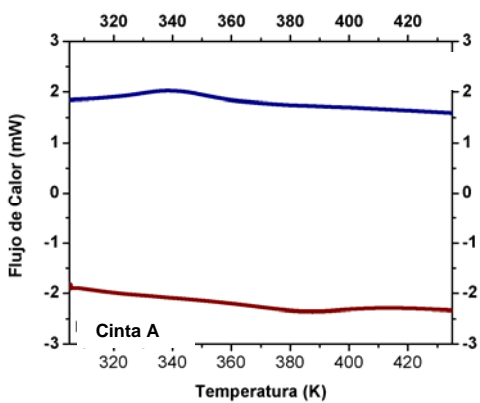
3.4.1 Termogramas serie N (bultos y cintas)



a) Termograma y ciclo de transformación de la aleación con 20%at Fe con T1



b) Termograma y ciclo de transformación de la aleación con 20%at Fe con T2



c) Termograma y ciclo de temperaturas de transformación de la aleación en cinta A

Figura 3.21 Termogramas y ciclos de Transformación de bultos y cintas con ~19% Fe

La tabla 9 muestra las temperaturas de transformación para las aleaciones de alto contenido de Fe, así como los valores de entalpía y entropía obtenidos para dichas aleaciones.

Tabla 9. Tabla de datos térmicos de las aleaciones de la serie N

	Aleación Serie N	TT	M _s (K)	M _f (K)	A _s (K)	A _f (K)	H (K)	ΔH _{M→A} (J/kg)	ΔH _{A→M} (J/kg)	ΔS _{M→A} (J/kg-K)	ΔS _{A→M} (J/kg-K)
N4N bulto	Ni _{56.4} Ga _{23.7} Fe _{19.9}	T1	366	349	370	392	23	886	911	6.7	5.9
NN bulto	Ni _{54.5} Ga _{25.6} Fe _{19.8}	T2	367	347	369	385	18	984	1022	6.8	6.4
Cinta A	Ni _{54.7} Ga _{26.4} Fe _{18.9}	-	359	322	362	402	42	1038	1099	6.1	6.3
Cinta B	Ni _{54.3} Ga _{26.7} Fe _{19.0}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Los termogramas y ciclos de transformación obtenidos para las aleaciones de la serie N, se muestra en los incisos a), b) y c) de la figura 3.21, en donde se presenta en cada termograma en línea de color rojo (línea inferior) el calentamiento de cada aleación en donde se obtienen las temperaturas A_s y A_f respectivamente, mientras que la línea de color azul (línea superior) describe el comportamiento de la transformación martensítica, indicando M_s y M_f respectivamente en el inicio y fin de la curva de transformación. Los ciclos de transformación han sido determinados mediante un procesador de datos para determinar las temperaturas de transformación al 5 y 95% de fracción transformada, de acuerdo al área bajo la curva de cada pico de transformación. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 9 para las aleaciones de la serie N, al igual que se hizo en la tabla 10 para las aleaciones de la serie B, como se muestra a continuación de acuerdo a la figura 3.23.

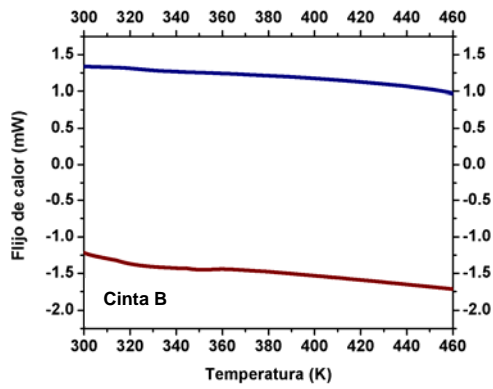
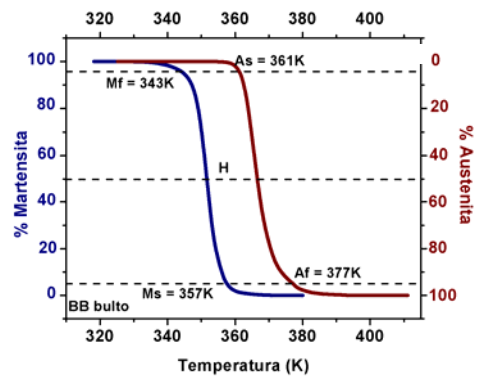
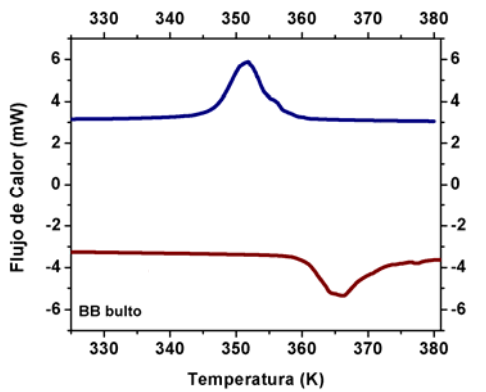
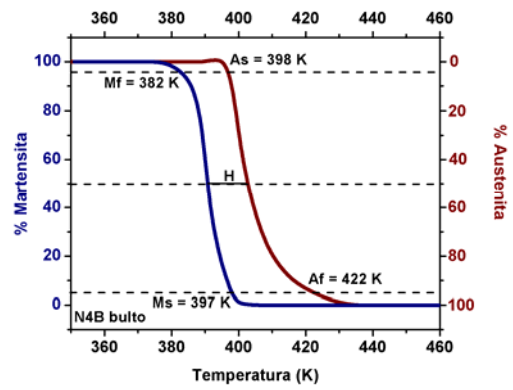
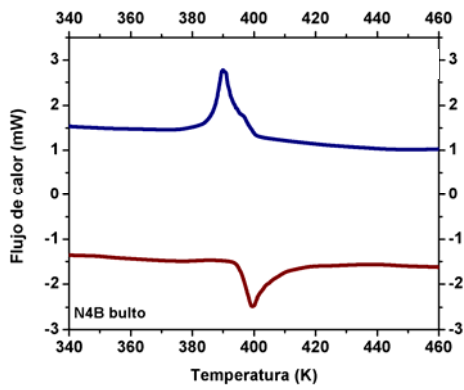


