

**IPICYT**

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

**POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS**

**Arresto cinético de la transformación martensítica en aleaciones  
 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  y  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$  y efecto magnetocalórico de la  
fase austenita en aleaciones  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ )**

Tesis que presenta

**Francisco Manuel Lino Zapata**

Para obtener el grado de

**Doctor en Ciencias Aplicadas**

en la opción de

**Nanociencias y Materiales**

Directores de la Tesis:

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

Dr. David Ríos Jara

San Luis Potosí, S.L.P., mes de año



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Arresto cinético de la transformación martensítica en aleaciones  $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$  y  $Ni_{45}Co_5Mn_{36.8}In_{13.2}$  y efecto magnetocalórico de la fase austenita en aleaciones  $Ni_{50}Mn_{34}In_{16-x}Si_x$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ )**" presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Francisco Manuel Lino Zapata** y aprobada el **dos de noviembre de dos mil diecisiete** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

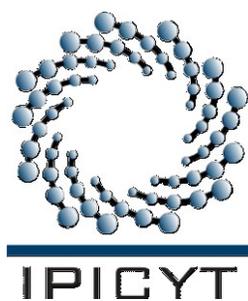
**Dr. José Luis Sánchez Llamazares**  
Codirector de la tesis

**Dr. David Ríos Jara**  
Codirector de la tesis

**Dr. Armando Encinas Oropesa**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Miembro del Comité Tutorial

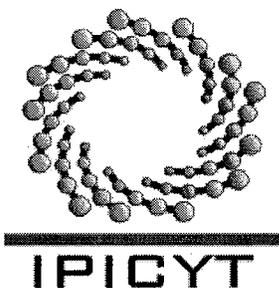
**Dr. Miguel Avalos Borja**  
Miembro del Comité Tutorial



## **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 de los Doctores José Luis Sánchez Llamazares y David Ríos Jara.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (332073) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. La misma recibió también el apoyo de Conacyt en el marco del proyecto de Ciencia Básica CB-2010-01- 156932 (S3170), cuyo responsable técnico fue el Dr. José Luis Sánchez Llamazares.



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

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 008 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 2 días del mes de noviembre del año 2017, se reunió a las 10:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Armando Encinas Oropesa</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Miguel Avalos Borja</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>UAEH</b>
<b>Dr. David Ríos Jara</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Horacio Flores Zúñiga</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. José Luis Sánchez Llamazares</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

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

**DOCTOR EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó el C.

**Francisco Manuel Lino Zapata**

sobre la Tesis intitulada:

*Arresto cinético de la transformación martensítica en aleaciones  $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$  y  $Ni_{45}Co_5Mn_{36.8}In_{13.2}$  y efecto magnetocalórico para la fase austenita en aleaciones  $Ni_{50}Mn_{34}In_{16-x}Si_x$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ )*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. David Ríos Jara**  
**Dr. José Luis Sánchez Llamazares**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 12:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 2 días del mes de noviembre de 2017.

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Secretario Académico



## **Dedicatorias**

A toda mi familia y amigos.

A mi curiosidad científica.

A mis dos guías diarias en esta área de investigación  
(Dr. José Luis Sánchez Llamazares y Dr. Horacio Flores Zúñiga).

## **Agradecimientos**

A mi Madre María Inés Zapata Martínez, mi tía Magdalena Zapata Martínez, Ricardo Flores Zapata, Norma Angélica, Regina y a todos mis parientes y cercanos a la familia por todo su amor y apoyo que me han otorgado.

A mis amigos y amigas por todo su amor y apoyo que me han otorgado.

A mis asesores por su apoyo, las enseñanzas impartidas, y la paciencia mostrada.

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

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Materiales (LINAN)-IPICYT, específicamente a la M. en C. Beatriz A. Rivera Escoto, a la Dr. Gladis J. Labrada Delgado y a la M. en C. Ana I. Peña Maldonado por su entrenamiento durante mis estudios y por facilitar el uso de sus instalaciones para mi investigación.

Al IPICYT por facilitar el uso de todas sus instalaciones y los apoyos recibidos, y al personal administrativo por su labor realizada.

A la UNAM-IIM por facilitar el uso de sus instalaciones y al Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez por su apoyo y enseñanzas durante mi iniciación en la fabricación del cintas de aleaciones por solidificación rápida.

Al CONACYT por la beca recibida.

# 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
Lista de tablas	IX
Lista de figuras	X
Anexos	XV
Abreviaturas	XVI
Resumen	XVIII
Abstract	XX
<b>Introducción.</b>	<b>1</b>
Bibliografía.	6
<b>Capítulo 1. Introducción teórica.</b>	<b>9</b>
1.1 Introducción y objetivos del capítulo.	9
1.2 Transformación martensítica en aleaciones Ni-Mn-X (X=In, Sn, Sb) tipo Heusler.	10
1.2.1 Aleaciones ternarias tipo Heusler.	10
1.2.2 Transformación martensítica. Aspectos Cristalográficos.	11
1.2.3 Nucleación y crecimiento. Aspectos termodinámicos.	14
1.2.4 Aleaciones Ferromagnéticas tipo Heusler.	16
1.3 Efectos debidos a la aplicación de un campo magnético en aleaciones Heusler Ni-Mn-Z (Z=In, Sb, Sn).	18
1.3.1 Fenómeno de arresto cinético.	20
1.3.1.1 Antecedentes.	20
1.3.2 Efecto Magnetocalórico.	21
1.3.2.1 Antecedentes.	21
1.3.2.2 Efecto magnetocalórico directo e inverso.	22
1.3.2.3 Capacidad de refrigeración magnética.	24
1.4 Solidificación rápida. Técnica de temple rotatorio.	26
1.4.1 Antecedentes.	26
1.5 Bibliografía.	27
<b>Capítulo 2. Técnicas experimentales de fabricación y caracterización, y cálculo de los parámetros magnetocalóricos.</b>	<b>29</b>
2.1 Introducción y objetivos del capítulo.	29
2.2 Fabricación de aleaciones por fusión en un horno empleando la técnica de arco eléctrico.	29
2.3 Fabricación de cintas por solidificación rápida empleando la técnica de temple rotatorio ó 'melt spinning'.	30
2.3.1. Condiciones de fabricación.	33
2.4 Calorimetría diferencial de barrido.	35
2.5 Difracción de Rayos X.	36
2.6 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X.	37
2.7 Magnetometría vibracional.	39

2.7.1. Protocolos de medición.	41
2.8 Calculo de los parámetros magnetocalóricos.	42
2.9 Bibliografía.	43
<b>Capítulo 3. Efectos inducidos por campos magnéticos. Estudio del arresto cinético en cintas de la aleación Heusler Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>In<sub>14</sub>.</b>	<b>44</b>
3.1 Introducción y objetivos del capítulo.	44
3.2 Revisión bibliográfica: efectos debido a la influencia de un campo magnético y el fenómeno del arresto cinético en aleaciones Ni-Mn-In.	45
3.3 Síntesis, caracterización magnetoestructural y estudio del arresto cinético de cintas de la aleación Ni <sub>50</sub> Mn <sub>34</sub> In <sub>16</sub> obtenidas por solidificación rápida.	46
3.3.1 Síntesis y caracterización magneto-estructural.	46
3.3.2 Estudio del arresto cinético de la transformación martensítica.	48
3.4 Conclusiones	60
3.5 Bibliografía.	61
<b>Capítulo 4. Efectos inducidos por campos magnéticos. Estudio del arresto cinético en cintas de la aleación Heulser Ni<sub>45</sub>Co<sub>5</sub>Mn<sub>36.8</sub>In<sub>13.2</sub>.</b>	<b>63</b>
4.1 Introducción y objetivos del capítulo.	63
4.2 Revisión bibliográfica: efectos debido a la influencia de un campo magnético y el fenómeno del arresto cinético en aleaciones Ni-Mn-In-Co.	63
4.3 Síntesis, caracterización magnetoestructural y estudio del arresto cinético de las cintas de la aleación Ni <sub>45</sub> Co <sub>5</sub> Mn <sub>36.8</sub> In <sub>13.2</sub> obtenidas por solidificación rápida.	66
4.3.1 Síntesis y caracterización magneto-estructural.	66
4.3.2 Estudio del arresto cinético de la transformación martensítica.	66
4.4 Conclusiones	80
4.5 Bibliografía.	81
<b>Capítulo 5. Propiedades magnéticas y magnetocalóricas de la fase austenita en cintas obtenidas por solidificación rápida de aleaciones Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34</sub>In<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> (0.0 ≤ x ≤ 2.0)</b>	<b>82</b>
5.1 Introducción y objetivos del capítulo.	82
5.2 Revisión bibliográfica: propiedades magnetoestructurales y efecto magnetocalórico en aleaciones Ni-Mn-In y Ni-Mn-In-Si.	83
5.3 Síntesis, caracterización magnetoestructural y propiedades magnetocalóricas de Ni <sub>50</sub> Mn <sub>34</sub> In <sub>16-x</sub> Si <sub>x</sub> (0.0 ≤ x ≤ 2.0) obtenidas por solidificación rápida.	84
5.3.1 Síntesis y caracterización magnetoestructural de las cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente.	84
5.3.2 Propiedades magnetocalóricas de las cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente.	90
5.4 Conclusiones del capítulo.	97
5.5 Bibliografía.	98
<b>Anexos</b>	<b>100</b>
<b>Publicaciones</b>	<b>105</b>

## Lista de tablas

2.1. Elementos químicos utilizados para la elaboración de las aleaciones estudiadas.	34
3.1. Temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica directa e inversa y temperaturas de Curie para las fases austenita ( $T_C^A$ ) y martensita ( $T_C^M$ ) para las cintas AQ y TT estudiadas.	48
4.1. Temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica directa e inversa, temperatura de la transformación martensítica ( $T_M$ ), histéresis térmica ( $\Delta T$ ) y temperatura de Curie para la fase austenita ( $T_C^A$ ).	68
5.1. Propiedades estructurales y magnetocalóricas para cintas AQ (azul) y con TT (rojo) de $Ni_{50}Mn_{34}In_{16-x}Si_x$ ( $x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ y $2.0$ ).	96
5.2 Propiedades magnetocalóricas para $\mu_0\Delta H = 1, 2$ y $5$ T para cintas AQ (azul) y con TT (rojo) de $Ni_{50}Mn_{34}In_{16-x}Si_x$ ( $x=0.0$ y $1.0$ ). Para efectos de comparación se recogen también los resultados reportados para cintas AQ y con TT (10 min, 1073 K) de $Ni_{51.1}Mn_{31.2}In_{17.7}$ [14] y para la fase austenita con TT en muestras en bulto de $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}Si_x$ con $x=0.0, 1.0$ y $2.0$ .	104

# Lista de Figuras

## Capítulo 1

- 1.1. Esquema que ilustra la fase austenita y martensita, a alta y baja temperatura, respectivamente. Se muestran dos variantes de la martensita y el plano de macla que las separa. 12
- 1.2. Esquema que muestra las temperaturas de transformación martensítica durante el enfriamiento (parte superior) y el calentamiento (parte inferior). 13
- 1.3. Figuras que muestran las etapas de la Transformación Martensítica: (a) Deformación inicial de la Transformación Martensítica. Tipos de acomodamiento: (b) Deformación por deslizamiento, y; (c) Deformación por maclado. 14
- 1.4. Representación esquemática de la energía libre de Gibbs para la fase austenita  $G^P$  y la fase martensita  $G^M$ , y su relación con las temperaturas  $M_s$  y  $A_s$ .  $\Delta T_s$  es el subenfriamiento requerido para la transformación. 15
- 1.5. Representación de la estructura cristalina cubica tipo Heusler de: (a) Tipo general, y; (b) De la aleación  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  ferromagnética. 17
- 1.6. Esquema que ilustra la magnetización de cada variante de martensita, sin campo aplicado (izquierda) y con campo aplicado (derecha). 19
- 1.7. Dependencia térmica de la entropía a un campo magnético aplicado para un material ferromagnético. 22

## Capítulo 2

- 2.1. Fotografías del Horno de arco eléctrico de la firma MRF: (a) Vista general, y; (b) Cámara de fusión mostrando la base de Cu y el electrodo de tungsteno. 30
- 2.2. Representación esquemática de: (a) La cámara de un sistema de temple rotatorio y las diferentes partes que la integran, y; (b) El sistema de inyección del chorro de metal líquido sobre la superficie del disco de cobre. 32
- 2.3. Esquemas de la Influencia de la velocidad de la rueda en la microestructura que suelen mostrar las cintas de aleaciones metálicas obtenidas mediante la técnica de temple rotatorio o 'melt spinning'. 33
- 2.4. (a) Representación esquemática de la cámara de trabajo de un calorímetro diferencial de barrido. En la misma se muestra la cámara de trabajo donde se encuentra el material de referencia (R) y el material bajo estudio (S). (b) Representación esquemática de una curva de flujo de 35

calor en la que aparece un pico endotérmico y otro exotérmico.	
2.5. (a) Ejemplo de patrones de difracción de rayos X para polvos de sílice amorfo, cristobalita a alta y baja temperatura, cuarzo $\beta$ y cuarzo $\alpha$ . (b) Difractómetro de polvos marca Bruker, modelo D8 Advance.	36
2.6. Diagrama que muestra el haz incidente de electrones de un microscopio electrónico de barrido sobre un pequeño volumen de material. Del mismo emanan rayos X, electrones retrodispersados, electrones tipo Auger y electrones secundarios. La información que se detecta proviene del volumen ilustrado que tiene forma de “gota”.	38
2.7. Espectro EDS típico de una aleación ternaria de Ni-Mn-In.	39
2.8. (a) Representación esquemática del magnetómetro de muestra vibrante. (b) Plataforma PPMS Quantum Design.	40

### Capítulo 3

3.1. (a) Patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente, y; (b) curvas de $\sigma(T)$ medidas mediante el protocolo ZFC, FC y FH a 5 mT para cintas AQ. El recuadro en (a) muestra la microestructura típica de la sección transversal de las cintas estudiadas. El recuadro en (b) muestra las curvas $\sigma(T)$ (esferas rojas) y de calorimetría diferencial de barrido (línea negra) en la región de la transición estructural.	47
3.2. Curvas $\sigma(T)$ para la muestra AQ medidas siguiendo los protocolos FH, FC y ZFC para campos magnéticos estáticos de: (a) 1 T, (b) 3 T, (c) 5 T, y; (d) 9 T. El recuadro en (c) muestra un acercamiento para la curva de $\sigma(T)$ a 5 T en la región martensítica, para mostrar mejor la diferencia $\Delta\sigma^{FC-ZFC}$ entre las curvas ZFC y FC.	49
3.3. Muestra AQ: (a) $\Delta\sigma^{FC-ZFC}$ como función del campo magnético a diferentes temperaturas en la región martensítica; (b) Dependencia de $\Delta\sigma^{irrev}$ a 5 T con la temperatura en la región martensítica.	50
3.4. Efecto del ciclado térmico entre 10 K y $T_{max}$ (para $T_{max} = 50$ K, 100 K y 150 K) en la curva de $\sigma(T)$ medida a 5 T para la muestra AQ: (a) siguiendo el protocolo FC, y; (b) siguiendo el protocolo ZFC. Recuadros: acercamiento a las curvas de $\sigma(T)$ en la región de baja temperatura.	51
3.5. Curvas de magnetización en aumento y decremento de campo después de enfriar mediante el protocolo ZFC (estrellas rojas, referidas como $\sigma(H)^{ZFC}$ ), y curvas termo-remanentes $\sigma(H)^{TR}$ medidas después de seguir el protocolo FC, en decremento, aumento y decremento de campo (esferas azules, 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 AQ: (a) 10 K; (b) 50 K; (c) 100 K; (d) 150 K, y; (e) 200 K. La columna de la derecha muestra la diferencia de magnetización irreversible $\Delta\sigma^{irrev}$ que se tiene en cada caso.	54

- 3.6. (a) Curva  $\sigma(T)$  en régimen FC a 5 T. Las barras verticales indican las temperaturas a las que se midieron las curvas de relajación magnética. 56  
 (b) Magnetización normalizada  $\sigma/\sigma_0$  contra tiempo medidas a las temperaturas de 10, 100, 150, 235 y 250 K durante 1 hora posterior a la aplicación del protocolo FC a 5 T. Recuadro: curva experimental  $\sigma/\sigma_0(t)$  medida a 10 K y su ajuste que se consigue (línea sólida roja) con una función exponencial del tipo KWW para  $\beta = 0.95$ .
- 3.7. (a) Patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente, y; (b) 57  
 curvas de  $\sigma(T)$  a 5 mT medidas mediante el protocolo ZFC, FC y FH para cintas TT. El recuadro en (a) muestra la microestructura de la sección transversal de una cinta TT. El recuadro en (b) compara las curvas  $\sigma(T)$  medidas mediante el protocolo FC y FH a 5 mT (círculos morados) y las curvas de calorimetría diferencial de barrido (líneas negras) alrededor de la transformación estructural.
- 3.8. Curvas  $\sigma(T)$  medidas a: (a) 5 T, y; (b) 9 T, siguiendo los protocolos 59  
 ZFC, FC y FH para las muestras AQ (círculos negros) y TT (triángulos rojos).

#### Capítulo 4

- 4.1. (a) Patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente. (b) 67  
 Curvas de  $\sigma(T)$  medidas mediante el protocolo ZFC, FC y FH a 5 mT y de calorimetría diferencial de barrido (líneas negras) en la región de la transición estructural de la austenita.
- 4.2. Curvas de  $\sigma(T)$  medidas siguiendo los protocolos FH, FC y ZFC para 69  
 campos magnéticos estáticos de: (a) 5 mT, y; (b) 1, 3, 5, 7 y 9 T. El acercamiento a las curvas  $\sigma(T)$  en la región martensítica a 1, 3 y 5 T, y, 7 y 9 T, se muestran en las figuras (c) y (d), respectivamente. Esto permite visualizar mejor la diferencia  $\Delta\sigma^{\text{FC-ZFC}}$  entre las trayectorias de las curvas ZFC y FC.
- 4.3. Efecto del ciclado térmico entre 10 K y  $T_{max}$  (para  $T_{max}=50$  K, 90 K y 70  
 120 K) en la curva de  $\sigma(T)$  siguiendo un protocolo FC (símbolos color negro) y ZFC (símbolos color rojo). En ambos casos la temperatura inicial (10 K) se alcanza enfriando desde 400 K para un campo magnético de: (a) 5 T, y; (b) 7 T, respectivamente.
- 4.4. (a) Curvas de magnetización contra tiempo normalizadas  $\sigma/\sigma_0$  73  
 medidas a 10, 50, 90, 140 y 180 K a 5 T siguiendo el protocolo FC. (b) y (c) Curvas experimentales  $\sigma/\sigma_0(t)$  medidas a 10 K y 50 K, y su ajuste (línea sólida roja) a la función exponencial KWW para  $\beta=0.98$  y 0.99, respectivamente.
- 4.5. (a) Magnetización normalizada  $\sigma/\sigma_0$  contra tiempo a un  $\mu_0H$  fijo de 7 74

T medidas a las temperaturas de 10, 50, 90, 120, 160 y 200 K durante 1 hora posterior a la aplicación del protocolo FC a 7 T. (b) y (c) Curvas experimentales $\sigma/\sigma_0(t)$ medidas a 10 K y 50 K, y su ajuste (línea sólida roja), en ambos casos, a la función exponencial KWW para $\beta=0.99$ .	
4.6 Curvas de histéresis magnética medidas a 10 K para $\mu_0H = 3, 5$ y 7 T siguiendo los protocolos P1, P2 y P3 (según se describe en el texto): (a) ciclos de histéresis; (b) curvas $\sigma(\mu_0H)$ para el primer cuadrante mostrando las trayectorias de decremento-aumento-decremento de campo. La flecha muestra la diferencia de magnetización irreversible $\Delta\sigma^{irrev}$ para 7 T. Las siglas FU y FD significan aumento y reducción del campo magnético, respectivamente.	76
4.7. Curvas termo-remanentes de magnetización $\sigma(\mu_0H)$ medidas en decremento (FD), aumento (FU) y decremento (FD) de campo magnético a 10, 50, 90, 120, 160 y 200 K siguiendo el protocolo P1 para campos magnéticos de: (a) 5 T, y; (b) 7 T.	78

## Capítulo 5

5.1. Micrografías SEM de la sección transversal típica observada para las cintas con composición nominal $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$ .	85
5.2. Curvas de calorimetría diferencial de barrido en régimen de enfriamiento y calentamiento para las cintas estudiadas: (a) AQ, y; (b) TT, de composición $Ni_{50}Mn_{34}In_{16-x}Si_x$ ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ).	86
5.3. Difractogramas experimentales a temperatura ambiente para cintas pulverizadas: (a) AQ, y; (b) TT, de $Ni_{50}Mn_{34}In_{16-x}Si_x$ ( $x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ y 2.0). Dependencia del parámetro de celda $a$ con el contenido de Si para las fases B2 y $L2_1$ de las series: (a) AQ, y; (d) TT.	87
5.4. Curvas $\sigma(T)$ aplicando el protocolo FC para campos de 5 mT: (a) y (b) AQ y TT, respectivamente; y 2 T: (c) y (d) AQ y TT, respectivamente. Derivadas de la magnetización normalizada respecto a su valor máximo en función de la temperatura normalizada a $Tc^A$ para un $\mu_0H = 5$ mT, se muestran como recuadros en las figuras: (a)-(b) para las cintas AQ, y; (c)-(b) para las TT.	88
5.5 Temperatura de Curie de la austenita ( $Tc^A$ ) (círculos azules) y magnetización de saturación ( $\sigma_s$ ) (cuadrados verdes) en función del contenido de Silicio para cintas: (a) AQ, y; (b) TT.	89
5.6. Isotermas de magnetización medidas para muestras: (a) AQ, y; (b) TT, con $x = 1.0$ y 0.5, respectivamente.	90
5.7. Curvas de $-\Delta S_M(T)$ para $\mu_0H = 2$ T y 5 T para cintas: (a) AQ, y; (b) TT. Las dependencias de $ \Delta S_M^{peak} $ respecto a $(\mu_0\Delta H)^{2/3}$ se muestran en las Figuras (c) y (d), respectivamente.	91

5.8. Capacidades de refrigeración $RC-1$ , $RC-2$ y $RC-3$ en función de $\mu_0\Delta H$ para cintas: (a) AQ, y; (b) TT.	93
5.9. (a) Evolución de $ \Delta S_M^{\text{peak}} $ , (b) $RC-1$ y $RC-2$ , y; (c) $\delta T_{\text{FWHM}}$ , con respecto al contenido de silicio $x$ para las muestras AQ y TT.	94

## **Anexos**

I. Subrutinas en lenguaje Scilab para calcular los valores de Entropía y RCP del Efecto Magnetocalórico.	100
II. Tabla 2 del capítulo 3.	104
III. Artículos científicos publicados.	105

## Abreviaturas

<b>TM</b>	Transformación martensítica
<b>AST</b>	Austenita
<b>MST</b>	Martensita
<b>M<sub>s</sub></b>	Temperatura a la cual inicia la transformación de la fase austenita a la fase martensita
<b>M<sub>f</sub></b>	Temperatura a la cual finaliza la transformación de la fase austenita a la fase martensita
<b>A<sub>s</sub></b>	Temperatura a la cual inicia la transformación de la fase martensita a la fase austenita
<b>A<sub>f</sub></b>	Temperatura a la cual finaliza la transformación de la fase martensita a la fase austenita
<b>EMF</b>	Efecto memoria de forma
<b>AFME</b>	Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma
<b>TFPO</b>	Transición de fase de primer orden
<b>AC</b>	Arresto cinético
<b>ACT</b>	Arresto cinético total
<b>EMC</b>	Efecto Magnetocalórico
<b>FM</b>	Ferromagnético o Ferromagnetismo
<b>AFM</b>	Antiferromagnético o Antiferromagnetismo
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>EDS</b>	Espectroscopia de dispersión de rayos X
<b>ΔS<sub>m</sub></b>	Variación de entropía magnética
<b> ΔS<sub>m</sub><sup>peak</sup> </b> <b>o</b> <b> ΔS<sub>m</sub><sup>Max</sup> </b>	Variación de entropía magnética máxima
<b>RC</b>	Capacidad de refrigeración
<b>AQ</b>	Recién solidificado
<b>TT o TA</b>	Tratamiento térmico o Tratadas térmicamente
<b>TR</b>	Termoremanente
<b>FD</b>	Decremento de campo magnético
<b>FU</b>	Aumento de campo magnético

**MFIT**      Transformación de fase inducida por campo magnético

## RESUMEN

En la presente tesis se estudia el arresto cinético de la transformación martensítica en aleaciones Heusler no estequiométricas de composición nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  y  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$ , así como el efecto magnetocalórico de la fase austenita en la serie  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36-x}\text{In}_{14-x}\text{Si}_x$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ). Ambos fenómenos derivados de la aplicación del campo magnético en torno a la transformación estructural martensítica y magnética, respectivamente. Todas las muestras estudiadas son cintas obtenidas por la técnica de temple rotatorio. Las aleaciones estudiadas, tanto recién fundidas como tratadas térmicamente, son monofásicas y a temperatura ambiente la fase austenita muestra una estructura cristalina cúbica de tipo B2 ó L2<sub>1</sub>, mientras que su microestructura es de granos columnares cuyo tamaño medio no cambia apreciablemente con el tratamiento térmico. Las aleaciones  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  y  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$  transforman martensíticamente mientras que en la serie  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36-x}\text{In}_{14-x}\text{Si}_x$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) la fase austenita existe en todo el intervalo de temperatura de nuestro estudio. Para todas las aleaciones, el incremento en el orden cristalino-químico que produce el tratamiento térmico lleva a un ligero aumento en las temperaturas de las transiciones estructural y magnética, al incremento de la magnetización de saturación en ambas fases y a un cambio más abrupto de la magnetización durante la transición (estructural o magnética). La variación de entropía magnética máxima  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  para la fase austenita en la serie  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36-x}\text{In}_{14-x}\text{Si}_x$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) muestra curvas de menor valor  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  pero más anchas para las muestras recién solidificadas. Para una variación de campo magnético de 2 T las cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente muestran valores de  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  de 2.5 y 3.1 J·kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, una capacidad de refrigeración, estimada como el producto de  $|\Delta S_M^{\text{peak}}| \cdot \delta T_{\text{FWHM}}$ , de 138 y 98 J·kg<sup>-1</sup> y un rango de temperatura de trabajo  $\delta T_{\text{FWHM}}$  de 72 y 43 K. Para la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  recién fundida, el arresto cinético de la TM es parcial, este se observa desde  $\mu_0 H = 1$  T, desapareciendo después de un tratamiento térmico corto (10 min.) a 1073 K, lo que sugiere una relación entre el ordenamiento cristalográfico de la fase austenita y el campo magnético en la transformación austenita-martensita. Para la aleación  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$  tratada térmicamente el arresto cinético es total a  $\mu_0 H = 7$  T. En ambas aleaciones se observa que las temperaturas de la transformación martensítica se reducen con el aumento de la intensidad del campo magnético. El arresto cinético de la transformación martensítica origina un estado metaestable, en el cual coexisten austenita y martensita; este estado magnético tiene características de vidrio y su caracterización se llevó a cabo mediante el diseño de varios experimentos basados en mediciones de magnetización. Adicionalmente, se muestra el efecto

de fluctuaciones de temperatura y campo magnético en la fracción arrestada de austenita.

