

IPICYT

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

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma
 $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{13.5}$ obtenidas por enfriamiento ultrarrápido:
transformación martensítica y caracterización magnéto-
estructural**

Tesis que presenta

Francisco Manuel Lino Zapata

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias Aplicadas

en la opción de

Ciencia de Materiales

Director de la Tesis:

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

San Luis Potosí, S.L.P., enero 10 del 2012



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Aleaciones Ferromagnéticas con memoria de forma $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{13.5}$ obtenidas por enfriamiento ultrarrápido: transformación martensítica y caracterización magneto-estructural**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales fue elaborada por **Francisco Manuel Lino Zapata** y aprobada el **10 de enero de 2012** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Biología Molecular del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

Dr. Nombre
(Director/Codirectores de la tesis)

Dr. Horacio Flores Zúñiga

Dr. Nombre
(Miembro del Comité Tutorial)

Dr. Francisco Alvarado Hernández

Dr. Nombre
(Miembro del Comité Tutorial)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en los laboratorios de la División de Materiales Avanzados y el Laboratorio Nacional de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José Luis Sánchez Llamazares. La misma forma parte del proyecto No 156932 financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), México.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT (No 332073) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., así como el apoyo del Comité de Becas para concluir su trabajo.

Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.

Dedicatorias

A toda mi familia.

A mi curiosidad científica.

A mis dos guías en esta área de investigación (Dr. J.L: Sánchez Llamazares y Dr. Horacio Flores Zúñiga).

Agradecimientos

El autor agradece al Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones de caracterización.

El presente trabajo se desarrolló en el marco del proyecto No 156932 financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt), México.

A mi asesor por su apoyo, sus enseñanzas impartidas, la paciencia mostrada.

A mi madre y mi tía Magdalena por todo lo que me han dado.

Al Dr. Horacio Flores Zúñiga por su apoyo y enseñanzas impartidas.

Al IPICYT por facilitar el uso de todas sus instalaciones.

A la UNAM-IIM por facilitar el uso de sus instalaciones.

Agradecer brevemente a las personas e instituciones que hayan contribuido significativamente para la realización del trabajo.

Índice general

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

Introducción.	1
Bibliografía.	4
Capítulo 1. Introducción a la transformación martensítica y efectos relacionados.	6
1.1 Transformación martensítica. Aspectos cristalográficos y termodinámicos.	6
1.1.1 Introducción y características generales.	7
1.1.2 Aspectos cristalográficos.	9
1.1.3 Principios Termodinámicos (Nucleación y crecimiento).	12
1.2 Efecto de Memoria de forma.	12
1.2.1 Antecedentes.	12
1.2.2 Fenómeno de memoria de forma.	14
1.3 Efecto de Memoria de forma magnética.	14
1.3.1 Antecedentes.	14
1.3.2 Fenómeno de memoria de forma magnética.	16
1.4 Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma en el sistema Ni-Mn-In.	16
1.4.1 Antecedentes.	16
1.4.2 Aleaciones tipo Heusler	17
1.4.3 Propiedades estructurales.	19
1.4.4 Transición de fase martensítica.	20
1.4.5 Propiedades Magnéticas.	22
Bibliografía.	
Capítulo 2. Técnicas experimentales de obtención y caracterización estructural, microestructural, térmica y magnética.	23
2.1 Fabricación de cintas por solidificación rápida empleando la técnica de temple rotatorio ó 'melt spinning'.	25
2.2 Calorimetría diferencial de barrido.	26
2.3 Difracción de Rayos X.	27
2.4 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X.	28
2.5 Magnetometría vibracional	29
Bibliografía.	
Capítulo 3. Resultados.	31
3.1 Análisis de fases, microestructura y composición elemental de las cintas recién fundidas.	31
3.2 Efecto del tratamiento térmico en la transformación martensítica y las propiedades magneto-estructurales de las cintas recién fundidas.	36
3.3. Caracterización del arresto cinético de la transformación martensítica observado en las cintas recién fundidas.	40
Bibliografía.	47
Conclusiones.	48

Resumen

En el presente trabajo se estudia la transformación martensítica y el comportamiento magneto-estructural de cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido de una aleación ferromagnética con memoria de forma con composición química elemental promedio $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{13.5}$, tanto en estado recién fundido como después de un tratamiento térmico corto a 800°C durante 10 minutos. Con este fin se emplearon las técnicas de calorimetría diferencial de barrido, microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X, y magnetometría vibracional. Las cintas fueron producidas por enfriamiento ultrarrápido mediante la técnica de temple rotatorio, o 'melt spinning', en atmósfera de Ar con una rapidez de rotación de la rueda de 48 ms^{-1} . La aleación recién fundida es monofásica y a temperatura ambiente presenta una fase austenita con estructura cristalina cúbica de tipo B2, y temperatura de Curie $T_C^A = 285 \text{ K}$. Las cintas muestran una microestructura microcristalina de granos columnares cuyo tamaño medio no cambian apreciablemente con el tratamiento térmico; en cambio, la composición química determinada después del mismo fue $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33.5}\text{In}_{15}$. Las temperaturas de transición de la transformación martensita directa e inversa obtenidas a partir de las curvas magnetización en función de la temperatura $\sigma(T)$ a bajo campo ($H = 50 \text{ Oe}$), fueron: $M_s = 275 \text{ K}$, $M_f = 264 \text{ K}$, $A_s = 271 \text{ K}$, y $A_f = 279 \text{ K}$ (en razonable concordancia con los valores encontrados por calorimetría); la martensita muestra una temperatura de transición magnética $T_C^M = 185 \text{ K}$. Con el tratamiento, la austenita presenta una estructura cristalina altamente ordenada de tipo $L2_1$ y T_C^A aumenta a 303 K . Por su parte, las temperaturas de la transición estructural también aumentan ligeramente. El mejoramiento de la homogeneidad química y el orden estructural lleva al fortalecimiento de las interacciones ferromagnéticas de intercambio en ambas fases, con lo cual se observa: (a) un incremento significativo de la magnetización de saturación; (b) un cambio más abrupto de la magnetización cuando ocurre la transformación estructural de fase. Para las cintas recién fundidas, se observó que para campos magnéticos mayores que 10 kOe las curvas $\sigma(T)$ medidas en régimen 'zero-field cooled' (ZFC) y 'field-cooled' (FC) muestran una diferencia creciente de magnetización $\Delta\sigma$ con H en la región martensítica debido al arresto cinético de la transformación martensítica. Se realizó una caracterización preliminar de este inusual fenómeno mediante la medición de las curvas termo-remanentes (seguido de la medición de las curvas $\sigma(H)$ en aumento y decremento de campo) y la variación cíclica de la temperatura en la región martensítica con el objetivo de determinar el efecto de las fluctuaciones de energía térmica.

Palabras Clave: Aleaciones Ni-Mn-In; Transformación martensítica; Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma; Arresto cinético de la transformación martensítica.

Abstract

The present thesis studies the martensitic transformation (MT) and magneto-structural behaviour of melt spun ribbons of a ferromagnetic shape memory alloy with the average chemical composition $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{13.5}$ in the as-quenched state and after a short thermal annealing of 10 minutes at 800 °C. Samples were studied by differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), and vibrating samples magnetometry. Ribbon flakes were produced by rapid solidification in Ar environment using the melt spinning technique with a wheel rotation rate of 48 ms^{-1} . As-quenched ribbons crystallize into a single phase austenite (AST) with the cubic bcc B2-type crystal structure and a Curie temperature of $T_C^A=285 \text{ K}$. Samples show a microcrystalline columnar-like microstructure that does not appreciably change upon annealing, while the average chemical composition shifts to $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33.5}\text{In}_{15}$. Starting and finish phase transition temperatures of the direct and reverse MT, as determined from the low-field magnetization curves $M(T)$ ($H=50 \text{ Oe}$), were: $M_s=275 \text{ K}$, $M_f=264 \text{ K}$ and $A_s=271 \text{ K}$ and $A_f=279 \text{ K}$ (in good agreement with the obtained from the DSC scans). Martensite (MST) shows $T_C^M=185 \text{ K}$. Upon annealing, AST transforms into a highly ordered $L2_1$ -type crystal structure with $T_C^A=303 \text{ K}$ and the structural phase transition temperatures slightly shift to higher values. The improved chemical homogeneity and structural order strengthen ferromagnetic interactions in both phases leading to: (a) a significant increase of the saturation magnetization; (b) a more abrupt change in magnetization when structural and magnetic phase transitions occur. For as-quenched samples the $\sigma(T)$ curves measured from 10 K to 350 K in zero-field cooled (ZFC) and field-cooled (FC) modes in the martensitic existence region show a difference in magnetization $\Delta\sigma$ for $H \geq 10 \text{ kOe}$ denoting the kinetic arrest of martensitic transformation. A preliminary characterization of this unusual phenomenon was carried out by measuring the thermoremanent demagnetization curves (followed by the subsequent field-up and field-down $\sigma(H)$ isotherms) as well as the successive cycling of the temperature in the martensitic existence region to determine the effect of thermal energy fluctuation.

Keywords:

Ni-Mn-In alloys; Martensitic transformation; Ferromagnetic shape memory alloys; Kinetic arrest of martensitic transformation.

INTRODUCCION.

Dentro de las aleaciones metálicas ternarias formadas por más de un elemento del grupo de transición tenemos las denominadas como tipo Heusler cuya composición general es X_2YZ [1, 2]. Estos compuestos, que se conocen desde hace más de 100 años cuando el ingeniero en minas y químico alemán F. Heusler estudió y reportó en 1901 las propiedades del compuesto ternario Cu_2MnAl [3], se caracterizan porque a pesar de estar formados por metales que no son ferromagnéticos la aleación como tal exhibe ferromagnetismo fuerte. Las aleaciones tipo Heusler poseen también otras propiedades magnéticas muy interesantes tales como magnetismo itinerante y localizado, antiferromagnetismo, helimagnetismo y paramagnetismo de Pauli [4-7].

Dentro de las aleaciones ternarias tipo Heusler existen algunas que presentan transformación martensítica y, por lo tanto, modifican su forma original con la variación de la temperatura. Cuando se enfrían, estas recuperan su forma original. Estas aleaciones se dice que presenta efecto de memoria de forma [8], y se les clasifica dentro de los llamados “materiales inteligentes”, ya que son capaces de “recordar” (esto es, recuperar) su forma inicial después de haber sufrido una deformación. Las aleaciones con memoria de forma presentan importantes aplicaciones tecnológicas tales como actuadores, dispositivos de amortiguamiento (en partes de aviones y vehículos), resortes, alambres guías, controles térmicos de flujo, dispositivos ortopédicos y odontológicos, antenas auto-despegables, y fusibles térmicos, entre otros [9-11]. Dentro de este tipo de aleaciones están las denominadas *aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma*. En este caso, la transformación martensítica ocurre entre dos fases magnéticas (o entre una magnética y otra no magnética) [12, 13]. El ejemplo más importante es el Ni_2MnGa descubierto en 1996 [14], aunque en realidad esta característica la presenta un sinnúmero de composiciones en el sistema ternario Ni-Mn-Ga [14, 15]. Asociado a la transformación magneto-estructural martensítica, que desde el punto de vista termodinámico es de primer orden, en estos materiales aparecen diversos efectos tales como efecto memoria de forma convencional, memoria de forma magnética, superelasticidad, cambios importantes de resistividad y magnetoresistencia, y efecto magnetocalórico [16-18].

Con el objetivo de encontrar otras aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma tipo Heusler que no contengan Ga, que es caro, pero sobretodo porque las temperaturas de inicio de la transformación martensítica (M_s) y la temperatura de Curie (T_C) de la austenita en el sistema Ni-Mn-Ga suelen ser relativamente baja ($\sim -100^\circ\text{C}$), se investigaron otros sistemas que poseen valores de M_s y T_C en torno, y/o sintonizables, a la temperatura ambiente.

En 2004 Sutou y colaboradores reportan la existencia de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma para un rango estrecho de composición x en los sistemas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ con $Z = \text{Sn}, \text{In}, \text{Sb}$ [19-21]. Las aleaciones fueron obtenidas y estudiadas en forma masiva, que en lo sucesivo denominaremos como en *forma de bulto*. Esto es, mediante la fusión de los metales de partida por arco eléctrico o inducción seguido de un tratamiento térmico prolongado de homogenización a altas temperaturas en atmósfera controlada. En estos materiales, la fase martensita posee una magnetización de saturación inferior a la austenita, con lo cual, asociado a la transformación estructural y a las propiedades magnéticas de las fases austenita y martensita, se presentan varias propiedades y fenómenos tanto de interés científico como práctico por las aplicaciones a que potencialmente pueden dar lugar. Entre las propiedades importantes que pueden dar lugar a funcionalidades de interés tecnológico tenemos: la transformación martensítica inversa inducida por campo [19]¹, efecto de memoria magnética de forma [19, 22], superelasticidad magnética [20], magnetoresistencia elevada [23-25], efecto de 'exchange bias' [26-30], y efecto magnetocalórico directo e inverso [19, 20, 31-36].

Desde el año 2006, las aleaciones tipo Heusler en el sistema ternario $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ con $15 \leq x \leq 16$ ² [19,21] y en otros rangos de composición [19], han acaparado considerablemente la atención debido a que presentan todos los fenómenos antes mencionados. En el sistema Ni-Mn-In en bulto, las temperaturas de transformación martensítica M_s y la temperatura de Curie de la martensita T_C^M [21], se reducen drásticamente con el incremento del contenido del In [19, 37], debido al fortalecimiento de las interacciones anti-ferromagnéticas (AFM) entre los átomos de manganeso. Sin embargo, la temperatura de Curie de la fase austenita T_C^A , varía poco con la composición. Cuando la temperatura decrece, la fase austenita se transforma en una fase martensita

¹ Esto es, la transformación *martensita* \rightarrow *austenita*.

² que es en el rango de composición en que, para esa línea composicional, se reportó que se comportaban como aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma. Más información puede encontrarse en las referencias 19 y 21.

con estructura ortorrómbica o monoclinica [19, 21]. Para el rango crítico de composición $15 \leq x \leq 16$, la fase austenita y martensita son predominantemente ferromagnéticas [19, 21]. Ahora bien, dependiendo de la composición en cuestión, la transformación martensítica ocurre entre una austenita ferromagnética y una martensita ferromagnética [33, 38] o no ferromagnética [31, 38-40]. Para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ en bulto, Sharma y colaboradores han reportado un fenómeno poco frecuente que se presenta en varios materiales en los que ocurren transiciones de primer orden inducidas por campo magnético y temperatura: el arresto cinético de la transformación martensítica [41].

En 2008-2009 se emplea por primera vez el enfriamiento ultrarrápido mediante la técnica de temple rotatorio, o “melt spinning”, para obtener aleaciones Ni-Mn-In en forma de cintas [42-44]. La ventaja principal, con respecto a la síntesis de las aleaciones en forma de bulto por el método tradicional, es que las muestras recién fundidas son monofásicas lo cual es una ventaja importante. Esto es, no se requiere de un tratamiento térmico prolongado de homogenización a alta temperatura para que el material sea monofásico [45]. Las cintas usualmente cristalizan en fase austenita con estructura B2 [48] o $L2_1$ [45] con una alta magnetización espontánea al igual que en las aleaciones en forma de bulto [23, 24, 25]. Al enfriar la austenita se transforma en una martensita monoclinica modulada estructuralmente [43-46, 48].

En este trabajo se presenta la caracterización estructural, microestructural, térmica y magnética de cintas obtenida por la técnica de ‘melt spinning’ de una aleación ferromagnética con memoria de forma en el sistema Ni-Mn-In de composición $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{13.5}$. Con este fin se emplearon las siguientes técnicas experimentales: calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS), difracción de rayos X (XRD), y magnetometría vibracional³. Las muestras fueron producidas en atmosfera de Ar con una elevada rapidez de rotación de la rueda de cobre de 48 ms^{-1} . Se reporta también el efecto de un tratamiento térmico corto, 10 minutos a 800°C , en la transformación martensítica y las propiedades magneto-estructurales.

³ Las abreviaturas que se utilizan para las técnicas experimentales provienen de sus denominaciones en inglés. Ejemplo: DSC significa “differential scanning calorimetry”, XRD “X-ray diffraction”, EDS “energy dispersive spectroscopy”, y así sucesivamente.

La tesis consta de las siguientes partes: resumen en español e inglés, introducción, tres capítulos, conclusiones y bibliografía. El capítulo 1 se enfoca en la teoría de la transformación martensítica y el efecto de memoria de forma, y cómo algunos sistemas de aleaciones tipo Heusler manifiestan esta transformación. El capítulo 2 describe brevemente las técnicas experimentales utilizadas para la obtención de las aleaciones en forma de cinta, y su caracterización estructural, microestructural, térmica, y termomagnética. El capítulo 3 se dedica a presentar los resultados del estudio que se ha realizado sobre las cintas recién fundidas y tratadas. A saber: las temperaturas a las que ocurren las transiciones estructurales y magnéticas de fase, el tipo de estructura cristalina que presenta la fase austenita, la microestructura (características morfológicas de los granos y tamaño medio), valor real promedio de la composición química elemental y la caracterización termomagnética.