Figura 3.22 Termograma de la cintas NN con 20% Fe

3.4.2 Termogramas serie B (bultos y cintas)



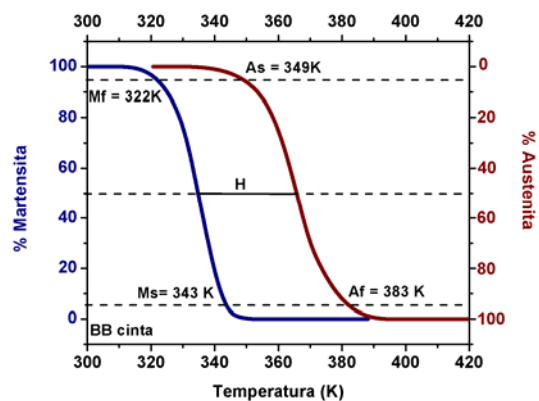
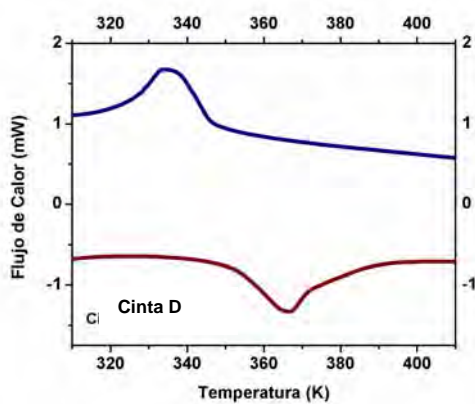
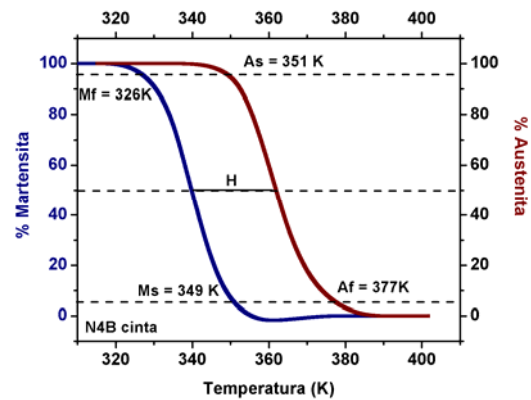
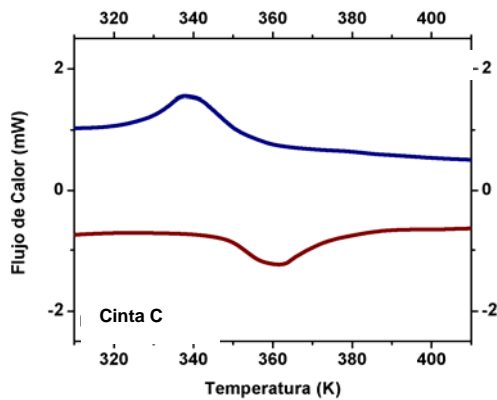


Figura 3.23 Termogramas y Ciclos de Transformación de bultos y cintas de 16%at de Fe.

Tabla 10. Tabla de datos térmicos de las aleaciones de la serie B.

	Aleación Serie N	TT	Ms (K)	Mf (K)	As (K)	Af (K)	H (K)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/kg)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/kg-K)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (J/kg-K)
N4B bulto	$Ni_{55.4}Ga_{28.7}Fe_{15.9}$	T1	397	382	398	422	13	1502	1519	25	25.4
BB bulto	$Ni_{55.6}Ga_{28.8}Fe_{15.6}$	T2	357	343	361	377	15	1542	1557	25.8	25.9
N4B cinta (C)	$Ni_{55.1}Ga_{28.7}Fe_{16.2}$	-	349	326	351	377	23	1511	1524	24.7	24.6
BB cinta (D)	$Ni_{55.3}Ga_{28.4}Fe_{16.3}$	-	343	322	349	383	29	1576	1591	25.6	25.2

De acuerdo a los resultados obtenidos en las tablas 9 y 10, se puede decir que: para tratamientos térmicos prolongados como T2 las temperaturas de transformación

disminuyen en general en aleaciones monofásicas. Las temperaturas de transformación resultan menores para las cintas en comparación a las de aleaciones en bulto, sin embargo, la histéresis de las cintas aumenta casi al doble, probablemente a consecuencia de la disminución del tamaño de grano.