**Palabras Clave:** Aleaciones Heusler no estequiométricas Ni-Mn-In-X (X=Si, Co); arresto cinético de la transformación martensítica; efecto magnetocalórico de la fase austenita.

## ABSTRACT

The focus of the present thesis is the study of both: the kinetic arrest of the martensitic transformation in non-stoichiometric Heusler alloys with nominal composition  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  and  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$  and the magnetocaloric effect in the austenitic phase of a  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36-x}\text{In}_{14-x}\text{Si}_x$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) series. Both phenomena result from the influence of the applied magnetic field around the martensitic structural transformation and the magnetic transition of austenite, respectively. The samples studied were melt-spun ribbons fabricated by means of rapid solidification using the melt spinning technique. Both, as-quenched and annealing alloys are single-phase at room temperature and the austenite, or parent phase, shows B2 or L2<sub>1</sub>-type cubic crystal structures, while the average size of their columnar-like grained microstructure does not change appreciably upon thermal annealing.  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  and  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$  alloys undergo martensitic transformation; for the  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36-x}\text{In}_{14-x}\text{Si}_x$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) series austenite phase exists in the entire temperature range experiments made. For the studied alloys, the thermal annealing improves chemical and crystallographic ordering resulting in a slight increase in the structural and magnetic transition temperatures, an increase in the saturation magnetization of both phases, and a more abrupt change of magnetization across the structural or magnetic transitions. The variation of magnetic entropy change  $\Delta S_M(T)$  curves for as-solidified  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36-x}\text{In}_{14-x}\text{Si}_x$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) are well broader and show lower variation of maximum magnetic entropy change  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  values with respect to the annealed ones. For a magnetic field change of 2 T the as-solidified (annealed) samples show a peak value of the magnetic entropy change  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  of 2.5 (3.1)  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . For the same magnetic field change, the refrigerant capacity, estimated as the product of  $|\Delta S_M^{\text{peak}}| \cdot \delta T_{\text{FWHM}}$  of the  $\Delta S_M(T)$  curve, reaches values of 138 (98)  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ . With working temperatures  $|\delta T_{\text{FWHM}}|$  of 72 and 43 K, respectively. For  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  melt-spun ribbons a moderate but progressive kinetic arrest of the austenite to martensite phase transformation is observed for an applied magnetic field of 1 T and above. It disappears after a short heat treatment of 10 min. at 1073 K, suggesting a relationship between crystallographic ordering of the austenite phase and the magnetic field on the austenite-martensite phase transition. For the annealed  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$  alloy a total kinetic arrest is observed at  $\mu_0 H = 7$  T. The increase of the applied magnetic field progressively decreases the temperatures of the martensitic transformation. The kinetic arrest of martensitic transformation gives rise to a metastable state, in which austenite and martensite coexist; this state show characteristics similar to a glass and was studied by

designing several magnetization experiments. The effect of thermal and magnetic field fluctuations on the arrested fraction of austenite is also shown.

***Keywords:***

Non-stoichiometric Ni-Mn-In-X (X=Si, Co) Heusler alloys; kinetic arrest of martensitic transformation; magnetocaloric effect of austenite phase.

## INTRODUCCION

El magnetismo se asocia principalmente al hierro y sus aleaciones, aun cuando hay otros dos elementos de la tabla periódica, el Ni y el Co, que son ferromagnéticos a temperatura ambiente. En la actualidad un sinnúmero de aleaciones no ferrosas de composiciones binaria hasta cuaternaria (y de un número aún mayor de elementos), son intensamente estudiadas como parte de la búsqueda de nuevos materiales para su aplicación tecnológica. Dentro de las aleaciones metálicas ternarias existe un grupo cuya composición general, o estequiometria, es  $X_2YZ$ , la cual está formada por más de un elemento del grupo de transición y que se denominan aleaciones tipo Heusler [1-3]. Estas se caracterizan porque aun cuando no contengan elementos metálicos ferromagnéticos pueden exhibir ferromagnetismo fuerte. También algunas de ellas presentan propiedades magnéticas muy interesantes tales como magnetismo itinerante y localizado, antiferromagnetismo, helimagnetismo y paramagnetismo de Pauli [4-7]. Algunas de estas aleaciones tipo Heusler presentan transformación martensítica (TM), esto es, a cierta temperatura muestran una transformación estructural entre dos fases cristalinas en estado sólido; cada una de ellas existe en diferente intervalo de temperatura (una fase es de alta y otra de baja temperatura). La transformación martensítica es una transformación sin difusión atómica, es decir, en la que los átomos se desplazan de sus posiciones originales una distancia menor que la del parámetro de la celda unidad; desde el punto de vista termodinámico es una transición de primer orden. Una propiedad de esta transformación estructural es que puede revertirse completamente, presentándose así el efecto de memoria de forma [8]. Estas aleaciones tienen actualmente importantes aplicaciones tecnológicas; a partir de las mismas se han desarrollado dispositivos tales como actuadores, sistemas de amortiguamiento, resortes, alambres guía, controles térmicos de flujo, dispositivos ortopédicos y odontológicos, antenas auto-despegables, fusibles térmicos, entre otras [9-11]. Dentro de este tipo de aleaciones están las denominadas *aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma* con base en la composición  $Ni_2Mn_{1-n}X_n$  ( $X=Ga, In, Sn, Sb$  y  $0 \leq n < 1$ ). Las aleaciones estequiométricas ternarias Heusler  $Ni_2MnGa$  y  $Ni_2MnIn$  presentan ferromagnetismo y transformación martensítica [12-14]. En las aleaciones Ni-Mn-Ga no estequiométricas la fase austenita (AST) es paramagnética o ferromagnética, mientras que la fase martensita (MST) es ferromagnética [15, 16]. Por el contrario, en las aleaciones Heusler no estequiométricas en los sistemas ternarios Ni-Mn-

In, Ni-Mn-Sn y Ni-Mn-Sb, la fase austenita es ferromagnética, mientras que la martensita es paramagnética en ciertas composiciones, mientras que en otras es ferromagnética; sin embargo, en su estructura coexisten interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas entre los átomos de Mn [17]. En aleaciones Ni-Mn-Ga se encontró que la aplicación de un campo magnético en la fase martensita, induce deformaciones del orden del 10% [18]. Posteriormente, se han descubierto y estudiado otros fenómenos en estas aleaciones debidos a la influencia de un campo magnético, tales como: el efecto magnético de memoria de forma [17, 19-22], la transformación martensítica inversa inducida por el campo magnético [17, 18, 21-24]<sup>1</sup>, la superelasticidad magnética [25-27], la magnetoresistencia [23, 28-33], el efecto de “exchange bias” [34-38], y el efecto magnetocalórico inverso y directo [24, 27, 39-44].

Uno de los sistemas que más han acaparado la atención es el ternario  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  debido a que presenta todos los fenómenos antes mencionados y sus temperaturas de transformación martensítica y de Curie de la austenita se sitúan en un amplio intervalo incluido el de temperatura ambiente. Para el intervalo crítico de composición  $15 \leq x \leq 16$ , las fases austenita y martensita son predominantemente ferromagnéticas [22]. La fase austenita (fase madre) tiene estructura cristalina cúbica  $L2_1$  o  $B2$  (en el intervalo de  $25 \leq x \leq 16$ ), mientras que la fase martensita puede presentar diferentes estructuras cristalinas (que dependen de la composición) como monoclinica, tetragonal u ortorrómbica (para  $x \leq 15.5$ ) [17, 22]. Según se ha reportado, la temperatura de la TM se reduce drásticamente con el incremento del contenido del In [22, 45]. Por su parte, la temperatura de Curie de la fase austenita ( $T_c^A$ ) varía también con la composición (entre 290 y 340 K), mientras que la temperatura de Curie de la martensita ( $T_c^M$ ) aumenta con el incremento del contenido de In (en el intervalo de  $16 \leq x \leq 5$ ) [22]. La magnetización de saturación ( $\sigma_s$ ) en ambas fases se incrementa con el contenido de Mn [22].

En la búsqueda por mejorar las magnitudes físicas relacionadas a las funcionalidades que muestran las aleaciones en el sistema Ni-Mn-In, se han investigado distintas composiciones, así como la adición un cuarto elemento sustituyendo al Ni, el Mn o el In. Fue la inclusión del Co que dio lugar a que se obtuvieran los valores más altos de cambio de entropía magnética máxima  $|\Delta S_M^{\max}|$  relacionados al efecto magnetocalórico inverso [46-48], así como a deformaciones inducidas por campo magnético [46]. Una de las

---

<sup>1</sup> Esto es, la transformación *martensita*  $\rightarrow$  *austenita*.

sustituciones estudiadas es la del In en el sistema Ni-Mn-In por Si [49], que no es un elemento químico magnético de origen. Su adición condujo al aumento de  $|\Delta S_M^{\max}|$  tanto para el efecto magnetocalórico directo como para el inverso.

Si bien la fase austenita es siempre ferromagnética, la composición química de la aleación define la temperatura a la que ocurre la transformación martensita-austenita, pero también el estado magnético de la MST, el cual puede ser paramagnético, débilmente magnético o ferromagnético, y por consecuencia, una temperatura de transición magnética de la fase MST [17, 22, 50-54]. La conjunción de lo anterior con la sensibilidad de la TM al efecto del campo magnético, y la coexistencia de interacciones ferromagnéticas (FM) y antiferromagnéticas (AFM) en la fase MST, condiciona las diversas propiedades que presentan estas aleaciones en diferentes intervalos de temperatura. Asociado a la transición magneto-estructural de austenita a martensita (y vice versa) y a la transición magnética de ambas fases, se origina un cambio de entropía magnética inducido por el campo magnético [44, 55], que no es más que el efecto magnetocalórico.

Otro efecto del campo magnético en estas aleaciones es sobre la propia transformación martensítica como tal, ya que la puede inhibir parcial o totalmente; este fenómeno se conoce como arresto cinético de la transformación martensítica. Como consecuencia, regiones de fase austenita permanecen atrapadas, es decir congeladas o arrestadas, por debajo de la temperatura  $M_f$ , en que la fase AST se debía haber transformado completamente en MST; esto origina un estado magnético metaestable que ha sido descrito como un vidrio magnético [56].

La mayor parte de los estudios reportados para estas aleaciones Heusler Ni-Mn-X (X=In, Sn, Sb) son para muestras en forma masiva, que en lo sucesivo denominaremos como en forma de *bulto*. Estas se fabrican mediante la fundición de los metales de partida por arco eléctrico o inducción electromagnética en atmósfera controlada, que con posterioridad se deben someter a un tratamiento térmico prolongado de homogenización a altas temperaturas (también en atmósfera controlada). Una alternativa a la fabricación de aleaciones Heusler Ni-Mn-X (X=In, Sn, Sb) en forma de bulto, ha sido su obtención por solidificación rápida en forma de cinta, mediante la técnica de temple rotatorio o “*melt spinning*” [57-60], la cual ha despertado un gran interés, tanto desde el punto de vista científico como aplicado. En este caso, la aleación en estado líquido es solidificada por contacto con una rueda de cobre que rota para formar pequeños trozos de cinta. La ventaja principal de este método respecto a la síntesis de la aleación en bulto, es que las

muestras recién solidificadas, es decir, sin tratamiento térmico alguno, son ya monofásicas [57-60]. Por lo tanto, en este caso no se requiere de un tratamiento térmico prolongado de homogenización a alta temperatura, en vacío o atmósfera controlada, para conseguir una sola fase [60]. Para cintas de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  en el intervalo de  $14 \leq x \leq 16$ , la estructura cristalina que comúnmente presenta la fase AST es cúbica tipo B2 (Pm-3m) o  $L2_1$  (Fm-3m) [60-62], mientras que la fase MST presenta una estructura monoclinica [60, 63].

La presente tesis se enfoca en estudiar aleaciones en el sistema Ni-Mn-In sustituyendo, en un caso, el In por Si, y en otro Ni por Co. Nos centramos en el estudio de dos fenómenos: el arresto cinético (AC) de la TM y el efecto magnetocalórico (EMC) de la fase AST. Además de la síntesis de la mayor parte de las aleaciones<sup>2</sup>, se presenta su caracterización estructural y microestructural a temperatura ambiente, así como su caracterización térmica y magnética. Con este fin, se emplearon las siguientes técnicas experimentales: calorimetría diferencial de barrido, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de dispersión de rayos X, difracción de rayos X y magnetometría vibracional. Las aleaciones Heusler estudiadas presentan composición química nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-x}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5$  y  $2.0$ ) y  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$ . En las dos primeras aleaciones, las mismas se estudian tanto en estado recién solidificado, así como después de un tratamiento térmico (TT o TA), la última aleación sólo se estudia con un tratamiento térmico.

La tesis consta de las siguientes partes: resumen en español e inglés, introducción, cinco capítulos con sus respectivas conclusiones y bibliografía. Esta última aparece al final de cada parte de la tesis.

El capítulo 1 aborda los aspectos estructurales y termodinámicos de la transformación martensítica, así como la descripción de dos de los fenómenos asociados a la influencia del campo magnético sobre la transformación: el efecto magnetocalórico y el arresto cinético de la transformación martensítica. También se describen los aspectos más relevantes relacionados con la fabricación de aleaciones por solidificación rápida.

El capítulo 2 presenta las técnicas experimentales utilizadas para la fabricación de las aleaciones en forma de cinta: la fundición por arco eléctrico en atmósfera controlada y la técnica de temple rotatorio; se detallan las condiciones de fabricación de las aleaciones

---

<sup>2</sup> Excepto para la aleación  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$ , que fue obtenida por el Dr. Zongbin Li.

estudiadas. También se describen los aspectos más relevantes de las técnicas de caracterización térmica, estructural, microestructural, y magnética.

En los capítulos 3, 4 y 5 se presentan y discuten los resultados de los estudios realizados; cada capítulo finaliza con sus conclusiones y las referencias bibliográficas utilizadas.

El capítulo 3 presenta el comportamiento magneto-estructural y las propiedades magnetocalóricas de la fase austenita en cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente de composición nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$  para los siguientes contenidos de silicio:  $x= 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$  y  $2.0$ .

El capítulo 4 presenta las propiedades magneto-estructurales y la caracterización del arresto cinético de la TM para cintas de composición nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ . El estudio comprende tanto las cintas recién solidificadas como tratadas térmicamente.

El capítulo 5 presenta las propiedades magneto-estructurales y la caracterización del arresto cinético de la TM para cintas tratadas térmicamente de composición nominal  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$ .

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Heulser, Verh. Dtsch. Phys. Ges., 5 (1903) 219.
- [2] W. Leiper, D.J.W. Geldart, P.J. Pothier, Phys. Rev. B, 3 (1971) 1637-1640.
- [3] D.J.W. Geldart, C.C.M. Campbell, P.J. Pothier, W. Leiper, Can. J. Phys., 50 (1972) 206-212.
- [4] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements: II. Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter, 19C (1988) 75.
- [5] J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M.A. Kouacou, I. Karla, R. Currat, E. Lelièvre-Berna, J. Alloy Compd., 262–263 (1997) 101-107.
- [6] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R.V. Skolozdra, M.A. Kouacou, J. Phys-Conds. Mat., 10 (1998) 1013.
- [7] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, K.U. Neumann, Magnetic Properties of Metals. Landolt-Börnstein Group III, 32C (2001) 64414.
- [8] W.J. Buehler, J.V. Gilfrich, R.C. Wiley, J. Appl. Phys., 34 (1963) 1475.
- [9] F.J. Gil, J.A. Planell, Proc. IMech, Part H: J. Engineering Medicine, 212(H6) (1998) 473-488.
- [10] T. Saburi, Shape memory materials : proceedings of the International Symposium and Exhibition on Shape Memory Materials: Kanazawa, Japan, Trans Tech Publications, Uetikon-Zuerich, Switzerland; Enfield, N.H., 1999.
- [11] J. Pietikäinen, O. Söderberg, Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations: Espoo, Finland, EDP Sciences, Les Ulis, France, 2002.
- [12] F.A. Hames, J. Appl. Phys., 31 (1960) S370.
- [13] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak, Philos. Mag. B, 49 (1984) 295-310.
- [14] V.V. Kokorin, V.A. Chernenko, Phys. Met. Metall. (USSR), 68 (1989) 111-115.
- [15] P.J. Brown, A.Y. Bargawi, J. Crangle, K.U. Neumann, K.R.A. Ziebeck, J. Phys-Conds. Mat., 11 (1999) 4715.
- [16] V. Khovailo, T. Takagi, J. Tani, R. Levitin, A. Cherechukin, M. Matsumoto, R. Note, Phys. Rev. B, 65 (2002) 092410.
- [17] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, Appl. Phys. Lett., 85 (2004) 4358.
- [18] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley, V.V. Kokorin, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 1966.
- [19] V.A. Chernenko, E. Cesari, V.V. Kokorin, I.N. Vitenko, Scripta Metallurgica et Materialia, 33 (1995) 1239-1244.
- [20] Y. Murakami, Y. Watanabe, T. Kanaizuka, S. Kachi, Transactions of the Japan Institute of Metals, 22 (1981) 551-557.
- [21] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Phys. Rev. B, 72 (2005) 014412.
- [22] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Phys. Rev. B, 73 (2006) 174413.
- [23] M. Khan, A.K. Pathak, M.R. Paudel, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, J. Magn. Magn. Mater., 320 (2008) L21-L25.
- [24] K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, T. Kanomata, Appl. Phys. Lett., 88 (2006) 122507.
- [25] V. Chernenko, V. L'vov, P. Müllner, G. Kostorz, T. Takagi, Phys. Rev. B, 69 (2004) 134410.

- [26] L. Mañosa, X. Moya, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E.F. Wassermann, T. Krenke, *Mater. Sci. Forum*, 583 (2008) 111-117.
- [27] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, B. Ouladdiaf, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 104414.
- [28] M.S. Lund, J.W. Dong, J. Lu, X.Y. Dong, C.J. Palmstrøm, C. Leighton, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 4798.
- [29] C. Biswas, R. Rawat, S.R. Barman, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 202508.
- [30] S. Chatterjee, S. Giri, S. Majumdar, S. De, *Phys. Rev. B*, 77 (2008) 012404.
- [31] W.R. Branford, S.K. Clowes, M.H. Syed, Y.V. Bugoslavsky, S. Gardelis, J. Androulakis, J. Giapintzakis, C.E.A. Grigorescu, A.V. Berenov, S.B. Roy, L.F. Cohen, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 2358.
- [32] S.Y. Yu, Z.H. Liu, G.D. Liu, J.L. Chen, Z.X. Cao, G.H. Wu, B. Zhang, X.X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 162503.
- [33] V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, K.H.B. Shaeb, A. Chouhan, S.B. Roy, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 222509.
- [34] Z.D. Han, B. Qian, D.H. Wang, P. Zhang, X.F. Jiang, C.L. Zhang, Y.W. Du, *Appl. Phys. Lett.*, 103 (2013) 172403.
- [35] Z. Li, C. Jing, J. Chen, S. Yuan, S. Cao, J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 112505.
- [36] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *J. Appl. Phys.*, 102 (2007) 113914.
- [37] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 072510.
- [38] C. Jing, J. Chen, Z. Li, Y. Qiao, B. Kang, S. Cao, J. Zhang, *J. Alloy Compd.*, 475 (2009) 1-4.
- [39] F.G. Hu, B.G. Shen, J.R. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 3460.
- [40] F.X. Hu, B.G. Shen, J.R. Sun, G.H. Wu, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 132412.
- [41] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes, *Nat. Mater.*, 4 (2005) 450-454.
- [42] M. Khan, N. Ali, S. Stadler, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007) 053919.
- [43] I. Dubenko, M. Khan, A.K. Pathak, B.R. Gautam, S. Stadler, N. Ali, *J. Magn. Magn. Mater.*, 321 (2009) 754-757.
- [44] A. Planes, L. Manosa, M. Acet, *J. Phys-Conds. Mat.*, 21 (2009) 233201.
- [45] T. Kanomata, T. Yasuda, S. Sasaki, H. Nishihara, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida, K.U. Neumann, K.R.A. Ziebeck, *J. Magn. Magn. Mater.*, 321 (2009) 773-776.
- [46] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida, *Nature*, 439 (2006) 957-960.
- [47] J. Liu, N. Scheerbaum, J. Lyubina, O. Gutfleisch, *Appl. Phys. Lett.*, 93 (2008) 102512.
- [48] D. Bourgault, J.r.m. Tillier, P. Courtois, D. Maillard, X. Chaud, *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) 132501.
- [49] A.K. Pathak, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *J. Phys. D App. Phys.*, 41 (2008) 202004.
- [50] Z.D. Han, D.H. Wang, C.L. Zhang, S.L. Tang, B.X. Gu, Y.W. Du, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 182507.
- [51] V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, S.B. Roy, *J. Phys. D App. Phys.*, 40 (2007) 1869-1873.
- [52] A.K. Pathak, M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 262504.
- [53] P.A. Bhoje, K.R. Priolkar, A.K. Nigam, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 242503.
- [54] 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) 124-127.
- [55] G.V. Brown, *J. Appl. Phys.*, 47 (1976) 3673.
- [56] M. Chattopadhyay, S. Roy, P. Chaddah, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 180401.

- [57] V.A. Chernenko, V.V. Kokorin, I.N. Vitenko, *Smart Materials and Structures*, 3 (1994) 80.
- [58] J.D. Santos, T. Sanchez, P. Alvarez, M.L. Sanchez, J.L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, L. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga, *J. Appl. Phys.*, 103 (2008) 07B326.
- [59] J.L. Sánchez Llamazares, T. Sanchez, J.D. Santos, M.J. Pérez, M.L. Sanchez, B. Hernando, L. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 012513.
- [60] J.L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, C. García, J. González, L. Escoda, J.J. Suñol, *J. Phys. D App. Phys.*, 42 (2009) 045002.
- [61] T. Sánchez, J.L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, J.D. Santos, M.L. Sánchez, M.J. Perez, J.J. Suñol, R. Sato Turtelli, R. Grössinger, *Mater. Sci. Forum*, 635 (2009) 81-87.
- [62] B. Hernando, J.L.S. Llamazares, J.D. Santos, M.L. Sánchez, L. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga, C. García, J. González, *J. Magn. Magn. Mater.*, 321 (2009) 763-768.
- [63] D.M. Raj kumar, D.V. Sridhara Rao, N.V. Rama Rao, M. Manivel Raja, R.K. Singh, K.G. Suresh, *Intermetallics*, 25 (2012) 126-130.

## **CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA.**

### **1.1 Introducción y objetivos del capítulo.**

El presente capítulo está dedicado a presentar las propiedades magneto-estructurales debidas a la transformación de fase estructural llamada transformación martensítica, el fenómeno del arresto cinético y el efecto magnetocalórico directo e inverso, en los sistemas Ni-Mn-X (X=In, Sn, Sb), con base o derivadas de la estequiometría tipo Heusler ( $\text{Ni}_2\text{MnX}$ ) y la inclusión de un cuarto elemento en la aleación ternaria base. También se presentan algunas consideraciones sobre la solidificación rápida que se lleva a cabo durante el proceso de fabricación de las aleaciones Heusler en forma de cinta.

El capítulo se organiza en secciones como se muestra a continuación.

En la sección 1.2 se presentan algunos aspectos de la TM. Se describe el proceso de formación de ambas fases (nucleación y crecimiento) y sus correspondientes características. Las estructuras cristalinas que se forman durante el proceso de transformación estructural y los procesos termodinámicos de la TM.

En la sección 1.3 se presentan dos de los efectos que se manifiestan debido a la aplicación de un campo magnético: El efecto de arresto cinético en la TM, su fundamento, y la influencia del AC sobre las propiedades magneto-estructurales; y el efecto magnetocalórico directo e inverso que sucede durante una transición estructural o magnética, su fundamento, y su relación con la refrigeración magnética.

En la sección 1.4 se presentan antecedentes de la solidificación rápida relacionada a la fabricación de cintas por medio de la técnica de temple rotatorio.