Las magnitudes magnéticas vienen reportadas en el sistema CGS, ya que todavía es ampliamente usado en la bibliografía científica sobre magnetismo y materiales magnéticos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. J. W. Geldart, C. C. M. Campbell, P. J. Pothier, W. Leiper, *Canad. J. Phys.* 50 (1971) 206.
- [2] W. Leiper, D. J. Geldart, P. J. Pothier, *Phys. Rev. B.* 3(5) (1971) 1837.
- [3] F. Heusler: *Verch. Dtsch. Phys. Ges.* 5, 219 (1903) 68.
- [4] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, *New Series Springer Group III*, 19/c (1988) 75.
- [5] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, and K.-U. Neumann, *New Series Springer Group III*, 32/c (2001) 64414.
- [6] J. Pierre, R. V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M. A. Kouacou, I. Karla, R. Currat, E. Lelièvre-Berna, *J. Alloys Comp.* 101 (1997) 262.
- [7] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. V. Skolozdra, M. A. Kouacou, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 1013.
- [8] W. J. Buehler, J. W. Glifrich, R. C. Wiley, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1475.
- [9] F. J. Gil, J. A. Planell, *Part H-Journal of Engineering in medicine*, 112, NH6, 473.
- [10] J. Pietikäinen, O. Söderberg, *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations*, (2002) Espoo. Finland.
- [11] T. Saburi, *Proceedings of the Internacional symposium and Exhibition on Shape Memory Materials*, Materials Science Forum (1999) 327.
- [12] P. J. Brown, A. Y. Bargawi, J. Crangle, K. U. Neumann, K. R. A. Ziebeck, *J. Phys.: Condens. Matter*, 11 (1999) 4715.
- [13] V. V. Khovailov, T. Takagi, J. Tani, R. Z. Levitin, A. A. Cherechukin, M. Matsumoto, R. Note, *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 092410.
- [14] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, V. V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 8.
- [15] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall, L. E. Tanner. *Phys. Rev. B*, 51 (1995) 113109.
- [16] K. A. Ziebeck, K. U. Neumann, Springer-Verlag III, 32/C (2001) 19.
- [17] F. Hu, B. Shen, J. Sun, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3460.
- [18] F. Hu, B. Shen, J. Sun, G. Wu, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 132412.
- [19] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Physical Review B*, 73 (2006) 174413.
- [20] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, B. Ouladdiaf, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 104414.
- [21] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4358.
- [22] K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutuo, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, T. Kanomata, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 122507.
- [23] S. Y. Yu, Z. H. Liu, G. D. Liu, J. L. Cheng, Z. X. Cao, G. H. Wu, B. Zhang, X. X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 162503.
- [24] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, K. H. B. Shaeb, A. Chouhan, S. B. Roy, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 222509.
- [25] B. Zhang, X. X. Zhang, S. Y. Yu, J. L. Cheng, Z. X. Cao, G. H. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 012510.
- [26] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 072510.
- [27] Z. Li, C. Jing, J. Chen, S. Yuan, S. Cao, J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 112505.
- [28] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 113914

- [29] I. Dubenko, M. Khan, A. Kumar, B. R. Gautam, S. Stadler, N. Ali, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 754.
- [30] C. Jing, J. Chen, Z. Li, Y. Quiao, B. Kang, S. Cao, J. Zhang, *J. Alloys Compounds*, (2008) *J. Alloys Compd.* 475 (2009) 1.
- [31] Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, S. L. Tang, B. X. Gu, Y. W. Du, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 182507.
- [32] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, S. Askoy, M. Acet, E. F. Wassermann, T. Krenke, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 184412.
- [33] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, S. B. Roy, *J. Phys. D*, 40 (2007) 1869.
- [34] A. Kumar Pathak, M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 262504.
- [35] P. A. Bhoje, K. R. Priolkar, A. K. Nigam, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 242503.
- [36] M. K. Chattopadhyay, V. K. Sharma, S. B. Roy, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 022503.
- [37] T. Kanomata, T. Yasuda, S. Sasaki, H. Nishihara, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 773.
- [38] A. K. Pathak, M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 262504.
- [39] P. A. Bhoje, K. R. Priolkar, A. K. Nigam, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 242503.
- [40] Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, H. C. Xuan, J. R. Zhang, B. X. Gu, Y. W. Du, *Solid State Commun.* 146 (2008) 124.
- [41] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, S. B. Roy, *Phys. Rev. B*, 76 (2007) 140401R.
- [42] J. D. Santos, T. Sanchez, P. Alvarez, M. L. Sanchez, J. L. Sanchez Llamazares, B. Hernando, Ll. Escoda, J. J. Suñol, R. Varga, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07B326.
- [43] J. L. Sánchez Llamazares, T. Sanchez, J. D. Santos, M. J. Perez, M. L. Sanchez, B. Hernando, Ll. Escoda, J. J. Suñol, R. Varga, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 012513.
- [44] J. L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, J. J. Suñol, C. García, C. A., *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 09A956.
- [45] J. L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, C. García, J. Gonzáles, Ll. Escoda, J. J. Suñol, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2010) 045002.
- [46] J. L. Sánchez Llamazares, C. García, B. Hernando, V. M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, J. Gonzáles, *Appl. Phys. A* 103 (2010) 045002.
- [47] J. F. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 162509.
- [48] T. Sanchez, J. L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, J. D. Santos, M. L. Sanchez, M. J. Perez, J. J. Suñol, R. Sato, R. Grössinger, *Matt. Sci. Forum* 635 (2010) 81.

CAPITULO 1. INTRODUCCION A LA TRANSFORMACIÓN MARTENSITICA Y EFECTOS RELACIONADOS.

1.1 Transformación martensítica. Aspectos cristalográficos y termodinámicos.

Este tema, trata con los cambios de fase donde los átomos no realizan movimientos de largo alcance, en el sentido de flujo difusivo. Los casos que se consideraran, se mueven menos de la distancia interatómica y mantienen su relación con los vecinos durante el cambio de fase. Cuando se presenta este comportamiento se dice que sucede una transformación martensítica, la cual es equivalente a la deformación de una red cristalina madre, donde el producto es llamado “martensita”.

1.1.1 Introducción y características generales.

Solo dos tipos de transformaciones de fase suceden en el estado sólido: difusiva y no difusiva. La difusiva es aquella en la cual una nueva fase puede ser formada solo por el movimiento de los átomos sobre distancias relativamente grandes. Es decir, hay difusión y cambio en la composición química. La no difusiva no realiza tales movimientos tan largos, los átomos se mueven de manera coordinada de una fase madre a una resultante, desplazándose distancias menores al parámetro de red. De esta manera se forma una estructura cristalina más estable pero sin cambio en la composición química de la red cristalina madre. Al no realizarse una migración atómica, esta transformación no difusiva es reversible y es independiente del tiempo, con un movimiento de la interface entre las dos fases existentes, frecuentemente también llamada cortante o transformación displaciva, limitado solo por la velocidad del sonido en el material.

El nombre martensita es debido al científico Alemán Adolf Martens. Fue usado originalmente para describir los microconstituyentes duros, encontrados en aceros templados. Otros materiales (aparte del acero) son conocidos por exhibir el mismo tipo de transformación de fase martensítica en estado sólido. Ocurre, en aleaciones no ferrosas, metales puros, cerámicos, minerales, compuestos inorgánicos, gases solidificados y polímeros.

Se ha reconocido que las transformaciones martensíticas son no difusivas; esto es porque la martensita puede crecer a temperaturas debajo de 100 K donde la movilidad de átomos es despreciable. Esto no implica que todas las transformaciones martensíticas ocurran a bajas temperaturas; muchas pueden ocurrir a altas temperaturas y también son

no difusivas. La martensita puede crecer con una rapidez de alrededor de 1000 m/s, rapidez que es inconsistente con la difusión de átomos. En muchos de los casos, la cantidad de martensita que es obtenida depende de la temperatura de inicio de la transformación, más que del tiempo a esa temperatura, que en este caso, la transformación es llamada atérmica. Tal y como lo señalara J. W. Christian en 1970, la cinética total de una reacción martensítica depende de las etapas de nucleación y crecimiento, pero será dominada grandemente por la lentitud de las dos. Las transformaciones martensíticas no obedecen la teoría clásica de nucleación.

1.1.2 Aspectos cristalográficos.

La definición de Transformación martensítica más admitida es la publicada por M. Cohen, G. B. Olson y P. C. Clapp [1]. La cual es definida como *“una transformación no difusiva, de primer orden, con una deformación homogénea de red constituida principalmente por una deformación cortante”*. Los átomos realizan un movimiento en forma cooperativa y muchas veces por medio de un mecanismo cortante. En la figura 1.1 se muestra esquemáticamente esta transformación, donde la martensita en la región A y B tienen la misma estructura pero sus orientaciones son distintas, a esta distinción se le nombra como variantes de martensita. Usualmente la fase madre (es una fase de alta temperatura, llamada también Austenita) es cubica, y la martensita (fase de baja temperatura) tiene una menor simetría.

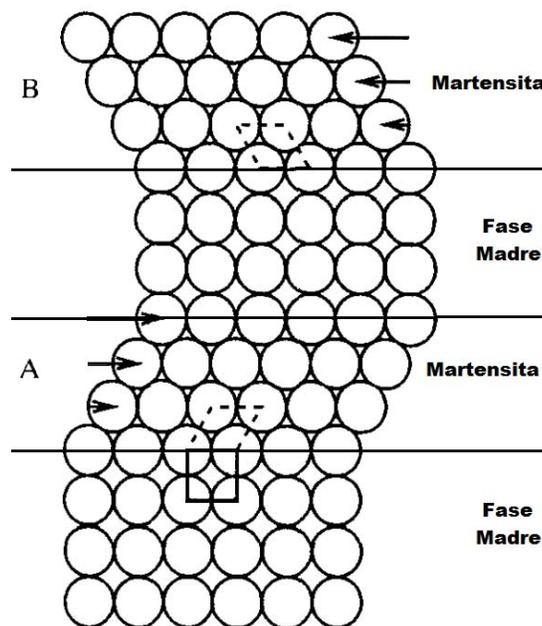


Figura 1.1. Modelo simplificado de la transformación martensítica.

De esta manera, la transformación de austenita a martensita se realiza en dos partes: por deformación de la red cristalina y cizalladura invariante de la red.

En la primera parte, la deformación de la red cristalina es una deformación homogénea, que consiste en movimientos atómicos necesarios para producir una nueva estructura a partir de la antigua, las capas de átomos se desplazan tan solo una pequeña distancia (deformando la red solamente), aunque hay otro caso en que la red de átomos no se desplaza, solo los átomos dentro de las celdas unitarias, debido a un movimiento coordinado. Para la segunda parte, la cizalladura (tensión cortante) invariante de la red, es un paso de acomodación, donde la estructura resultante (martensita) que se produce, frecuentemente tiene diferente forma y volumen que la austenita circundante. Así, la martensita que se forma puede implicar, un cambio de volumen y forma (caso de los aceros) o solo cambio de forma (aleaciones con memoria de forma).

El mecanismo de transformación es diferente de una aleación a otra y siempre es posible crear una martensita por la combinación de elongación, contracción y corte, a lo largo de ciertas direcciones [2-4].

A partir de un monocristal de austenita se pueden formar 24 variantes de martensita. Estas variantes se diferencian por la orientación de su plano hábito y la dirección del corte [5], este plano hábito se origina en la interface austenita-martensita (a escala microscópica) el cual es un plano invariante (figura 1.2).

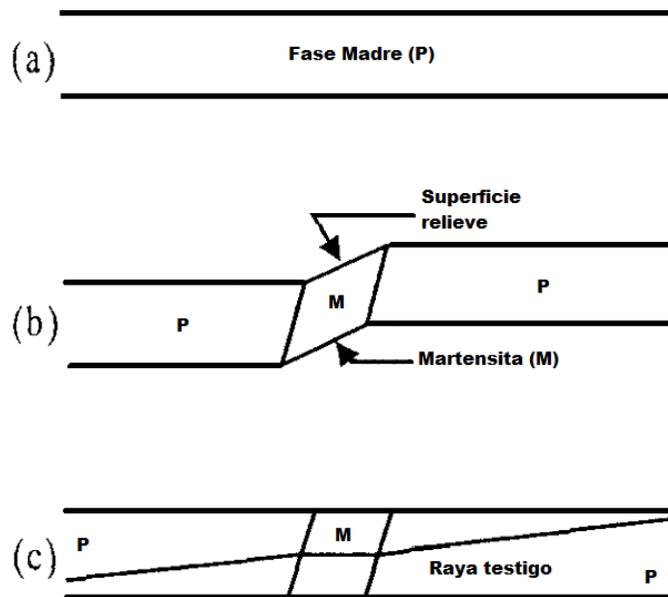


Figura 1.2. Representación del cambio de forma asociado con la transformación martensítica (formación del plano hábito); **(a)** monocristal original fase madre P, **(b)** superficie relieve debido a la transformación, **(c)** cambio en la dirección de una línea recta sobre la transformación.

A primera aproximación, la transformación martensítica se asemeja a un corte paralelo al plano de hábito, apareciendo una plaqueta única dentro del monocristal de martensita [6,7]. Las variantes de martensita son equiprobables en su formación, de manera tal que compensan sus deformaciones respectivas bajo el efecto de esfuerzos internos. Ese grupo de 24 variantes llamadas autoacomodantes genera una transformación sin deformación macroscópica significativa.

Estas deformaciones pueden tomar forma de deslizamiento por macla [figura 1.3 (c)]. Donde el maclado es incapaz de acomodar cambios de volumen pero puede acomodar cambios de formas en modo reversible. Y la deformación por deslizamiento es un proceso permanente y común en la mayoría de las martensitas.

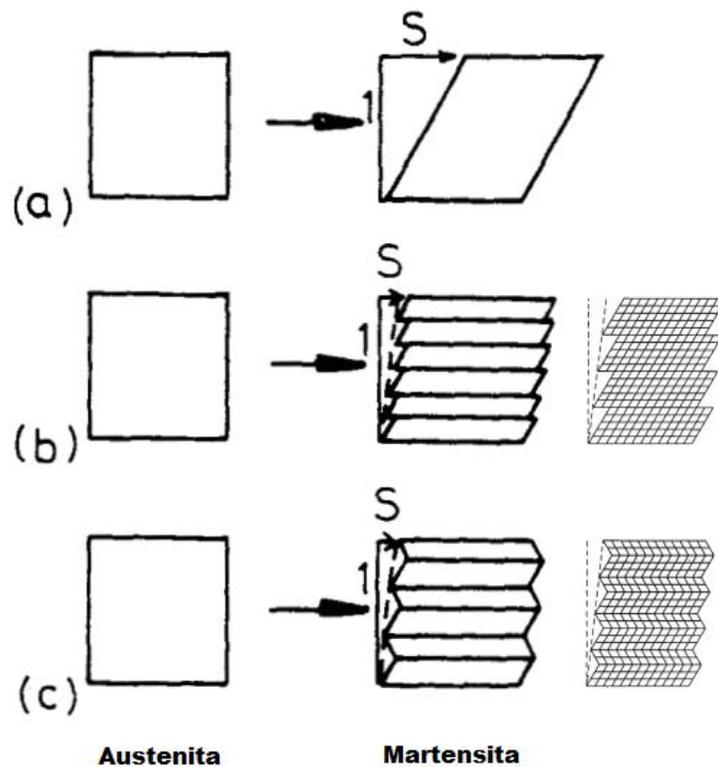


Figura 1.3. Estas figuras ilustran esquemáticamente: **(a)** la deformación inicial de la red, **(b)** deformación por deslizamiento, **(c)** y deformación por maclado. Donde S es la transformación cortante que se va reduciendo.

Para que la memoria de forma ocurra de modo significativo, se requiere que la acomodación sea completamente reversible, en otras palabras, el maclado debe ser el proceso de acomodación predominante.

1.1.3 Principios Termodinámicos (nucleación y crecimiento).

La transformación martensítica es una transición termodinámica de primer orden, en el sentido que se libera calor en su formación, hay una histéresis térmica asociada, tiene temperaturas características que definen los puntos de inicio y fin de la formación de la martensita y la austenita, y hay un rango de temperatura en el que coexisten la austenita y la martensita. Las temperaturas de transformación son:

- M_s : Temperatura a la cual inicia la transformación a martensita.
- M_f : Temperatura a la cual termina la transformación a martensita.
- A_s : Temperatura a la cual inicia la transformación a austenita.
- A_f : Temperatura a la cual termina la transformación a austenita.

Ya que no existe ningún cambio en la composición química durante la transformación martensítica, al material se le puede estudiar como un sistema de un solo componente, entonces las curvas de energía libre de Gibbs (G), tanto de la fase madre (austenita) y la fase martensita como función de la temperatura, puede ser representado por la siguiente figura 1.4.

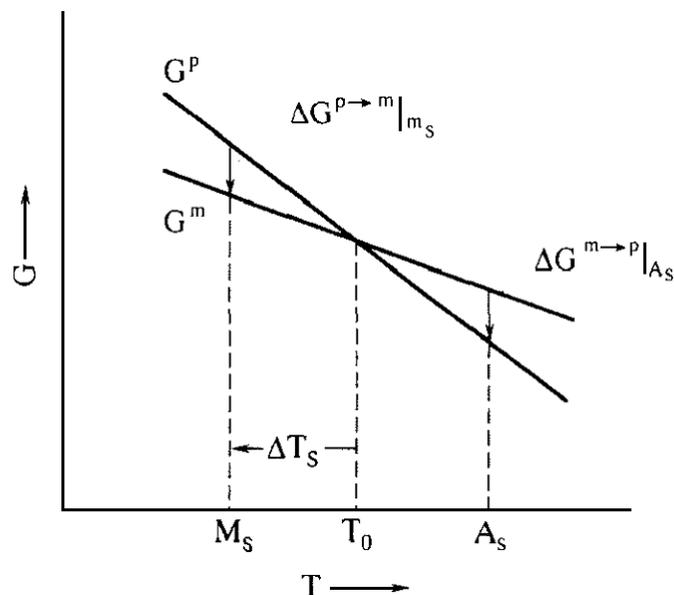


Figura 1.4. Representación esquemática de las curvas de energía libre, tanto para la fase madre y la martensita, y su relación con las temperaturas M_s y A_s . ΔT_s es la temperatura requerida para la transformación.

Donde T_0 representa la temperatura del equilibrio termodinámico entre las dos fases y se calcula por $\frac{1}{2}(M_s + A_s)$ [1], y $\Delta G^{p \rightarrow m}|_{M_s} = G^m - G^p$ representa la fuerza motriz para la

nucleación de la martensita, donde G^m y G^p representa la energía libre de Gibbs de la martensita y la austenita, respectivamente. El mismo argumento se aplica para la transformación inversa. Así, el cambio en la energía libre de Gibbs de una transformación martensítica, se escribe como sigue:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc},$$

donde ΔG_c es un término de energía química que origina un cambio estructural de la fase austenita a la martensita, ΔG_s es un término de energía superficial entre la austenita y la martensita, ΔG_e es un término de energía elástica de la martensita, donde $\Delta G_{nc} = \Delta G_s + \Delta G_e$ es un término de energía no química, que en la mayor parte de las transformaciones martensíticas es tan grande como ΔG_c . Por lo cual es necesario un sobre enfriamiento ΔT_s para la nucleación de la martensita y así mismo un sobrecalentamiento para el regreso de la transformación (tal y como se ve en la figura 1.4). Por esta razón M_s no es la misma que M_f , ya que la energía elástica alrededor de la martensita se opone al crecimiento mismo de esta, a menos que una fuerza motriz sea suministrada (ejemplo, el enfriamiento).