La cinta B (Ver figura 3.22) no presentó transformación debido a que la temperatura máxima en el equipo de calorimetría no puede subir más allá de 550°C donde posiblemente transforme esta aleación.

Los valores de la entalpía de transformación proporcionan información sobre la energía absorbida y/o disipada necesaria para su transformación [60]. Las entalpías son menores en la transformación martensítica, ya que disipa más energía que la absorbida durante la transformación austenítica.

Las entalpías son proporcionales a la cantidad de martensita presente, es por ello que en las aleaciones de la serie N, la entalpía resulta menor con respecto a las aleaciones monofásicas. Las aleaciones monofásicas que sólo contienen martensita, tienen una energía de transformación considerablemente mayor.

Finalmente la entropía de transformación austenita-martensita es mayor que la correspondiente a la transformación martensítica-austenita.

3.5 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

3.5.1 Aleaciones en bulto con 20%at Fe

La figura 3.24 muestra los ciclos de histéresis a temperatura ambiente para las aleaciones con 20%at Fe después de su respectivo tratamiento térmico:

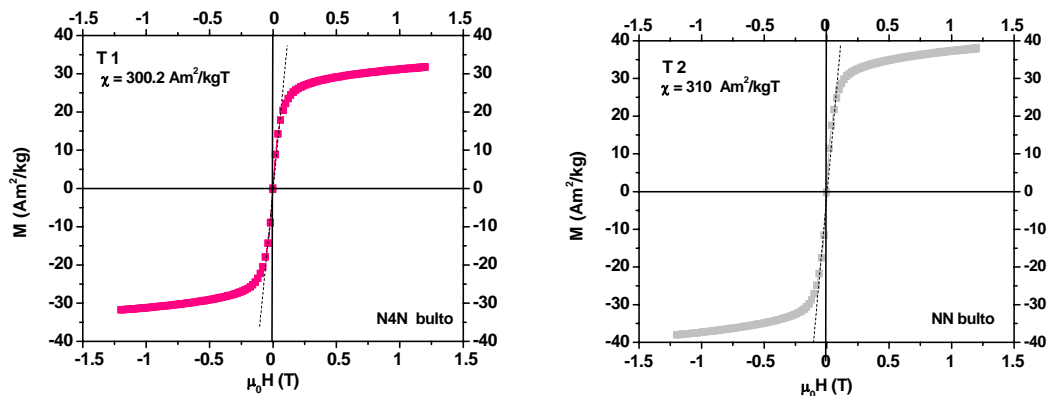


Figura 3.24 Ciclos de histéresis a temperatura ambiente para las aleaciones en bulto con 20%at y Fe tratamiento térmico T1 y T2 respectivamente.

Las aleaciones con 20%at Fe y tratamiento térmico T1 y T2 muestran curvas características de materiales ferromagnéticos, esto es, las curvas muestran forma sigmoidea. El campo coercitivo es muy pequeño, lo que denota una histéresis con valores ligeramente por encima de la docena de Oe (o milésimas de Teslas) como se aprecia en la Figura 3.25. Por otra parte la pendiente del ciclo de histéresis tiene una pendiente muy alta. Además el orden de la susceptibilidad se encuentra cerca de 26, esto es, las muestras masivas con 20%at Fe se puede decir que son magnéticamente blandas.

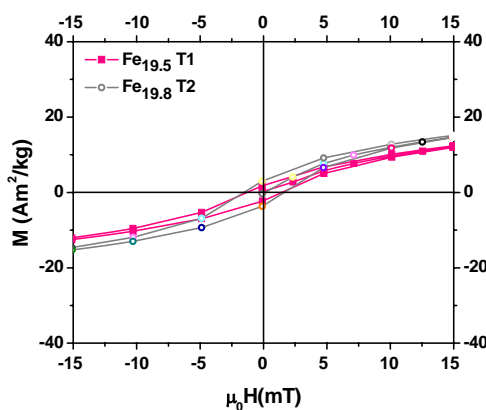


Figura 3.25 Curvas de magnetización de las aleaciones en bulto con 20%at Fe, donde se muestra el valor de su campo coercitivo.

La magnetización máxima de la aleación con tratamiento térmico T1 (N4N bulto) para $\mu_0 H = 1.2$ T de $31.6 \text{ Am}^2/\text{kg}$ y de $37.7 \text{ Am}^2/\text{kg}$ para la aleación con tratamiento térmico T2 (NN bulto).

El valor de la magnetización máxima para estas aleaciones es moderado, sin embargo, la magnetización de estas aleaciones no es mayor debido a la presencia de la fase γ , la cual es antiferro-magnética y su presencia lleva a la disminución de la magnetización total del material.