## 1.2 Transformación martensítica en aleaciones Ni-Mn-X (X=In, Sn Sb) tipo Heusler.

### 1.2.1 Aleaciones ternarias tipo Heusler.

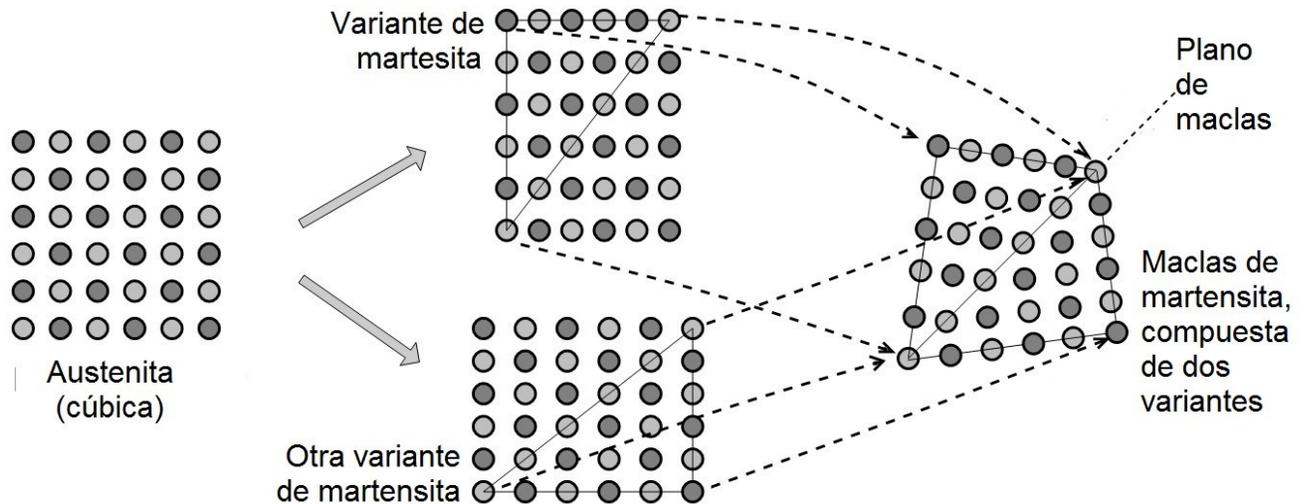
Para el siglo XX, antes de 1910, los materiales ferromagnéticos estaban compuestos por hierro, cobalto y níquel. Fue el ingeniero metalurgista y químico alemán Fritz Heusler que estudió y reportó en 1903 las propiedades del compuesto ternario  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  [1]. Esta aleación se caracteriza por su comportamiento ferromagnético, aunque ninguno de los elementos atómicos que la componen es magnético. Aunque tuvieron que pasar tres décadas para que la estructura cristalina fuera determinada, se encontró que la estructura cristalina es cubica centrada en las caras y presenta un orden químico [2]. La composición  $\text{X}_2\text{YZ}$  se convirtió en una nueva clase de aleación metálica ternaria isoestructural, que dio origen al nombre de compuestos tipo Heusler, donde **X** denota un elemento metálico de transición (como por ejemplo: Ni, Co, Fe o Pt), **Y** es un segundo elemento metálico de transición (como por ejemplo: Mn, Cr o Ti) y **Z** es un átomo del 3º, 4º o 5º grupo de la tabla periódica (como por ejemplo: In, Al, Ge, Sn o Sb). Desafortunadamente este tipo de aleaciones Heusler fueron ignoradas; sólo unos cuantos reportes de síntesis y propiedades de nuevos compuestos Heusler fueron publicados en los años 1970-1980 [3-6]. Es para la década del 2000 cuando se redescubrió su importancia y potencial en diversos campos, desde actuadores mecánicos-magnéticos [7, 8], dispositivos espintrónicos [8], semiconductores [8], de refrigeración magnética [9-11], etc. Estas aleaciones tienen propiedades multifuncionales magneto-ópticas, magneto-electrónicas y magneto-calóricas.

Con el paso de los años, se logró establecer una relación entre composición, orden químico y propiedades magnéticas. 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 (con su respectivo orden atómico), como la composición y el tratamiento térmico son importantes para determinar las propiedades magnéticas.

## 1.2.2 Aspectos cristalográficos de la Transformación Martensítica.

Sólo 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 sólo por el movimiento de los átomos sobre distancias relativamente grandes. Es decir, hay difusión atómica y cambio en la composición química [12]. 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 [12]. De esta manera se forma una estructura cristalina más estable pero sin cambio en la composición química de la red cristalina madre. En el intervalo de temperaturas en el que se realiza la transformación la muestra cambia su forma macroscópica [13]. Este tipo de movimientos de átomos coordinados (a veces llamadas militar), se le conoce como transformación displaciva. Tales transformaciones, son también llamadas de cizalladura o sin difusión. La formación de la martensita es el ejemplo más conocido de este tipo de transformaciones sin difusión. El crecimiento de los núcleos de martensita se realiza a gran rapidez (cerca de la velocidad del sonido) aun a temperaturas cercanas al cero absoluto. En varios casos, la cinética de transformación que muestra la transformación sin difusión es atérmica, esto significa que el grado de transformación depende de la temperatura a la cual la muestra ha sido enfriada (y de la rapidez de enfriamiento) pero es independiente del tiempo a esa temperatura [14].

La transformación martensítica es una transformación de fase sin difusión en sólidos, en la cual los átomos se mueven cooperativamente, y frecuentemente por un mecanismo de tipo cizalladura. La fase madre o austenita (fase a alta temperatura) generalmente tiene una estructura cristalina cubica ( $B2$ ,  $C1$ ,  $C1_b$ ,  $DO_3$ ,  $L2_1$  o  $L1_2$ ), y la fase producto o martensita (fase a baja temperatura) tiene una estructura cristalina con menor simetría (tetragonal, ortorrómbica, monoclinica o hexagonal). Cuando la temperatura disminuye llegando a un valor crítico, la transformación martensítica comienza con un mecanismo de cizalladura, formándose estructuras con diferentes orientaciones cristalográficas. Estas estructuras se nombran variantes de martensita. La baja simetría de la martensita ocasiona que diferentes variantes puedan ser formadas a partir de un monocristal de la fase madre. Ver **Figura 1.1**. Si ahora, se eleva la temperatura desde la fase martensita, la transformación inversa sucede (Transformación Martensítica inversa), la fase martensita se revierte a la fase madre en la orientación original, lo que da origen al efecto de memoria



**Figura 1.1.** Se ilustra la fase austenita y martensita, de alta y baja temperatura, respectivamente. Se muestra como ejemplo, dos variantes de la martensita y el plano de macla que las separa.

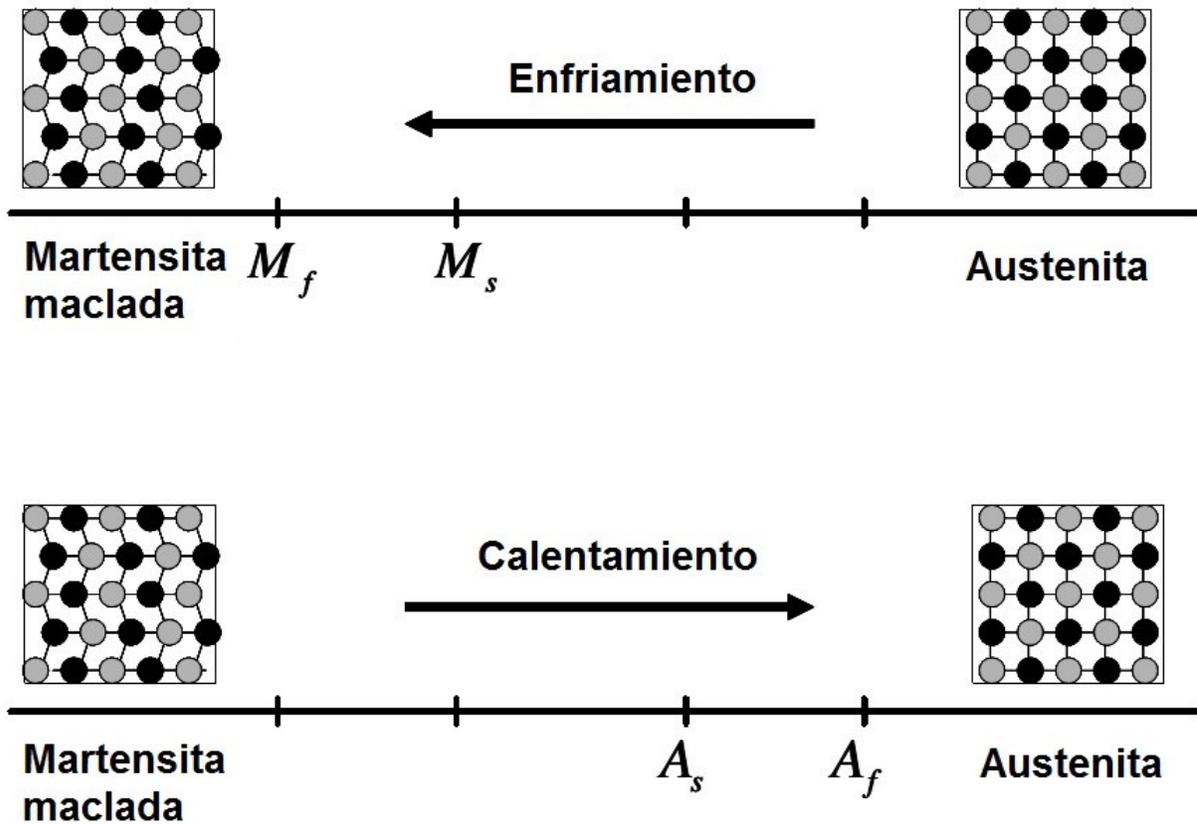
de forma [15]. La transformación martensítica no solamente es impulsada térmicamente, también puede ser impulsada al aplicar un esfuerzo externo o un campo magnético impuesto en una dirección preferente, esto ocasiona que las variantes de martensita ya no sean equivalentes y el resultado sea una fase martensita con una sola variante (cuya orientación cristalográfica coincide con el esfuerzo cortante más alto). El efecto de memoria de forma generado por la aplicación de un campo magnético externo da origen al efecto de memoria de forma magnética o como también se le conoce “aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma”.

Esta reversibilidad cristalográfica entre austenita (AST) y martensita (MST), tiene asociadas cuatro temperaturas características durante la transformación de fase. Dos de ellas durante la transformación austenita→martensita (transformación directa) que se lleva a cabo durante el enfriamiento:

- $M_s$ : Temperatura a la cual inicia la transformación de austenita a martensita.
- $M_f$ : Temperatura a la cual finaliza la transformación de austenita a martensita.

Sobrepasando la temperatura  $M_f$  la transformación está completa y el material es completamente martensita. Similarmente, durante el calentamiento, la transformación martensita→austenita (transformación inversa) se lleva a cabo:

- $A_s$ : Temperatura a la cual inicia la transformación de martensita a austenita.
- $A_f$ : Temperatura a la cual termina la transformación de martensita a austenita.

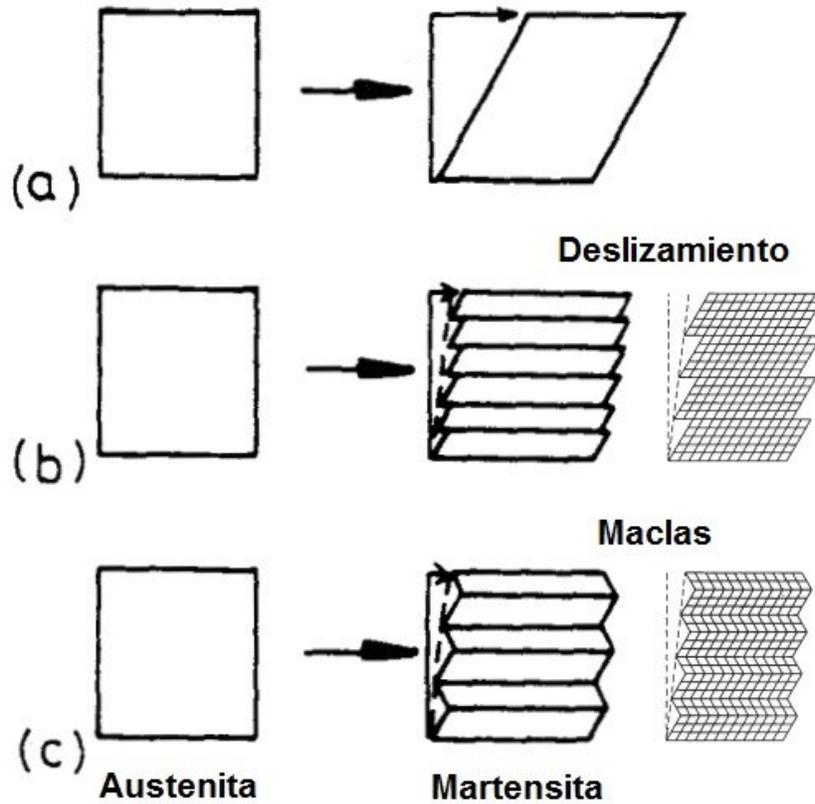


**Figura 1.2.** Se muestran las temperaturas de transformación martensítica durante el enfriamiento (parte superior) y el calentamiento (parte inferior).

Sobrepasando la temperatura  $A_f$  la transformación está completa y el material es completamente austenita [16]. Ver **Figura 1.2**.

La transformación martensítica provoca un cambio de forma, esto genera considerables deformaciones cortantes alrededor de la martensita cuando es formada en la fase madre. La reducción de estas deformaciones cortantes es esencialmente importante en la nucleación y el proceso de crecimiento en la TM. Hay dos maneras de lograr lo anterior: introduciendo deformaciones por deslizamientos o por la introducción de maclas (maclado). Ver **Figura 1.3**.

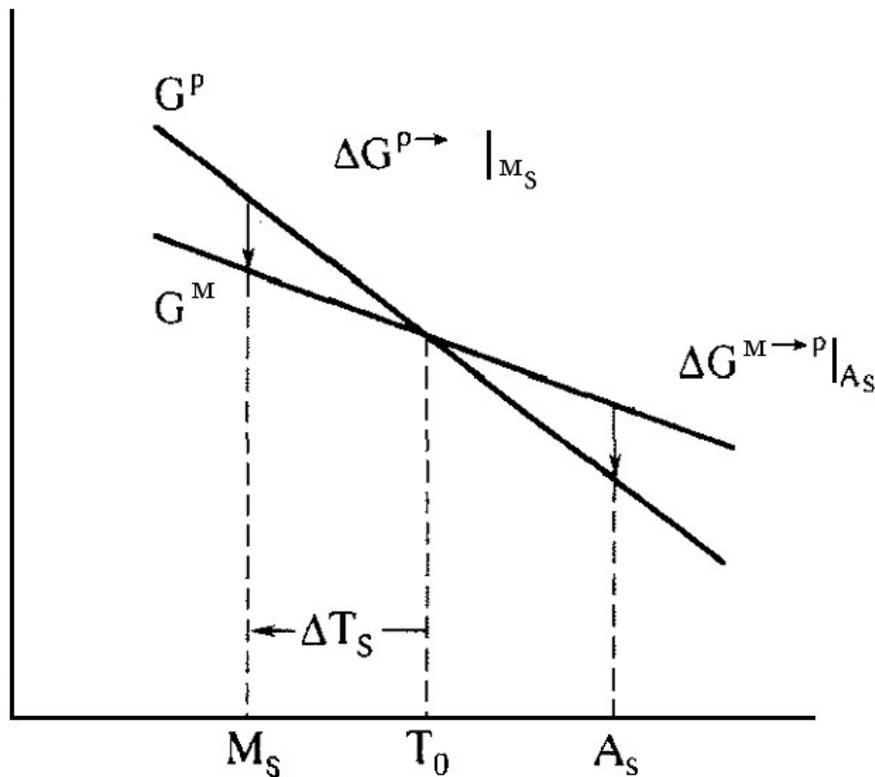
A estas dos maneras se les conoce como una deformación invariante de la red porque ninguno de los dos procesos cambia la estructura de la martensita. El tipo de aleación define el proceso de acomodamiento, en el caso de las aleaciones con memoria de forma el proceso de acomodamiento es el maclado [15].



**Figura 1.3.** Etapas de la Transformación Martensítica. (a) Deformación inicial de la Transformación Martensítica. Tipos de acomodamiento: (b) Deformación por deslizamiento y, (c) Deformación por maclado.

### 1.2.3 Nucleación y crecimiento. Aspectos termodinámicos.

Ya que no existe ningún cambio en la composición química durante la transformación martensítica, las curvas de la energía libre de Gibbs ( $G$ ) de la fase austenita y de la fase martensita en función de la temperatura, son las representadas en la **Figura 1.4**.  $T_0$  representa la temperatura del equilibrio termodinámico entre las dos fases y se calcula por  $\frac{1}{2}(M_s + A_s)$  [12], y  $\Delta G^{p-M}|_{M_s} = G^M - G^p$  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 [12]:



**Figura 1.4.** Representación de la energía libre de Gibbs para la fase austenita  $G^P$  y la fase martensita  $G^M$ , y su relación con las temperaturas  $M_s$  y  $A_s$ .  $\Delta T_s$  es el subenfriamiento requerido para la transformación.

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

donde  $\Delta G_c$  es un término de energía química que origina un cambio estructural de la fase austenita a la martensita,  $\Delta G_s$  es un término de energía superficial entre la austenita y la martensita,  $\Delta G_e$  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  $\Delta G_c$ . Por lo cual es necesario un subenfriamiento  $\Delta T_s$  para la nucleación de la martensita y así mismo un sobrecalentamiento para la transformación inversa, tal y como se observa 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 de esta, a menos que una fuerza motriz sea suministrada (ejemplo, el enfriamiento) [15].

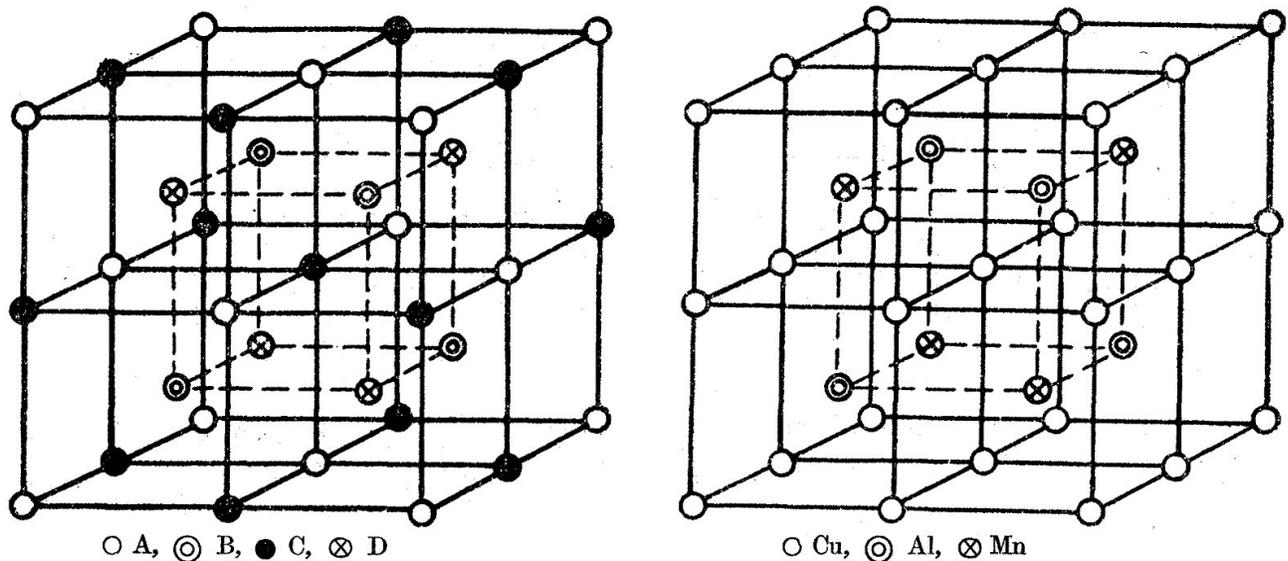
La transformación martensítica se clasifica como termoelástica y no termoelástica, y se diferencian entre sí por la histéresis térmica que se observa durante la transformación. El ancho del ciclo de la histéresis térmica es producto de la barrera energética que se tiene

que vencer para iniciar la transformación. La transformación termoelástica se caracteriza por tener una histéresis pequeña (10 a 20 °C) y la no termoelástica por una histéresis grande. En el caso de la transformación termoelástica, la fuerza motriz es muy pequeña y la interface entre la austenita y la martensita tiene una gran movilidad en enfriamiento y en calentamiento. Esta transformación es cristalográficamente reversible, por lo 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 manera tal que, la transformación inversa ocurre por la renucleación de la fase madre (austenita), de esta manera la transformación inversa no es reversible [15]. El fenómeno de memoria de forma, es generalmente caracterizado por transformaciones termoelásticas.

#### 1.2.4 Aleaciones Ferromagnéticas tipo Heusler.

Heusler descubrió que el compuesto ternario  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  se caracteriza por su comportamiento ferromagnético, aunque ninguno de sus elementos atómicos que la componen es magnético. Heusler descubrió que no sólo esta aleación, sino una serie de ellas, las cuales contenían elementos químicos paramagnéticos o diamagnéticos, que al formar la aleación, y después de un tratamiento térmico, éstas se volvían ferromagnéticas [2].

Para explicar el surgimiento de estas propiedades magnéticas se enfocó primeramente en estudiar el tipo de estructura cristalina que se forma, la posición de los átomos que conforman la aleación y el tipo de interacción electromagnética que predomina. Para el caso de la estructura cristalina y la posición de los átomos, la caracterización se realizó por medio de difracción de rayos x. Durante 1928, Elis Persson ("Naturwiss," vol. 16, p. 613) mostró que la estructura cristalina que corresponde a la formula  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  es una estructura cubica centrada en el cuerpo, con los átomos de aluminio formando una superestructura cubica centrada en las caras. Pero no se realizaron intentos para saber la posición de los átomos de manganeso. Fue Potter ("Phil. Mag.," vol. 46, p. 291, 1923) que de su investigación concluyó que el ferromagnetismo se debe a los átomos de manganeso que se acomodan en una red cubica centrada en las caras. Persson continua la investigación pero ahora en la aleación  $(\text{CuMn})_3\text{Al}$ , en la cual, modifica la composición, y



**Figura 1.5.** Representación de la estructura cristalina cubica tipo Heusler de: (a) Tipo general, y; (b) de la aleación Cu<sub>2</sub>MnAl ferromagnética.

posteriormente encuentra que el acomodo de los átomos de aluminio es independiente del manganeso presente y que el contenido de manganeso debe exceder el 19% para producir un acomodo regular, lo que tiene como consecuencia que la aleación manifieste ferromagnetismo. De tal manera, Persson concluyó que las propiedades ferromagnéticas son debido a la naturaleza de la estructura cristalina del Cu<sub>2</sub>MnAl y está asociada con el modo en que se distribuyen los átomos de manganeso [2].

Más adelante, las investigaciones sobre el tema continuaron y se encontró que la celda unitaria de la estructura cristalina cúbica de la aleación Cu<sub>2</sub>MnAl está formada por 16 átomos, ver **Figura 1.5 (a)**. Cada uno de estos átomos está situado en una cierta posición A, B, C, y D dentro de la red cúbica centrada en las caras. Persson y Potter sugirieron que el ferromagnetismo de estas aleaciones es debido a que los átomos de manganeso ocupan una posición especial [2], ver **Figura 1.5 (b)**.

En la actualidad las aleaciones tipo Heusler son definidas como compuestos ternarios intermetálicos, con la composición estequiométrica X<sub>2</sub>YZ, que tienen estructura cristalina cubica L2<sub>1</sub> prototipo de la aleación Cu<sub>2</sub>MnAl de grupo espacial *Fm-3m* (no. 225), ver **Figura 1.5 (a)**. La celda unitaria [**Figura 1.5 (b)**] está compuesta por cuatro subredes interpenetradas FCC, en donde los átomos A, B, C y D están situados en (0 0 0), (1/4 1/4 1/4), (1/2 1/2 1/2) y (3/4 3/4 3/4), respectivamente. Con el paso de los años, los compuestos Heusler fueron redescubiertos y tomaron relevancia debido a su enorme

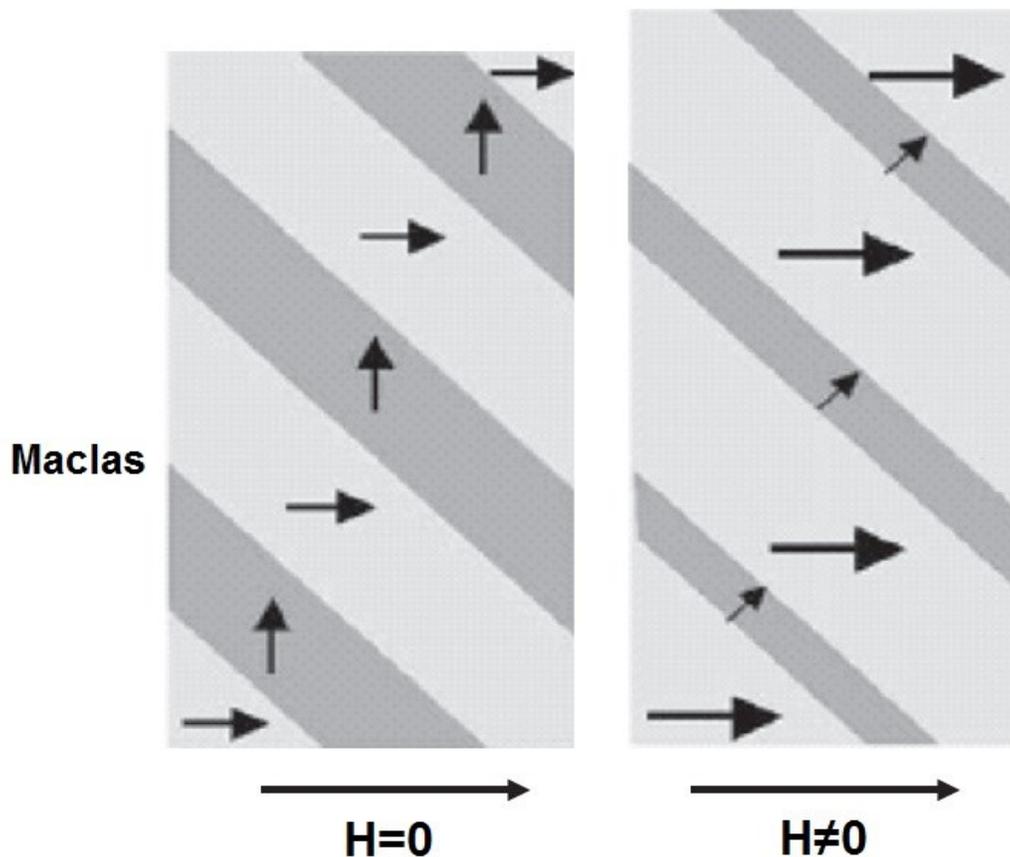
potencial en diversos campos, como la espinotrónica, electrónica (semiconductores) e ingeniería de materiales mecánicos (actuadores, amortiguamiento, dispositivos ortopédicos y odontológicos, etc.) y magnéticos (actuadores, amortiguamiento, etc.). Propiedades magnéticas muy interesantes fueron descubiertas con el paso de los años, tales como magnetismo itinerante y localizado, helimagnetismo y paramagnetismo de Pauli [17-20]. Otras propiedades magneto-estructurales se encontraron al paso de los años, tales como el efecto memoria de forma convencional y magnético [15, 21-23], superelasticidad convencional y magnética [15, 21, 22, 24], magnetoresistencia elevada y gigante [25, 26], efecto de exchange bias [27-30], efecto magnetocalórico [31-33] y elastocalórico [34].