De esta manera, la transformación martensítica se clasifica como termoelástica y no termoelástica, y se diferencian entre sí por su histéresis térmica de la transformación. El ancho del ciclo de histéresis es producto de la barrera energética que se tiene que vencer para iniciar la transformación. La transformación termoelástica se caracteriza por tener una histéresis pequeña y la no termoelástica por una histéresis grande (ver figura 1.5).

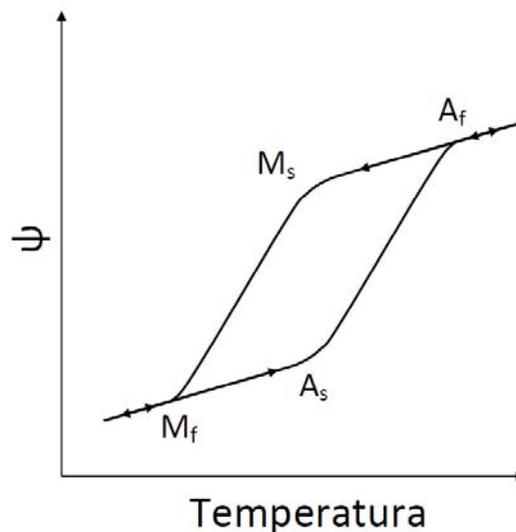


Figura 1.5. Ciclo de transformación martensítica y sus temperaturas características de transformación. Ψ representa un parámetro genérico que varía durante la transición, i.e. deformación, resistencia eléctrica, etc.

En el caso de la transformación termoelástica, la fuerza motriz es muy pequeña y la interface entre la austenita y la martensita es muy movable sobre el enfriamiento y calentamiento, esta transformación es cristalográficamente reversible en el sentido en que la martensita se revierte a la fase madre (austenita) en la orientación original.

Para la transformación no termoelástica, la fuerza motriz es muy grande, y la interface entre la austenita y la martensita es inamovible una vez que la martensita crece a un tamaño crítico, de tal manera que la transformación inversa ocurre por la renucleación de la fase madre (austenita), por lo cual la transformación inversa no es reversible.

El fenómeno de memoria de forma y de superelasticidad, son generalmente caracterizados por transformaciones termoelásticas.

1.2 Efecto de Memoria de forma.

1.2.1 Antecedentes.

Los materiales con memoria de forma son los que pueden recobrar su forma original al ser deformados, esto sucede cuando son calentados o se les aplica cierta tensión. La deformación puede ser de cualquier tipo tensión, flexión, compresión, etc., aunque solo deformaciones de alrededor del 10% pueden ser recobradas.

El material, al poder recuperar su forma original da lugar a una propiedad que ha llegado a ser conocida como memoria de forma (“Shape Memory”, de sus siglas en inglés) y son clasificadas bajo el nombre genérico de materiales con memoria de forma [8]. También se han clasificado como “materiales inteligentes” (“Smart Materials”, de sus siglas en inglés) debido a su capacidad de “recordar” su forma original.

1.2.2 Fenómeno de memoria de forma.

La propiedad fundamental de un material con memoria de forma es su transformación martensítica. Al enfriar, la transición ocurre de una alta simetría cubica (austenita), a una de baja simetría (martensita). Como resultado de su baja simetría, la fase martensita se está degenerando, y hay un cierto número de estructuras las cuales son energéticamente equivalentes pero con diferente orientación cristalográfica: estos son los dominios martensíticos o variantes de martensita.

En ausencia de cualquier campo externo que rompa la degeneración, todas las variantes son posibles, y la martensita en una aleación se forma como una heteroestructura, la cual

es el resultado de la combinación de varios dominios martensíticos, los cuales están relacionados por sus maclas. Estos dominios se auto-acomodan de tal manera que la energía elástica es mínima, y una consecuencia importante de esta energía almacenada en la red, es la que la transición de fase no ocurra a una temperatura fija (constante) y se distribuya sobre cierto rango de temperaturas.

El efecto memoria de forma está íntimamente relacionado a la estructura heterofasica de la fase martensita. El mecanismo responsable se esquematiza en la figura 1.6.

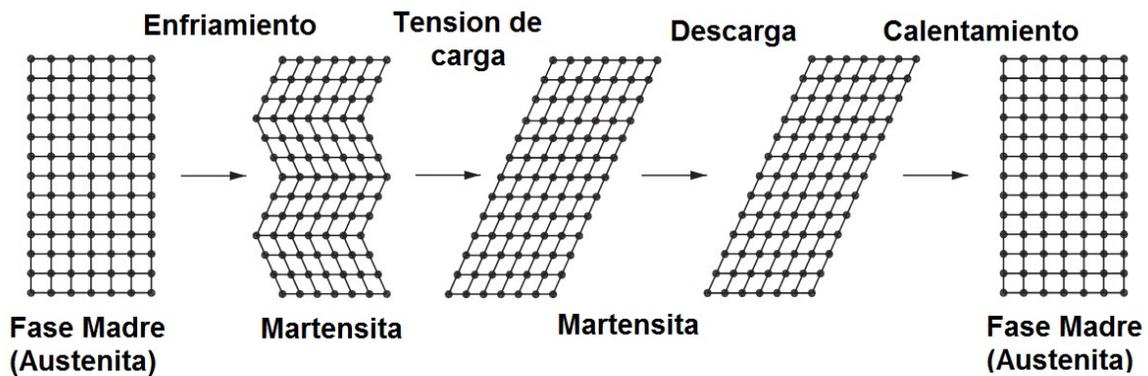


Figura 1.6. Representación del efecto de memoria de forma.

En el enfriado, debajo de M_s , la fase martensítica tiene una estructura polivariante (en la figura 6 por simplicidad se dibujan solo dos) y, en general un cambio de forma casi imperceptible es observado entre las fases de alta y baja temperatura debido a pequeñas diferencias en el volumen de la celda unitaria y a la auto-acomodación de las variantes de martensita. La aplicación de una tensión uniaxial, rompe la degeneración, y por movimiento de las fronteras de macla aquellas variantes de martensita con orientación favorable con respecto a la tensión, crecen a expensas de las otras variantes. Esto resulta en un cambio macroscópico de forma. Al calentar la aleación arriba de la temperatura de transformación inversa A_f , la aleación se transforma de nuevo a la fase madre con la correspondiente reversión de los dominios martensíticos, de tal manera que la forma original es recuperada. En la figura 1.7 se muestra un diagrama con *esfuerzo* (σ) – *deformación* (ϵ) – *temperatura* (T) para las diferentes rutas asociadas.

La transformación martensítica no solamente es impulsada térmicamente, también puede ser impulsada al aplicar un esfuerzo externo impuesto en una dirección preferente, esto ocasiona que las variantes de martensita ya no sean equivalentes y el resultado sea

una fase martensita con un único dominio (el único que tiene el esfuerzo cortante más alto).

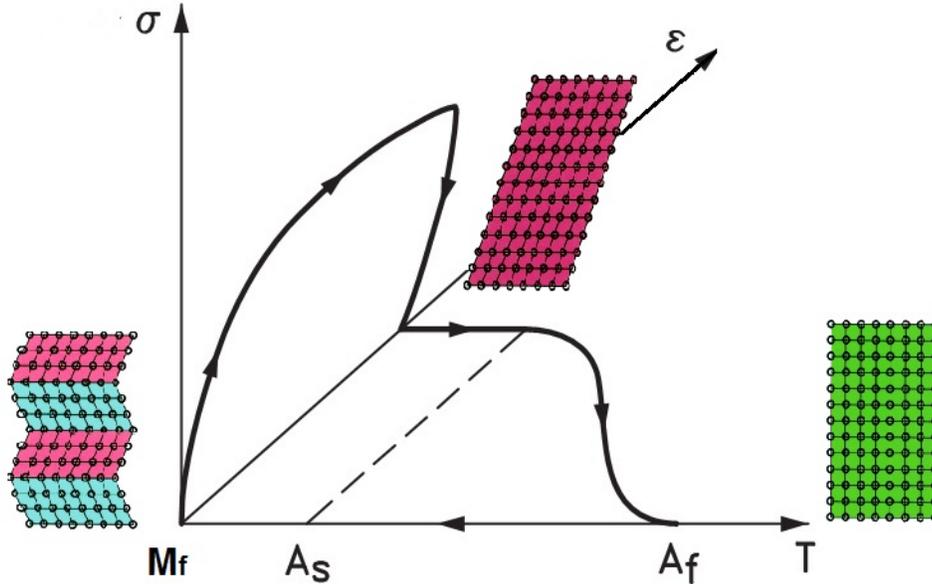


Figura 1.7. Rutas correspondientes en el espacio (T, σ, ϵ).

1.3 Efecto de Memoria de forma magnética.

1.3.1 Antecedentes.

Un gran progreso en los materiales con memoria de forma, fue el descubrimiento de las aleaciones magnéticas con memoria de forma. Pese a que ya se conocía la existencia de aleaciones sometidas a transformaciones martensíticas dentro de fases magnéticamente ordenadas, se encontró que existía la posibilidad de estimular la recuperación de una deformación con la interacción de campos magnéticos. Si se compara la rapidez de respuesta de dispositivos que usan el efecto de memoria de forma térmico contra el magnético, estos responden lentamente debido al difícil control térmico del efecto, o sea, es más fácil controlar un campo magnético que la temperatura.

1.3.2 Fenómeno de memoria de forma magnética.

El efecto de un campo magnético en las dimensiones de un material magnético es una consecuencia de la interacción entre estructura y grados de libertad magnéticos. Tal interacción, la cual está presente en todos los materiales magnéticos, da lugar a pequeños

cambios en las dimensiones de la celda unitaria (magnetostricción). Los efectos asociados a la memoria de forma magnética se originan de un mecanismo diferente. En este caso, sucede un acople magneto-estructural a longitudes de escala mesoscópica que ocasiona el cambio de longitud por la reorientación de las variantes de martensita bajo un campo externo aplicado. Esta deformación lograda (alrededor del 10%) por este mecanismo es de órdenes de magnitud más grande que las correspondientes a la magnetostricción “tradicional”. Las aleaciones con memoria de forma magnética son aleaciones con memoria de forma en el sentido convencional. La característica extra, es que existe un grado más de libertad (el campo magnético) en suma a la temperatura y al esfuerzo, los cuales pueden ser ajustados para lograr el efecto funcional deseado. La figura 1.8 muestra este mecanismo.

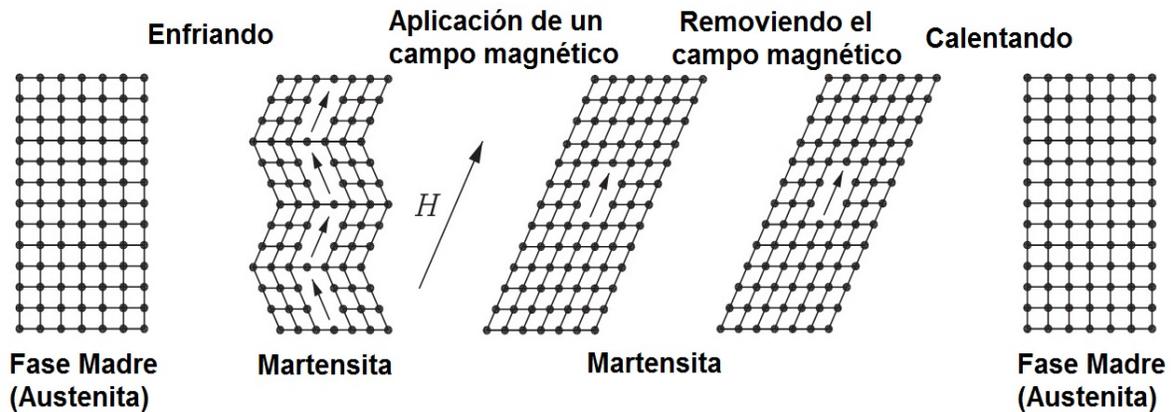


Figura 1.8. Representación del efecto magnético de memoria de forma. Las flechas dentro de las variantes indican la dirección correspondiente del eje de orientación de la variante. Para una anisotropía magneto-cristalina suficientemente grande en la fase martensita, la aplicación de un campo magnético origina rotaciones de las variantes de martensita.

Como se explicó en la sección de memoria de forma, en el estado martensítico, la muestra es heterofásica compuesta por distintas variantes de martensita relacionadas entre sí (dominios estructurales). Por simplicidad en las ilustraciones solo se muestran dos de estas variantes como en la figura 1.8. Debajo de la temperatura de Curie hay dominios magnéticos en cada variante de martensita con la magnetización apuntando a lo largo del eje preferencial, los cuales se organizan de tal manera, que minimizan la energía magnetostática.

Al aplicar un campo magnético los momentos magnéticos tienden a alinearse a lo largo del campo aplicado y si la anisotropía magnética es débil los momentos magnéticos

rotaran en cada variante de martensita para alinearse al campo. Esto resultara en un cambio imperceptible en las dimensiones de la muestra, distinto a las correspondientes de la magnetostricción tradicional.

. Sin embargo, si la anisotropía magnética es grande, la rotación de dominios magnéticos requerirá un incremento significativo en la energía magnética.

Si se diera la suficiente energía necesaria para mover variantes vecinas, esta energía ocasionara una rotación de los dominios estructurales de tal manera que los ejes preferenciales quedaran alineados con el campo magnético aplicado.

Que en este caso, la rotación de las variantes de martensita es llevada a cabo por la diferencia en la energía Zeeman entre las variantes, y el resultado es un cambio significativo en las dimensiones de la muestra [9].

En este proceso el campo magnético juega el rol como el esfuerzo mecánico juega en las aleaciones con memoria de forma tradicionales, en el sentido en que la aplicación de un esfuerzo externo ocasiona una gran deformación. El remover el campo magnético y calentar la aleación arriba de la temperatura de transformación martensítica inversa, ocasiona que todas las variantes de martensita desaparezcan, logrando así recuperar la forma original.

Cuando el campo magnético es el que deforma la aleación (que es magnética) y logra la transformación martensítica, este se clasifica como de memoria de forma magnética ("Magnetic Shape Memory", de sus siglas en ingles).

1.4 Aleaciones Ferromagnéticas con memoria de forma en el sistema Ni-Mn-In.

1.4.1 Antecedentes.

Desde el año 2004, las aleaciones ternarias en el sistema $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ con $15 \leq x \leq 16$, han acaparado considerablemente la atención debido a que presentan transformación martensítica y efecto de memoria magnética de forma. Dando lugar a interesantes funcionalidades tales como superelasticidad magnética, magnetoresistencia elevada, efecto magnetocalórico directo e inverso y exchange bias. Haciendo que sean materiales de gran interés tecnológico para el desarrollo de actuadores, sensores y sustancias de trabajo para la tecnología magnética de refrigeración [10-12]. Las de aleaciones $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ se clasifican dentro de las llamadas aleaciones Heusler.

1.4.2 Aleaciones tipo Heusler.

Los compuestos “Heusler” tienen una larga historia en los materiales magnéticos, comenzando hace más de 100 años con la detección del compuesto metálico ternario Cu_2MnAl por F. Heusler, este reporto que la adición de elementos *sp* (Al, In, Sn, Sb o Bi) convierten las aleaciones Cu-Mn en material ferromagnético aunque la aleación no contenga ningún elemento ferromagnético [13]. En aquel tiempo lo más interesante con esta aleación es que representaba el primer compuesto metálico de transición con espines de Mn ordenados ferromagnéticamente. Más tarde, se convirtió en una nueva clase de aleación metálica ternaria isoestructural (que dio origen al nombre de compuestos tipo Heusler) con la composición general X_2YZ , donde **X** denota un elemento metálico de transición (como Ni, Co, Fe o Pt), **Y** es un segundo elemento metálico de transición (como Mn, Cr o Ti) y **Z** es un átomo del 3º, 4º o 5º grupo de la tabla periódica (como In, Al, Ge, Sn o Sb). Que con el paso de los años, se logró establecer una relación entre composición, orden químico y propiedades magnéticas. La estructura cristalina del Cu_2MnAl es cubica con tres diferentes modificaciones estructurales:

- En alta temperatura la estructura cristalina es BCC con ocupaciones al azar de los átomos de Cu, Mn y Al en los sitios de red de una red simple BCC, con parámetro de red $a = 0.297 \text{ nm}$.
- En baja temperatura la estructura cristalina en equilibrio es FCC, con grupo espacial $L2_1$, con un parámetro de red $a = 0.595 \text{ nm}$., que es el doble comparado con el BCC de la fase a alta temperatura.
- Para valores intermedios, se forma una estructura cristalina que tiene simetría B2, tiene el mismo parámetro de red que la fase $L2_1$, pero en su celda unitaria los átomos de Mn y Al están distribuidos aleatoriamente y el Cu se ordena.

Se descubrieron también compuestos con una composición general de XYZ, los cuales se nombraron como aleaciones semi-Heusler. Estudios experimentales mostraron que la mayoría de los compuestos Heusler se ordenan ferromagnéticamente para una determinada composición estequiométrica y se encontró que tanto la estructura cristalina, como la composición y el tratamiento térmico son importantes para determinar las propiedades magnéticas.

1.4.3 Propiedades estructurales.

La estructura Heusler está formada esencialmente de la combinación ordenada de dos compuestos binarios B2, XY y XZ. Ambos compuestos pueden tener la estructura cristalina tipo CsCl, por ejemplo CoMn y CoAl forman Co_2MnAl . Así, la habilidad de los compuestos para formar estructuras tipo B2, indica la posibilidad de formar nuevos compuestos Heusler. En su composición estequiométrica, aleaciones Heusler completas (X_2YZ) y semi-Heusler, cristalizan en estructuras L2_1 y C1_b , respectivamente, ver figura 1.9.