Del hecho de que estos materiales presentan un comportamiento de histéresis característico de un material que presenta orden magnético, se concluye que la temperatura de Curie se sitúa por encima de la temperatura ambiente

3.5.2 Aleaciones en bulto con ~16%at Fe

La figura 3.26 muestra las curvas de magnetización a temperatura ambiente para las aleaciones de ~16%at Fe con T1 y T2:

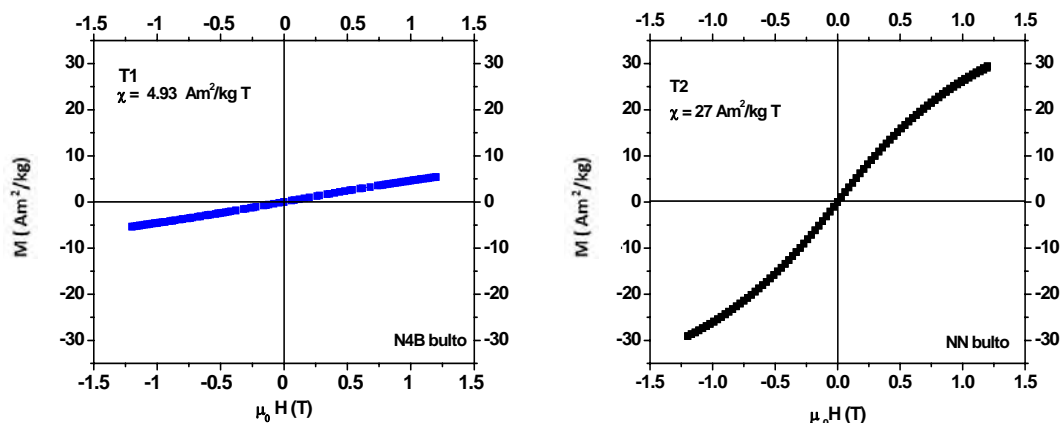


Figura 3.26 Curvas M vs H de las aleaciones de 16%at Fe en bultos con T1 y T2

La curva M vs H de las aleaciones de ~16%at Fe, la cual recibió un tratamiento térmico T1: presenta un comportamiento prácticamente lineal que es característico de materiales paramagnéticos. Por otro lado con un T2 se genera un ciclo de magnetización que muestra un comportamiento ferromagnético con temperatura de Curie cercana a la temperatura ambiente.

La magnetización de las aleaciones aumenta con el contenido de Fe, como se ha visto en las aleaciones fabricadas con un 19%at de Fe en martensita. Por otro lado un tratamiento térmico más prolongado permite un aumento ligero en la magnetización para ambas composiciones. Esto probablemente debido al cambio de

la temperatura de Curie con el tratamiento térmico. En particular para las aleaciones con contenidos de hierro de 19% su martensita debe tener una temperatura T_c por encima de la temperatura ambiente.

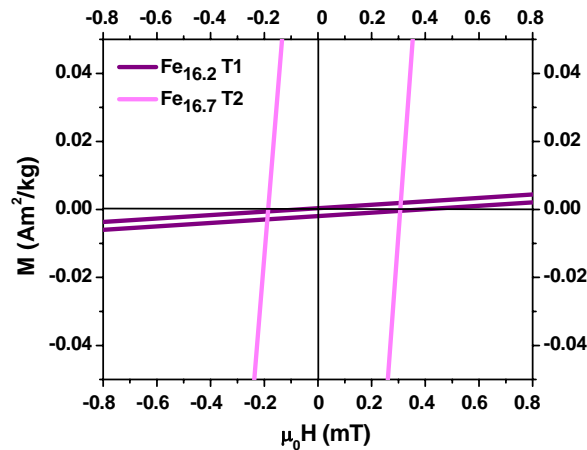


Figura 3.27 Comparación de las curvas de magnetización de las aleaciones en bulto con 16%at Fe, donde se muestra el campo coercitivo para cada aleación.

El campo coercitivo para estas aleaciones de bajo contenido de hierro, es menor a una unidad de mT, así como la pendiente de la recta al ser menor a $50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ como se indica en la figura 3.26. La histéresis mostrada en estas aleaciones demuestra que se tienen nuevamente materiales cuya magnetización corresponde a un material magnéticamente blando, pues además de poseer un campo coercitivo muy pequeño. La susceptibilidad de estos materiales también tiene valores cercanos a cero. La temperatura de Curie (T_c), se encuentra en temperaturas por debajo del ambiente para ambas aleaciones en bulto tanto con tratamiento térmico T1 y T2.

3.5.3 Aleaciones en cinta con 19%at Fe

La Figura 3.28 muestra las curvas de magnetización a temperatura ambiente para las aleaciones en cinta de 19%at Fe. Nuevamente se presentan curvas sigmoideas correspondientes a un material ferromagnético.

Es evidente que para las aleaciones de 19%at tanto en bulto como en cinta y bajo cualquier tratamiento térmico, sea T1, T2 o refundición en Melt-Spinning, el material muestra una respuesta magnética a pesar de la coexistencia de la fase γ . Esto se explica porque la temperatura de Curie de la fase martensita presente está por encima de la temperatura ambiente.