### **1.3 Efectos debidos a la aplicación de un campo magnético en aleaciones Heusler Ni-Mn-Z (Z=In, Sb, Sn).**

Ciertas características relacionadas a la interacción magneto-estructural se manifiestan cuando se aplica un campo magnético, estas características son los llamados “*efectos inducidos por campo magnético*”, los cuales son: el efecto de memoria de forma magnética, la transformación estructural inducida por campo, el efecto magnetocalórico, el efecto de arresto cinético, la magnetoresistencia gigante y el efecto de exchange bias.

Un conjunto de composiciones que pertenece a las aleaciones Heusler son las que contienen Ni-Mn-X con X=Ga, In, Sb y Sn. Los primeros estudios realizados fueron para las composiciones de Ni<sub>2</sub>MnGa y Ni<sub>2</sub>MnIn; uno de estos estudios encontró que ambas manifiestan ferromagnetismo [35]. Investigaciones posteriores se enfocaron en Ni<sub>2</sub>MnGa, y se encontró que esta composición exhibe una transformación magneto-estructural en mediciones realizadas a campos magnéticos fijos variando la temperatura [9]. Más tarde, se caracterizó esta transformación magneto-estructural como una transformación martensítica [36]. También se observó que la aplicación de un campo magnético a la aleación en fase martensita induce deformaciones del orden del 10% [37]. Esta deformación se adjudica a dos causas: 1) La inducción de la transición estructural y, 2) la reestructuración de las variantes de martensita; ambas impulsadas por la aplicación de un campo magnético.

El comportamiento complejo que manifiestan estas aleaciones Heusler muestran que es principalmente una consecuencia del fuerte acoplamiento entre magnetismo y estructura,



**Figura 1.6.** Esquema que ilustra la magnetización de cada variante de martensita, sin campo aplicado (izquierda) y con campo aplicado (derecha).

el cual es ocasionado por la transformación martensítica. Esta transición magneto-estructural en una escala mesoscópica se relaciona con el movimiento entre fronteras de maclas. El movimiento entre fronteras de maclas se debe a un rearrreglo de variantes, este mecanismo se sustenta en un acoplamiento magneto-estructural, el cual toma ventaja de la gran anisotropía magnetocristalina uniaxial de la fase martensita comparada con la fase madre cúbica. Es en la familia de la aleación Ni-Mn-Ga en fase martensita donde se reporta una anisotropía magnetocristalina de alrededor de  $3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  [38], la cual es de aproximadamente dos órdenes de magnitud más grande que la anisotropía en la fase austenita [39]. La reorientación de las maclas de las variantes se lleva a cabo bajo la aplicación de un campo magnético. El campo aplicado debe lograr que el desplazamiento de átomos en las fronteras de maclas compita favorablemente con la reorientación del vector de fácil magnetización. Este mecanismo de reorientación, permite minimizar la energía de Zeeman ( $-\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_0$ ), lo que permite a aquellas variantes de macla con un

pequeño ángulo entre el eje fácil y la dirección del campo magnético aplicado ( $H$ ), crecer a expensas de maclas de variantes orientadas desfavorablemente. Ver **Figura 1.6**.

La transformación martensítica también es encontrada en aleaciones no-estequiométricas de Ni-Mn-Z con Z=In, Sb, Sn. Sus propiedades magneto-estructurales también son fuertemente influenciadas por el campo magnético.

### 1.3.1 Fenómeno de arresto cinético.

#### 1.3.1.1 Antecedentes.

En el conjunto de materiales que conforman el estado sólido, existen materiales que manifiestan un segundo cambio de fase estructural conforme la temperatura disminuye, una de esas transiciones de fase es la llamada Transformación Martensítica.

En la realidad, diferentes factores físicos interactúan con la transición de fase, factores tales como, la presión atmosférica, la rapidez de calentamiento u enfriamiento, la influencia de un campo magnético, etc.

Si un campo magnético es aplicado durante la TM, el resultado es la manifestación de los llamados “*efectos inducidos por campo magnético*”, uno de estos efectos es el efecto de arresto cinético.

El término “arresto cinético”, se refiere al retardo viscoso de la nucleación y cristalización durante el congelamiento de los líquidos en sólidos cristalinos vía una transición de fase de primer orden (TFPO) formando vidrios en un estado de subenfriamiento [40]. Este líquido subenfriado cesa de ser ergódico<sup>3</sup> y entra a un estado tipo vidrio. La cinética de la TFPO es gobernada por el tiempo requerido para extraer el calor latente de un sistema, un sistema es “arrestado” por un enfriamiento suficientemente rápido y no permite que el calor latente pueda ser extraído, esto es, los movimientos atómicos son arrestados [41]. El arresto cinético de la TM es el arresto (o “congelamiento”) parcial o total de la fase austenita que se hace presente en todo el intervalo de baja temperatura, sucediendo esto, mientras el campo magnético está presente; es el retraso o cancelación total de la nucleación y cristalización de la fase martensita. Lo anterior ocasiona una fase metaestable donde coexisten la austenita y la martensita. Cuando en la coexistencia de

---

<sup>3</sup> Que transcurre en el tiempo.

fases tiene lugar distintas fases magnéticas (en nuestro caso tenemos AST FM y MST AFM) se desarrolla no ergodicidad (el tiempo transcurre infinitamente lento) y el estado resultante es un “vidrio magnético” [40].

De tal manera que la TM puede ser completa o parcialmente anulada hasta baja temperatura; este estado “congelado u arrestado” puede ser “descongelado u desarrestado” al introducir energía térmica o energía debido a fluctuaciones de campo magnético [40, 42].

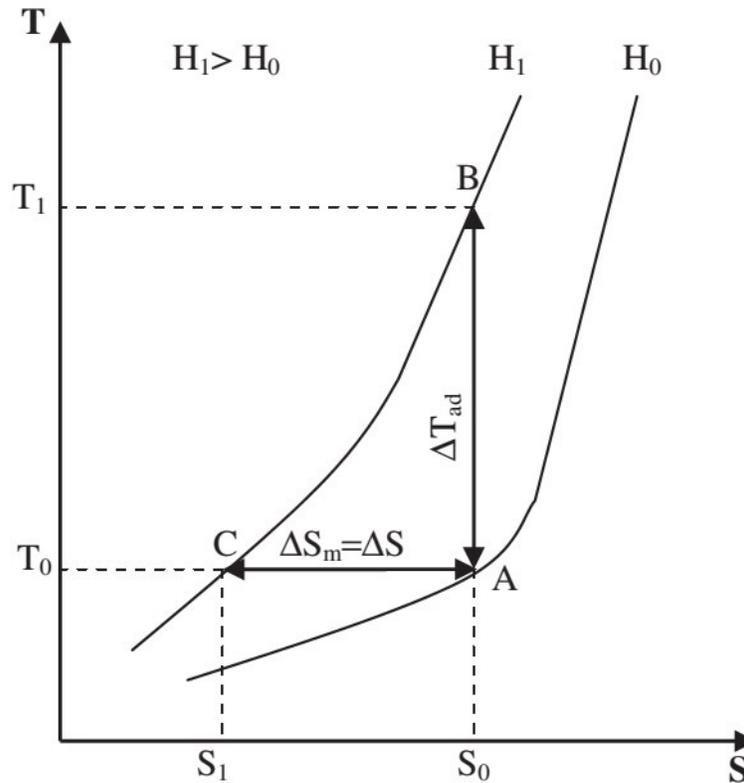
### 1.3.2 Efecto magnetocalórico.

#### 1.3.2.1 Antecedentes.

El efecto magnetocalórico es reconocido generalmente como el calentamiento o enfriamiento de un sólido magnético cuando se magnetiza o desmagnetiza. El primer reporte de este efecto fue hecho por J. Joule en 1843 con el artículo “*On the Calorific Effects of Magneto-Electricity, and on the Mechanical Value of Heat*”, pero fue William Thomson en 1860 el primero en darse cuenta que si una muestra es introducida dentro de un campo magnético y esta se magnetiza, la temperatura de la muestra se incrementa; el retirar el campo magnético ocasiona que la temperatura disminuya. Posteriormente distintos científicos de renombre reportaron ese cambio de temperatura. Fueron P. Weiss y A. Piccard que en 1917 con su publicación “*Le phénomène magnétocalorique*”. (J. Phys. (Paris), 5th Ser. 7: 103-109), acuñaron el término “magnetocalórico”.

Para mediados de 1920 P. Debye y W.F. Giaque independiente uno de otro, lograron obtener muy bajas temperaturas (más bajas que 1 K) usando desmagnetización adiabática de sales paramagnéticas, esta investigación sentó las bases de la refrigeración magnética, la cual es una aplicación directa del efecto magnetocalórico. Así, el primer trabajo experimental fue llevado a cabo por Giaque y D.P. MacDougall en 1933 usando sales de  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ .

Posteriormente G. Brown en 1976 usando gadolinio pudo obtener una variación de temperatura de -1 °C (de 47 °C a 46 °C) [43], marcando así el inicio de la refrigeración magnética a temperatura ambiente y por consiguiente la investigación en materiales que manifestaran Efecto Magnetocalórico (EMC) alrededor de temperatura ambiente.



**Figura 1.7.** Dependencia térmica de la entropía a un campo magnético aplicado para un material ferromagnético.

### 1.3.2.2 Efecto magnetocalórico directo e inverso.

El Efecto Magnetocalórico consiste en una respuesta térmica de un material que es magnetizado y desmagnetizado durante una transición de fase magnética (Ejemplo, Paramagnética→Ferromagnética) o estructural (Ejemplo, Transformación Martensítica) cuando es sujeto a la influencia de un campo magnético. Es una propiedad intrínseca de todo material magnético. Manifestándose como una variación de temperatura del material cuando la variación del campo magnético tiene lugar en un proceso adiabático ( $\Delta T_{ad}$ ) o como la variación de entropía magnética ( $\Delta S_m$ ) si la variación de un campo magnético tiene lugar en un proceso isotérmico [44], ver **Figura 1.7**; la forma de cuantificar estos efectos calóricos, es mediante cambios de entropía diferenciales en términos de un campo magnético y de la temperatura, estas dos últimas tomadas como variables independientes. De tal manera que la expresión general que asocia estas magnitudes físicas es la relación generalizada de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_H \quad (1)$$

En esencia, el EMC resulta de la variación de entropía debido al acoplamiento del sistema magnético de espines con el campo magnético. Así, la entropía total ( $S_T$ , a presión constante) de un material magnético (donde el magnetismo se debe a momentos magnéticos localizados) es [45]:

$$S_T(H,T) = S_m(H,T) + S_r(T) + S_e(T),$$

siendo  $S_m$  la entropía magnética,  $S_r$  la entropía causada por las vibraciones de la red cristalina y  $S_e$  la entropía de los electrones libres del material.

De acuerdo a la **Figura 1.7**, es posible calcular el EMC de dos formas, la primera por variación de entropía magnética isotérmica a una variación de campo magnético  $\Delta H = H_2 - H_1$ :

$$\Delta S_m(T)_{T,\Delta H,P} = [S_m(T)_{H_2} - S_m(T)_{H_1}]_{T,P}.$$

En la segunda forma, la entropía configuracional en un sólido permanece constante durante una variación de campo magnético, con lo cual es posible medir un cambio de temperatura adiabática:

$$\Delta T_{ad}(T)_{T,\Delta H,P} = [T(S)_{H_2} - T(S)_{H_1}]_{S,P}.$$

Siendo el primer principio de la Termodinámica la que nos permite calcular estos parámetros físicos. El cambio en la energía interna se puede expresar como:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu_0 \cdot H \cdot dM,$$

donde  $H$  es la intensidad del campo magnético,  $p$  la presión,  $V$  el volumen de la muestra,  $\mu_0$  la permeabilidad magnética del vacío y  $M$  el momento magnético de la muestra. En nuestro caso el volumen no se modifica, entonces  $dV=0$ , luego, adaptando las magnitudes a valores específicos por unidades de masa:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu_0 \cdot H \cdot d\sigma.$$

Lo cual nos lleva a plantear la variación total específica de entropía del sistema expresada en términos de  $H$  y  $T$ :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH.$$

Al primer término  $\partial S/\partial T$  es posible cambiarle la forma considerando la segunda ley de la termodinámica y el calor específico de una sustancia en un proceso isobárico. El segundo

término  $\partial S/\partial H$  se cambia de forma mediante la relación de maxwell que relaciona la magnetización con la variación de entropía. El resultado es:

$$dS = \left(\frac{C_{pH}}{T}\right)dT + \mu_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)dH.$$

Aplicando las condiciones que se muestran en la **Figura 1.7**. El cambio reversible de la temperatura cuando la muestra entra en un proceso de magnetización adiabática (proceso A-B de la **Figura 1.7**), tiene la condición  $dS = 0$ , resultando en:

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{T}{C_{pH}}\right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_H dH. \quad (2)$$

Cuando la muestra es sujeta a la variación de un campo magnético en un proceso isotérmico ( $dT = 0$ , proceso A-C en la **Figura 1.7**), resulta que:

$$\Delta S = \Delta S_m = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)dH. \quad (3)$$

En un proceso en el que el campo magnético se incrementa ( $\Delta H > 0$ ), y donde el signo del termino  $(\partial \sigma/\partial T)_H$  clasifica el tipo de efecto magnetocalórico:

- Efecto magnetocalórico **directo**, sucede cuando  $(\partial \sigma/\partial T)_H < 0$ , resultando que  $\Delta S_m < 0$  y  $\Delta T_{ad} > 0$ .
- Efecto magnetocalórico **inverso**, sucede cuando  $(\partial \sigma/\partial T)_H > 0$ , resultando que  $\Delta S_m > 0$  y  $\Delta T_{ad} < 0$ .

El cálculo de los parámetros  $\Delta T_{ad}$  y  $\Delta S_m$  es posible mediante la integración de las ecuaciones 2 y 3. Se puede observar que ambas ecuaciones tienen el término en común de  $(\partial \sigma/\partial T)$ . Por lo cual, la ecuación 3 es posible integrarla numéricamente con sólo conocer las curvas de magnetización isotérmicas; es en la ecuación 2 donde surge un problema, el cual es conocer el valor del calor específico del material. De tal manera que el cálculo de  $\Delta T_{ad}$  y  $C_{pH}$  es medido directamente mediante un montaje experimental. Sin embargo, en la mayoría de las investigaciones sobre el EMC se calcula  $\Delta S_m$  mediante las curvas de magnetización isotérmicas.

### 1.3.2.3 Capacidad de refrigeración magnética.

La termodinámica de un sistema magnético de enfriamiento como un todo es importante, y esto ha sido expresado en términos de eficiencia exérgica (interacción entre un

sistema y su entorno). Es una medición de la energía disponible para enfriamiento, y depende del intervalo de temperatura del dispositivo [46].

La cantidad máxima de calor ( $Q$ ) que puede ser removida a  $T_c$  (baja temperatura) y enviada a alta temperatura ( $T_h$ ) por un refrigerante, está restringida por la segunda ley de la termodinámica, y está directamente relacionada con el cambio máximo de entropía que puede ser efectuado a  $T_h$ . En un ciclo de Carnot, en un caso reversible, el trabajo ( $W$ ) realizado por agentes externos sobre el refrigerante durante un ciclo, está relacionado directamente con la variación de entropía ( $\Delta S$ ) y el intervalo de temperatura  $\Delta T = T_h - T_c$ .

$$W = Q_h - Q_c = Q_c \cdot \Delta T / T_c = (\Delta S \cdot \Delta T)_{\max} = RC-3. \quad (4)$$

Esta ecuación es propuesta por Wood and Potter [47], introduciendo el concepto de capacidad de refrigeración (en inglés “refrigerant capacity”, RC), el cual debe ser maximizado en un ciclo de refrigeración magnético.

Para el año 2000, Gschneidner y Pecharsky sugirieron otro parámetro para caracterizar las propiedades magnetocalóricas y la eficacia de los materiales magnéticos para su uso en refrigeradores magnéticos. Estos nuevos parámetros, no sólo toman en cuenta los valores  $\Delta T_{ad}$  y  $\Delta S_M$ , sino también el ancho de las curvas de  $\Delta T_{ad}(T)$  y  $\Delta S_M(T)$ . El parámetro fue nombrado como “relative cooling power” (de sus siglas en inglés RCP o RC-1) y se determina como el producto del valor del pico de  $\Delta T_{ad}$  o de  $\Delta S_M$  y el valor máximo del ancho medio ( $\delta T_{FWHM}$ , fullwidth half maximum) de las curvas de  $\Delta T_{ad}$  o de  $\Delta S_M$ . Así, el RCP basado en el cambio de entropía magnética es:

$$RCP(S) = -\Delta S_M(\text{peak}) \times \delta T_{FWHM} = RC-1 \quad [48]. \quad (5)$$

Posteriormente se realizó un ajuste a la ecuación 5, la cual también es la medida de cuanto calor es transferido desde un sumidero frío ( $T_c$ ) a un sumidero caliente ( $T_h$ ) en un ciclo ideal de refrigeración:

$$q = - \int_{T_c}^{T_h} \Delta S_m(T) dT = RC - 2. \quad (6)$$

Estas tres ecuaciones RC-1, RC-2 y RC-3 tienen como unidades de medida [J/kg], los cuales, nos dan un valor que es necesario conocer para la efectiva operación de un refrigerador magnético.

## **1.4 Solidificación rápida. Técnica de temple rotatorio.**

### 1.4.1 Antecedentes.

La solidificación rápida de aleaciones metálicas es interesante debido a las propiedades que exhiben, tales como, microestructura refinada, solubilidad extendida de soluto, micro segregación reducida y formación de fases metaestables. La técnica de temple rotatorio (o mejor conocida en inglés como “melt spinning”), proviene de la técnica llamada en inglés “chill block melt spinning” (CBMS), la cual se ha usado para fabricar por solidificación rápida cintas delgadas de diferentes aleaciones [49].

Este método ofrece ventajas tales como la reducción de tratamientos térmicos prolongados para obtener aleaciones homogéneas, la obtención de aleaciones monofásicas, y la síntesis de cintas altamente texturadas. Así mismo, estas cintas son fáciles de pulverizar y así obtener ciertas formas necesarias que pueden aplicarse en dispositivos prácticos.

Esta técnica es muy compleja y tiene muchas variables, tales como, la composición de la aleación, el material de la rueda, la rapidez de giro de la rueda, la temperatura de fusión, presión de eyección, rapidez del flujo fundido, etc., lo que determina las propiedades físicas y microestructurales de la cinta. No obstante, es conocida por obtener granos elongados y con textura [49].

Es en este aspecto que la técnica es una opción viable para obtener aleaciones ferromagnéticas policristalinas en donde el eje de fácil magnetización tenga una orientación de fácil identificación (Ejemplo, la dirección transversal de la cinta o la dirección de crecimiento de los granos columnares).

## 1.5 Bibliografía

- [1] F. Heulser, Verh. Dtsch. Phys. Ges., 5 (1903) 219.
- [2] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, P. Roy. Soc. A-Math. Phys., 144 (1934) 340-359.
- [3] P.J. Webster, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 32 (1971) 1221-1231.
- [4] J.S. Brooks, J.M. Williams, physica status solidi (a), 32 (1975) 413-417.
- [5] P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, M. Erman, J. Magn. Magn. Mater., 30 (1983) 374-382.
- [6] P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, R. Jongebreur, M. Erman, Appl. Phys. Lett., 42 (1983) 202-204.
- [7] M. Chmielus, V.A. Chernenko, W.B. Knowlton, G. Kostorz, P. Müllner, The European Physical Journal Special Topics, 158 (2008) 79-85.
- [8] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, Prog. Solid State Ch., 39 (2011) 1-50.
- [9] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak, Philos. Mag. B, 49 (1984) 295-310.
- [10] J. Marcos, L. Mañosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, Phys. Rev. B, 68 (2003).
- [11] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes, Nat. Mater., 4 (2005) 450-454.
- [12] L. Kaufman, M. Cohen, Prog. Met. Phys., 7 (1958) 165-246.
- [13] P.C. Clapp, J. Phys. France IV, 5 (1995) C8-11-C18-19.
- [14] K.F. Kelton, A.L. Greer, Nucleation in Condensed Matter: Applications in Materials and Biology, Pergamon, 2010.
- [15] K. Otsuka, C.M. Wayman, Shape Memory Materials, Cambridge University Press, 1999.
- [16] D.C. Lagoudas, Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications, 2008.
- [17] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements: II. Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter, 19C (1988) 75.
- [18] J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M.A. Kouacou, I. Karla, R. Currat, E. Lelièvre-Berna, J. Alloy Compd., 262-263 (1997) 101-107.
- [19] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R.V. Skolozdra, M.A. Kouacou, J. Phys-Conds. Mat., 10 (1998) 1013.
- [20] K.R.A. Ziebeck, K.U. Neumann, Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements: II. Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter, 32C (2001) 64.
- [21] T.W. Duerig, K. Melton, D. Stöckel, C. Wayman, Engineering aspects of shape memory alloys, Butterworth-Heinemann, 1990.
- [22] K. Ullakko, J. Mater. Eng. Perform., 5 (1996) 405-409.
- [23] K. Ullakko, J.K. Huang, V.V. Kokorin, R.C. O'Handley, Scripta Mater., 36 (1997) 1133-1138.
- [24] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, B. Ouladdiaf, Phys. Rev. B, 75 (2007) 104414.
- [25] M.S. Lund, J.W. Dong, J. Lu, X.Y. Dong, C.J. Palmstrøm, C. Leighton, Appl. Phys. Lett., 80 (2002) 4798.
- [26] K. Koyama, H. Okada, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida, Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 182510.
- [27] J. Nogués, I.K. Schuller, J. Magn. Magn. Mater., 192 (1999) 203-232.
- [28] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Phys. Rev. B, 72 (2005) 014412.

- [29] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 072510.
- [30] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *J. Appl. Phys.*, 102 (2007) 113914.
- [31] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, Bristol: Institute of Physics Publishing, 2003.
- [32] F.G. Hu, B.G. Shen, J.R. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 3460.
- [33] A. Planes, L. Manosa, M. Acet, *J. Phys-Conds. Mat.*, 21 (2009) 233201.
- [34] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Clarendon Press, 1985.
- [35] F.A. Hames, *J. Appl. Phys.*, 31 (1960) S370.
- [36] V.V. Kokorin, V.A. Chernenko, *Phys. Met. Metall. (USSR)*, 68 (1989) 111-115.
- [37] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 1966.
- [38] M. Acet, L. Mañosa, A. Planes, *Handbook of Magnetic Materials*, 19 (2011) 231-289.
- [39] F. Albertini, L. Morellon, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, L. Pareti, Z. Arnold, G. Calestani, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 5614.
- [40] M. Chattopadhyay, S. Roy, P. Chaddah, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 180401.
- [41] P. Chaddah, A. Banerjee, in, *arXiv:1004.3116v3*, 2012.
- [42] K. Kumar, A. Pramanik, A. Banerjee, P. Chaddah, S. Roy, S. Park, C. Zhang, S.W. Cheong, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 184435.
- [43] H. Oesterreicher, F.T. Parker, *J. Appl. Phys.*, 55 (1984) 4334.
- [44] J. Romero Gómez, R. Ferreira Garcia, A. De Miguel Catoira, M. Romero Gómez, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 17 (2013) 74-82.
- [45] V. Pecharsky, K. Gschneidner, A. Pecharsky, A. Tishin, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 144406.
- [46] K.G. Sandeman, *Scripta Mater.*, 67 (2012) 566-571.
- [47] M.E. Wood, W.H. Potter, *Cryogenics*, 25 (1985) 667-683.
- [48] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30 (2000) 387-429.
- [49] S.N. Tewari, *Metall. Trans. A*, 19 (1988) 1711-1720.

## **CAPITULO 2. TECNICAS EXPERIMENTALES DE FABRICACION Y CARACTERIZACION, Y CÁLCULO DE LOS PARAMETROS MAGNETOCALORICOS**

### **2.1 Introducción y objetivos del capítulo.**

Este capítulo está enfocado en presentar los métodos de fabricación y caracterización de las aleaciones que se estudian. La fabricación de una aleación por solidificación rápida en forma de cinta consta de dos etapas. En la primera etapa los elementos que componen la aleación se funden por primera vez, formando lo que se llama la aleación en forma de “bulto” recién fundida. La técnica utilizada por nosotros con este fin es la de arco eléctrico en atmósfera controlada de argón. En la segunda etapa, se fabrica la cinta utilizando la técnica de temple rotatorio también en atmósfera controlada de argón.

El estudio de aleaciones ferromagnéticas policristalinas con memoria de forma requiere de métodos de caracterización específicos. En este caso se requiere estudiar las temperaturas a las que inicia y termina la transición estructural de fase, el tipo de estructura cristalina de cada fase, la microestructura y la morfología de los granos, el análisis químico elemental para determinar diferencias entre la composición química elemental nominal y la real, y las propiedades magnéticas. Con este fin, en el presente trabajo se han utilizado las técnicas siguientes: calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de dispersión de rayos X, y magnetometría vibracional, respectivamente.