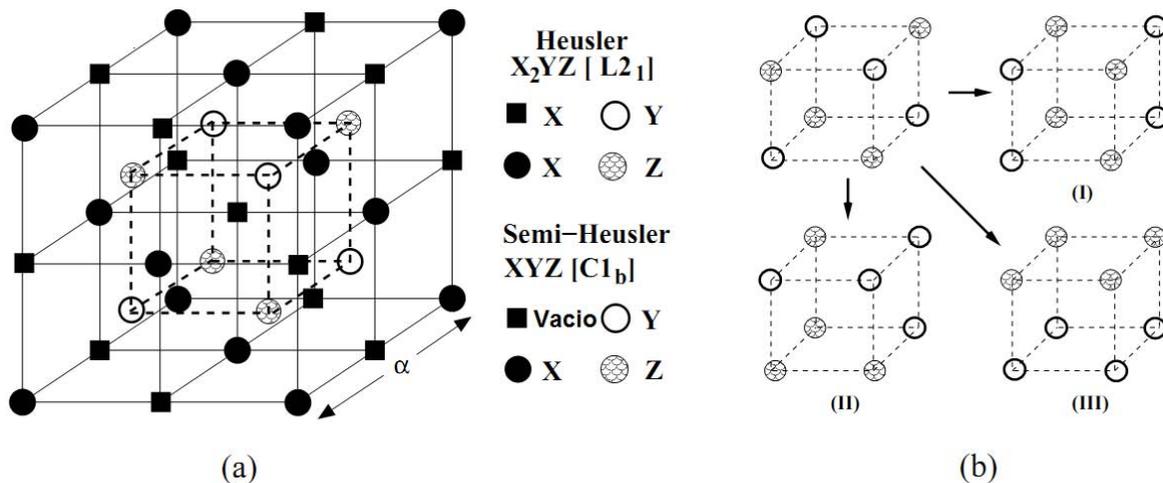


Figura 1.9. (a) Estructuras L2_1 y C1_b adoptadas por las aleaciones Heusler y semi-Heusler. La red consiste de 4 redes FCC interpenetradas. En el caso de las aleaciones semi-Heusler (XYZ) una de las subredes está vacía. Es de resaltar que si todos los átomos son idénticos, se tendría una simple estructura BCC. (b) Las tres posibles configuraciones de ocupación de Y y Z en la subred en la estructura tipo-B2 desordenada.

Los elementos químicos asociados normalmente con los átomos de las posiciones X, Y y Z son indicados en la tabla 1.1. La celda unitaria consiste de cuatro subredes FCC interpenetradas con las posiciones de los átomos en (000) y $(1/2, 1/2, 1/2)$ para X, $(1/4, 1/4, 1/4)$ para Y, y $(3/4, 3/4, 3/4)$ para Z. El sitio $(1/2, 1/2, 1/2)$ está vacante en compuestos semi-Heusler. En la mayoría de las aleaciones Heusler, el elemento químico Mn está situado en la posición Y. Los compuestos donde el Mn ocupa la posición X son muy raros.

En la composición estequiométrica, el desorden puede existir en la forma de intercambio parcial de átomos en diferentes subredes. Johnston y Hall [14] propusieron un parámetro de desorden único α para describir los efectos de ciertos tipos de desorden preferencial en

las amplitudes de estructura de las aleaciones de tipo X_2YZ . Para aleaciones ordenadas en la estructura $L2_1$, α es definido como la fracción de los átomos de Y o Z que no están en sus sitios correctos. La ocupación parcial de los átomos de Y y Z en cada otra de las subredes, conduce al desorden del tipo $L2_1$ -B2. La estructura de tipo B2 puede ser obtenida por permitir que la mitad de los átomos en Y y Z intercambien sus posiciones. La razón $L2_1$ / B2 depende de los tratamientos térmicos. Debido a distancias interatómicas pequeñas en la estructura tipo B2, un orden antiferromagnético llega a ser energéticamente más favorable.

1.4.4 Transición de fase martensítica.

A bajas temperaturas varias aleaciones Heusler, ej. Ni_2MnGa , Co_2NbSn , $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$, etc., experimentan transformación martensítica de una austenita de alta simetría cubica a una fase martensita de baja simetría. Cuando las aleaciones Heusler son magnéticas en la fase martensítica, estas muestran el efecto de memoria de forma magnética.

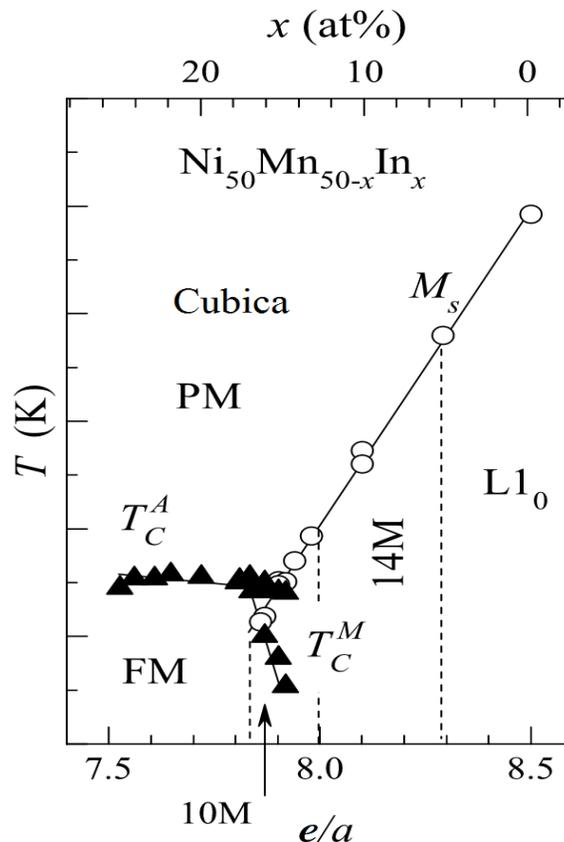


Figura 1.10. Diagrama de fases magnéticas y estructurales, de aleaciones Heusler Ni-Mn-In para diferentes valores de composición inicial. Los triángulos y los círculos corresponden a las temperaturas de transformación martensítica y temperaturas de Curie, respectivamente.

Un ejemplo, son las aleaciones Ni-Mn-Z, donde su magnetismo depende de su composición de partida. La figura 1.10 muestra las temperaturas de transiciones de fase magnética y estructural de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ contra la concentración de valencia electrónica por átomo e/a (y en el eje superior se encuentra la composición atómica dada en *at.%*). Donde el control de la valencia electrónica determina el rango de las temperaturas de transformación para las aleaciones con memoria de forma, y es conocido que existe una correlación lineal entre el número de valencia de electrones promedio por átomo y la temperatura del inicio de formación de la martensita (M_s) [15]. Con lo cual, M_s aumenta con el incremento de e/a .

1.4.5 Propiedades Magnéticas.

Las aleaciones Heusler poseen propiedades magnéticas muy interesantes. En ciertas familias de aleaciones se estudian diversos fenómenos magnéticos, tales como magnetismo itinerante y localizado, antiferromagnetismo, helimagnetismo, paramagnetismo de Pauli (comportamiento de fermiones pesados) [16-21].

La mayoría de las aleaciones Heusler se ordenan ferromagnéticamente y se saturan con campos débiles aplicados. Si el momento magnético es aportado por átomos de Mn, como frecuentemente lo es en las aleaciones X_2YZ , un valor cercano a $4\mu_B$ es observado. Aunque estos son metales, los compuestos tienen propiedades magnéticas localizadas y son sistemas ideales modelo para el estudio de los efectos de desorden atómico y de cambios en la concentración electrónica en las propiedades magnéticas. En la disposición de revelar la participación de los átomos $3d$ (X) y sp (Z) en las propiedades magnéticas extensivas de las aleaciones Heusler, otras mediciones han sido llevadas a cabo en aleaciones cuaternarias [16]. Se ha demostrado que la concentración de los electrones sp , es de primordial importancia en el establecimiento de las propiedades magnéticas, influenciando tanto la formación del momento magnético y el tipo de orden magnético. En la tabla 1.1, se presentan las aleaciones Heusler que contienen metales de transición $3d$ (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) en el sitio Y, y los elementos $3d$, $4d$ y $5d$ en el sitio X.

Se ha encontrado que algunas aleaciones Heusler tienen orden antiferromagnético, en particular aquellos compuestos que tienen elementos $3d$ en el cual el momento magnético es debido a los átomos de Mn en el sitio Y. Experimentalmente el orden antiferromagnético es medido en aleaciones semi-Heusler (estructuras $C1_b$) y Heusler (estructuras $L2_1$ y $B2$). Aunque es más favorable el antiferromagnetismo en aleaciones

Heusler completas tipo B2, debido a las pequeñas distancias interatómicas del Mn-Mn y ha sido reportado en varias aleaciones con X_2MnZ ($X=Ni, Pd$; $Z=Al, In$) con estructura tipo B2 [16].

Tabla 1.1. Composición, orden magnético y estructura cristalina de las aleaciones Heusler. [1]

Y	X	Z	Orden Magnético	Estructura Cristalina
V	Mn	Al, Ga	FM*	L2 ₁
	Fe	Al, Ga	FM	L2 ₁
	Fe	Si	PM	L2 ₁
	Co	Al, Ga, Sn	FM	L2 ₁
Cr	Co	Al, Ga	FM	L2 ₁
	Fe	Al, Ga	FM	L2 ₁
Mn	Cu	Al, In, Sn	FM	L2 ₁
	Cu	Sb	AFM	C1 _b
	Ni	Al	AFM	B2
	Ni	Sb	FM	C1 _b
	Ni	Al, Ga, In, Sn, Sb	FM	L2 ₁
	Co	Al, Si, Ga, Ge, Sn	FM	L2 ₁
	Co	Sb	FM*	C1 _b
	Fe	Al, Si	FM	L2 ₁
	Pd	Al	AFM	B2
	Pd	In	AFM	L2 ₁ -B2
	Pd	Ge, Sn, Sb	FM	L2 ₁
	Pd	Sb	FM	C1 _b
	Pd	Te	AFM	C1 _b
	Rh	Al, Ga, In	FM	B2
	Rh	Ge, Sn, Pb	FM	L2 ₁
	Rh	Sb	FM	C1 _b
	Ru	Ga	FM	C1 _b
	Au	Zn, Cu	AFM	B2
	Au	Al, Ga, In	AFM	L2 ₁
	Au	Sb	FM	C1 _b
Pt	Al, Ga	AFM	L2 ₁	
Pt	Ga	FM	C1 _b	
Ir	Al	AFM	L2 ₁	
Ir	Ga	AFM	C1 _b	
Fe	Fe	Al, Si	FM	D0 ₃
	Co	Al, Si, Ga	FM	L2 ₁
Co	Fe	Ga	FM	L2 ₁
Ni	Fe	Al, Ga	PM	L2 ₁

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Olson, G. B. Cohen, P. C. Clapp, *Proceedings of the international conference on martensitic transformations*. ICOMAT (1979) 1.
- [2] K. Otsuka, C. M. Wayman, *Shape Memory Alloys*, Cambridge University Press (1998).
- [3] R. W. Cahn, P. Haasen, *Physical Metallurgy Volume I*, North-Holland (1996).
- [4] D. A. Porter, K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman & Hall (1996).
- [5] C. M. Wayman, *Introduction to the crystallography of martensitic transformations*, Mac Millan New York Co. (1964).
- [6] G. Guenin, *Contribution à l'étude de la nucléation des transformaciones martensiticas thermoélastiques, cas de l'aleacion ternaire Cu-Zn-Al*, Thèse, Sci. Inst. Nat. Sc. Appl (Lyon), (1979).
- [7] M. Andrade, M. Chandrasekaran, L. Delaey, *Acta Metall.* 32 (1984) 1809.
- [8] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape Memory Alloys*, Cambridge University Press (1998).
- [9] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials, Principles and Application* (John Wiley & Sons, Inc 2000).
- [10] A. Planes, L. Mañosa, and M. Acet, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 233201.
- [11] S. Y. Yu, Z. H. Liu, G. D. Liu, J. L. Cheng, Z. X. Cao, G. H. Wu, B. Zhang, X. X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 162503.
- [12] B. M. Wang, Y. Liu, L. Wang, S.L. Huang, Y. Zhao, Y. Yang, and H. Zhang, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 043916.
- [13] F. Heusler: *Verch. Dtsch. Phys. Ges.* 5, 219 (1903) 68.
- [14] G. B. Johnston, E. O. Hall, *J. Phys. Chem. Solids*, 25 (1981) 90.
- [15] V. A. Cherneko, *Scripta Mater.* 40 (1990) 523.
- [16] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, *New Series Springer Group III*, 19/c (1988) 75.
- [17] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, K. U. Neumann, *New Series Springer Group III*, 32/c (2001) 64414.
- [18] J. Pierre, R. V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M. A. Kouacou, I. Karla, R. Currat, E. Lelièvre-Berna, *J. Alloys Comp.* 101 (1997) 262.
- [19] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. V. Skolozdra, M. A. Kouacou, *J. Phys.: Cond. Matter*, 10 (1998) 1013.
- [20] J. Tobola, J. Pierre, *J. Alloys Comp.* 296 (2000) 243.
- [21] J. Tobola, S. Kaprzyk, P. Pecheur, *Phys. St. Sol. (b)* 236 (2003) 531.

CAPITULO 2. TECNICAS EXPERIMENTALES DE OBTENCION Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL, MICROESTRUCTURAL, TERMICA Y MAGNETICA.

2.1 Fabricación de cintas por solidificación rápida empleando la técnica de temple rotatorio ó 'melt spinning'.

La aleación en bulto previamente obtenida por fusión mediante arco eléctrico en atmósfera controlada, fue procesada mediante la técnica de melt spinning, la cual permite obtener por solidificación rápida muestras en forma de cintas.

Cuando la aleación es fundida por radio frecuencia y es dúctil, el chorro de metales liberado toca la superficie fría del disco de cobre en rotación, produciendo cintas metálicas largas y continuas.

La figura 2.1(a), muestra un esquema de la técnica de temple rotatorio o 'melt-spinning' y las diferentes partes que la integran, mientras que en la figura 2.1 (b) se representan las partes que forman el sistema de inyección del metal líquido sobre el disco de cobre que rota. El proceso normalmente ocurre en atmósfera estática inerte⁴ en una cámara que admite alto vacío. Antes de efectuar la fusión de la aleación, la cámara es purgada repetidas veces (esto es, se hacen varios ciclos de vacío-gas inerte).

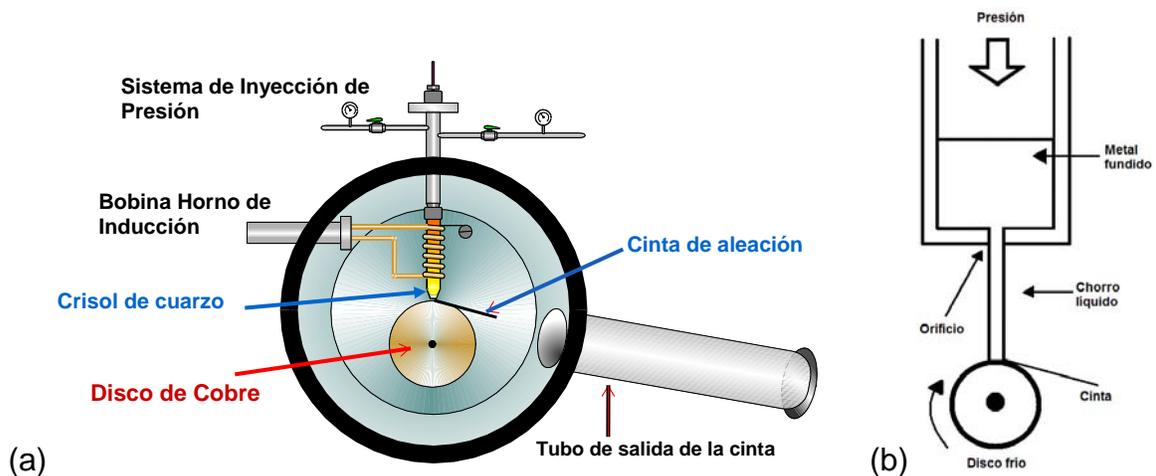


Figura 2.1. Representación esquemática de: **(a)** la técnica de temple rotatorio o 'melt-spinning' y las diferentes partes que la integran; **(b)** del sistema de inyección del chorro de metal líquido sobre el disco de cobre.

En este método, la solidificación rápida se inicia cuando el chorro de metal hace contacto con la rueda y finaliza cuando es expulsado tangencialmente a la superficie de la rueda tomando forma de cinta de decenas de micras de espesor (típicamente entre 10 – 50 μm).

⁴ Sin embargo, si la aleación no se oxida con facilidad se puede efectuar al aire.

La microestructura de las cintas que se producen depende fuertemente de la velocidad tangencial de giro de la rueda v que determina la rapidez de extracción de calor según la dirección perpendicular al disco. Dependiendo de v , las cintas pueden mostrar diferentes microestructuras o morfologías típicas según se ilustra en la Figura 2.2 [1]. Esto es:

- (a) a velocidades menores de 20 m/s, se suele obtener una microestructura de granos equiaxiales [Fig. 2.2 (a)];
- (b) a velocidades entre 30-40 m/s, suelen formarse tres tipos de granos [Fig. 2.2 (b)]: granos pequeños en la zona de contacto del material con la rueda (zona a), granos columnares en la zona central (zona b), y una capa de granos equiaxiales cerca del área de contacto entre el material y la atmósfera de la cámara (zona c);
- (c) a velocidades superiores a 40 m/s, se suele formar una microestructura de tipo columnar en que los granos crecen a lo largo de la sección transversal de la cinta [Fig. 2.2 (c)].

Las superficies de las cintas suelen denominarse 'cara de contacto' y 'cara de no contacto' con el disco, respectivamente.