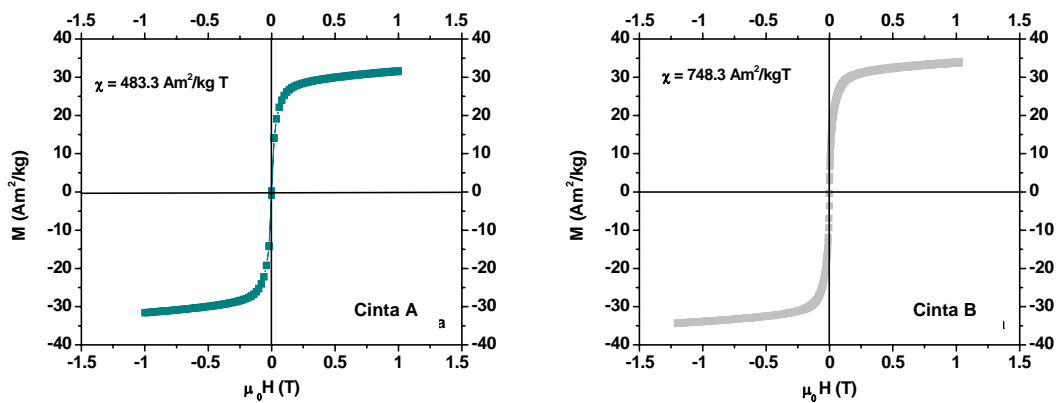


Figura 3.28 Curvas M vs H de las aleaciones en cinta "A" y "B" con 19%at Fe.

La magnetización máxima para la aleación en cinta es de $31.6 \text{ Am}^2/\text{kg}$ para la cinta "A" y $32.8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ para la cinta "B". En este caso, al no tener una diferencia en cuando a tratamiento térmico, la respuesta de la magnetización máxima es cercana.

Se demuestra además que, la magnetización en las aleaciones en bulto es ligeramente mayor a la magnetización en las aleaciones en cinta, probablemente esto se deba a que se requiere tratar térmicamente a las cintas para compararlas a los bultos de la misma composición.

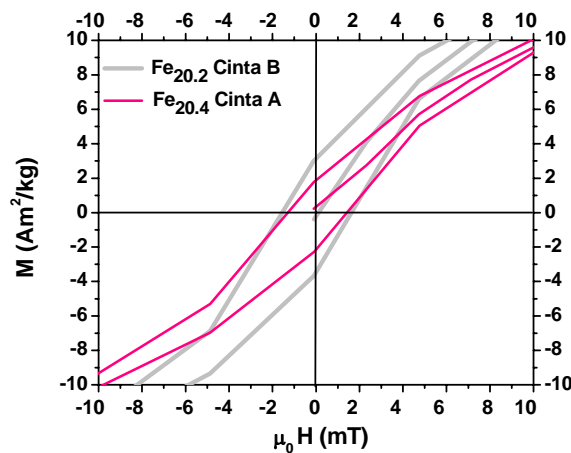


Figura 3.29 Comparación de las curvas de magnetización de las aleaciones en cinta con 19%at Fe, donde se muestra el campo coercitivo para cada aleación.

El valor del campo coercitivo se mantiene casi constante con respecto a los bultos de esta aleación, en el rango de entre 1.3 y 1.7 mT, como se muestra en la Figura 3.29. Por lo tanto las cintas también se consideran materiales

magnéticamente blandos y con una temperatura de Curie (T_c) por encima de la temperatura del ambiente.

3.5.4 Aleaciones en cinta con 16%at Fe

La Figura 3.30 muestra las curvas de magnetización a temperatura ambiente para las aleaciones en cinta con 16%at Fe.

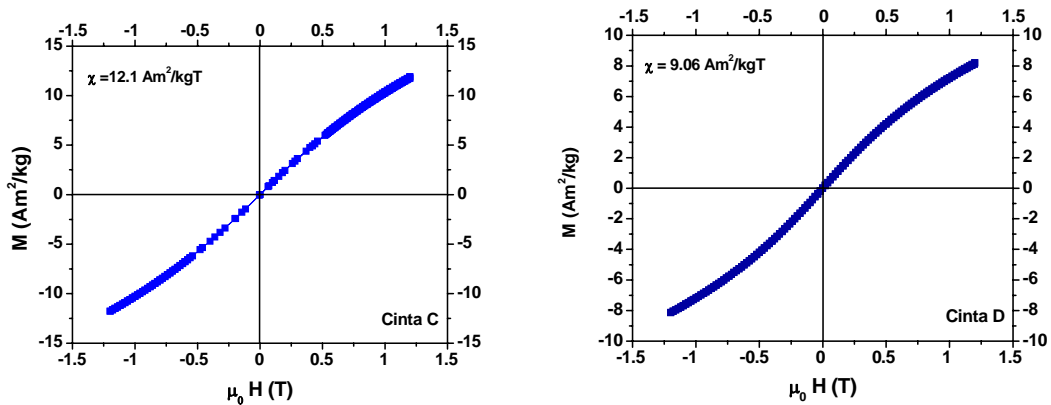


Figura 3.30 Curvas M vs H de las aleaciones en cintas "C" y "D" con 16%at Fe.