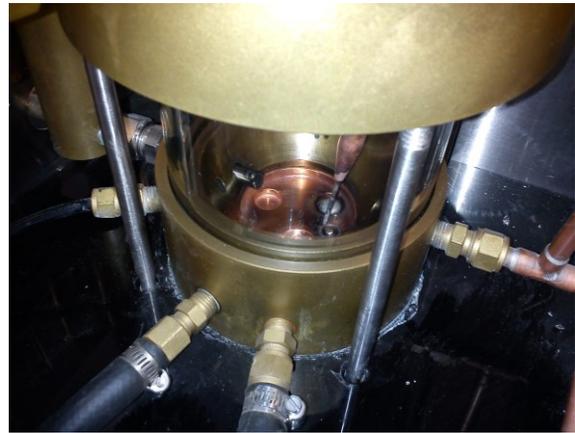
### **2.2 Fabricación de aleaciones por fusión en un horno empleando la técnica de arco eléctrico.**

En la técnica de arco eléctrico se calientan los elementos químicos hasta fundirlos mediante el plasma que genera un arco eléctrico en atmósfera de argón de alta pureza. Este arco eléctrico se origina cuando una fuente de corriente directa provee la suficiente corriente eléctrica para que entre los electrodos, una punta de tungsteno y una base de cobre refrigerada por agua, ocurra la ruptura del argón como dieléctrico mediante una chispa y se establezca la conducción a través del plasma que se crea.

(a)



(b)



**Figura 2.1.** Horno de arco eléctrico de la firma MRF: (a) vista general, y; (b) cámara de fusión mostrando la base de Cu y el electrodo de tungsteno.

La **Figura 2.1 (a)**, muestra el horno de arco eléctrico comercial con que desarrollamos nuestro trabajo (de la firma norteamericana MRF). La **Figura 2.1 (b)**, muestra la cámara en la cual los elementos químicos se funden. Estos se depositan sobre una base de cobre, la cual está siendo enfriada continuamente por un flujo de agua.

Para que la aleación no se oxide, el proceso de fundición se debe llevar a cabo en una cámara con atmósfera inerte de alta pureza. Por eso, a la misma se evacúa hasta hacer vacío para posteriormente llenarla de un gas inerte, que en nuestro caso es argón de pureza 99.999% (UAP), posteriormente se realiza un proceso de varias purgas sucesivas. Realizado lo anterior, los elementos químicos se exponen al arco eléctrico fundiéndose. Formada la aleación, esta es refundida por lo menos tres veces para lograr, a grosso modo, una distribución homogénea de los elementos que la forman.

### **2.3 Fabricación de cintas por solidificación rápida empleando la técnica de temple rotatorio ó ‘melt spinning’.**

Para la fabricación de aleaciones en forma de cinta se empleó la técnica de temple rotatorio (o “melt spinning” según se le denomina en inglés). Esta consiste en fundir la

aleación en bulto por inducción electromagnética, mediante corrientes inducidas de radio frecuencia, y, una vez líquida, lanzarla en forma de chorro sobre la superficie en rotación de un disco de cobre en la cual se lleva a cabo instantáneamente la solidificación rápida, transformándola así en una cinta.

El proceso por el cual se funde la aleación es el llamado calentamiento por corrientes inducidas o corrientes de Eddy. Estas corrientes eléctricas son generadas en el propio material debido a la aplicación de un campo magnético alterno de radio frecuencia, el campo magnético es generado por una bobina dentro de la cual se coloca un crisol de cuarzo con la aleación en trozos y una perforación de diámetro pequeño en su extremo (típicamente de 0.5-0.6 mm). La bobina es hecha con un tubo de cobre por el que se hace circular continuamente un flujo de agua para mantenerla fría durante el proceso de fusión. Las corrientes que se generan en el material debido a este campo magnético alterno producen un calentamiento progresivo, en un proceso que dura alrededor de 1 minuto, hasta fundirlo (primeramente, debido a la histéresis magnética del material, posteriormente y principalmente, debido a las corrientes eléctricas de Eddy cuando se sobrepasa la temperatura de Curie si el material es ferromagnético).

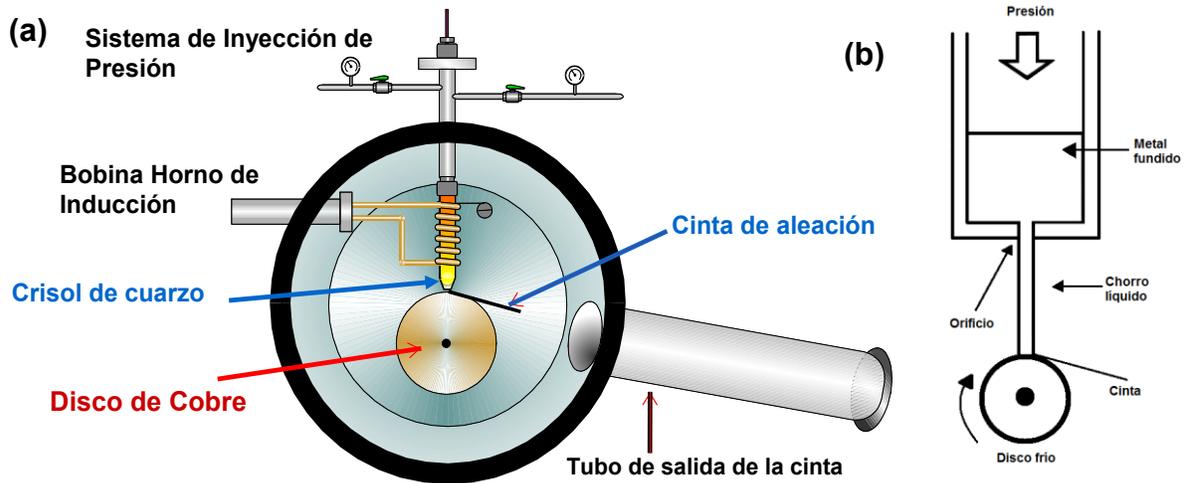
Cuando la aleación está ya líquida es eyectada mediante la aplicación de una diferencia de presión sobre la superficie pulida de un disco de cobre que está en rotación, este chorro toca la superficie pulida y fría del disco, y en ese contacto se produce la solidificación. Debido a la rotación de la rueda la aleación se forma con forma de cinta. El proceso normalmente ocurre en atmósfera estática inerte<sup>4</sup>, como regla, argón de alta pureza, en una cámara hermética 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).

La **Figura 2.2 (a)** muestra un esquema de la cámara principal de un melt spinner y las diferentes partes que la integran. Por su parte, en la **Figura 2.2 (b)** se representa cómo funciona el sistema de inyección del metal líquido sobre el disco de cobre.

La solidificación rápida se inicia cuando el chorro de metal hace contacto con la rueda y finaliza cuando es expulsado tangencialmente de la superficie de la rueda tomando forma de cinta cuyo espesor suele ser de decenas de micras de espesor (típicamente entre 10 – 50  $\mu\text{m}$ ).

---

<sup>4</sup> Sin embargo, si la aleación no se oxida con facilidad este se puede hacer al aire.

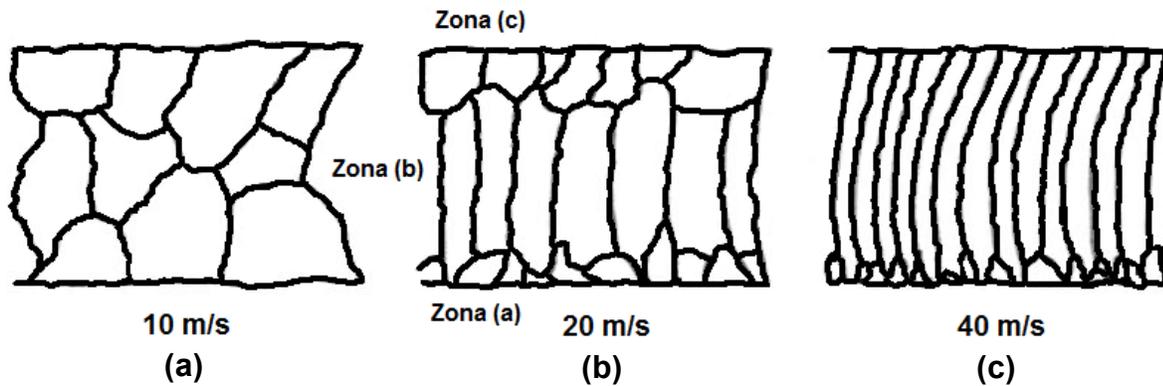


**Figura 2.2.** Representación de: (a) la cámara de un sistema de temple rotatorio y las diferentes partes que la integran, y; (b) el sistema de inyección del chorro de metal líquido sobre la superficie del disco de cobre.

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 [1]. Dependiendo de  $v$ , las cintas pueden mostrar diferentes microestructuras y los granos diferentes morfologías típicas [2], según se ilustra en la **Figura 2.3**. Esto es:

- (a) A velocidades menores de 20 m/s, se suele obtener una microestructura de granos equiaxiales [**Figura 2.3 (a)**].
- (b) A velocidades entre 30-40 m/s, suelen formarse tres tipos de granos [**Figura 2.3 (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 [**Figura 2.3 (c)**].

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



**Figura 2.3.** Influencia de la velocidad de la rueda en la microestructura que suelen mostrar las cintas de aleaciones metálicas obtenidas mediante la técnica de temple rotatorio o ‘melt spinning’.

### 2.3.1 Condiciones de fabricación.

Las cintas de composición nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  se fabricaron en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) por el Dr. José Luis Sánchez Llamazares. Las cintas de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) se fabricaron en el Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM) bajo la supervisión del Dr. Ángel Gabriel Lara Rodríguez (especialista en la técnica).

Las cintas de la aleación  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$  fueron proporcionadas por la Dra. Yudong Zhang de la Universidad de Metz, Francia. Fabricadas en el Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education Northeastern University, Shenyang, China. Las mismas fueron obtenidas a una velocidad de 15 m/s y sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera controlada de Ar a 1173 K por 24 horas.

A continuación se describen las condiciones en que se obtuvieron las diferentes aleaciones que se estudian. La pureza de los elementos químicos utilizados se recoge en la **Tabla 2.1**.

#### **Aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ .**

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 muestra fue fundida varias veces para asegurar su homogeneidad. La velocidad de rotación del disco de cobre (de

diámetro de 20 cm) fue de 48 m/s y el proceso se efectuó en atmosfera controlada de Ar. Los trozos de cinta obtenidos tienen 3-7 mm de longitud y 1.0-1.8 mm en ancho. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico a 800 °C durante 10 minutos en alto vacío en ampollas cerradas de cuarzo, las muestras se colocaron en contenedores de tantalio, y para absorber cualquier remanencia de oxígeno, se colocó un absorbente de titanio (de pureza 99.9%). Con este fin se empleó una mufla tubular de marca Thermolyne modelo 79300. El tratamiento concluyó con un templado en agua fría

### **Aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$ ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ).**

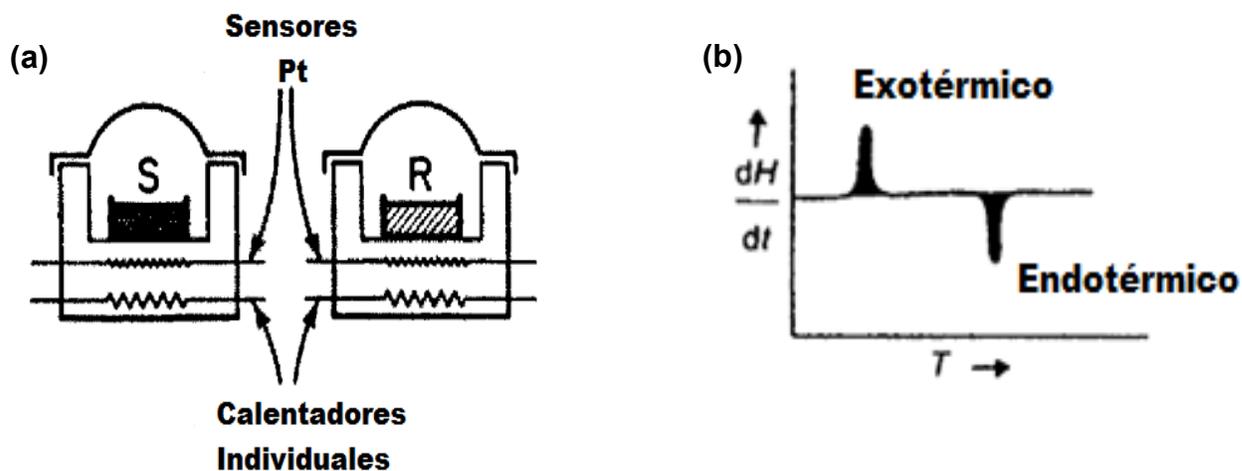
Las muestras estudiadas fueron preparadas a partir de una aleación masiva (en bulto) obtenida por fusión en un horno de arco eléctrico con atmosfera controlada de argón. Las muestras fueron fundidas varias veces para asegurar su homogeneidad. La composición nominal, masa de partida y la rapidez de fabricación (velocidades de rotación del disco de cobre de diámetro 20 cm) se muestran a continuación:

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ );  $m= 3$  g;  $v=30$  m/s.

El tratamiento térmico se llevó a cabo a 800 °C durante 10 minutos. Realizándose en alto vacío en ampollas cerradas de cuarzo, colocando las muestras en contenedores de tantalio, y para absorber cualquier remanencia de oxígeno, se colocó un absorbente de titanio (de pureza 99.9%). Con este fin se empleó una mufla tubular de marca Thermolyne modelo 79300. El tratamiento concluyó con un templado en agua fría en todos los casos.

**Tabla 2.1** Elementos químicos utilizados para la elaboración de las aleaciones estudiadas.

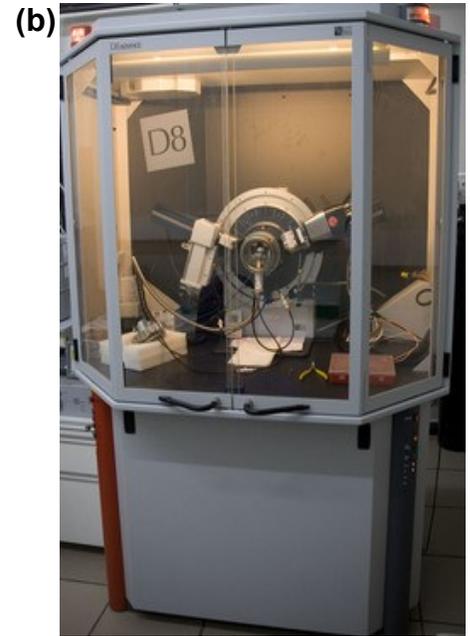
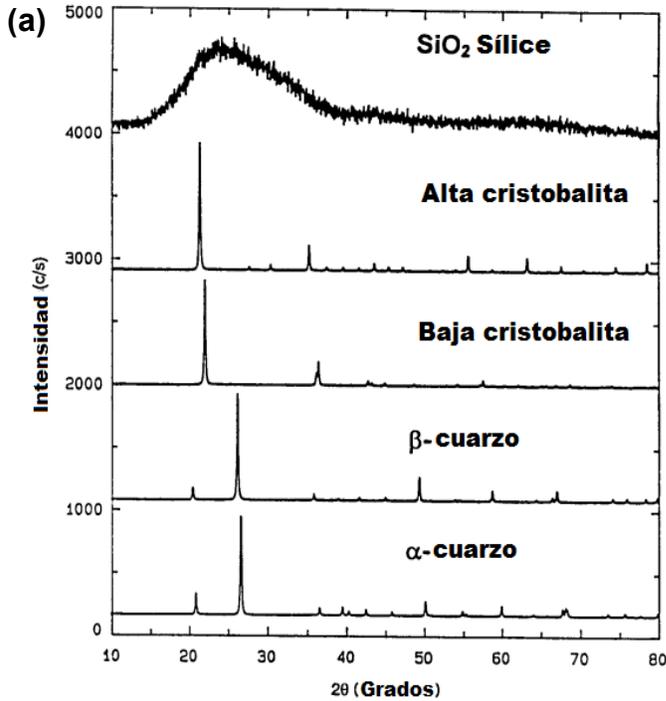
<b>Elemento químico</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Distribuidor</b>	<b>Pureza (%)</b>
Níquel	Ni	Alfa Aesar	99.99
Manganeso	Mn	Alfa Aesar	99.9998
Indio	In	Alfa Aesar	99.999
Antimonio	Sb	Sigma Aldrich	99.999
Silicio	Si	Alfa Aesar	99.99



**Figura 2.4.** (a) Representación de la cámara de trabajo de un calorímetro diferencial de barrido. En la misma se muestra la cámara de trabajo donde se encuentra el material de referencia (R) y el material bajo estudio (S) [3]. (b) Curva de flujo de calor en la que aparece un pico endotérmico y otro exotérmico [4].

## 2.4 Calorimetría diferencial de barrido.

Esta técnica de análisis térmico, llamada en inglés “differential scanning calorimetry” (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 expulsa o absorbe la muestra en función de la temperatura o el tiempo (y que usualmente se mide en mW), lo que permite determinar, por ejemplo, las temperaturas de inicio y fin de una transición de fase o una reacción química. La **Figura 2.4 (a)** muestra la cámara de trabajo, mientras que en la **Figura 2.4 (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. En el presente trabajo se utilizó un calorímetro diferencial de barrido modelo DSC Q200 de la firma Thermal Analysis. Con el mismo se determinaron las temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica directa e inversa. Estas temperaturas se determinaron a partir de las curvas de calorimetría por el método de intersección de tangentes.



**Figura 2.5.** (a) Ejemplo de patrones de difracción de rayos X para polvos de sílice amorfo, cristobalita a alta y baja temperatura, cuarzo  $\beta$  y cuarzo  $\alpha$  [5]. (b) Difractómetro de polvos marca Bruker, modelo D8 Advance.

La cantidad de muestra utilizada en las aleaciones estudiadas fue de alrededor de 10 mg. Las mediciones se hicieron en el rango de  $\sim 203$  K ( $-70$  °C) a  $\sim 473$  K ( $200$  °C), con una rapidez de  $10$  °C/min. Para evitar la oxidación, el aparato utiliza un flujo de nitrógeno de alta pureza (99.998%, marca Praxair).

## 2.5 Difracción de rayos X.

Esta técnica de análisis estructural, llamada en inglés “X ray diffraction” (XRD), permite obtener información sobre la estructura cristalina de las diferentes fases presentes en un material. La técnica se basa en la difracción de un haz de rayos X que se hace incidir sobre una muestra (sólida o en polvo) de longitud de onda conocida. El haz interactúa con los átomos difractándose en todas las direcciones, las ondas difractadas interfieren constructiva o destructivamente en ciertas direcciones (debido a la naturaleza ondulatoria de los rayos X), respectivamente. El haz difractado llega a un detector que barre angularmente, formando así un patrón de difracción. Este patrón es el difractograma del

material en cuestión. En la **Figura 2.5 (a)** se muestran ejemplos de difractogramas de distintos materiales en forma de polvo obtenidos por difracción de rayos X.

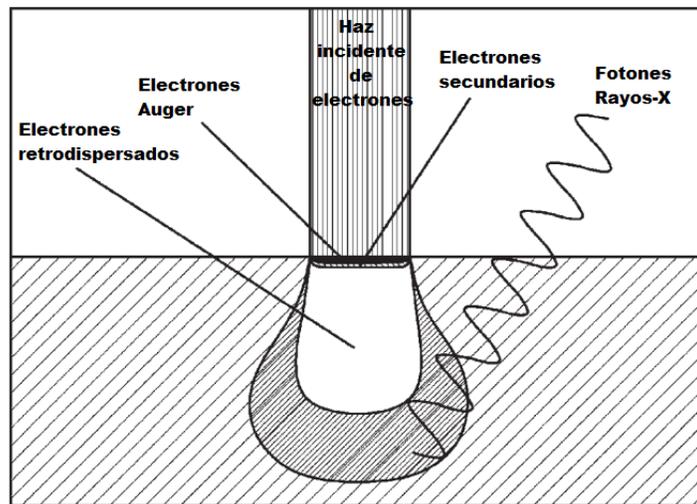
Los difractogramas obtenidos en esta investigación son de cintas pulverizadas, tanto recién solidificadas como de las tratadas térmicamente. Estos difractogramas se obtuvieron a temperatura ambiente en un difractómetro de polvos de la marca Bruker modelo D8 Advance [**Figura 2.5 (b)**], empleando radiación  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), con los siguientes parámetros:  $\theta = 20^\circ$ ,  $\theta_f = 90^\circ$  (ángulos de inicio y final respecto a la horizontal de la muestra del barrido que realiza el emisor de rayos X a la muestra),  $\Delta\theta = 0.02^\circ$  (incremento en el ángulo que realiza el emisor de rayos X durante un barrido) y  $t_s = 9 \text{ s}$  (tiempo de exposición de la muestra a los rayos X en un ángulo en específico durante un barrido).

La identificación de fases, indexación cristalográfica y valor del parámetro de celda (o red) se llevó a cabo en dos etapas. La primera etapa consiste en situar en la literatura científica la aleación con la composición más cercana e identificar sus parámetros cristalográficos, tales como los índices de difracción, parámetro de celda, grupo espacial, etc. Esta búsqueda se llevó a cabo 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, respectivamente.

La segunda etapa consiste en corroborar la fase cristalográfica y los índices del patrón de difracción, como también en refinar/comprobar el parámetro de celda. Con este fin se utilizó el software Fullprof v.2.05 eligiendo el método de Le-Bail [6]; este método refina matemáticamente los parámetros de celda y verifica la indexación en base a cada pico observado.

## **2.6 Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de dispersión de rayos X.**

Esta técnica, llamada en inglés “scanning electron microscopy” (SEM), provee para materiales policristalinos información relacionada a la topografía y morfología de los granos, distribución de fases, y diferencias composicionales (distribución de elementos químicos). Puede actualmente alcanzar una resolución de 1.0 nm y se pueden conseguir magnificaciones de hasta 150,000x. También es capaz de determinar la composición qui-



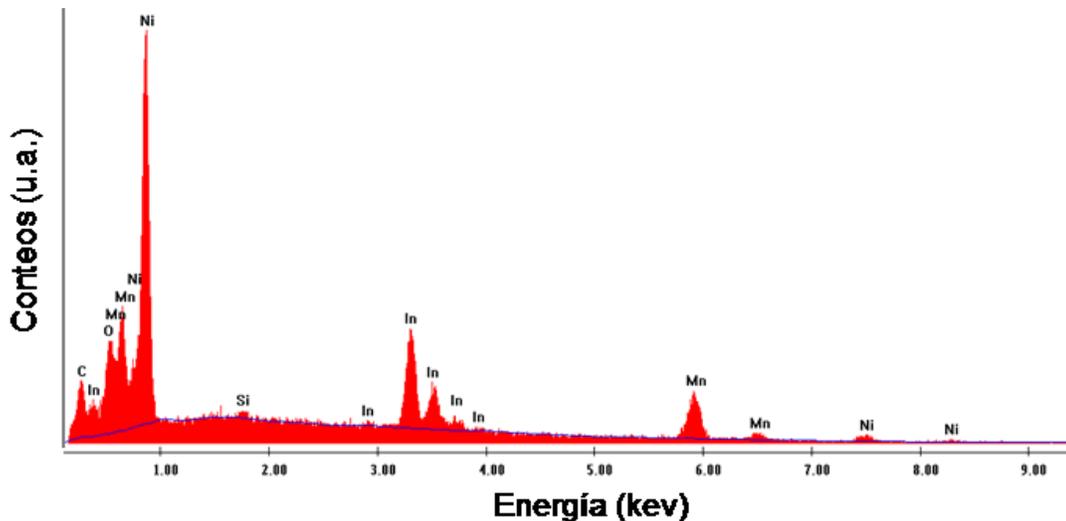
**Figura 2.6.** Diagrama que muestra el haz incidente de electrones de un microscopio electrónico de barrido sobre un pequeño volumen de material. Del mismo emanarían rayos X, electrones retrodispersados, electrones tipo Auger y electrones secundarios. La información que se detecta proviene del volumen ilustrado que tiene forma de "gota" [7].

-mica (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 con cierta energía sobre un área de la superficie de una muestra y recoger las diferentes señales que se generan cuando los electrones interactúan con la misma. Estos electrones interactúan de distintas maneras con los átomos. A continuación se describen brevemente las más importantes:

- Electrones secundarios: llamados así cuando los electrones son removidos de su órbita original en un átomo, debido a una colisión con un electrón incidente.
- Electrones retrodispersados: electrones incidentes que colisionan elásticamente con el átomo.
- Rayos X: la ausencia de un electrón en orbitas bajas (debido a una colisión) en un átomo ocasiona la relajación de un electrón de orbitas altas generando un fotón.