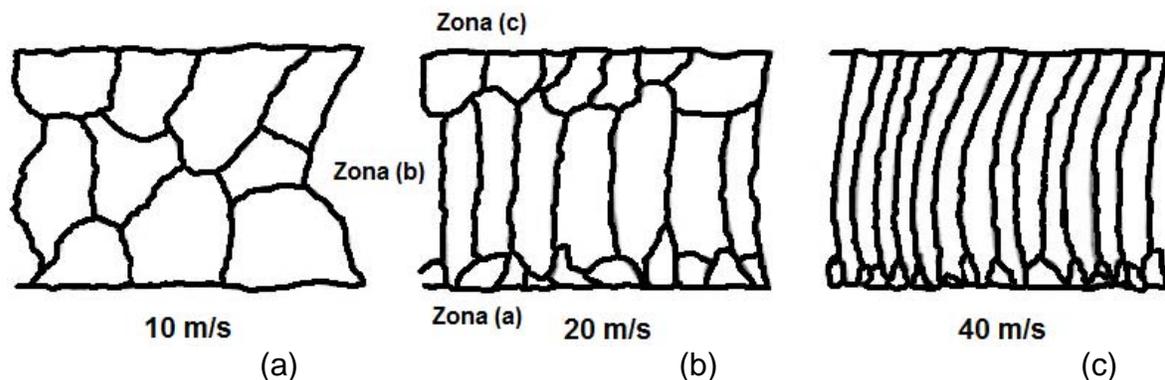


Figura 2.2. Influencia de la velocidad de la rueda en la microestructura típica que suelen mostrar las cintas obtenidas mediante la técnica de 'melt spinning'.

Las cintas que se han estudiado en este trabajo no fueron elaboradas por el autor, sino obtenidas por su director de la tesis. Sin embargo, como parte de la formación recibida durante sus estudios de maestría este participó, a modo de entrenamiento, en la elaboración de un número importante de cintas de otras aleaciones durante una estancia de trabajo que realizó durante varios días, con su director de tesis y el Dr. Ángel Gabriel Lara Rodríguez (especialista en la técnica), en el Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM). Las muestras estudiadas

fueron preparadas a partir de una aleación masiva (en bulto) de composición nominal $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ (3 gramos). La misma se fabricó por fusión en un horno de arco eléctrico con atmosfera controlada de argón. La pureza de los elementos químicos utilizados fue la siguiente: Mn 99.98 %, Ni 99.5 %, e In 99.999 %. La muestra fue fundida varias veces para asegurar una buena homogeneidad. Las pérdidas por evaporación en manganeso fueron cuidadosamente compensadas. La aleación fue fundida y lanzada en un melt spinning de construcción propia disponible en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM). La velocidad de rotación del disco de cobre (de diámetro 20 cm) fue de 48 m/s y el proceso se efectuó en atmosfera controlada de Ar. Los trozos de cinta obtenidos tienen 4-7 mm de longitud y 1.5-2.0 mm en ancho.

El tratamiento térmico de 800°C durante 10 minutos se realizó en alto vacío (colocando las muestras en una ampolleta cerrada de cuarzo). Con este fin se empleó una mufla tubular de marca Thermolyne modelo 79300. El tratamiento concluyó con un templado en agua fría.

2.2 Calorimetría diferencial de barrido.

Esta técnica de análisis térmico, llamada en inglés “differential scanning calorimetry” (e identificada por las siglas DSC), es un método en que el material bajo investigación es sometido a un cambio de temperatura programada. Durante el proceso de enfriamiento y calentamiento se detectan los cambios que se producen en el flujo de calor de dos muestras, una de referencia y la que se está estudiando. Si la muestra absorbe o desprende de calor, es porque sufre un proceso endotérmico o exotérmico. Por lo tanto, la principal magnitud que se mide en un DSC es el flujo de calor. Esto es, la energía en forma de calor, que sale o entra en la muestra en función de la temperatura o el tiempo (y usualmente se mide en mW). Esto permite determinar, por ejemplo, las temperaturas de inicio y fin a las que ocurre una transición de fase o una reacción química. La figura 2.3 (a) muestra la cámara de trabajo, mientras que en la figura 2.3 (b) se representa esquemáticamente una curva de flujo de calor con un pico endotérmico y otro exotérmico. Las curvas son registradas y graficadas para su interpretación.

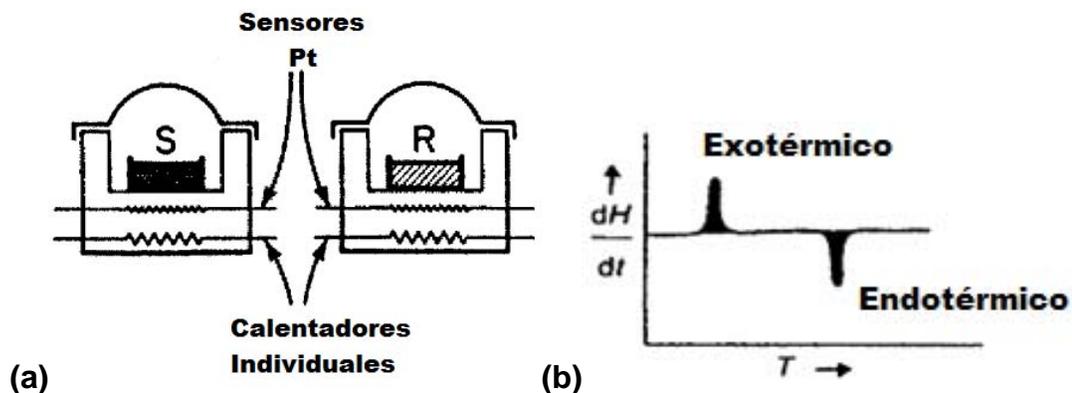


Figura 2.3. (a) Representación esquemática de un calorímetro diferencial de barrido mostrando las cámaras de trabajo donde se encuentra el material de referencia (R) y el material bajo estudio (S) [2]. (b) Representación esquemática de una curva de flujo de calor en la que aparece un pico endotérmico y otro exotérmico [3].

En el presente trabajo se utilizó un calorímetro diferencial de barrido modelo DSC Q200 de la firma Thermal Analysis (TA). Con el mismo se determinaron las temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica directa e inversa. La cantidad de muestra utilizada fue de unos 5.0-6.0 mg. Las mediciones se hicieron en el rango de ~ 203 K (-70°C) a ~ 343 K (70°C), con una rapidez de 3 K/min. Para evitar la oxidación, el aparato utiliza un flujo de nitrógeno de alta pureza (99.998%, marca Praxair).

2.3 Difracción de rayos X.

Mediante esta técnica podemos obtener información sobre la estructura cristalina de las fases presentes en un material. Por lo tanto, es una herramienta de análisis que permite caracterizar estructuralmente e identificar las fases presentes en un material por medio de la difracción de un haz de rayos X. En la figura 2.4 se muestran ejemplos de difractogramas de distintos materiales obtenidos por difracción de rayos X en polvos.

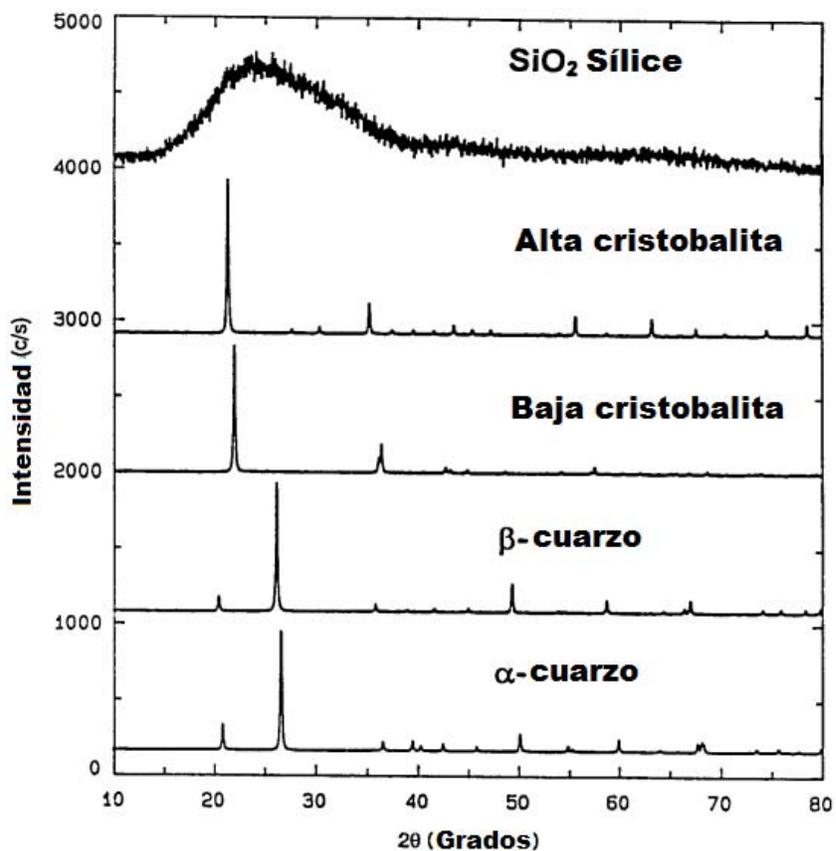


Figura 2.4. Ejemplo de patrones de difracción de rayos X para polvos de sílice amorfo, cristobalita a alta y baja temperatura, cuarzo β y cuarzo α [4].

Los difractogramas de las cintas recién fundidas y tratadas térmicamente a 800°C durante 10 minutos, se obtuvieron a temperatura ambiente en un difractómetro de polvos de la marca Brucker, modelo D8 Advance, empleando radiación CuK_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), con un paso de $2\theta = 0.02^\circ$. Las cintas no fueron pulverizadas, sino analizadas como tal con el objetivo de obtener también información preliminar sobre la existencia de orientación preferencial o textura cristalográfica. Según se describirá en el capítulo 3, los análisis se hicieron exponiendo a la radiación incidente una u otra cara de las cintas, o una mezcla de ambas.

La identificación de fases se hizo con el software disponible en el Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) basado en el programa y la base de datos del Internacional Center for Diffraction data (ICDD) versión: ICDD DDView+ 4.10.0 y PDF-4+2010 RDB 4.1002. El parámetro de red de la austenita se calculó mediante la fórmula.

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \text{Sen}\theta}$$

2.4 Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de dispersión de rayos X.

Esta técnica, llamada en inglés “scanning electron microscopy” (SEM), provee información relacionada a la topografía, morfología, distribución de fases, y diferencias composicionales (distribución de elementos químicos mediante la detección de los electrones retrodispersados). Puede actualmente alcanzar una resolución de 1.0 nm y se pueden conseguir magnificaciones de hasta 150,000x. También es capaz de determinar composición química elemental (análisis químico elemental) si el microscopio dispone de un espectrómetro de dispersión de rayos X (en inglés “energy dispersive X ray spectroscopy”, EDS).

El funcionamiento de este instrumento consiste en generar y hacer barrer un haz de electrones sobre un área de la superficie de una muestra y recoger las diferentes señales que se generan cuando los electrones interactúan con la misma. La Figura 2.5 ilustra que la señal en cada punto proviene de un volumen de la muestra en forma de “gota”. Detectando la radiación X emitida se puede hacer análisis químico elemental (por EDS). A modo de ejemplo, la Figura 2.6 muestra un espectro EDS de una aleación ternaria NiMnIn. El haz de electrones barre la muestra en un área determinada.

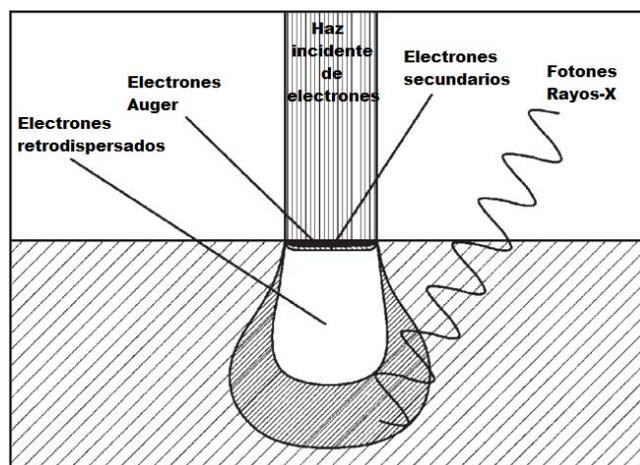


Figura 2.5. Diagrama que muestra el haz incidente de electrones de un microscopio electrónico de barrido sobre un pequeño volumen de material. Del mismo emana rayos X, electrones retrodispersados, electrones tipo Auger y electrones secundarios. La información que se detecta proviene del volumen en forma de “gota” que se ilustra [5].

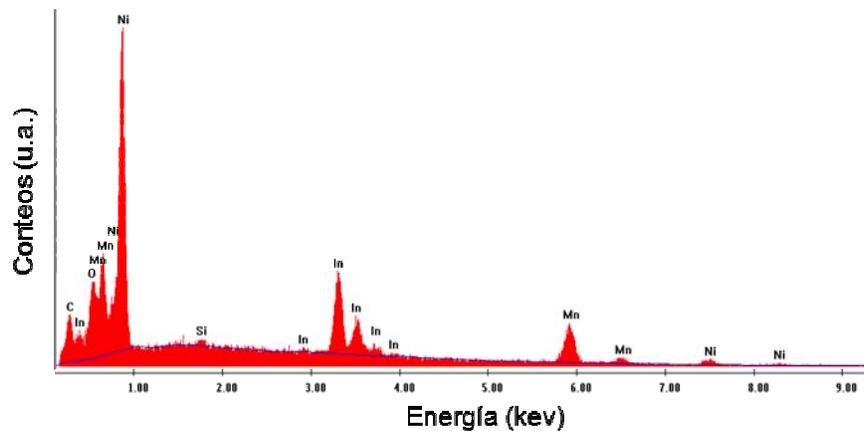


Figura 2.6. Espectro típico de EDS de una aleación ternaria de Ni-Mn-In.

Los estudios SEM y EDS se hicieron en un microscopio electrónico de barrido de la marca FEI modelo XL 30 equipado con un sistema detector EDS de la marca EDAX. Para las dos muestras estudiadas el análisis químico elemental por EDS se hizo por ambas caras de las cintas y en su sección transversal. Con el objetivo de determinar la composición química elemental promedio se hizo un número considerable de análisis tomando diferentes trozos de cinta. Por su parte, las micrografías de electrones secundarios se realizaron sobre la sección transversal de las cintas.

2.5 Magnetometría Vibracional.

La magnetometría vibracional, en inglés “vibrating-sample magnetometry” (VSM), es una técnica que permite medir el momento magnético m de un sólido en función del campo magnético aplicado H , la temperatura T , el ángulo y el tiempo. Según ilustra la Figura 2.7, el mismo está basado en la detección del voltaje inducido en un sistema de bobinas detectoras debido a la variación de flujo que produce una muestra que oscila sinusoidalmente. Esta técnica es usada principalmente para la determinación de curvas de magnetización en función del campo magnético $M(H)$ (y los ciclos de histéresis), y en función de la temperatura $M(T)$ (o curvas termomagnéticas). Versiones estándar de esta técnica permiten detectar momentos magnéticos de alrededor de $10^{-5} - 10^{-6}$ emu.

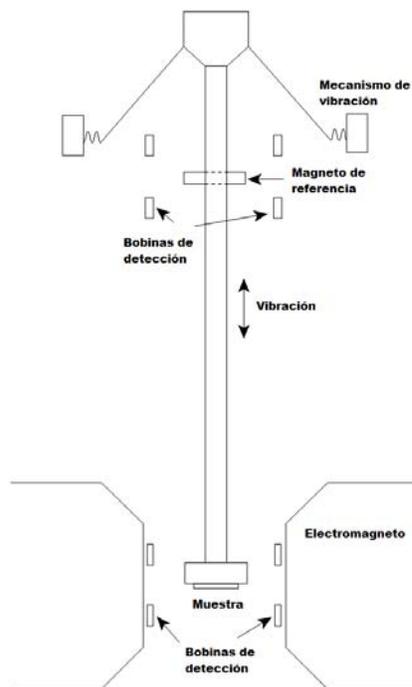


Figura 2.7. Representación esquemática del magnetómetro de muestra vibrante (esquema) [6].

En nuestro caso se utilizó la opción de un magnetometría vibracional de una plataforma de campo y temperatura tipo PPMS de la firma Quantum Design (siglas que significan “Physical Property Measurement System”). La misma consta de un solenoide superconductor que produce un campo máximo de 90 kOe y opera entre 1.9 K y 400 K.

Un trozo de cinta de unos 4.0 mm de longitud fue cortado, y encolado al portamuestras y el campo magnético se aplicó a lo largo de la cinta.

Para la determinación de las fases magnéticas presentes y la temperatura de Curie (T_C), se midieron las curvas termomagnéticas $M(T)$. A partir de a los termomagnetogramas en régimen de enfriamiento y calentamiento obtenidos para $H= 50$ Oe, se determinaron las temperaturas de la transición martensítica directa e inversa (M_s , M_f , A_s y A_f , respectivamente) y las temperaturas de Curie de la austenita y la martensita (T_C^A y T_C^M respectivamente). La variación de temperatura y campo en el PPMS se fijaron para cada valor en régimen “No overshoot”.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] O. N. Mohantty, C. S. Sivaramakrishnan, *ICM* (1989) 117-132
- [2] E. N. Kaufmann, *Characterization of Materials Volume 1*, Wiley-Interscience 2003.
- [3] P. J. Haines, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, RSC 2002.
- [4] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, Wiley-Interscience 1996
- [5] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer 2005.
- [6] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, IEEE Press-Wiley 2009.

CAPITULO 3. RESULTADOS.

3.1 Análisis de fases, microestructura y composición química elemental de las cintas recién fundidas.

La figura 3.1 muestra los patrones de difracción de rayos X para las cintas recién fundidas medidos a temperatura ambiente. El difractograma (a) muestra el patrón cuando la radiación incide sobre la cara de las cintas que está contacto con la rueda de cobre durante el proceso de solidificación, el (b) corresponde a la cara de no contacto con la rueda, y el (c) corresponde a una muestra en que se mezclan ambas caras por igual. Este experimento se realizó con el objetivo de determinar si había diferencias en la fase que se forma en una y otra superficie de las cintas debido a la velocidad de enfriamiento, ya que la superficie en contacto con la rueda se enfría más rápidamente y el gradiente decrece según nos movemos hacia la otra superficie.