Las gráficas M contra H para las aleaciones en cintas "C" y "D", muestran una curva característica de materiales ferromagnéticos con temperatura de Curie cercana a la ambiente. Esto demuestra que la composición de las aleaciones, y la solidificación rápida influyen fuertemente en las propiedades magnéticas de las SMA. Comparando con los resultados obtenidos en bulto, resulta que aparentemente la solidificación rápida produce un aumento en la magnetización porque probablemente se modifica la temperatura de Curie.

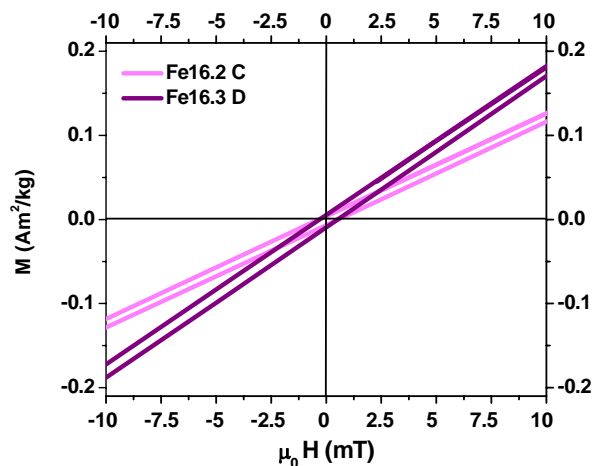


Figura 3.31 comparación de las curvas de magnetización de las aleaciones en cinta con 16%at Fe, donde se muestra el campo coercitivo para cada aleación.

Como puede apreciarse en la Figura 3.31, el valor del campo coercitivo se mantiene casi constante con respecto a los bultos B, en donde la histéresis no es mayor a la unidad de mT y la pendiente es muy alta (ver figura 3.29) por lo tanto se consideran materiales magnéticamente blandos y con T_c por encima de la temperatura del ambiente a las cintas de la serie B.

CONCLUSIONES

1. Las aleaciones elaboradas con composiciones cercanas al 16%at de Fe resultaron tener una microestructura monofásica en martensita, lo cual es consistente con el diagrama de fases reportado por Reghavan, en donde a 1000°C. Para esas composiciones se espera tener sólo la fase B2, pero que a temperatura ambiente es martensita.
2. El tratamiento térmico de homogenización de mayor duración (24 h) permite además obtener una mayor magnetización para las aleaciones en fase martensita. Esto se debe principalmente a que la temperatura de Curie parece ser afectada por este tratamiento térmico.
3. El hecho de que las aleaciones en bulto con mayor contenido de hierro tienen mayor magnetización, más que deberse a la cantidad misma del Fe, se debe a que la martensita presente en estas composiciones tiene su temperatura de Curie por encima de la temperatura ambiente.
4. Aleaciones con contenido de hierro de 20% producen microestructura con fase gamma, además de generar una disminución en las temperaturas de transformación.
5. La histéresis de transformación aumenta al disminuir el tamaño de grano. Esto quiere decir que la solidificación rápida que produce tamaño de grano fino hace que la histéresis de transformación aumente.
6. Finalmente la solidificación rápida produce en las aleaciones de contenido de hierro de 19% una mayor proporción de martensita y menor cantidad de fases secundarias. Esto provoca un aumento en la entalpía de transformación para las cintas respecto a la aleación en bulto.

PERSPECTIVAS

- Realizar un estudio del comportamiento y cambios en la temperatura de Curie con respecto a un tratamiento térmico y diferentes composiciones.
- Estudio del efecto en las temperaturas de transformación y magnetización, de los tratamientos térmicos sobre las cintas
- Estudiar diferentes velocidades de enfriamiento en solidificación rápida.
- Estudiar las diferentes composiciones de aleación en donde están cercanas las transiciones magnética y estructural.
- Realizar estudios mecánicos en estas aleaciones con y sin fase gamma para conocer los beneficios y desventajas de aleaciones monofásicas y bifásicas.

Referencias

- [1] Wayman C.M., *Phase transformations, nondiffusive*, Physical Metallurgy (3ª edición), Ed. R.W Cahn y P. Haasen, Elsevier Science Publishers BV, 1031-1074 (1983).
- [2] Callister W.D., *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Ed Reverté, (1997).
- [3] K. Otsuka and C.M. Wayman. *Shape memory materials*. Cambridge University Press (1998).
- [4] Liebermann, H. H.; Graham, C. D. *Plastic and magnetoplastic deformation of Dy single crystals*. American Institute of Physics Conference Proceedings, 29, 598-599, (1976).
- [5] K. Ullakko, J. k. Huang, C. Kantner, C. O'Handley and V. V. Kokorin. *Large Magnetic-Field-Induced Strains in Ni₂MnGa single Crystals*. J. Appl. Phys. Let. 69, 1966 1968, (1996).
- [6] Cohen M., Olson G.B. and Clapp P.C. *On the classification of displacive phase transformations*. Proceedings of the international conference on martensitic transformations ICOMAT 1979, Massachusetts Institute of Technology, 1-11 (1979).
- [7] Nishiyama Z., "Martensitic Transformation", Ed. M. Fine, M, Meshi y C. Wayman, *Academic Press*, (1978).
- [8] Ahlers M. *Martensite and equilibrium in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys*. Progress in Materials Science 30, 135-186 (1986).
- [9] J. Pons. *Tesis Doctoral*. Universitat de les Illes Balears (1992).
- [10] G. Kostorz. *Phase transformations in materials*. WILEY-VCH (2001).
- [11] S. De la Flor. *Tesis doctoral*. Universitat Politècnica de Catalunya (2005).