La **Figura 2.6** muestra las distintas interacciones del haz de electrones con los átomos del material. En la **Figura 2.7**, a modo de ejemplo, se muestra un espectro EDS de una aleación ternaria Ni-Mn-In. Los estudios SEM y EDS se hicieron en un microscopio electrónico de barrido de la marca FEI modelo Quanta 200 y FEI XL-30 equipado con un sistema detector EDS de la marca EDAX. Las cintas fueron montadas en un portamuestra



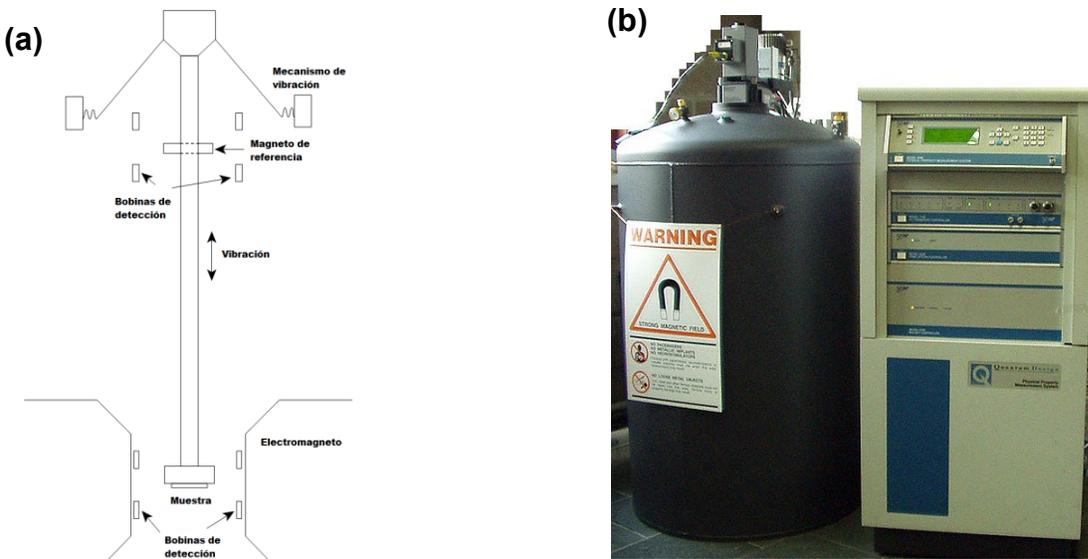
**Figura 2.7.** Espectro EDS típico de una aleación ternaria de Ni-Mn-In.

horizontal sobre una cinta no conductora, mostrando tanto la cara de contacto como la cara de contacto como la cara de no-contacto hacia el haz de electrones. Para el análisis de la sección transversal, se montaron en un porta muestra vertical, fijando las cintas en forma vertical, mostrando su sección transversal hacia el haz de electrones.

Posteriormente, con el objetivo de determinar imágenes de la microestructura típica, y la composición química elemental promedio, se dio paso a su análisis por electrones secundarios y por dispersión de rayos X, respectivamente. Para esto último, se realizaron un número considerable de análisis tomando distintas secciones de las caras y de la sección transversal de las cintas, promediando el resultado final.

## 2.7 Magnetometría Vibracional.

La magnetometría vibracional llamada en inglés “vibrating-sample magnetometry” (VSM), es una técnica que permite medir el momento magnético de un sólido en función de distintos parámetros físicos, como el campo magnético, la temperatura, el ángulo y el tiempo. En nuestro trabajo se ha utilizado para la determinación de curvas de magnetización en función del campo magnético  $\sigma(\mu_0 H)$  (como ejemplo: las isothermas de magnetización y los ciclos de histéresis magnéticos) y en función de la temperatura  $\sigma(T)$  (también nombradas como curvas termomagnéticas). El sistema está basado en la detección de un voltaje inducido en un sistema de bobinas detectoras debido a la variación



**Figura 2.8.** (a) Representación esquemática del magnetómetro de muestra vibrante [8]. (b) Plataforma PPMS Quantum Design.

de flujo de campo magnético que produce una muestra que oscila sinusoidalmente. En la **Figura 2.8 (a)** se muestra una representación esquemática del principio de operación del magnetómetro de muestra vibrante; la muestra, que es soportada por una varilla que vibra sinusoidalmente y las de detección se encuentran dentro de una cavidad en el interior de un Dewar de helio líquido [**Figura 2.8 (b)**]. Esta opción de magnetometría vibracional está integrada en una plataforma de campo magnético y temperatura tipo PPMS (siglas en inglés que significan “Physical Property Measurement System”) de la firma Quantum Design. La misma consta de un solenoide superconductor que produce un campo magnético máximo de 9.0 T y opera entre 1.9 K y 400 K. Esta técnica permite detectar momentos magnéticos de hasta  $10^{-6}$  emu.

El sistema PPMS en modo de magnetometría vibracional permite medir muestras tanto en forma de trozos sólidos como polvos. En nuestro caso todas las muestras son trozos de cinta. Las cintas se montaron con su longitud mayor según la dirección del campo aplicado para minimizar el efecto del campo desmagnetizante; las cintas son envueltas con una cinta adhesiva de Kapton, que se pega al porta muestra con barniz tipo GE-7031. La longitud promedio de las cintas montadas fue de 4.0 mm de largo y 0.9-1.11 mm de ancho. En cuanto a la masa, siempre se buscó que fuera mayor a 0.5 mg.

### 2.7.1 Protocolos de medición.

Para la determinación de las fases magnéticas presentes, las temperaturas de transformación martensítica, la temperatura de Curie, el efecto magnetocalórico y el fenómeno de arresto cinético, se midieron curvas de  $\sigma(T)$  y  $\sigma(\mu_0 H)$ .

Para la medición de la  $\sigma(T)$  tres protocolos (procedimientos) son aplicados para tal propósito:

- FC (field cooling, siglas en inglés). Desde una temperatura específica se aplica un campo magnético  $\mu_0 H$  constante y se mide la magnetización en enfriamiento.
- FH (field heating, siglas en inglés). Desde una temperatura específica se aplica un campo magnético  $\mu_0 H$  constante y se mide la magnetización en calentamiento.
- ZFC (zero field cooling, siglas en inglés). Desde una temperatura específica se enfría sin campo magnético hasta alcanzar una temperatura de inicio, desde la cual se mide la magnetización en calentamiento aplicando un campo magnético  $\mu_0 H$  constante.

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) fueron determinadas a partir de las curvas termomagnéticas  $\sigma(T)$  en régimen FC, FH y ZFC a bajo y alto campo magnético.

Como parte del estudio del fenómeno de arresto cinético de la transformación martensítica, se midieron las curvas termomagnéticas  $\sigma(T)$  en ZFC, FC y FH desde bajo campo hasta un alto campo magnético de 9 T, como también se midieron las isothermas de magnetización  $\sigma(\mu_0 H)$  para incremento y decremento de campo magnético.

La determinación del efecto magnetocalórico fue mediante las curvas de entropía magnética  $\Delta S_M(T)$ , estas curvas se obtuvieron mediante la medición de las isothermas de magnetización  $\sigma(\mu_0 H)$  a distintas temperaturas y campos magnéticos. Los protocolos térmicos de medición que se siguieron y el campo máximo aplicado en cada caso se describen con detalle en la sección de resultados.

Los parámetros del efecto magnetocalórico tales como el valor máximo de las curvas  $\Delta S_M(T)$ , su semi-ancho y la capacidad de refrigeración  $RC$  se determinaron según se explica a continuación.

## 2.8 Cálculo de los parámetros magnetocalóricos.

Las magnitudes físicas que caracterizan el efecto magnetocalórico se determinaron a partir de la ecuación de Maxwell (ecuación 1) [9], y de las definiciones de la capacidad de refrigeración encontradas en la literatura (ecuaciones 4, 5 y 6) [10, 11].

Las magnitudes determinadas, tales como  $\Delta S_M(T)$  y  $RC(\mu_0\Delta H)$ , se calcularon por medio de un programa desarrollado por el Dr. Pablo Álvarez Alonso [Pablo Álvarez Alonso, tesis doctoral, Universidad de Oviedo, 2011, Depósito Legal: AS.00482-2011, (<https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=24151>)]. El mismo está programado en lenguaje de cómputo "Scilab".

El programa está compuesto de subrutinas en la que cada una se enfoca en calcular los parámetros magnetocalóricos en base a los datos de las isotermas de magnetización derivados de las transiciones de fase magnéticas. En el **Anexo I** se muestran las subrutinas para el cálculo de la variación de entropía magnética  $\Delta S_M(T)$  y la capacidad de refrigeración,  $RC(\mu_0\Delta H)$ .

## 2.9 Bibliografía.

- [1] T.S. Srivatsan, *Materials and Manufacturing Processes*, 10 (1995) 1113-1115.
- [2] G.A. Lara-Rodríguez, G. Gonzalez, H. Flores-Zúñiga, J. Cortés-Pérez, *Materials Characterization*, 57 (2006) 154-159.
- [3] E.N. Kaufmann, *Characterization of materials*, Wiley-Interscience, 2003.
- [4] P.J. Haines, C. Royal Society of, *Principles of thermal analysis and calorimetry*, Royal Soc. of Chemistry, Cambridge, 2002.
- [5] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- [6] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, 192 (1993) 55-69.
- [7] R.F. Egerton, in, Springer Science+Business Media, Inc., Boston, MA, 2005.
- [8] B.D. Cullity, C.D. Graham, in, IEEE/Wiley, Hoboken, N.J., 2009.
- [9] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, Bristol: Institute of Physics Publishing, 2003.
- [10] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30 (2000) 387-429.
- [11] M.E. Wood, W.H. Potter, *Cryogenics*, 25 (1985) 667-683.

## **CAPÍTULO 3. EFECTOS INDUCIDOS POR CAMPOS MAGNETICOS. ESTUDIO DEL ARRESTO CINÉTICO EN CINTAS DE LA ALEACION HEUSLER $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ .**

### **3.1 Introducción y objetivos del capítulo.**

Este capítulo se enfoca en estudiar el fenómeno de arresto cinético de la transformación martensítica en cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido de aleaciones Heusler ferromagnéticas no estequiométricas con composición nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ . Este fenómeno se presenta al aplicar un campo magnético intenso durante la transformación martensítica, lo que resulta en la no transformación de la austenita en martensita, incluso en la región de estabilidad de la fase martensita.

El capítulo se organiza en las siguientes secciones.

En la sección 3.2 se presenta una breve revisión bibliográfica sobre los efectos inducidos por la aplicación de un campo magnético y el fenómeno del arresto cinético en aleaciones tipo Heusler en el sistema Ni-Mn-In. A menos que se indique lo contrario, los trabajos que se citan corresponden a muestras policristalinas en bulto.

En la sección 3.3 se recogen los resultados experimentales del estudio realizado. Este comprende la caracterización por medio de la calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de dispersión de rayos X y magnetometría vibracional. En lo referente a las mediciones de magnetización, es importante decir que el calentamiento/enfriamiento se llevó a cabo a razón de 1.0 K/min.

### 3.2 Revisión bibliográfica: efectos debido a la influencia de un campo magnético y el fenómeno del arresto cinético en aleaciones Ni-Mn-In.

Diversos efectos resultan de la interacción del campo magnético (capítulo I, sección 1.3) con la estructura magnética y cristalina en la región de la transformación martensítica en aleaciones Heusler; esto se debe a su fuerte respuesta a esta interacción. Es una estrecha interacción entre la red y los grados de libertad magnéticos [1].

Diferentes estudios basados en mediciones de magnetización han demostrado que la transición AST-MST, además de ser inducida por la variación de la temperatura, puede ser inducida por un campo magnético de cierta intensidad [2-4]. En realidad, las transiciones de fase magnetoestructurales inducidas por  $H$  y  $T$ , no son exclusivas de las aleaciones tipo Heusler; estas también se presentan en otros sistemas, tales como, aleaciones de tipo  $\text{CeFe}_2$  dopado con Al y Ru [5, 6],  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  [7],  $\text{RhFe}$  [8],  $\text{Nd}_7\text{Rh}_{13}$  [9], y manganitas [10-13].

En el caso de las aleaciones Heusler en el sistema ternario Ni-Mn-In la interacción del campo magnético en la región de la transición estructural da lugar a diferentes funcionalidades tales como superelasticidad magnética [14], efecto magnetocalórico inverso gigante [15, 16], y magnetoresistencia gigante [17]. Es en la línea composicional  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  en la que se descubrió la existencia de transformación martensítica magnética, en particular en el intervalo de  $16 \leq x \leq 5$  [4, 14-16, 18-20]; esta transformación ocurre entre dos fases magnéticas AST y MST, particularmente en el intervalo de  $15 \leq x \leq 16$  [2, 4].

Es para la composición  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$  que se reporta, por primera vez un estudio del arresto cinético de la transformación martensítica [21]. Este estudio muestra que la interacción de un campo magnético con la transformación martensítica viene acompañada de irreversibilidad termomagnética [5-13, 22]. Este fenómeno termomagnético es una manifestación de la coexistencia y metaestabilidad de fases en estas aleaciones [22, 23]. De modo general, este fenómeno ha sido asociado al desorden estructural que origina la propia transición de fase de primer orden [24], debido a lo cual, en ciertas circunstancias, la transición magnetoestructural puede quedar cinéticamente arrestada [12, 25]. El resultado es un estado de tipo vidrio, el cual presenta magnetismo (o como se le conoce en su término en inglés, “magnetic glass”) con respuesta dinámica. Este estado posee características análogas a las transiciones vítreas [26]. Su formación no está limitada a materiales desordenados y ha sido observado en materiales aparentemente cristalinos

compuestos por moléculas asimétricas [27]. Este estado de baja temperatura es de no equilibrio y se obtiene cuando se aplica un campo magnético de cierta intensidad durante un enfriamiento. En el mismo, coexiste una fracción de la fase AST de alta temperatura y una fracción de la fase de equilibrio, o fase MST, en estado metaestable [21]. El arresto cinético de la transformación martensítica en la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$  se manifiesta para un campo magnético de cierta intensidad. En la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$  la fase AST de alta temperatura es FM (en un cierto intervalo de temperatura), mientras que la fase MST o fase de baja temperatura es AFM. El arresto cinético se refiere al “retardo viscoso” del crecimiento de la fase AFM a baja temperatura, debido a que la fase FM está “congelada” y se conserva hasta bajas temperaturas [25]. Este estado de vidrio magnético tiene una configuración magnética que consiste en la coexistencia de regiones FM y AFM congeladas en el tiempo [25].

El estudio de estos efectos magnéticos tiene importantes implicaciones para la aplicación de las funcionalidades asociadas con la transición de fase AST-MST. Estudiar y entender este fenómeno ayuda a optimizar estas propiedades funcionales.

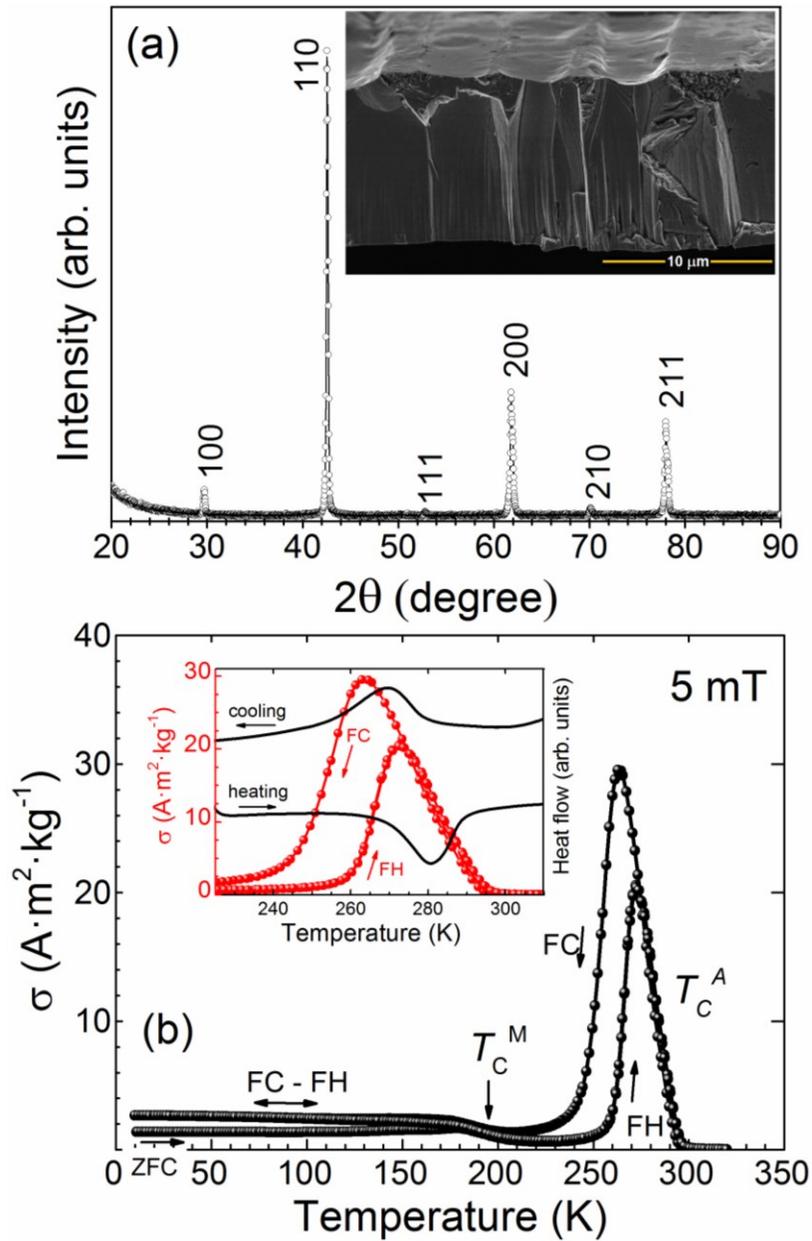
### **3.3 Síntesis, caracterización magnetoestructural y estudio del arresto cinético de cintas de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ obtenidas por solidificación rápida.**

#### **3.3.1 Síntesis y caracterización magnetoestructural.**

Primeramente, se obtuvo la aleación en bulto por medio de la técnica de fusión por arco eléctrico. La composición nominal de las cintas estudiadas fue:  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ .

Las cintas de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  fueron obtenidas por enfriamiento ultrarrápido en atmósfera de Ar de alta pureza empleando la técnica de temple rotatorio [20, 28], a una velocidad tangencial de la rueda de cobre de 48 m/s. Las mismas fueron estudiadas tanto en estado recién solidificado como después de un tratamiento térmico de 10 minutos a 1073 K. El TT se finalizó con un templado en agua fría.

En la **Figura 3.1 (a)** se muestra el patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente para las cintas pulverizadas AQ. Todos los picos de difracción fueron indexados en base a una estructura cristalina cúbica de tipo B2 con un parámetro de red de 2.99(3) Å. La cristalización de la AST en esta estructura cristalina, en lugar de la estructura de tipo



**Figura 3.1.** (a) Patr3n de difracci3n de rayos X a temperatura ambiente, y; (b) curvas de  $\sigma(T)$  medidas mediante el protocolo ZFC, FC y FH a 5 mT para cintas AQ. El recuadro en (a) muestra la microestructura t3pica de la secci3n transversal de las cintas estudiadas. El recuadro en (b) muestra las curvas  $\sigma(T)$  (esferas rojas) y de calorimetr3a diferencial de barrido (l3nea negra) en la regi3n de la transici3n estructural.

$L_{21}$  altamente ordenada, ha sido reportada con frecuencia en cintas AQ de aleaciones de Ni-Mn-In con composici3n similar [29, 30]. El recuadro en la **Figura 3.1 (a)** muestra la microestructura t3pica de la secci3n transversal de las cintas. Su espesor medio fue de  $\sim 9$ - $12 \mu\text{m}$ . La microestructura est3 formada por granos columnares microcristalinos que crecen a lo largo de todo el espesor de la cinta. La composici3n qu3mica elemental fue

determinada por EDS. Se hicieron más de 30 análisis en ambas superficies y en la sección transversal de varias cintas. La composición química media elemental resultante fue de  $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{13.5}$ . Su diferencia con respecto a la composición nominal se atribuye a pérdidas por evaporación y por reacción química superficial durante el proceso de fundición por arco eléctrico, como durante el proceso de fusión por inducción de radiofrecuencia en el crisol de cuarzo del sistema de temple rotatorio.

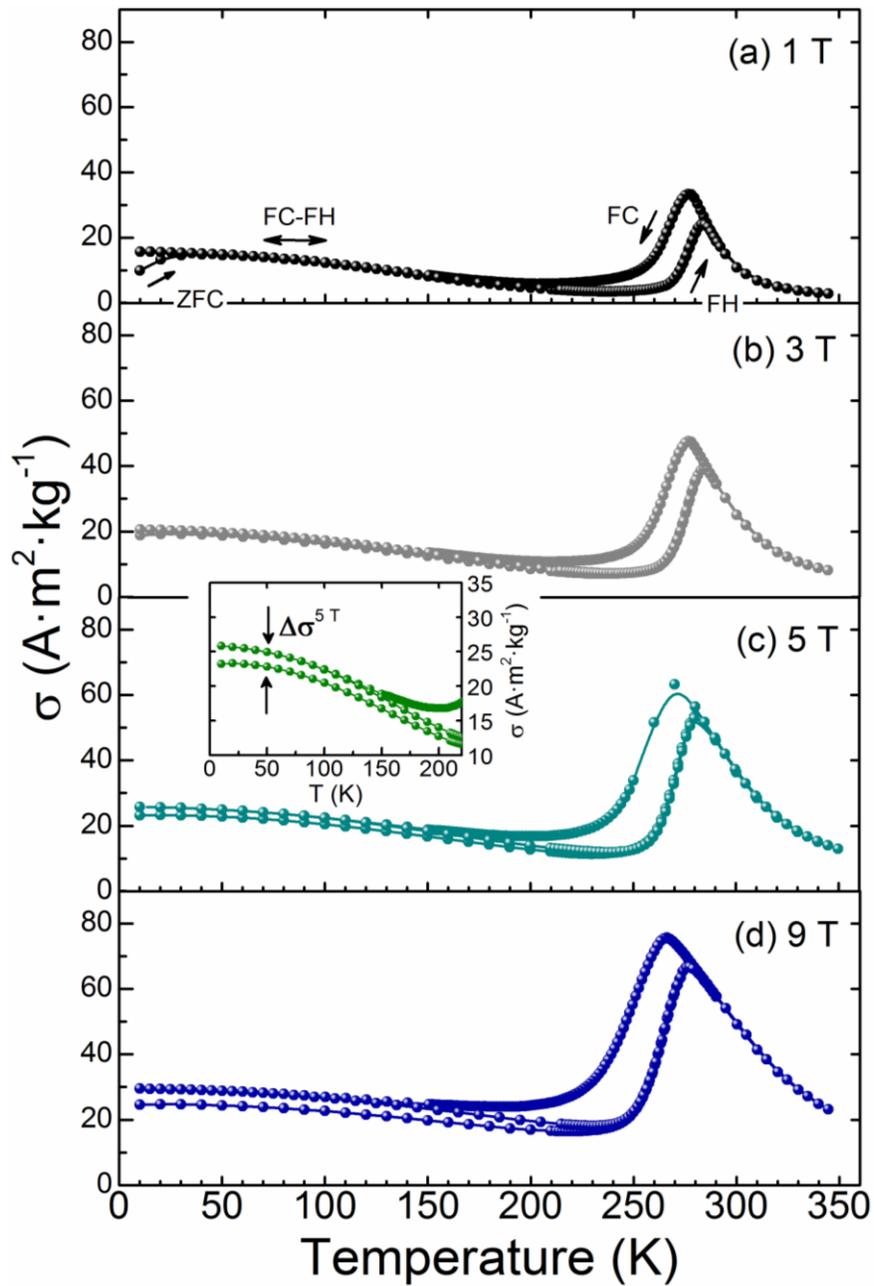
En la **Figura 3.1 (b)** se muestran las curvas  $\sigma(T)$  medidas a un campo magnético estático de 5 mT (referidas como  $\sigma(T)^{5\text{mT}}$ ) siguiendo los protocolos ZFC, FC y FH. A partir de estas curvas es posible estimar la temperatura de transición magnética de las fases AST y MST, que referimos como  $T_C^A$  y  $T_C^M$ , respectivamente. Estos valores se estiman a partir del valor mínimo de las curvas  $d\sigma/dT$  vs  $T$ , y se muestran en la **Tabla 3.1**. En el recuadro de la **Figura 3.1 (b)** se muestran las curvas de calorimetría diferencial de barrido en calentamiento y enfriamiento, junto con las curvas de  $\sigma(T)^{5\text{mT}}$  medidas en régimen FC y FH. De las curvas de calorimetría se estimaron las temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica directa e inversa (por simple extrapolación de tangentes). Los valores determinados también se recogen en la **Tabla 3.1**.

**Tabla 3.1.** Temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica directa e inversa y temperaturas de Curie para las fases austenita ( $T_C^A$ ) y martensita ( $T_C^M$ ) para las cintas AQ y TT estudiadas.

Muestra	Método	$A_s$ [K]	$A_f$ [K]	$M_s$ [K]	$M_f$ [K]	$T_C^A$ [K]	$T_C^M$ [K]
AQ	DSC	267	290	281	255	-	-
	$\sigma(T)^{5\text{mT}}$	260	273	263	246	278	187
TT	DSC	287	303	287	267	-	-
	$\sigma(T)^{5\text{mT}}$	280	294	284	272	300	190

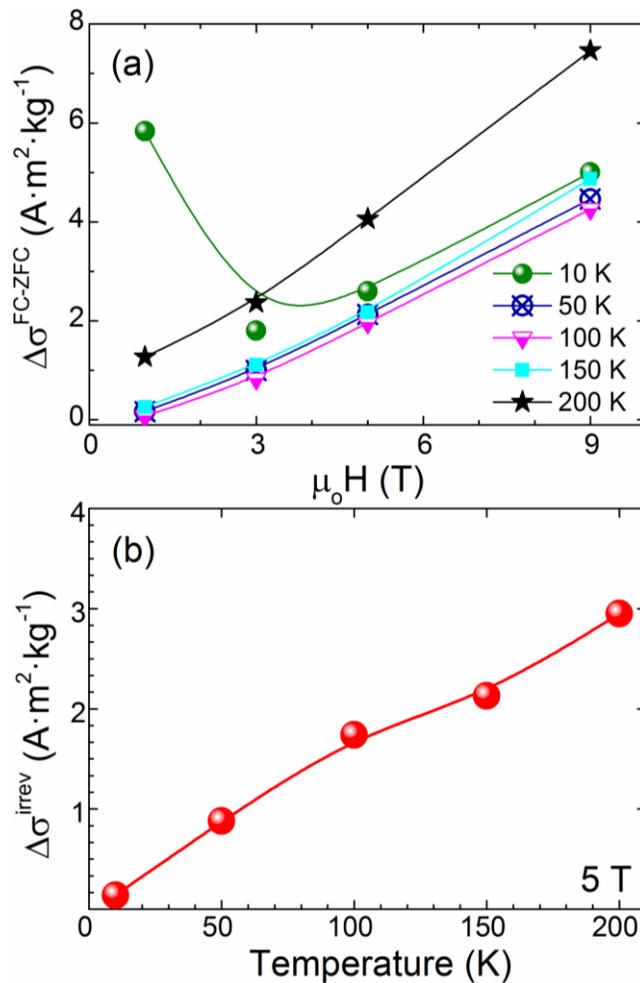
### 3.3.2 Estudio del arresto cinético de la transformación martensítica.