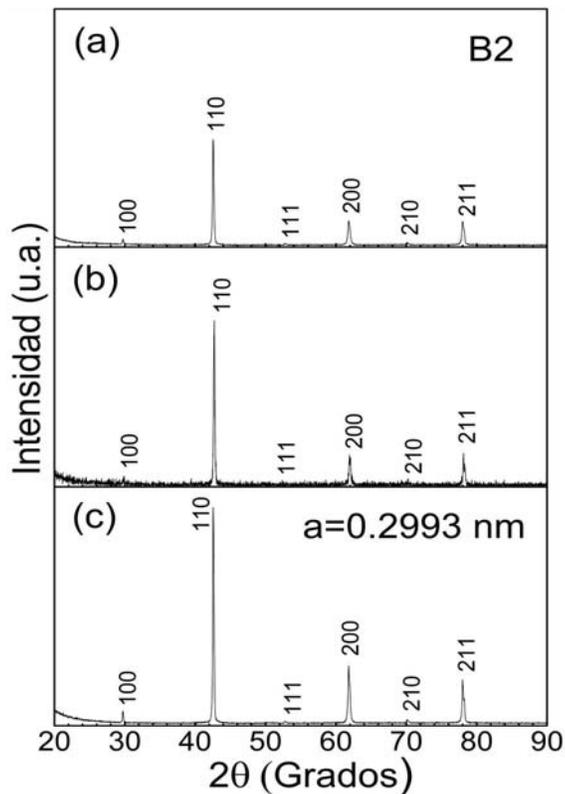


Figura 3.1. Difractogramas de las cintas recién fundidas (CuK α): **(a)** cara de contacto con la rueda; **(b)** cara que no está en contacto con la rueda, y; **(c)** combinación de ambas caras.

En todos los casos los patrones de difracción fueron indexados sobre la base de una estructura cúbica tipo B2, con parámetro de red $a=0.2993$ nm. Este resultado está en buena concordancia con lo reportado con anterioridad en la literatura para la fase austenita en cintas recién fundidas en el sistema Ni-Mn-In con composición similar obtenidas también por enfriamiento rápido [1,2], y contrasta con lo observado en aleaciones masivas donde la fase austenita suele tener una estructura cúbica altamente ordenada $L2_1$ [3,4]. La diferencia de intensidad que muestran los difractogramas (a) y (b), esto es, entre la superficie de contacto y no contacto, refleja la diferencia en cristalinidad.

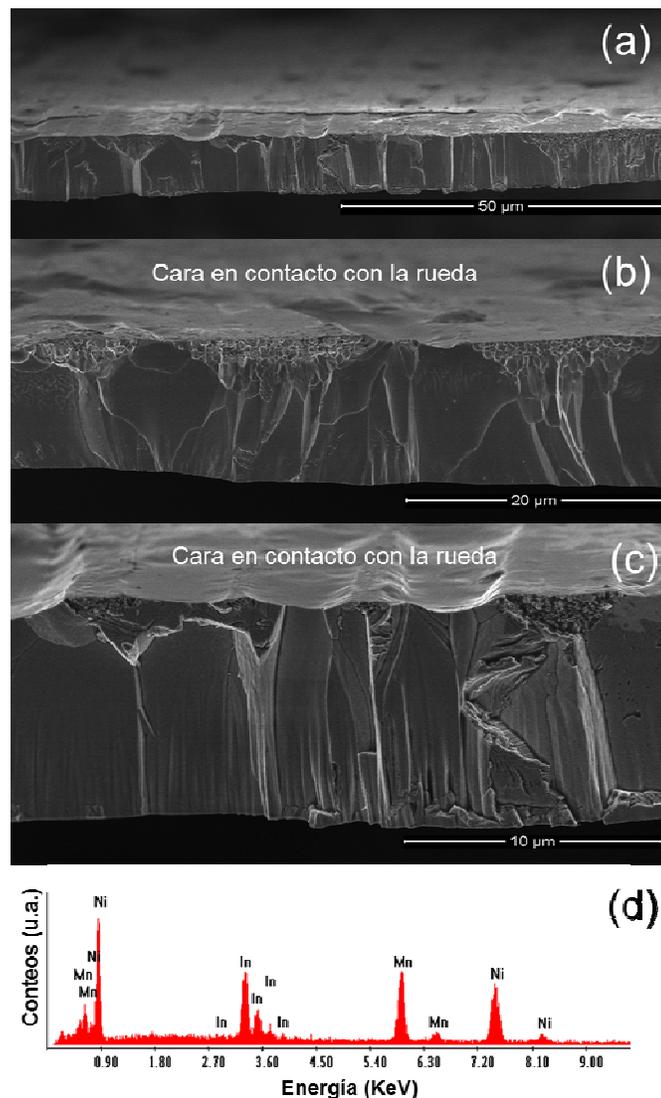


Figura 3.2. Micrografías SEM a distintos aumentos de la sección transversal para cintas recién fundidas. En (d) se presenta un espectro típico de EDS. La composición media determinada fue $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{13.5}$.

Las micrografías típicas de la sección transversal a distintos aumentos de las cintas aparecen en las figuras 3.2 (a), (b) y (c). Las cintas mostraron un grosor medio estimado entre 9-10 μm . Es decir, son muy finas, lo que concuerda con la alta velocidad de enfriamiento utilizada. Como se conoce, con el aumento de la velocidad de enfriamiento se reduce el espesor de las cintas [5]. Como se observa, las cintas están mayormente compuestas por granos columnares microcristalinos que crecen a través de todo su grosor. Por lo tanto, podemos decir que su microestructura es del tipo columnar con un alto grado de orientación preferencial entre granos.

La figura 3.2 (d) se presenta un espectro típico de EDS. Para obtener la composición química elemental se hicieron 35 análisis en la sección transversal y por ambas caras de las cintas en varios trozos de muestra. La composición media fue $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{13.5}$.

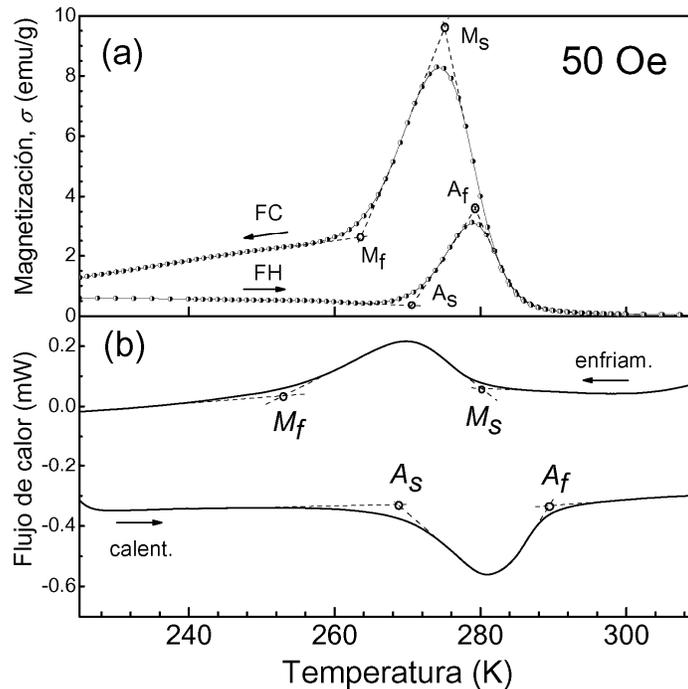


Figura 3.3. (a) Curvas $\sigma(T)^{50\text{Oe}}$ y, (b) de calorimetría diferencial de barrido, en régimen de enfriamiento y calentamiento para las cintas recién fundidas.

En las figuras 3 (a) y (b), se muestran, en el mismo rango de temperatura, la curva termomagnética por $H= 50 \text{ Oe}$ y el DSC para las cintas recién fundidas. En cada caso, se ilustra el método de extrapolación empleado para determinar las temperaturas de inicio y fin de la de la transformación martensítica directa e inversa (rectas de trazos discontinuos).

Para las curvas $\sigma(T)^{500e}$ las siglas FH y FC⁵, indican que la curva fue medida en régimen calentamiento y enfriamiento, respectivamente. Las flechas permiten saber si la temperatura está aumentando o decreciendo. M_s y M_f son las temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica (*austenita* \rightarrow *martensita*), respectivamente, mientras que A_s y A_f son las temperaturas de inicio y final de la transformación martensítica reversa (*martensita* \rightarrow *austenita*), respectivamente. Las curvas $\sigma(T)$ y DSC que se presentan en este capítulo siguen la misma simbología. Los valores encontrados por ambas técnicas para las temperaturas de la transición estructural, y las histéresis térmica (determinada por la diferencia $\Delta T = A_f - M_s$), así como los valores de temperatura de Curie (T_c) para ambas fases están en buena concordancia y aparecen resumidos en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Temperaturas de transición de la transformación martensítica directa e inversa, histéresis térmica (determinada como $\Delta T = A_f - M_s$), y temperatura de Curie de la austenita (T_c^A) y la martensita (T_c^M), determinadas a partir de curvas de DSC y $\sigma(T)^{500e}$.

Método empleado	A_s [K]	A_f [K]	M_s [K]	M_f [K]	ΔT [K]	T_c^A [K]	T_c^M [K]
DSC	267	290	281	255	9	-	-
$\sigma(T)^{500e}$	271	279	275	264	4	285	257

La figura 3.4 (a) y (b) muestra las curvas termomagnéticas $\sigma(T)$ para $H= 50$ Oe y 50 kOe, respectivamente. En la gráfica, las flechas indican el régimen a que corresponde cada curva. Nótese la diferencia de magnetización $\Delta\sigma$ o desdoblamiento que existe en la región martensítica entre los tramos de las curvas $\sigma(T)$ a 50 Oe en régimen ZFC y FC-FH (referida como $\Delta\sigma^{50\text{ Oe}}$); esto ha sido atribuido a la coexistencia de interacciones AFM y FM en la fase martensita [4] lo cual es también el origen del efecto de exchange bias que se observa debajo de ~ 100 K [6-10]. De la curva a 50 kOe se observa la transición *martensita* \rightarrow *austenita* viene acompañada de un incremento notable en la magnetización de saturación (σ_s). Este aumento de magnetización de saturación es debido a que, cuando ocurre la transformación, los átomos de Mn se sitúan a distancias tales que la interacción

⁵ Por razones de simplicidad en la tesis seguimos la nomenclatura que se utiliza en la literatura en inglés. A saber: FH - calentamiento con campo aplicado; FC – enfriamiento con campo aplicado, y; ZFC – enfriamiento en campo cero, se aplica H y se calienta.

FM entre ellos se fortalece. Obsérvese también que el rango de existencia en temperatura de la austenita en estado ferromagnético es pequeño (esto es, $A_f - T_C^A = 4$ K). Por su parte, la transición magnética de la austenita y la martensita son anchas en concordancia con el desorden químico característico de la fase B2. Por último, las temperaturas de la transición estructural se modifican ligeramente por efecto del campo magnético aplicado (H). Se reducen los valores de A_s y A_f y de M_s y M_f , respectivamente. Esto es: $\Delta M_s = 30$ K, $\Delta M_f = 0$, $\Delta A_s = 11$ K, y $\Delta A_f = 26$ K.

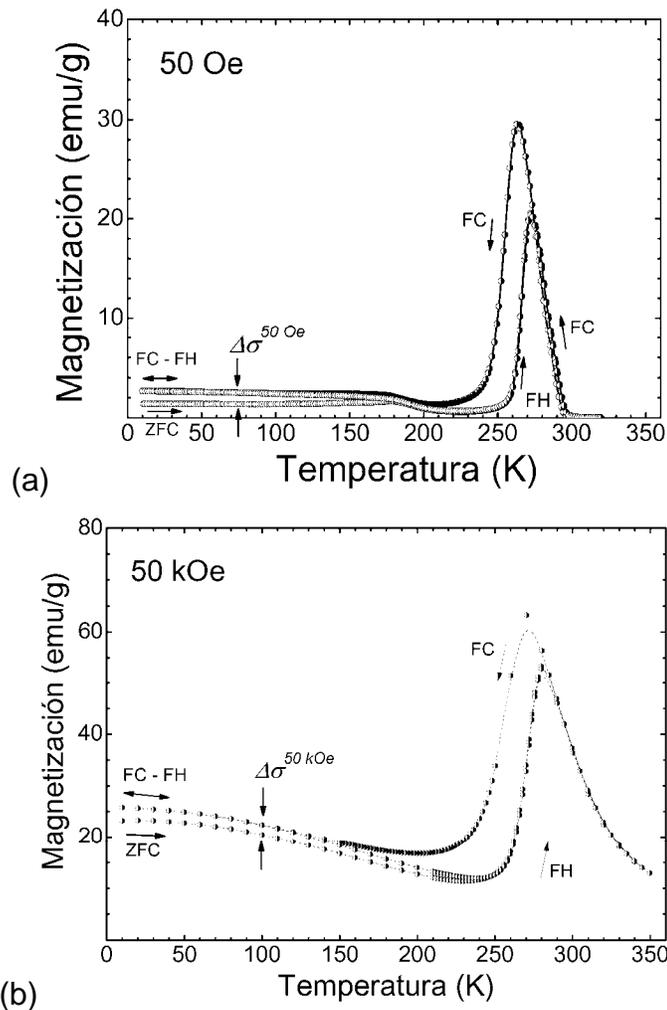


Figura 3.4. Curva termomagnética $\sigma(T)$ a, **(a)** 50 Oe y **(b)** 50 kOe para cintas recién fundidas medidas en régimen ZFC, FC y FH. Las flechas verticales indican la diferencia de magnetización $\Delta\sigma^{50\text{Oe}}$ en la región martensítica.

Nótese la diferencia de magnetización $\Delta\sigma$ que existe en la región martensítica entre los tramos de las curvas $\sigma(T)$ medida en régimen ZFC y FC-FH (referida como $\Delta\sigma^{50\text{kOe}}$). Este

inusual fenómeno se conoce como arresto cinético de la transformación martensítica y ha sido observado en varios materiales magnéticos que presentan transiciones magneto-estructurales inducidas por campo magnético y temperatura como el $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.96}\text{Ru}_{0.04})_2$ [11], las manganitas [12], y en varias aleaciones tipo Heusler en bulto, como es el caso del $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ [13] y $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ [14], y en cintas obtenidas por ‘melt spinning’ de composición $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{In}_{10}$ [15].

El arresto cinético de la transformación martensítica se observa cuando la aleación se enfría en presencia de un campo magnético intenso y consiste en que, por efecto del mismo, una fracción de la austenita queda metaestablemente congelada en la matriz de la martensita [11-15]. En la sección 3.3 se presenta la caracterización que hemos realizado de este fenómeno.

3.2 Efecto del tratamiento térmico en la transformación martensítica y las propiedades magneto-estructurales de las cintas recién fundidas.

A continuación se presenta la caracterización magneto-estructural de las cintas tratadas térmicamente a 800°C durante 10 minutos. Para enfatizar mejor el efecto del tratamiento térmico, algunos resultados se presentan junto con los obtenidos para la muestra recién fundida (que ya fueron presentados en la sección anterior).

La figura 3.5 compara los patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente de la muestra recién fundida [Figura 3.5(a)] y la tratada [Figura 3.5 (b)]; los patrones calculados aparecen trazados en verde. En ambos casos este fue obtenido combinando cintas por ambas caras. Para la muestra tratada el difractograma fue satisfactoriamente indexado sobre la base de una estructura Heusler tipo L_{21} , con parámetro de red $a=6.0$ nm. Por lo tanto, el tratamiento produce la transformación estructural $\text{B}_2 \rightarrow \text{L}_{21}$. Esto es, la aleación sufre un ordenamiento estructural y químico importante. B_2 es considerada una estructura desordenada (la distribución de los átomos en los sitios cristalográficos no es ordenada; el parámetro de celda obtenido fue de 3.0 nm). Cuando se lleva a cabo un tratamiento térmico, el material se ordena química y estructuralmente. Luego el material experimenta una transformación de tipo desorden-orden.

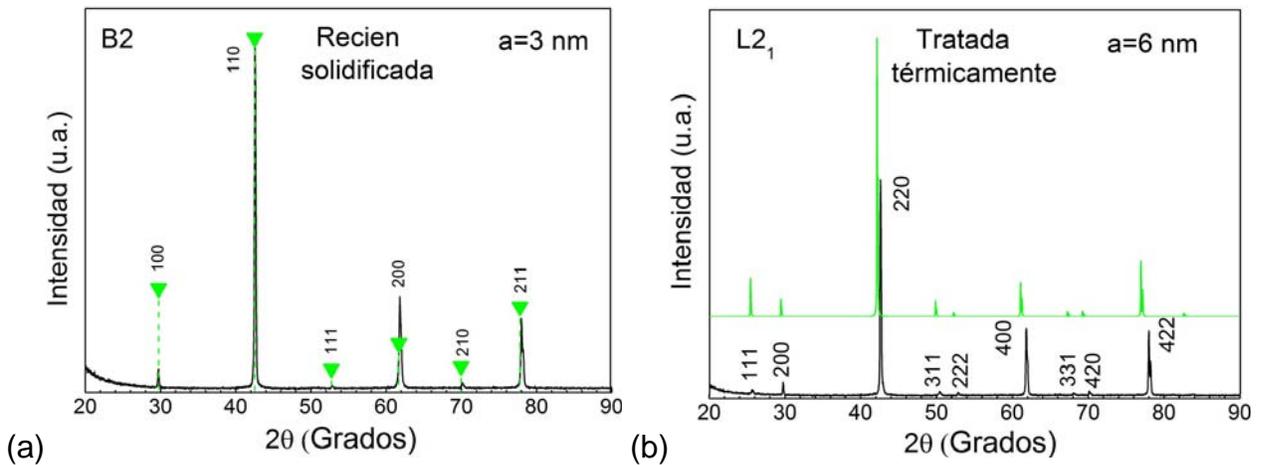


Figura 3.5. Comparación de los difractogramas (CuK α) para las cintas, **(a)** recién fundidas y, **(b)** tratadas térmicamente a 800°C durante 10 minutos.

Las figuras 3.6 (a), (b) y (c) muestran la microestructura típica de la sección transversal a distintos aumentos de las cintas tratadas. Como se puede observar, la microestructura columnar de las cintas no sufre cambios importantes (ni en sus características generales, ni en el tamaño medio de grano). El efecto principal del tratamiento térmico es la mejor definición de las columnas y el crecimiento de los granos de menor tamaño que se forman en algunas regiones de la superficie de la cinta que contacta con la rueda durante el proceso de solidificación. Es de esperar que un mayor tiempo de tratamiento mejore la definición de las columnas y produzca el crecimiento de los granos.

A partir de un total de 90 análisis por EDS de la composición química elemental, se concluyó que las cintas tratadas presentan la composición media Ni_{51.5}Mn_{33.5}In₁₅. En la figura 3.6 (d) aparece un espectro típico de EDS.