- [12] T.W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C.M. Wayman. *Engineering aspects of Shape memory alloys*. Butterworth-Heinemann Ltd (1990).
- [13] Pedro Castillo-Villa, Estudio de aleación Ferromagnética con memoria de forma Ni-Fe-Ga. Tesis de Maestría Centro de investigación en Materiales Avanzados (2007).
- [14] Cohen M., Olson G.B. and Clapp P.C. On the classification of displasive phase transformations. Proceedings of the international conference on martensitic transformation ICOMAT 1979, Massachusetts Institute of technology, 1-11 (1979).
- [15] Otsuka, K, Wayman, C.M. *Mechanism of shape memory effect and superelasticity*. En *Shape memory Materials* Ed. Otsuka, K.; Wayman, C.M. Cambridge University Press. Cambridge. pp27-48 (1999).
- [16] Zadno, G.R.,Duerig, T.W. An engineering perspective of pseudoelasticity. En *Engineering aspects of shape memory alloys*. Ed. T.W. Duerig; K.N. Melton; D.Stöckel,; C. M. Wayman. Butterworth- Heinemann. London. pp 369-364 (1990).
- [17] Stalmans,R.; Van Humbeeck, J.; Delaey, L. *Training and the two way memory effect in copper based Shape Memory Alloys*. Journal de Physique IV. C4(1), (1991).
- [18] Guilemany, J.M. Fernández, J. *On the mechanism of two way Shape Memory Effect obtained by stabilised stress induced martensite*. Scripta Metallurgica et Materialia. 30. pp 319-323, (1994).
- [19] Scherngell, H.; Kneissl,A.C. *Investigation of degradation effects in Shape Memory Alloys*. Zeitschrift zum Metallkunde. 90. pp 562-568 (1999).
- [20] C.Y. Chung and C.W.H. Lam. *Cu-based shape memory alloys with enhanced thermal stability and mechanical properties*. Mat. Sci. Eng. A 273–275, 622–624, (1999).
- [21] Y. Sutou, R. Kainuma and K. Ishida. *Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu–Al–Mn alloys*. Mater Sci Eng A 273–275, 375–379, (1999).
- [22] U. Sari, T. Kirindi. *Effects of deformation on microstructure and mechanical properties of a Cu–Al–Ni shape memory alloy*. Materials Characterization 59, 920-929 (2008).
- [23] E. Cesari, J. Pons, R. Santamarta, C. Seguí and V.A. Chernenko. *Ferromagnetic shape memory alloys: an overview*. Archives of Metallurgy and Materials 49 (4), 779-789 (2004).

- [24] J. Pons, E. Cesari, C. Seguí, F. Masdeu, R. Santamarta. *Ferromagnetic shape memory alloys: Alternatives to Ni–Mn–Ga*. Mat. Sci. Eng. A 481-482, 57-65, (2008).
- [25] A. Planes, Ll. Mañosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann. *Magnetocaloric effect in Heusler shape-memory alloys*. J. of Magn. & Magn. Mat. 310, 2767-2769 (2007).
- [26] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko. *Giant magnetic field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase*. Appl. Phys. Lett. 80,1746, (2002).
- [27] V.A. Chernenko, V.A. L'vov, P. Müllner, G. Kostorz, T. Takagi. *Magnetic field-induced superelasticity of ferromagnetic thermoelastic martensites: Experiment and modelling*. Phys. Rev. B 69, 134410, (2004).
- [28] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida. *Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation*. Nature 439, 957 - 960 2006).
- [29] K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata. *Effect of magnetic field on martensitic transition of Ni₄₆Mn₄₁In₁₃ Heusler alloy*. Appl. Phys. Lett. 88, 122507, (2006).
- [30] Y. Imano, R. Kainuma, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata. *Effect of magnetic field on martensitic transition of Ni₄₆Mn₄₁In₁₃ Heusler alloy*. Appl. Phys. Lett. 88, 192513, (2006).
- [31] R. Kainuma, H. Nakano, K. Ishida. *Martensitic transformation in NiMnAl β phase alloys*. Metall. Mater. Trans. 27A, 4153-4162, (1996)
- [32] R.D. James and M. Wuttig. *Magnstriction of martensite*. Philosophical magazine A 77 (1998) 1273-1299.
- [33] J. Enkovaara, A. Ayuela, A. T. Zayak, P. Entel, L. Nordström, M. Dube, J. Jalkanen, J. Impola, R. M. Nieminen. *Magnetically driven shape memory alloys*. Mat. Sci. Eng. A 378, 52-60, (2004).
- [34] V. Sanchez-Alarcos. *Tesis doctoral*. Universidad Pública de Navarra (2008).
- [35] Takashi Fukuda, Tatsuaki Sakamoto,, Tomoyuki Kakeshita, Tetsuya Takeuchi and Kohji Kishio. *Rearrangement of martensite variants in iron-based ferromagnetic shape memory alloys under magnetic field*. Materials Transactions 45, 188-192, (2004).