La dependencia de la magnetización respecto a la temperatura  $\sigma(T)$  siguiendo los protocolos ZFC, FC y FH, medida a diferentes campos magnéticos estáticos desde 1 a 9 T, se muestra en la **Figura 3.2**. El comportamiento atípico que se observa en las curvas, y



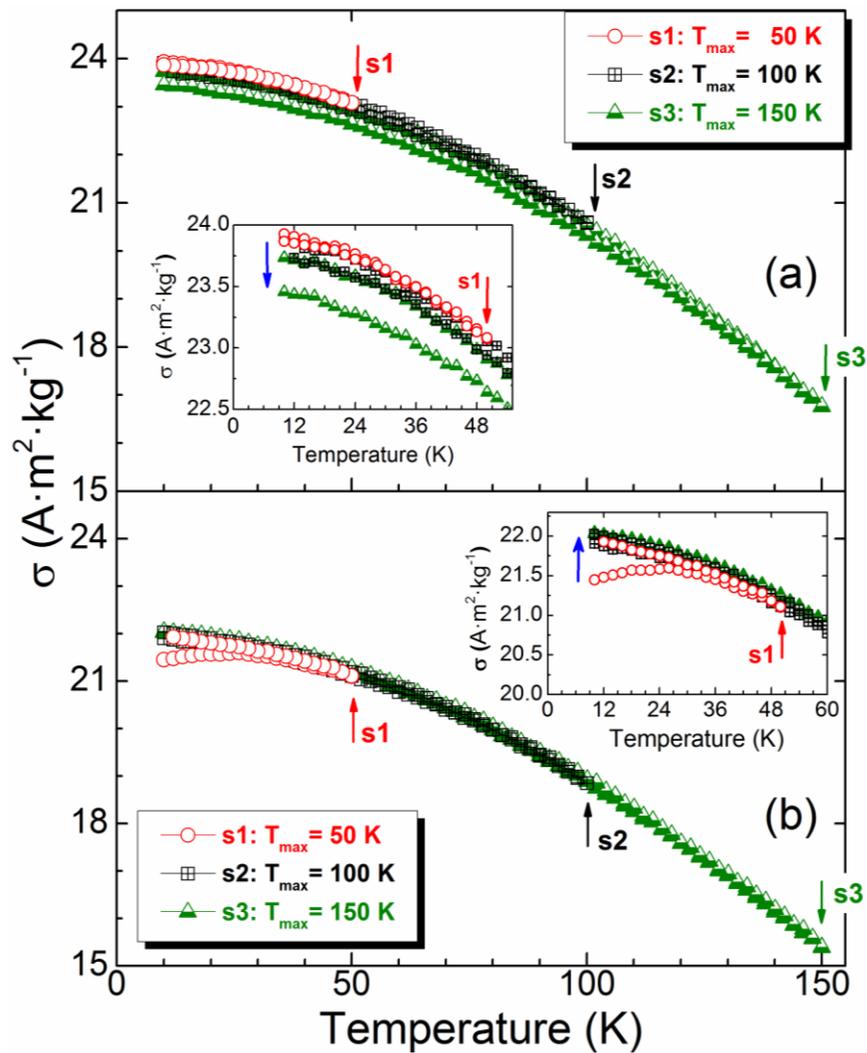
**Figura 3.2.** Curvas  $\sigma(T)$  para la muestra AQ medidas siguiendo los protocolos FH, FC y ZFC para campos magnéticos estáticos de: (a) 1 T, (b) 3 T, (c) 5 T, y; (d) 9 T. El recuadro en (c) muestra un acercamiento para la curva de  $\sigma(T)$  a 5 T en la región martensítica, para mostrar mejor la diferencia  $\Delta\sigma^{\text{FC-ZFC}}$  entre las curvas ZFC y FC.

que refleja el arresto cinético de la TM, comienza a observarse desde un campo magnético de 1 T (para  $\mu_0 H = 3$  T ya es notable), y es la diferencia entre las trayectorias en las curvas de magnetización medidas en los protocolos FC (o FH) y ZFC en el intervalo de baja temperatura (que en lo sucesivo denominaremos esta diferencia como  $\Delta\sigma^{\text{FC-ZFC}}$ ). Lo anterior puede observarse mejor en el recuadro en la **Figura 3.2 (c)**, en el cual se mue-



**Figura 3.3.** Muestra AQ: (a)  $\Delta\sigma^{\text{FC-ZFC}}$  como función del campo magnético a diferentes temperaturas en la región martensítica; (b) Dependencia de  $\Delta\sigma^{\text{irrev}}$  con la temperatura a 5 T en la región martensítica.

-stra un acercamiento a la diferencia  $\Delta\sigma^{\text{FC-ZFC}}$  para la curvas  $\sigma(T)$  medidas a un campo magnético de 5 T. Estas curvas revelan como la aplicación de un campo magnético de cierta intensidad durante el enfriamiento desde la fase AST, ocasiona que cierta fracción volumétrica de la fase AST no se transforme en MST. Esto es, permanece “congelada” dentro de la matriz martensítica que es la fase de equilibrio, inclusive a una temperatura muy inferior a  $M_f$ . Este arresto cinético de la transformación martensítica da lugar a un estado magnéticamente no homogéneo en el que ambas fases, AST y MST, coexisten. Por lo tanto, en principio se puede mencionar que la aplicación de un campo magnético (siguiendo el protocolo FC) da lugar a un estado que es metaestable por naturaleza, y en consecuencia, si el campo magnético varía o se introduce energía térmica, el sistema debería tender al estado de equilibrio, que es el estado ZFC.



**Figura 3.4.** Efecto del ciclado térmico entre 10 K y  $T_{\text{max}}$  (para  $T_{\text{max}} = 50 \text{ K}$ , 100 K y 150 K) en la curva de  $\sigma(T)$  medida a 5 T para la muestra AQ: (a) siguiendo el protocolo FC, y; (b) siguiendo el protocolo ZFC. Recuadros: acercamiento a las curvas de  $\sigma(T)$  en la región de baja temperatura.

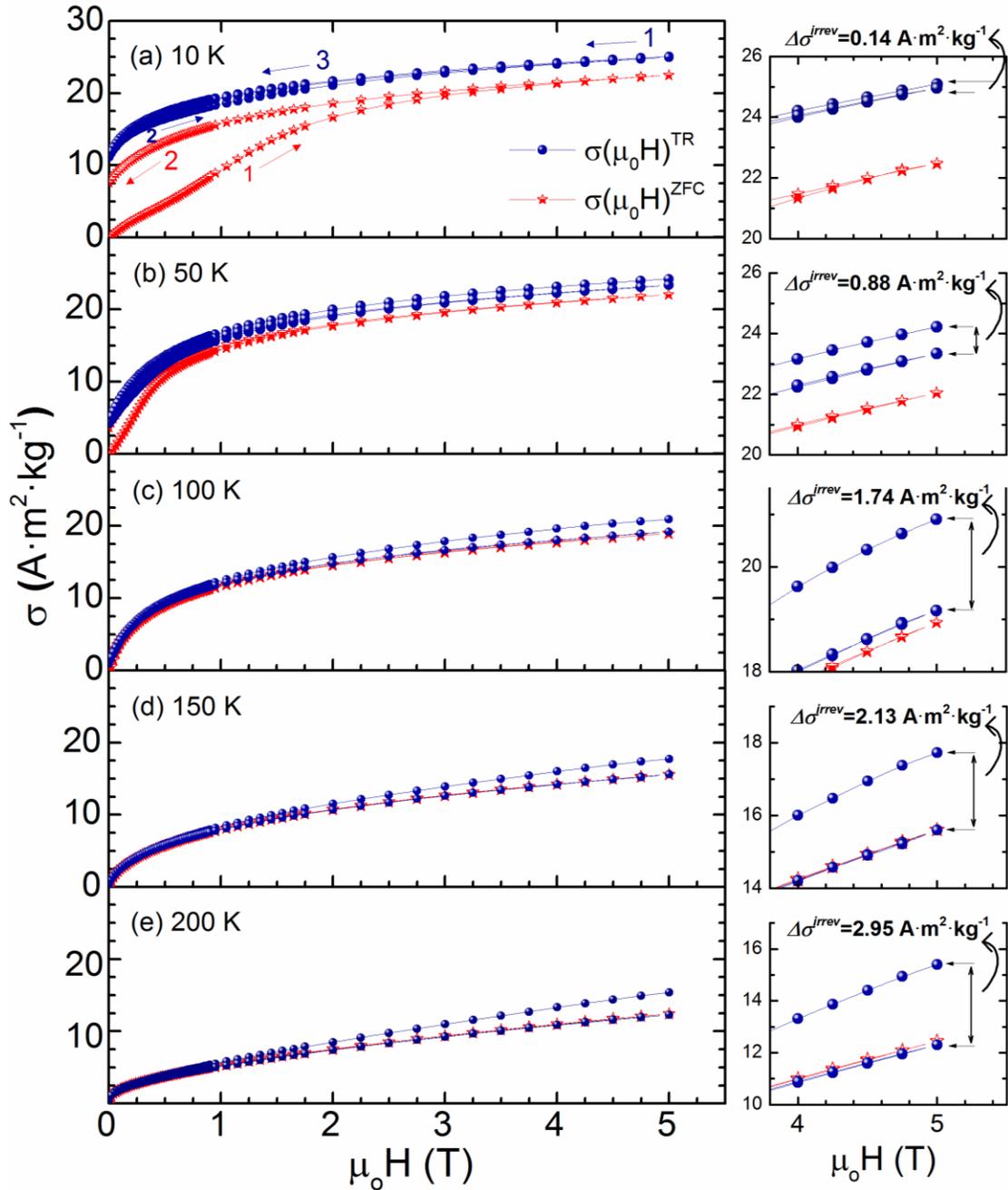
En la **Figura 3.3 (a)** se grafica el valor de  $\Delta\sigma^{\text{FC-ZFC}}$  medido en función de un campo magnético aplicado ( $\mu_0 H$ ) a diferentes temperaturas en la región martensítica hasta un campo magnético de 9 T. En términos generales, la fracción de AST arrestada en la matriz martensítica debe ser proporcional a  $\Delta\sigma^{\text{FC-ZFC}}$ . Esto se observa en la aleación estudiada, en la cual, el arresto cinético de la transformación martensítica se observa para valores de campo magnético por encima de 1 T. Para caracterizar la naturaleza metaestable del estado no homogéneo FC se realizaron, a partir de mediciones de magnetización, diferentes experimentos en la región martensítica para un campo magnético de 5 T.

En el primer experimento, se introdujeron fluctuaciones de energía térmica fijando el campo magnético, tanto en régimen FC como en régimen ZFC en la región martensítica

efectuando ciclos térmicos sucesivos. El procedimiento para el régimen FC es el siguiente. Primero, desde 350 K (asegurando 100% fase austenita), se aplica a la muestra un campo magnético de 5 T y se enfría hasta 10 K. Desde este punto se comienza la medición aumentando la temperatura hasta llegar a una temperatura máxima elegida ( $T_{max} = 50$  K, 100 K y 150 K) y desde ese punto se vuelve a enfriar a 10 K, de esta manera se repite el procedimiento completando las  $T_{max}$  faltantes. Durante estos ciclos térmicos se mide continuamente el momento magnético en función de T (a lo largo de las trayectorias de incremento/decremento de temperatura). Las curvas  $\sigma(T)$  a 5 T que se obtienen de este procedimiento se muestran en la **Figura 3.4 (a)**; la simbología utilizada para identificar los tres ciclos hasta la  $T_{max}$  es como sigue: s1 (círculos rojos), s2 (cuadrados negros), y s3 (triángulos verdes) para 50 K, 100 K y 150 K, respectivamente. El recuadro en la **Figura 3.4 (a)** muestra un acercamiento a la región de baja temperatura para mostrar el comportamiento decreciente de  $\sigma(T)$ . El carácter metaestable del estado FC se manifiesta por la disminución progresiva de la magnetización después de cada ciclado sucesivo en temperatura, esto se debe a que la energía térmica contribuye a transformar gradualmente una pequeña fracción de la fase AST en MST. Esto es una manifestación de que el sistema tiende al estado de equilibrio, que es el estado ZFC [31, 32]. Posteriormente, se siguió con el mismo procedimiento pero ahora aplicando el protocolo ZFC, el cual desde 350 K se enfría sin campo magnético hasta 10 K, y desde esta temperatura se comienza la medición, aplicando un campo magnético de 5 T, repitiendo así el ciclado térmico. La **Figura 3.4 (b)** muestra como en este caso la energía térmica altera el valor de magnetización de manera opuesta, es decir, la magnetización aumenta gradualmente con cada ciclo. El recuadro de la **Figura 3.4 (b)** muestra un acercamiento a la región de baja temperatura para que se observe mejor este efecto. Como sabemos, la presencia de átomos de Mn en dos sitios cristalográficos diferentes en esta aleación, da lugar a la coexistencia de interacciones AFM y FM en la estructura de la fase MST [4]. Por lo tanto, la introducción de fluctuaciones de energía térmica influye de manera diferente dependiendo del protocolo seguido. Esto es, para el caso FC hay una disminución de la magnetización debido al “descongelamiento” o transformación de cierta fracción de fase AST en MST. Para el caso ZFC, hay un aumento de la magnetización debido al acoplamiento metaestable de los momentos AFM con los FM por efecto del campo magnético. Ambos resultados demuestran la naturaleza metaestable del estado FC.

En un segundo experimento se introdujeron variaciones de campo magnético, midiendo la magnetización en aumento y decremento de campo magnético hasta 5 T a una temperatura fija. Este experimento permite también estudiar la reversibilidad e irreversibilidad de la fracción congelada de la fase AST dentro de la matriz martensítica debido a variaciones de campo magnético. En este caso, el procedimiento experimental que se siguió fue el siguiente: se midieron los isothermas de magnetización  $\sigma(\mu_0 H)$  en incremento y decremento de campo magnético hasta 5 T, aplicando los protocolos FC y ZFC. El experimento que aplica el protocolo FC comienza desde 350 K, enfriando con campo magnético de 5 T, hasta una temperatura elegida en la región martensítica ( $T_{meas} = 10$  K, 50 K, 100 K, 150 K y 200 K). En esta temperatura se mide el primer isoterma de magnetización reduciendo primero el campo magnético hasta cero (trayectoria 1), para después incrementarlo hasta 5 T (trayectoria 2) y reducirlo a cero nuevamente (trayectoria 3). Este procedimiento origina tres trayectorias (curvas de isothermas de magnetización) que son modificadas por el incremento/decremento del campo magnético, como también por las fluctuaciones térmicas remanentes (TR). De tal manera que estas isothermas de magnetización se suelen denominar curvas termo-remanentes  $\sigma(\mu_0 H)^{TR}$  [21]. Posteriormente, se aplica el protocolo ZFC. Este experimento comienza enfriando la muestra desde 350 K sin campo magnético hasta las  $T_{meas}$  elegidas. Desde este punto, se comienzan a medir las isothermas de magnetización en aumento de campo magnético hasta 5 T (trayectoria 1), para después reducirlo nuevamente a cero (trayectoria 2). Estos isothermas de magnetización los denominamos  $\sigma(\mu_0 H)^{ZFC}$ .

En la **Figura 3.5** se muestran las tres trayectorias de los isothermas termo-remanentes  $\sigma(\mu_0 H)^{TR-1}$ ,  $\sigma(\mu_0 H)^{TR-2}$  y  $\sigma(\mu_0 H)^{TR-3}$  (esferas azules), y los isothermas  $\sigma(\mu_0 H)^{ZFC}$  (estrellas rojas). En la parte derecha de la **Figura 3.5** se muestra un acercamiento para observar la evolución entre los isothermas  $\sigma(\mu_0 H)^{TR-1}$  y  $\sigma(\mu_0 H)^{TR-2}$  para las cinco  $T_{meas}$  seleccionadas. Nótese, que las dos trayectorias  $\sigma(\mu_0 H)^{TR-1}$  y  $\sigma(\mu_0 H)^{TR-2}$  comienzan a separarse conforme aumenta la temperatura. De tal manera que para  $T = 200$  K [**Figura 3.5 (e)**], la trayectoria  $\sigma(\mu_0 H)^{TR-2}$  se empalma con la trayectoria  $\sigma(\mu_0 H)^{ZFC}$ . Esta diferencia entre  $\sigma(\mu_0 H)^{TR-1}$  y  $\sigma(\mu_0 H)^{TR-2}$ , que es casi nula para 10 K y alcanza su valor máximo a 200 K, es proporcional a la fracción congelada de AST que se transforma en MST cuando se retira el campo magnético. Lo anterior nos demuestra que la variación del campo magnético junto con la energía térmica presente “descongela” la AST arrestada, en donde este proceso se considera irreversible.



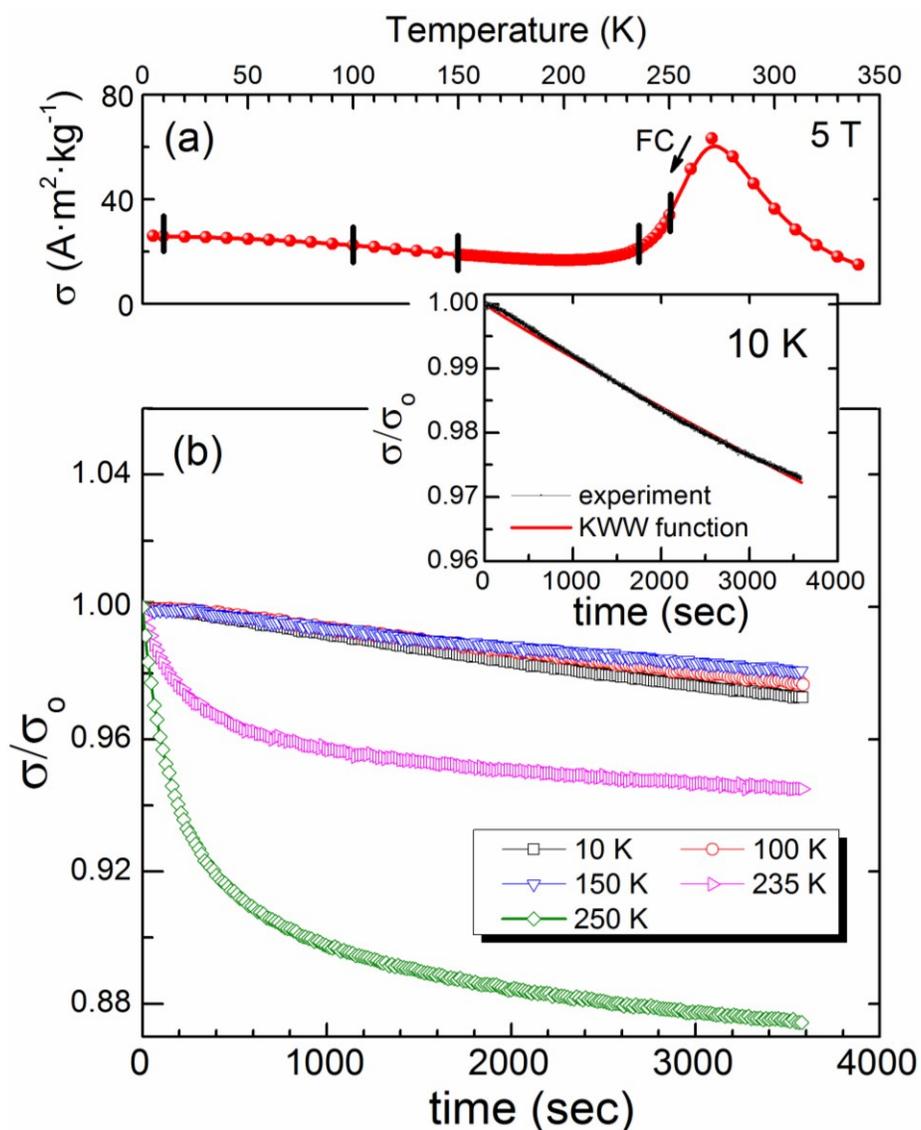
**Figura 3.5.** Curvas de magnetización en aumento y decremento de campo después de enfriar mediante el protocolo ZFC (estrellas rojas, referidas como  $\sigma(H)^{ZFC}$ ), y curvas termo-remanentes  $\sigma(H)^{TR}$  medidas después de seguir el protocolo FC, en decremento, aumento y decremento de campo (esferas azules, 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 AQ: (a) 10 K; (b) 50 K; (c) 100 K; (d) 150 K, y; (e) 200 K. La columna de la derecha muestra la diferencia de magnetización irreversible  $\Delta\sigma^{irrev}$  que se tiene en cada caso.

En contraste, el solapamiento casi completo de  $\sigma(\mu_0 H)^{TR-1}$  y  $\sigma(\mu_0 H)^{TR-2}$  a 10 K implica que después de que el campo magnético se retira, la fracción de volumen de AST congelada en la matriz MST se mantiene prácticamente constante (reversibilidad). Un

comportamiento similar se ha reportado con anterioridad para aleaciones en bulto de composición  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  [21], y para cintas de  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{In}_{10}$  [33].

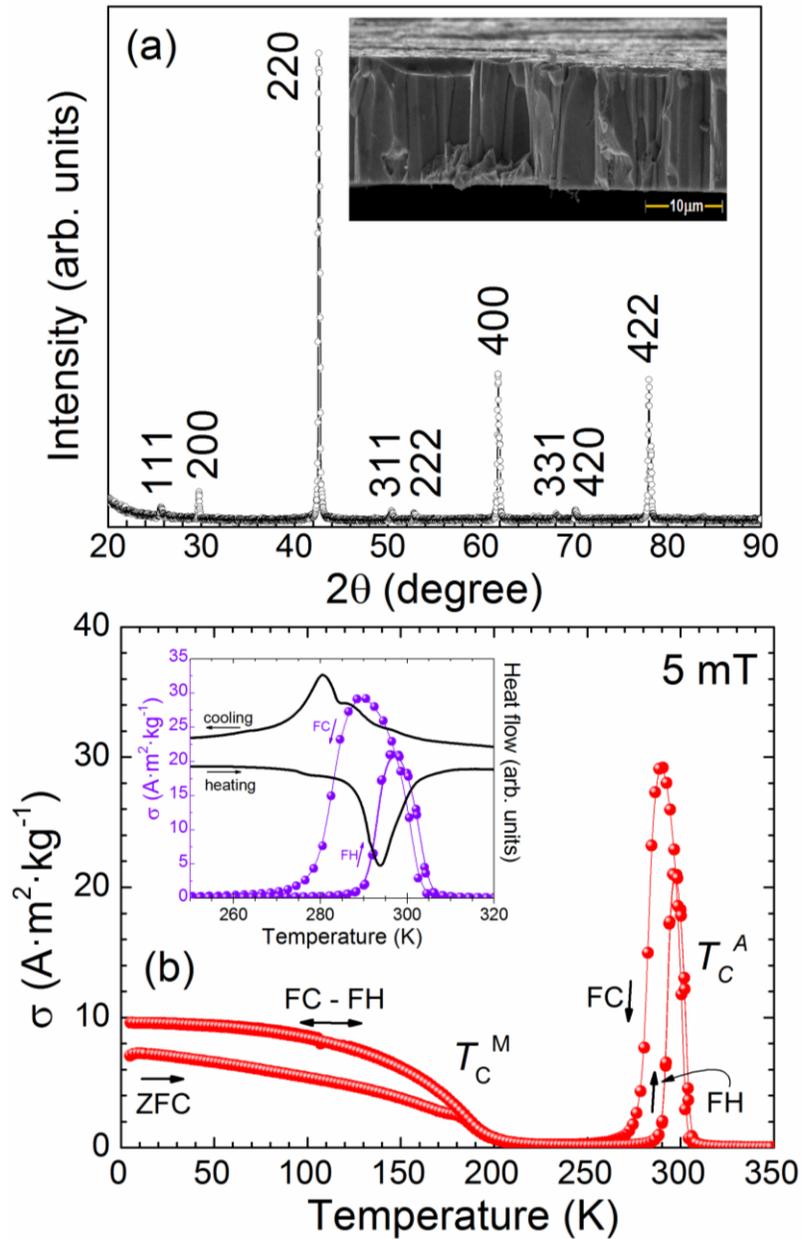
Este experimento muestra que existe una variación de la magnetización que es irreversible y que se origina con la variación del campo magnético y con la energía térmica presente, de tal manera que estas fluctuaciones de energía conducen a que el sistema tienda al estado de equilibrio, que es el estado ZFC. Esta diferencia entre las dos trayectorias  $\sigma(\mu_0 H)^{\text{TR-1}}$  y  $\sigma(\mu_0 H)^{\text{TR-2}}$  se define como sigue:  $\Delta\sigma(\mu_0 H)^{\text{irrev}} = \sigma(\mu_0 H)^{\text{TR-1}} - \sigma(\mu_0 H)^{\text{TR-2}}$ , la cual para un  $\mu_0 \Delta H = 5$  T tiene un comportamiento que depende de la temperatura. En la **Figura 3.3 (b)** se muestra este comportamiento.