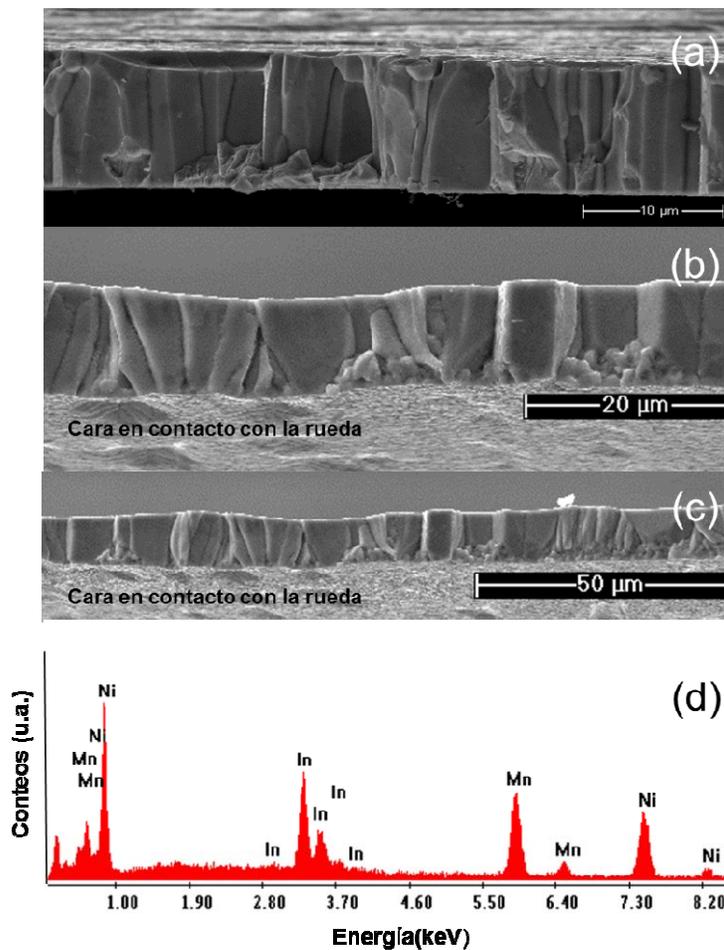


Figura 3.6. Micrografías SEM a distintos aumentos de la sección transversal para cintas tratadas a 800°C durante 10 minutos. En (d) se presenta un espectro típico de EDS. La composición media determinada fue $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33.5}\text{In}_{15}$.

La figura 3.7, compara las curva termomagnética a 50 Oe y los DSC para las cintas recién fundidas [(a) y (b)] y tratadas térmicamente [(c) y (d)]. Los valores de las temperaturas de transformación estructural y la temperatura de Curie de ambas fases obtenidos por ambas técnicas aparecen en la Tabla 3.2. Como se puede observar, todas las temperaturas se modifican ligeramente con el tratamiento térmico, corriéndose hacia temperaturas más altas. Esto es: $\Delta M_s = 30$ K, $\Delta M_f = 0$ K, $\Delta A_s = 11$ K, y $\Delta A_f = 26$ K. Las variaciones de magnetización para todas las transiciones son también más abruptas.

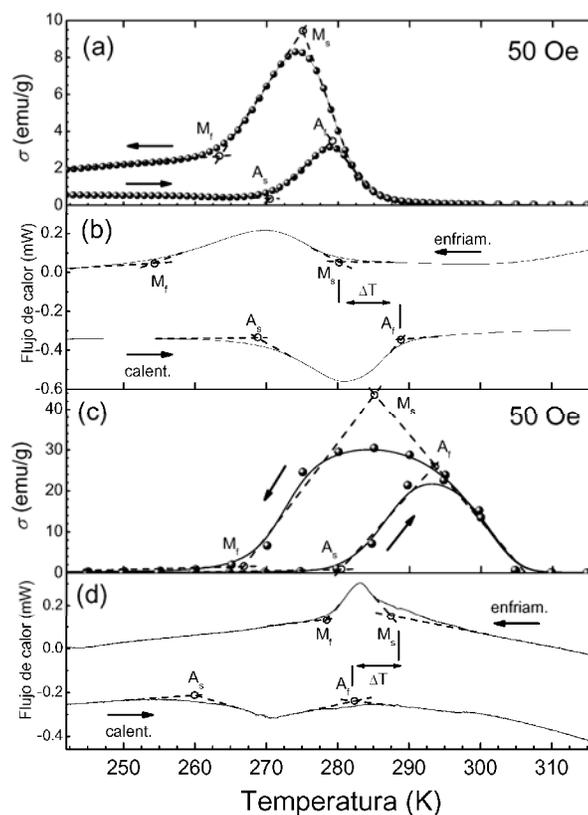


Figura 3.7. Comparación de las curvas de $\sigma(T)^{50\text{ Oe}}$ y DSC en régimen de enfriamiento y calentamiento para cintas, [(a) y (b)] recién fundidas y, [(c) y (d)] tratadas térmicamente.

Tabla 3.2. Temperaturas de transición de la transformación martensítica directa e inversa, histéresis térmica (determinada como $\Delta T = A_f - M_s$), temperatura de Curie de la austenita (T_C^A) y temperatura de Curie de la martensita (T_C^M) para las cintas recién fundidas y tratadas determinadas a partir de curvas de $\sigma(T)^{50\text{ Oe}}$ y de calorimetría diferencial de barrido.

Muestra y método empleado para la determinación	A_s [K]	A_f [K]	M_s [K]	M_f [K]	ΔT [K]	T_C^A [K]	T_C^M [K]
Muestra recién fundida - DSC	267	290	281	255	9	-	-
Muestra recién fundida - $\sigma(T)^{50\text{ Oe}}$	271	279	275	264	4	284	185
Muestra tratada - DSC	260	282	287	278	5	-	-
Muestra tratada - $\sigma(T)^{50\text{ Oe}}$	282	305	305	264	0	303	195

En la figura 3.8 se presenta las curvas termomagnéticas $\sigma(T)$ a 50 kOe. Como consecuencia del tratamiento térmico la magnetización de saturación de ambas fases aumenta como consecuencia del mayor orden químico y estructural. Luego el menor valor de magnetización de saturación en la muestra recién fundida está relacionado con el

desorden químico y estructural propio de la fase B2; cuando el material es enfriado, este desorden se transfiere a la fase martensita que resulta.

Como se conoce, las propiedades magnéticas de estos materiales dependen fuertemente de la distancia entre los átomos de manganeso (Mn-Mn) [4,16]. Entre los átomos de Mn situados en los sitios regulares el acoplamiento e interacción de intercambio es ferromagnética (FM), mientras que entre los Mn en sitios regulares e irregulares es anti-ferromagnética (AFM), ya que se trata de una estructura en la que ambos coexisten [17]. Los resultados observados, a saber la mayor magnetización de saturación y el cambio más abrupto de la magnetización cuando ocurren las transiciones estructurales y magnéticas en la muestra tratada, se explican por el reforzamiento de las interacciones FM en ambas fases debido a la mayor homogeneidad química y ordenamiento estructural.

Otro resultado interesante es que la curva $\sigma(T)^{50kOe}$ ya no presenta diferencia de magnetización $\Delta\sigma$ en la región martensítica entre los tramos de las curvas en régimen ZFC y FC-FH. Es decir, la muestra tratada no presenta arresto cinético de la transformación martensítica.

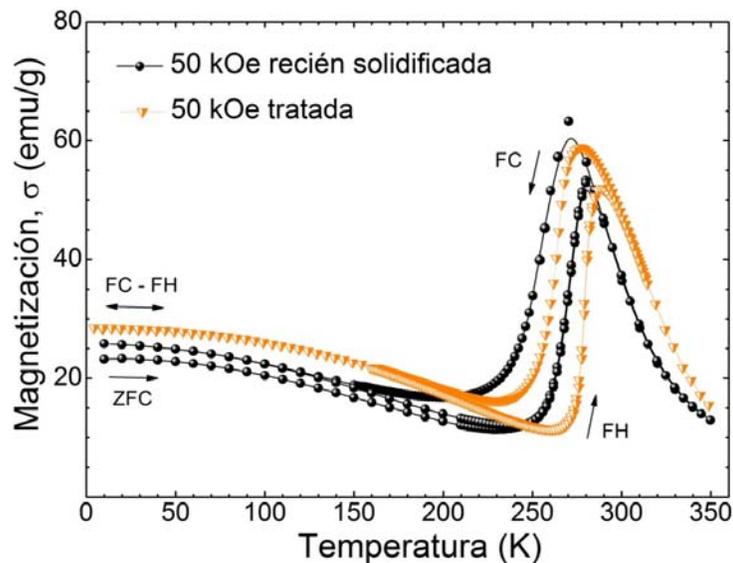


Figura 3.8. Curvas termomagnéticas a 50 kOe para cintas recién fundidas (**círculos negros**), y tratadas térmicamente a 800°C durante 10 minutos (**símbolos cruzados**).

3.3 Caracterización del arresto cinético de la transformación martensítica observado en las cintas recién fundidas.

La figura 3.9 muestra el comportamiento de las curvas de termomagnéticas medidas para diferentes valores de campo magnético entre 10 kOe y 90 kOe. Nótese que para $H=10$ kOe las ramas ZFC y FC-FH de las curvas están prácticamente solapadas en la región martensítica por debajo de 150 K (en rigor, deberían estar completamente superpuestas). Sin embargo, si se magnifica la figura, entre ellas aparece una diferencia muy pequeña de magnetización que denotaremos como $\Delta\sigma^{FC-ZFC}$ (por ejemplo, para $T=100$ K, $\Delta\sigma^{FC-ZFC} \sim 0.4$ emu/g). Como se puede ver de la figura, esta diferencia aumenta con el valor de campo H aplicado. Como ya anticipamos, este fenómeno se conoce como arresto cinético de la transformación martensítica y, en lo que sigue, caracterizamos algunos de sus rasgos.

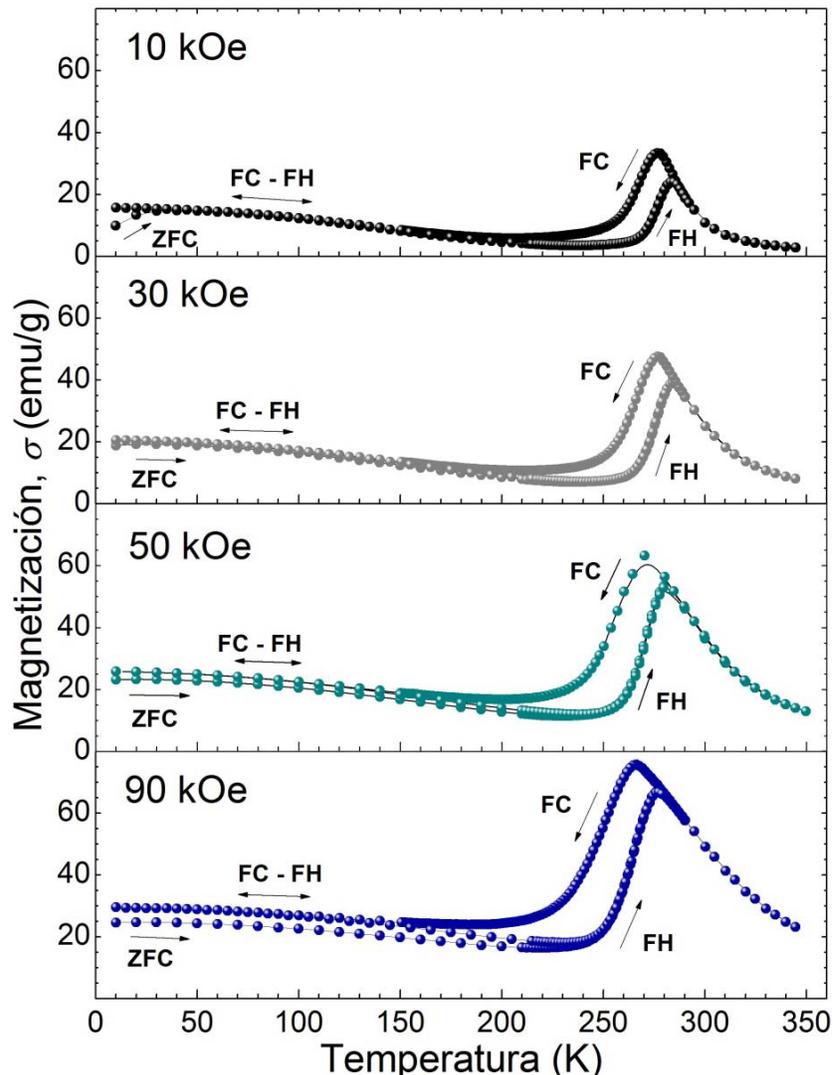


Figura 3.9. Curvas termomagnéticas para cintas recién fundidas medidas para diferentes valores de campo: (a) 10 kOe; (b) 30 kOe; (c) 50 kOe, y; (d) 90 kOe.

En la figura 3.10 se grafica la diferencia de magnetización entre las ramas FC y ZFC de la curva $\sigma(T)$, que denominaremos $\Delta\sigma^{FC-ZFC}$, en función del valor de campo H para el intervalo de temperatura $10\text{ K} \leq T \leq 200\text{ K}$. Nótese que, excepto para muy bajas temperaturas (esto es, para $T=10\text{ K}$) donde para $H=10\text{ kOe}$ cierto comportamiento “anómalo” se observa (la disminución de la magnetización) la diferencia $\Delta\sigma^{FC-ZFC}$ aumenta cuasi-linealmente con el valor de campo. Este resultado es lógico, ya que el arresto cinético de la transformación martensítica debe incrementarse con H ; incluso, si el campo es lo suficientemente intenso y sobrepasa cierto valor umbral H_0 , la transformación martensítica puede quedar suprimida completamente [11-15].

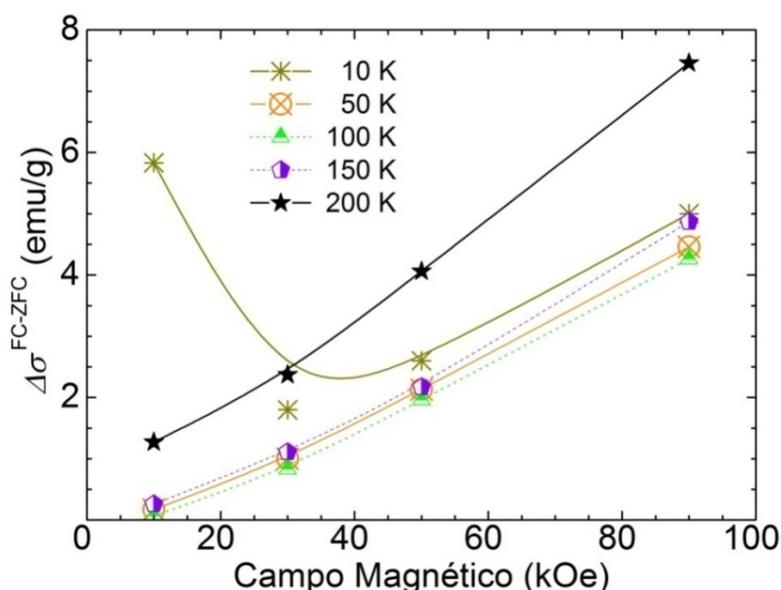


Figura 3.10. Dependencia con el campo magnético de la diferencia de magnetización entre la rama de la curva $\sigma(T)$ medida en régimen FC y ZFC, referida como $\Delta\sigma^{FC-ZFC}$, en la región martensítica para cintas recién fundidas ($10\text{ kOe} \leq H \leq 90\text{ kOe}$).

El aumento considerable de $\Delta\sigma^{FC-ZFC}$ para $T=10\text{ K}$ y $H < 50\text{ kOe}$ puede estar relacionado con el comportamiento “anómalo” antes mencionado, esto es, por reforzamiento de las interacciones AFM en la martensita a muy bajas temperaturas. Sin embargo, es importante hacer notar que no se hizo un estudio detallado sobre el origen de este comportamiento.

El arresto cinético en la transformación martensítica da lugar a un sistema inhomogéneo constituido por una matriz de fase martensita junto con cierta fracción volumétrica de fase austenita en no-equilibrio (metaestable) congelada por efecto del campo. Esto es lo que explica el incremento en la magnetización de saturación que revela la curva $\sigma(T)$ medida

en régimen FC. Por lo tanto, la metaestabilidad debe ser una de las características distintivas del sistema. Una manera de probar la naturaleza metaestable del estado FC es introducir fluctuaciones térmicas mediante un barrido de temperatura en aumento y decremento desde la más baja temperatura (10 K) hasta cierta temperatura T_{max} que se va incrementando en la región martensítica. Según se ha reportado en otros sistemas [11-15], la metaestabilidad debe manifestarse como un decremento paulatino de la magnetización ya que, en teoría, el sistema debe tender al estado ZFC que es el estado de equilibrio. La figura 3.13 (a) muestra los resultados obtenidos cuando se hace un barrido sucesivo (continuo) desde 10 K hasta T_{max} para valores de $T_{max}= 50$ K (rango 1), 100 K (rango 2) y 150 K (rango 3). En todos los casos, después de haber previamente enfriado la muestra en régimen FC con $H= 50$ kOe, el barrido sucesivo en temperatura que se sigue es el siguiente: $10 \text{ K} \rightarrow T_{max} \rightarrow 10 \text{ K}$. Obsérvese que, en efecto, después de cada ciclo las magnetización a 10 K va decreciendo paulatinamente debido a que las fluctuaciones térmicas van transformando cierta fracción de austenita en martensita.