- [36] T Fukuda, T Sakamoto, T Terai, T Kakeshita. *Magnetization Process Associated With Rearrangement of Martensite Variants in Iron-Based Ferromagnetic Shape Memory Alloys*. Materials Research Society Symposium Proceedings (2004).
- [37] K. Ullakko, J.K. Huang, V.V. Kokorin and R.C.O'Handley: *Scr Matak* 36, p:1133-1338 (1997).
- [38] T Omori, N Kamiya, Y Sutou, K Oikawa, R Kainuma, K Ishida. *Phase transformations in Ni–Ga–Fe ferromagnetic shape memory alloys*. *Mat. Sci. & Eng. A* 378, 403-408 (2004).
- [39] Y. Sutou, N. Kamiya, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida. *Stress-strain characteristics in Ni–Ga–Fe ferromagnetic shape memory alloys*. *Appl. Phys. Lett.* 84,1275-1277, (2004).
- [40] R. Santamarta, E. Cesari, J. Font, J. Muntasell, J. Pons, J. Dutkiewicz. *Effect of atomic order on the martensitic transformation of Ni–Fe–Ga alloys*. *Scripta Materialia* 54,1985-1989, (2006).
- [41] F. Masdeu, J. Pons, C. Seguí, E. Cesari, J. Dutkiewicz. *Some features of Ni–Fe–Ga shape memory alloys under compression*. *J. Magn. & Magn. Mat.* 290-29, 816-819, (2005)
- [42] Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa. *Magnetic-field-induced strain of Fe–Ni–Ga in single-variant state*. *Appl. Phys. Lett.* 83, 4993, (2003)
- [43] V.Reghavan, *Fe-Ga-Ni (Iron-Gallium-Nickel)*, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 30 No.1 (2009).
- [44] R.Ducher, R. Kainuma and K. Ishida, *Phase Equilibria en the Ni-Ga-Fe System, J.Alloys Compd.* 463, p 213-219 (2008).
- [45] Liu, Z. H., Zhang, M., Cui, Y. T., Zhou, Y. Q., Wang, W. H., Wu, G. H., Zhang, X. X., Xiao, G., "Martensitic transformation and shape memory effect in ferromagnetic Heusler alloy Ni₂FeGa", *Applied Physics Letters*. 82: 424–426 (2003).
- [46] J.A.T. Jones, B. Bowman, P.A. Lefrank. "Electric Furnace Steelmaking in The Making, Shaping and Treating of Steel". p. 525-660 (1998).
- [47] Furuya Y., Matsumoto M. and Matsumoto T. "Mechanical properties and microstructure of rapidly solidified Ti-Ni-Cu alloy". *Proceedings of ICOMAT- 92*, Monterey Institute for Advanced Studies, Monterey-California, USA, 905-909 (1993).

- [48] Dutkiewicz J., Czeppe T. and Morgiel J. "Effect of titanium on structure and martensitic transformation in rapidly solidified Cu-Al-Ni-Mn-Ti alloys". *Materials Science and Engineering*, 703-707 (1999).
- [49] Ray F. Egerton, "Physical Principles of Electron Microscopy", *Springer*, (2005).
- [50] Brent Fultz · James Howe, "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials", 3rd Edition , *Springer*, (2009).
- [51] Jenkins R. and Zinder R.L. "Introduction to X-Ray powder diffractometry". *John Wiley & Sons*, (1996).
- [52] Höhne G., Hemminger W. and Flammersheim H.J. "Differential Scanning Calorimetry". *Springer-Verlag* (1996).
- [53] Albella, J.M., Cintas, A.M., Miranda, T. y Serratosa, J.M., "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.
- [54] B.D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison Wesley (1975).
- [55] Bernard Dennis Cullity, Chad D. Graham, "Introduction to Magnetic Materials", 2nd Edition, (2009).
- [56] Ishida, K., Kainuma, R., Ueno, N., Nishizawa, T. "Ductility enhancement in NiAl(B2)-base alloys by microstructural control". *Metallurgical and Materials Transactions A* 22A: 441 (1991).
- [57] Zheng, H. X., Xia, M. X., Liu, J., Li, J. G. "Martensitic transformation of Ni-Fe-Ga magnetic shape memory alloys". *Journal of Alloys and Compounds* 385: 144-147 (2004).
- [58] Hongxing Zheng *, Jian Liu, Mingxu Xia, Jianguo Li., "Martensitic transformation of In-doped Ni₅₈Fe_{17.5}Ga_{27.5} magnetic shape memory alloys" *Materials Science and Engineering A* 438–440 (2006) 1011–1014
- [59] Yan Li, Chengbao Jiang, Ting Liang, Yuning Ma, Huibin Xu., "Martensitic transformation and magnetization of Ni–Fe–Ga ferromagnetic shape memory alloys"., *Scripta Materialia* 48 (2003) 1255–1258.
- [60] Liu Y., *Mechanical stabilization of martensite due to cold deformation*. *Materials Science and Engineering A* 273-275, 668-672 (1999).