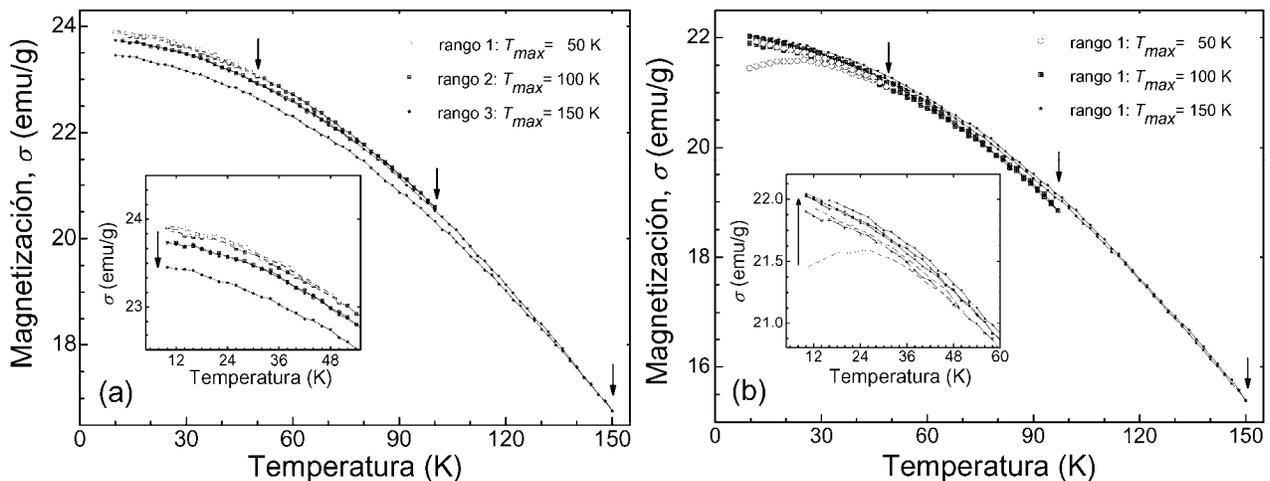


Figura 3.13. Comportamiento de la curva termomagnética $\sigma(T)$ para $H= 50$ kOe: **(a)** después de enfriar en régimen FC se hacen barridos sucesivos en temperatura entre 10 K y valores de temperatura máxima T_{max} de 50 K (rango 1), 100 K (rango 2) y 150 K (rango 3). **(b)** después de enfriar en régimen ZFC se hacen barridos sucesivos en temperatura entre 10 K y valores de temperatura máxima T_{max} de 50 K (rango 1), 100 K (rango 2) y 150 K (rango 3). Los valores de T_{max} vienen indicados por las flechas verticales.

Por el contrario, la Figura 3.13 (b) ilustra que si se realiza el mismo experimento pero partiendo ahora del estado ZFC para la muestra⁶ el resultado es bien diferente. En este caso, se observa que las curvas de enfriamiento reflejan un aumento en la magnetización cuando regresan a 10 K según se incrementa T_{max} (indicado con la flecha vertical en la figura insertada) lo que puede estar relacionado con que las interfaces AFM, que son las mismas que dan origen al efecto de exchange bias, quedan metaestablemente acopladas con las FM por efecto del campo. Este resultado, además de enfatizar las diferencias entre el estado ZFC y el FC, subraya la metaestabilidad de éste último.

Para la aleación $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ se ha reportado que toda la fracción de austenita congelada en la martensita depende únicamente del campo [15]. Esto es, cuando se enfría con campo hasta una temperatura dada en la región martensítica, se retira el campo y se vuelve a aplicar la magnetización alcanza el valor que tenía en para la curva $\sigma(T)$ medida en régimen ZFC.

A continuación se realizan experimentos similares al descrito para la aleación $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ para $H=50$ kOe con el objetivo de estudiar la reversibilidad de la fracción de austenita congelada en la matriz martensítica entre 10 K y 200 K. Esto se ha hecho midiendo las llamadas curvas de magnetización termo-remanentes a varias temperaturas $\sigma(H)^{TR}$ seguido de las curvas $\sigma(H)$ en aumento y decremento de campo, y su comparación con las curvas $\sigma(H)$ medidas después de hacer un enfriamiento con campo cero en aumento y decremento de campo (es decir, se sigue el régimen que se suele llamar en la literatura como ZFC). El protocolo térmico que se siguió en cada caso es el siguiente:

Protocolo térmomagnético – curvas termo-remanentes $\sigma(H)^{TR}$. Con $H=0$, se calienta desde temperatura ambiente (300 K) hasta 320 K, se fija $H= 50$ kOe, y se enfría hasta la temperatura de medición T_{medic} en cuestión, se va disminuyendo el campo hasta cero y se va midiendo la curva $\sigma(H)^{TR}$ (curva termo-remanente 1 en decremento de campo: $\sigma(H)^{TR-1}$) a continuación se miden la curva $\sigma(H)$ en aumento (curva termo-remanente en aumento de campo: $\sigma(H)^{TR-2}$) y decremento campo (curva termo-remanente en decremento de campo: $\sigma(H)^{TR-3}$).

Protocolo térmomagnético – curvas de magnetización después de enfriar con campo cero $\sigma(H)^{ZFC}$. Con $H=0$, se calienta desde temperatura ambiente (300 K) hasta 320

⁶ En este caso la muestra se enfría en régimen ZFC, o sea con $H= 0$ kOe, desde 320 K y, a posteriori, es que se efectúa el barrido sucesivo en temperatura. Es decir los tres ciclos: 10 K \rightarrow T_{max} \rightarrow 10 K.

K, y se enfría hasta la temperatura de medición T_{medic} en cuestión, se mide la curva $\sigma(H)^{ZFC}$ en aumento de campo $\sigma(H)^{ZFC-FU}$ hasta $H_{max}=50$ kOe, y a continuación se mide la curva $\sigma(H)$ en decremento de campo $\sigma(H)^{ZFC-FD}$.

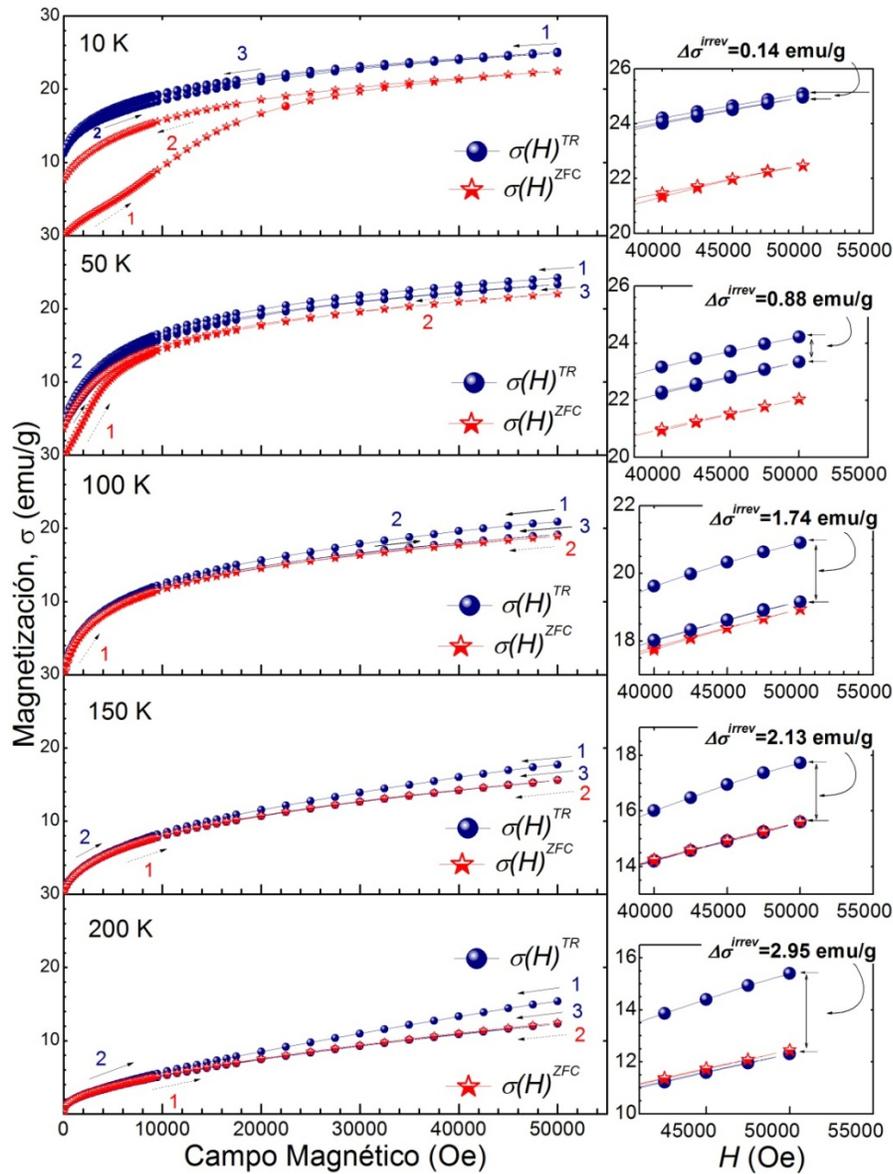


Figura 3.11. Curvas de magnetización en aumento y decremento de campo después de enfriar en régimen ZFC (círculo cruzado, referidas en el texto como $\sigma(H)^{ZFC-FU}$ y $\sigma(H)^{ZFC-FD}$), y curvas termo-remanentes $\sigma(H)^{TR}$ en decremento, aumento y decremento de campo (símbolo estrella, referidas en el texto como $\sigma(H)^{TR-1}$, $\sigma(H)^{TR-2}$ y $\sigma(H)^{TR-3}$), en la región martensítica para las cintas recién fundidas: (a) 10 K; (b) 50 K; (c) 100 K; (d) 150 K, y; (e) 200 K. La columna de la derecha muestra un acercamiento para que se observe la diferencia de magnetización $\Delta\sigma$ que se tiene en cada caso.

La figura 3.11 compara el comportamiento de las curvas de magnetización $\sigma(H)^{TR}$ (símbolo estrella) y $\sigma(H)^{ZFC}$ (círculo cruzado) medidas según los protocolos antes descritos

para diferentes valores de temperatura hasta $H= 50$ kOe. Las flechas indican el incremento o decremento de H . La diferencia de magnetización entre la curva $\sigma(H)^{TR-1}$ y $\sigma(H)^{TR-2}$, señalada como $\Delta\sigma^{irrev}$ en la columna derecha debe ser proporcional a la fracción de austenita que se descongela de su estado metaestable transformándose en martensita. Y, si una vez que se retira el campo toda la austenita se transforma en martensita debería coincidir con el valor de $\sigma(H)^{ZFC-FU}$ a 50 kOe. Nótese, que, por ejemplo, para $T= 10$ K, $\Delta\sigma^{irrev}$ es muy pequeña (~ 0.14 emu/g) y hay una diferencia notable con el valor que se obtiene para la curva $\sigma(H)^{TR-1}$. La figura 3.12 muestra la dependencia de $\Delta\sigma^{irrev}$ con la temperatura y se compara, para cada temperatura, con la diferencia de magnetización que se obtiene de las ramas FC y ZFC de la curva $\sigma(T)$ medida a 50 kOe. El comportamiento observado para $\Delta\sigma^{irrev}$ indica que en la medida que baja la temperatura la configuración de dominios martensíticos que se forman durante el enfriamiento en presencia de campo es tal que cuando el campo se retira es energéticamente desfavorable que las regiones en que la austenita está arrestada en la matriz martensítica forme dominios martensíticos. Luego, la situación es bien diferente a la reportada para la aleación $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ [15].

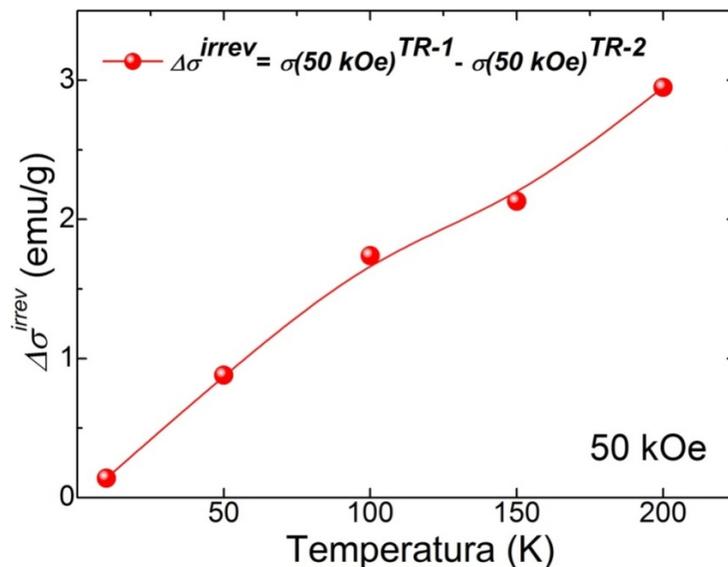


Figura 3.12. Dependencia de $\Delta\sigma^{irrev}$ con la temperatura para $H= 50$ kOe.

Por último, la figura 3.13 revela como los valores de magnetización que se obtienen para 50 kOe a partir de la curva $\sigma(T)$ a 50 kOe difieren de los obtenidos a partir de las curvas $\sigma(H)^{TR-1}$ y $\sigma(H)^{ZFC-FU}$. Esto se debe, a que el estado de magnetización que se alcanza

depende de la historia térmica. En la referencia 11 se muestra como la dependencia de la fracción arrestada en régimen de enfriamiento para el $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.96}\text{Ru}_{0.04})_2$ depende de la velocidad de enfriamiento, lo cual es una característica distintiva de los sistemas que presentan arresto cinético de una transformación estructural. Mientras mayor es la velocidad de enfriamiento mayor es la fracción arrestada, esto coincide con que las curvas $\sigma(H)^{TR-1}$ y $\sigma(H)^{ZFC-FU}$ se miden más lentamente que la curva $\sigma(T)$.

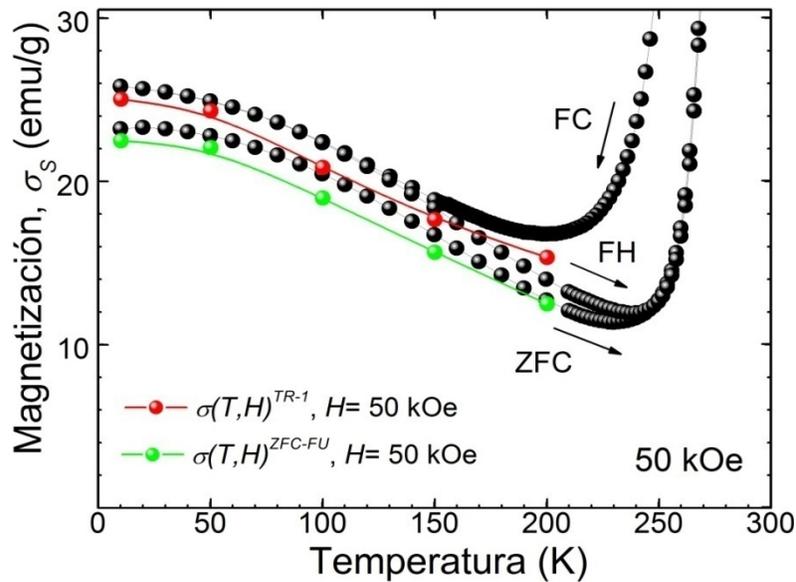


Figura 3.13. Comparación de los valores de magnetización de saturación σ_s medidos a 50 kOe a partir de las curvas $\sigma(H)^{TR-1}$ (círculos) y $\sigma(H)^{ZFC-FU}$ (rombos) con los que se obtienen en las ramas FC y ZFC, respectivamente para la curva $\sigma(T)$.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] T. Sanchez, J. L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, J. D. Santos, M. L. Sánchez, M. J. Perez, R. Sato Turtelli, R. Grössinger, *Materials Science Forum*, 635 (2010) 81.
- [2] J. L. Sánchez Llamazares, H. Flores-Zúñiga, C. F. Sánchez-Valdés, C. García, *J. Appl. Phys.* (2012) aceptado para su publication.
- [3] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4358.
- [4] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Mya, Ll. Mañosa, A. Planes, *Phys. Review B*, 73 (2006) 174413.
- [5] O. N. Mohantty, C. S. Sivaramakrishnan, *ICM* (1989) 117-132
- [6] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 072510.
- [7] Z. Li, C. Jing, J. Chen, S. Yuan, S. Cao, J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 112505.
- [8] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 113914.
- [9] I. Dubenko, M. Khan, A. Kumar, B. R. Gautam, S. Stadler, N. Ali, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 754.
- [10] C. Jing, J. Chen, Z. Li, Y. Quiao, B. Kang, S. Cao, J. Zhang, *J. Alloys Compounds*, (2008) *J. Alloys Compd.* 475 (2009) 1.
- [11] M. K. Chattopadhyay, S. B. Roy, P. Chaddah, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 180401.
- [12] K. Kumar *et al.*, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 184435.
- [13] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, S. B. Roy, *Physical review B* 76 (2007) 140401R.
- [14] W. Ito *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 92, (2008) 021908
- [15] J.L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, J. J. Suñol, C. García, C. A. Ross, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 09A956.
- [16] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, *New Series Springer Group III*, 19/c (1988) 75.
- [17] P. J. Brown, A. P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, K. U. Neumann, K. Oikata, B. Ouladdiaf, K. R. A. Ziebeck, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 2249.

CONCLUSIONES

El estudio realizado sobre la transformación martensítica y el comportamiento magneto-estructural de cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido de una aleación ferromagnética con memoria de forma con composición química elemental promedio $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{13.5}$, tanto en estado recién fundido como después de un tratamiento térmico corto a 800°C durante 10 minutos (en vacío) nos permitió llegar a las siguientes conclusiones:

1. La aleación recién solidificada cristaliza en fase AST con estructura B2. Para la misma se observa arresto cinético de la transformación martensítica.
2. La composición ($\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{13.5}$) difiere de la nominal ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$), lo que se atribuye a la evaporación y reacción del Mn con el crisol de cuarzo durante el proceso de preparación.
3. El tratamiento térmico induce la transformación estructural $\text{B2} \rightarrow \text{L2}_1$. Tal que el ordenamiento químico y estructural que se produce lleva al reforzamiento de las interacciones FM entre los átomos de Mn lo que se refleja en: (i) el incremento de σ_S ; (ii) un cambio más abrupto de la magnetización tanto cuando se produce la transformación estructural y magnética de fases.
4. Se comprobó que el estado FC es metaestable y depende de la historia térmica.
5. La fracción de AST arrestada metaestablemente en la matriz martensítica aumenta con H y la disminución de la temperatura.
6. Las cintas tratadas térmicamente no presentan arresto cinético de la TM. Esto sugiere una relación entre la ocurrencia de este fenómeno en estas aleaciones con el desorden químico y estructural de la estructura B2.