Un tercer experimento que revela la naturaleza metaestable del estado no homogéneo debido un campo magnético intenso es la relajación de la magnetización, es decir, su evolución con el tiempo posterior a la aplicación de un campo magnético fijo a cierta temperatura. Este estado magnético de no equilibrio tiene un comportamiento que es característico de los vidrios magnéticos [34], los cuales son de naturaleza metaestable. Según se ha reportado [21], en este estado la magnetización como función del tiempo sigue una dependencia exponencial extendida de tipo Kohlrausch-Williams-Watts (KWW),  $\Phi = \exp[-(t/\tau)^\beta]$ . Donde  $\tau$  es el tiempo de relajación característico y  $\beta$  un parámetro de forma. El parámetro  $\beta$  en el ajuste KWW significa que el sistema atraviesa por un número de estados intermedios en el cual el sistema evoluciona, su valor se sitúa entre 0 y 1 para diferentes sistemas desordenados magnéticos [35, 36]. En nuestro caso, el experimento se lleva a cabo aplicando el protocolo FC, enfriando desde 350 K a 1 K/min bajo un campo magnético de 5 T hasta las distintas temperaturas elegidas (10, 100, 150, 235 y 250 K), desde este punto se comienza a medir la magnetización (con el campo magnético activo) durante un intervalo de tiempo de una hora [27]. Las temperaturas de medición elegidas vienen indicadas en la **Figura 3.6 (a)** mediante barras verticales dispuestas sobre la curva  $\sigma(T)$ . Las curvas de relajación magnética  $\sigma(t)$  se normalizaron al primer valor de magnetización a un tiempo cero  $\sigma_0$ . La **Figura 3.6 (b)** muestra las curvas de relajación magnética  $\sigma/\sigma_0$  a distintas temperaturas. Se observa que para las temperaturas de 250 y 235 K la magnetización se reduce notablemente. Debido a que estas dos temperaturas están dentro del intervalo de la transición de fase AST-MST en la  $\sigma(T)$  a 5 T, ver **Figura 3.6 (a)**. Por lo tanto, para estas temperaturas, el sistema es altamente metaestable debido a la nucleación y crecimiento de la fase MST de equilibrio.



**Figura 3.6.** (a) Curva  $\sigma(T)$  en régimen FC a 5 T. Las barras verticales indican las temperaturas a las que se midieron las curvas de relajación magnética. (b) Magnetización normalizada  $\sigma/\sigma_0$  contra tiempo medidas a las temperaturas de 10, 100, 150, 235 y 250 K durante 1 hora posterior a la aplicación del protocolo FC a 5 T. Recuadro: curva experimental  $\sigma/\sigma_0(t)$  medida a 10 K y su ajuste que se consigue (línea sólida roja) con una función exponencial del tipo KWW para  $\beta = 0.95$ .

Contrastando con la disminución mínima que sufre la relajación para las curvas  $\sigma(t)$  medidas a 150 K y a temperaturas inferiores. Estas curvas pudieron ser ajustadas asumiendo que su dependencia con  $t$  sigue una función exponencial extendida tipo KWW [37]. A modo de ejemplo, en el recuadro de la **Figura 3.6 (b)** se muestra el ajuste de la curva  $\sigma(t)/\sigma_0(t)$  a 10 K, asumiendo que  $\beta = 0,95$ . El valor de  $\beta$ , el cual está muy cercano a 1, nos indica que la metaestabilidad del sistema es débil. Este resultado confirma que el estado resultante de aplicar el protocolo FC posee el comportamiento propio de una estru-



**Figura 3.7.** (a) Patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente, y; (b) curvas de  $\sigma(T)$  a 5 mT medidas mediante el protocolo ZFC, FC y FH para cintas TT. El recuadro en (a) muestra la microestructura de la sección transversal de una cinta TT. El recuadro en (b) compara las curvas  $\sigma(T)$  medidas mediante el protocolo FC y FH a 5 mT (círculos morados) y las curvas de calorimetría diferencial de barrido (líneas negras) alrededor de la transformación estructural.

-ctura vítrea [26]. Este estado de vidrio magnético, es sensible tanto a las fluctuaciones de temperatura como de campo magnético [21, 25, 34, 38].

Por último, se llevó a cabo un tratamiento térmico a 1073 K durante 10 min. Estos valores de temperatura y tiempo del TT se eligen normalmente para modificar el desorden estructural inducido por la rápida extracción de la energía térmica durante la solidificación

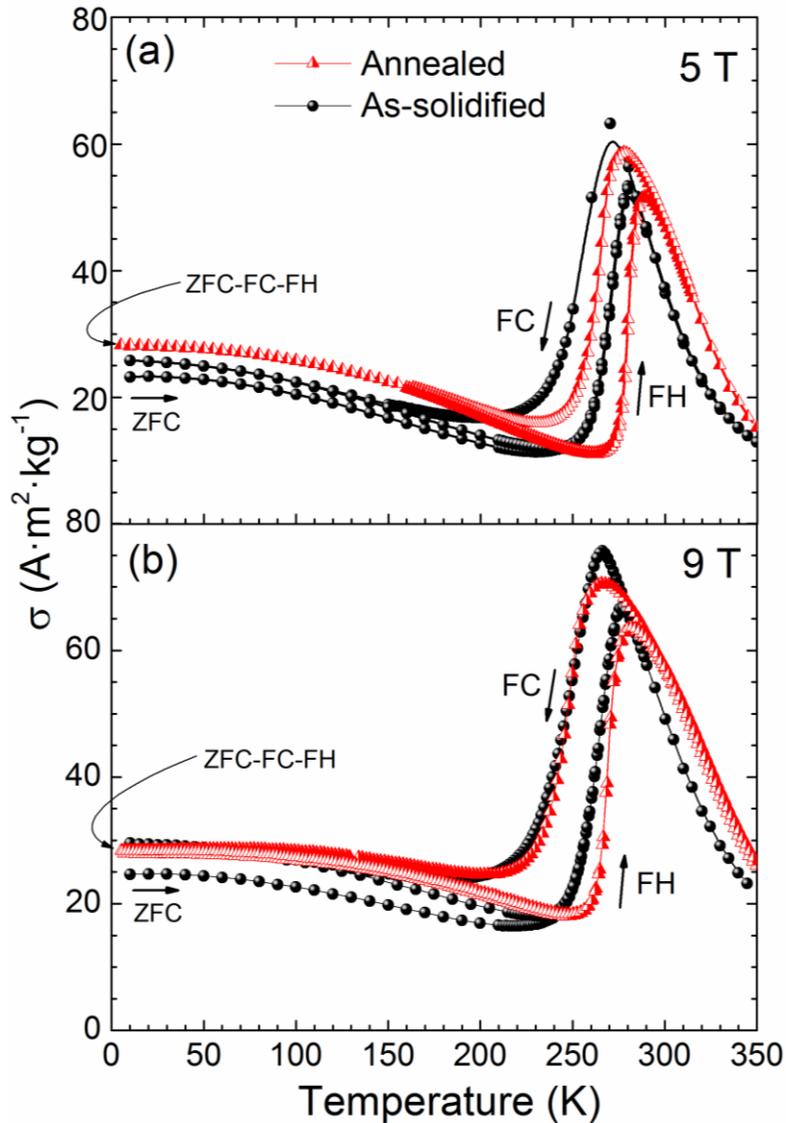
rápida, que en materiales cristalinos conduce a desviaciones estructurales del equilibrio. Este tipo de tratamiento térmico corto, no cambia las características microestructurales importantes, tales como morfología de granos, orientación de granos y tamaño promedio de los granos, esto es, la rapidez de difusión es muy baja [39]. Los resultados que se obtuvieron se muestran a continuación.

Las cintas poseen un mejor ordenamiento químico y cristalográfico, que se traduce en: (a) un aumento de magnetización de saturación en ambas fases AST y MST [30]; (b) un cambio en las temperaturas de transición de fase estructurales y magnéticas; (c) una variación de la magnetización más abrupta en las transiciones estructurales y magnéticas, y; (d) un cambio en la estructura cristalina de la fase AST [29, 30, 40].

La **Figura 3.7 (a)** muestra el patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente para cintas pulverizadas. Los picos de difracción fueron indexados de manera satisfactoria sobre la base de una estructura cristalina bcc de tipo  $L2_1$ , que es altamente ordenada, con un parámetro de red de 5.99(6) Å. La cristalización de la AST en esta estructura cristalina también se ha observado tanto en aleaciones en bulto, como en cintas después de tratamientos térmicos más prolongados [29, 30, 34]. El recuadro en la **Figura 3.7 (a)** muestra que la microestructura columnar de las cintas no varía apreciablemente con respecto a la muestra AQ lo que es coherente con el corto tiempo del tratamiento térmico. La composición química elemental media determinada por EDS fue de  $Ni_{51.5}Mn_{33.5}In_{15}$ .

En la **Figura 3.7 (b)** se muestran las curvas termomagnéticas de magnetización en régimen FC, FH y ZFC medidas bajo un campo magnético estático de 5 mT y se comparan con las curvas de calorimetría diferencial de barrido. Las temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica y de la transición magnética de las fases AST y MST se recogen en la **Tabla 3.1**. Se puede observar que las muestras con TT tienen un incremento en las temperaturas de transformación martensítica (comparado con las muestras AQ). Esto ocasiona un incremento en la histéresis térmica de la TM, la cual se estima en 9 y 16 K para la muestra AQ y TT, respectivamente. Esto indica que la naturaleza termoelástica de la TM cambia ligeramente, afectando el AC de la TM.

La **Figura 3.8 (a)** y **(b)** compara las curvas  $\sigma(T)$  a 5 T y 9 T siguiendo los protocolos ZFC, FC y FH para las muestras AQ (círculos negros) y TT (triángulos rojos), respectivamente. Nótese que la muestra tratada térmicamente ya no presenta arresto cinético de la transformación martensítica aun con un campo magnético intenso de 9 T.



**Figura 3.8.** Curvas  $\sigma(T)$  medidas a: (a) 5 T, y; (b) 9 T, siguiendo los protocolos ZFC, FC y FH para las muestras AQ (círculos negros) y TT (triángulos rojos).

Esto nos sugiere que el ordenamiento atómico debido al cambio de estructura cristalina  $B2 \rightarrow L2_1$  provocado por el tratamiento térmico, propicia las condiciones para la desaparición del arresto cinético de la TM en esta aleación. Una situación similar es observada en aleaciones Ni-Mn-In-Co [41].

Recientemente [42], la microestructura en cintas de Ni-Mn-In y Ni-Co-Mn-In por medio de exploración in situ usando microscopía óptica y mapas de orientación microestructural EBDS ha sido observada. Los resultados permiten sugerir que el mecanismo de formación de la AST retenida en la matriz martensítica es debido a que se presentan grandes discontinuidades de la red entre la AST y la MST. Estas discontinuidades de la red están

directamente determinadas por los parámetros de red de la AST y la MST. Estas discontinuidades son sensibles a los cambios de estructura cristalina, resultando en un incremento de estas mismas, ocasionando que un campo magnético intenso pueda retener más AST [42]. En nuestro caso observamos que en una estructura cristalina más desordenada, la aplicación de un campo magnético intenso resulta en una retención de AST.

Es posible argumentar que un aumento en la movilidad de las interfaces entre la AST y la MST (plano de hábito), permite que las placas de martensita crezcan en un entorno energético más favorable, lo que ocasiona que la AST no sea retenida más, aun si un campo magnético es intenso. Ocasionando de esta manera, la desaparición del AC. Es en las muestras AQ donde suponemos que la movilidad de las interfaces es baja, lo que da lugar al AC de la TM.

### **3.4 Conclusiones.**

Se caracterizó mediante mediciones de magnetización el arresto cinético de la transformación martensítica observado en cintas AQ de composición  $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{13.5}$ .

(a) El arresto cinético se manifiesta para un campo magnético por encima de 1 T. Entre 1 T y 9 T la fracción volumétrica de austenita congelada en la matriz martensítica es proporcional a la intensidad del campo magnético aplicado.

(b) El carácter metaestable del vidrio magnético, que resulta del arresto cinético de la TM en el estado FC fue revelado por la introducción de fluctuaciones de energía térmica, como de variaciones de campo magnético. Es por medio de la relajación magnética que se comprueba su estructura vítrea.

(c) Se determinó también un cambio de magnetización, el cual muestra componentes irreversibles que están asociadas a la variación del campo magnético. Este cambio de magnetización irreversible disminuye a medida que la temperatura disminuye.

(d) Con un ordenamiento cristalo-químico que se produce por un tratamiento térmico corto, desaparecen las condiciones para que se manifieste el arresto cinético de la transformación martensítica en las cintas estudiadas.

### 3.5 Bibliografía.

- [1] M. Acet, L. Mañosa, A. Planes, Handbook of Magnetic Materials, 19 (2011) 231-289.
- [2] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, Appl. Phys. Lett., 85 (2004) 4358.
- [3] K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, T. Kanomata, Appl. Phys. Lett., 88 (2006) 122507.
- [4] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Phys. Rev. B, 73 (2006) 174413.
- [5] M.A. Manekar, S. Chaudhary, M.K. Chattopadhyay, K.J. Singh, S.B. Roy, P. Chaddah, Phys. Rev. B, 64 (2001) 104416.
- [6] M.K. Chattopadhyay, S.B. Roy, A.K. Nigam, K.J.S. Sokhey, P. Chaddah, Phys. Rev. B, 68 (2003) 174404.
- [7] H. Tang, V. Pecharsky, K. Gschneidner, A. Pecharsky, Phys. Rev. B, 69 (2004) 064410.
- [8] S. Maat, J.U. Thiele, E.E. Fullerton, Phys. Rev. B, 72 (2005) 214432.
- [9] K. Sengupta, E.V. Sampathkumaran, Phys. Rev. B, 73 (2006) 020406.
- [10] R. Mahendiran, A. Maignan, S. Hebert, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, J.F. Mitchell, P. Schiffer, Phys. Rev. Lett., 89 (2002) 286602.
- [11] J. Dho, N.H. Hur, Phys. Rev. B, 67 (2003) 214414.
- [12] K. Kumar, A. Pramanik, A. Banerjee, P. Chaddah, S. Roy, S. Park, C. Zhang, S.W. Cheong, Phys. Rev. B, 73 (2006) 184435.
- [13] W. Wu, C. Israel, N. Hur, S. Park, S.W. Cheong, A. de Lozanne, Nat. Mater., 5 (2006) 881-886.
- [14] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, B. Ouladdiaf, Phys. Rev. B, 75 (2007) 104414.
- [15] V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, S.B. Roy, J. Phys. D App. Phys., 40 (2007) 1869-1873.
- [16] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E. Wassermann, T. Krenke, Phys. Rev. B, 75 (2007) 184412.
- [17] V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, K.H.B. Shaeb, A. Chouhan, S.B. Roy, Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 222509.
- [18] A.K. Pathak, M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 262504.
- [19] M.K. Chattopadhyay, V.K. Sharma, S.B. Roy, Appl. Phys. Lett., 92 (2008) 022503.
- [20] J.L. Sánchez Llamazares, C. García, B. Hernando, V.M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, J. González, Appl. Phys. A, 103 (2010) 1125-1130.
- [21] V.K. Sharma, M. Chattopadhyay, S. Roy, Phys. Rev. B, 76 (2007) 140401.
- [22] S. Roy, G. Perkins, M. Chattopadhyay, A. Nigam, K. Sokhey, P. Chaddah, A. Caplin, L. Cohen, Phys. Rev. Lett., 92 (2004) 147203.
- [23] S.B. Roy, P. Chaddah, Phase Transit., 77 (2004) 767-790.
- [24] Y. Imry, M. Wortis, Phys. Rev. B, 19 (1979) 3580-3585.
- [25] M. Chattopadhyay, S. Roy, P. Chaddah, Phys. Rev. B, 72 (2005) 180401.
- [26] P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, Nature, 410 (2001) 259-267.
- [27] S.A. Brawer, J. Chem. Phys., 81 (1984) 954.
- [28] J.L. Sánchez Llamazares, T. Sanchez, J.D. Santos, M.J. Pérez, M.L. Sanchez, B. Hernando, L. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga, Appl. Phys. Lett., 92 (2008) 012513.
- [29] T. Sánchez, J.L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, J.D. Santos, M.L. Sánchez, M.J. Perez, J.J. Suñol, R. Sato Turtelli, R. Grössinger, Mater. Sci. Forum, 635 (2009) 81-87.

- [30] J.L. Sánchez Llamazares, H. Flores-Zuñiga, C. Sánchez-Valdes, C.A. Ross, C. García, *J. Appl. Phys.*, 111 (2012) 07A932.
- [31] V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, S.K. Nath, K.J. Sokhey, R. Kumar, P. Tiwari, S.B. Roy, *J. Phys-Conds. Mat.*, 22 (2010) 486007.
- [32] R.Y. Umetsu, K. Ito, W. Ito, K. Koyama, T. Kanomata, K. Ishida, R. Kainuma, *J. Alloy Compd.*, 509 (2011) 1389-1393.
- [33] J.L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, J.J. Suñol, C. García, C.A. Ross, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 09A956.
- [34] S.B. Roy, M.K. Chattopadhyay, *Phys. Rev. B*, 79 (2009) 052407.
- [35] X. Du, G. Li, E.Y. Andrei, M. Greenblatt, P. Shuk, *Nat. Phys.*, 3 (2007) 111-114.
- [36] S. Chatterjee, S. Giri, S. Majumdar, *J. Phys-Conds. Mat.*, 24 (2012) 366001.
- [37] R.M.C. de Almeida, N. Lemke, I.A. Campbell, *Braz. J. Phys.*, 30 (2000) 701-707.
- [38] S.B. Roy, M.K. Chattopadhyay, P. Chaddah, J.D. Moore, G.K. Perkins, L.F. Cohen, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, *Phys. Rev. B*, 74 (2006) 012403.
- [39] E.J. Lavernia, T.S. Srivatsan, *J. Mater. Sci.*, 45 (2009) 287-325.
- [40] J.L. Sánchez Llamazares, A. Quintana-Nedelcos, D. Ríos-Jara, C.F. Sánchez-Valdes, T. García-Fernández, C. García, *J. Magn. Magn. Mater.*, 401 (2016) 38-43.
- [41] W. Ito, M. Nagasako, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, T. Kanomata, K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.*, 93 (2008) 232503.
- [42] Y. Haile, in, Université of Lorraine, France, 2016.

## **CAPÍTULO 4. EFECTOS INDUCIDOS POR CAMPOS MAGNETICOS: ESTUDIO DEL ARRESTO CINÉTICO EN CINTAS DE LA ALEACION HEUSLER $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$ .**

### **4.1 Introducción y objetivos del capítulo.**

Este capítulo se enfoca en profundizar sobre el estudio del fenómeno de arresto cinético de la transformación martensítica en cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido de aleaciones ferromagnéticas con composición nominal  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$  con un tratamiento térmico de 1173 K durante 24 horas. Como se ha dicho anteriormente, este fenómeno resulta de la aplicación de un campo magnético intenso sobre el material que impide la transformación de la fase austenita en martensita por debajo de la temperatura  $M_f$ ; como se mostrará, esta aleación presenta arresto cinético total (ACT) de la TM.

El capítulo se organiza en las siguientes secciones.

En la sección 4.2 se presenta una revisión bibliográfica sobre los efectos inducidos por la aplicación de un campo magnético y el fenómeno del arresto cinético en aleaciones tipo Heusler en el sistema Ni-Co-Mn-In. A menos que se indique lo contrario, los trabajos que se citan corresponden a muestras policristalinas en bulto.

En la sección 4.3 se recogen los resultados experimentales del estudio realizado. Como preámbulo, se presenta una caracterización básica de la muestra estudiada por medio de calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X y por magnetometría vibracional.

### **4.2 Revisión bibliográfica: efectos debido a la influencia de un campo magnético y el fenómeno del arresto cinético en aleaciones Ni-Mn-In-Co.**

El estudio de aleaciones Heusler no estequiométricas en el sistema Ni-Mn-In ha sido sistemático desde que en el año 2004 se descubrió la existencia de transformación martensítica entre dos fases ferromagnéticas; esto se debe a su potencial aplicación como materiales para el desarrollo de actuadores magnéticos [1], y para la refrigeración magnética [2], entre las más importantes. Como hemos mencionado ya, la interacción del campo magnético en la región de la transición estructural martensita-austenita, además de

efecto magnetocalórico gigante [3, 4], da lugar a otras funcionalidades tales como superelasticidad magnética [5], y magnetoresistencia gigante [6]. La búsqueda por mejorar las magnitudes físicas relacionadas a estas funcionalidades así como “sintonizar” las temperaturas de transición estructural en torno a la temperatura ambiente, importante para diversas aplicaciones, ha llevado a investigar distintas composiciones, así como a incluir un cuarto elemento sustituyendo a uno de los tres elementos principales. Es en el año 2006 que Kainuma y colaboradores estudian por primera vez el sistema cuaternario Ni-Co-Mn-In [7]. El estudio comprendió de tres composiciones:  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ ,  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$  y  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ . Para esta última aleación, se encontró transformación martensítica acompañada de una gran deformación mecánica, de alrededor del 3%, en la fase martensita inducida por la aplicación de un campo magnético externo de 7 T. La fase austenita para estas aleaciones cristaliza en una estructura cristalina cúbica tipo  $L2_1$  mientras que la martensita presenta una estructura cristalina monoclinica con diferentes grados de modulación (entre ellas la 14 M). En cuanto a sus propiedades magnéticas, la aleación muestra una transición magnética originada por la transición de primer orden de la fase austenita que es ferromagnética (AST-FM) a martensita paramagnética con interacciones antiferromagnéticas frustradas de corto alcance [8, 9]. Este cambio de estado magnético se atribuye al cambio de las distancias interatómicas entre los átomos de Mn debido a la transformación martensítica, que refuerza las interacciones FM entre átomos de Mn. También se reportaron los valores del efecto magnetocalórico inverso calculándose el cambio máximo de entropía magnética ( $\Delta S_M^{max}$ ) por medio de la integración numérica de la ecuación de Maxwell. Valores tales como: 15.2 y 28.4  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  para  $\mu_0\Delta H = 2$  y 7 T [7], respectivamente. En los años posteriores continuaron los estudios del EMC inverso modificando la composición Ni-Co-Mn-In [10, 11]. Algunos de los trabajos más importantes son los realizados por Lui y colaboradores, que encontraron para cintas de  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$  valores de  $\Delta S_M^{max} = 23$   $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  y 34  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  medidas para una variación de campo magnético de 5 T [10], y Bourgault y colaboradores para un monocristal de  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$  reportaron  $\Delta S_M^{max} = 30$   $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  para  $\mu_0\Delta H = 7$  T [11]. Estos resultados fueron motivo para seguir investigando el sistema Ni-Co-Mn-In, tanto para futuras aplicaciones como material refrigerante, como también para actuadores magnéticos.

La primera observación y estudio sobre el arresto cinético de la TM en el sistema Ni-Co-

Mn-In se llevó a cabo en 2008 por Ito y colaboradores [12], quienes encontraron mediante mediciones termomagnéticas, que para un campo magnético aplicado de 8 T la aleación  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$  presenta arresto cinético total de la TM. El incremento paulatino del campo magnético ocasiona una reducción de las temperaturas características de la TM. Se observó que la fase AST predomina hasta bajas temperaturas, es decir en todo el rango de temperatura de la fase martensita. Este mismo trabajo reporta que la fase austenita presenta una estructura cubica tipo  $L2_1$  y la fase martensita es monoclinica, coexistiendo estructuras con modulación 10 y 14 M. Es de destacar que el arresto cinético se observó a partir de mediciones de difracción de rayos X. Una de estas mediciones, hecha a una temperatura de 5 K después de enfriar la muestra en presencia de un campo magnético estático de 5 T, revela que la austenita con su estructura cubica cristalina tipo  $L2_1$  está presente en la matriz martensítica [12].

En 2010 dos publicaciones se enfocaron en mostrar el carácter isotérmico de la TM en la aleación  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$  [13, 14]. La TM es isotérmica cuando se observa que la transformación de austenita en martensita transcurre en un intervalo de tiempo definido; esto sucede cuando la muestra se sitúa en un valor específico de temperatura en el intervalo de temperatura de la formación de martensita. La cantidad de martensita formada isotérmicamente depende del grado de subenfriamiento [15].

La TM directa en la aleación meta-magnética con memoria de forma Ni-Co-Mn-In tiene un carácter isotérmico el cual está asociado con el cambio en el orden magnético de un estado FM a uno no-magnético durante la TM directa. Kustov y colaboradores observaron asimetría en las propiedades de las transiciones magnetoestructurales directas e inversas en las aleaciones metamagnéticas, esto se interpreta proponiendo que las modificaciones de primer orden de la red durante la TM conducen la TM directa mientras que la variación en el orden magnético de un estado FM a uno no magnético se opone a la transición directa. Esta propuesta se confirma con los datos experimentales que se obtienen sobre la variación en la entropía de transformación para aleaciones metamagnéticas [13].

Lo anterior implica que las barreras de energía libre que separan la martensita y la austenita son diferentes para la TM directa y para la TM inversa. En relación con este hecho es necesario considerar la variación de entropía de transformación ( $\Delta S = \Delta S_{red} + \Delta S_{Magn}$ ) durante la TM [13]. El arresto de la TM tendrá lugar para la temperatura donde las contribuciones de la red ( $\Delta S_{red}$ ) y magnéticas ( $\Delta S_{Magn}$ ) al  $\Delta S$  se compensen una a otra si

las contribuciones magnéticas al cambio de entropía durante la TM directa es sustancial y positiva [16].

### 4.3 Síntesis, caracterización magnetoestructural y estudio del arresto cinético de cintas $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$ obtenidas por solidificación rápida.

#### 4.3.1 Síntesis y caracterización magneto-estructural.

La aleación estudiada fue preparada a partir de una aleación en bulto obtenida mediante la técnica de fundición por arco eléctrico. Su composición nominal fue  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$ . Las cintas objeto de estudio fueron obtenidas por enfriamiento ultrarrápido en atmósfera de Ar de alta pureza, empleando la técnica de temple rotatorio [17, 18], a una velocidad tangencial ( $v$ ) de la rueda de cobre de 15 m/s.<sup>5</sup> Las muestras fueron tratadas térmicamente en un tubo cerrado de cuarzo en atmósfera de Ar a 1173 K durante 24 horas. El TT finalizó con un templado en agua fría.

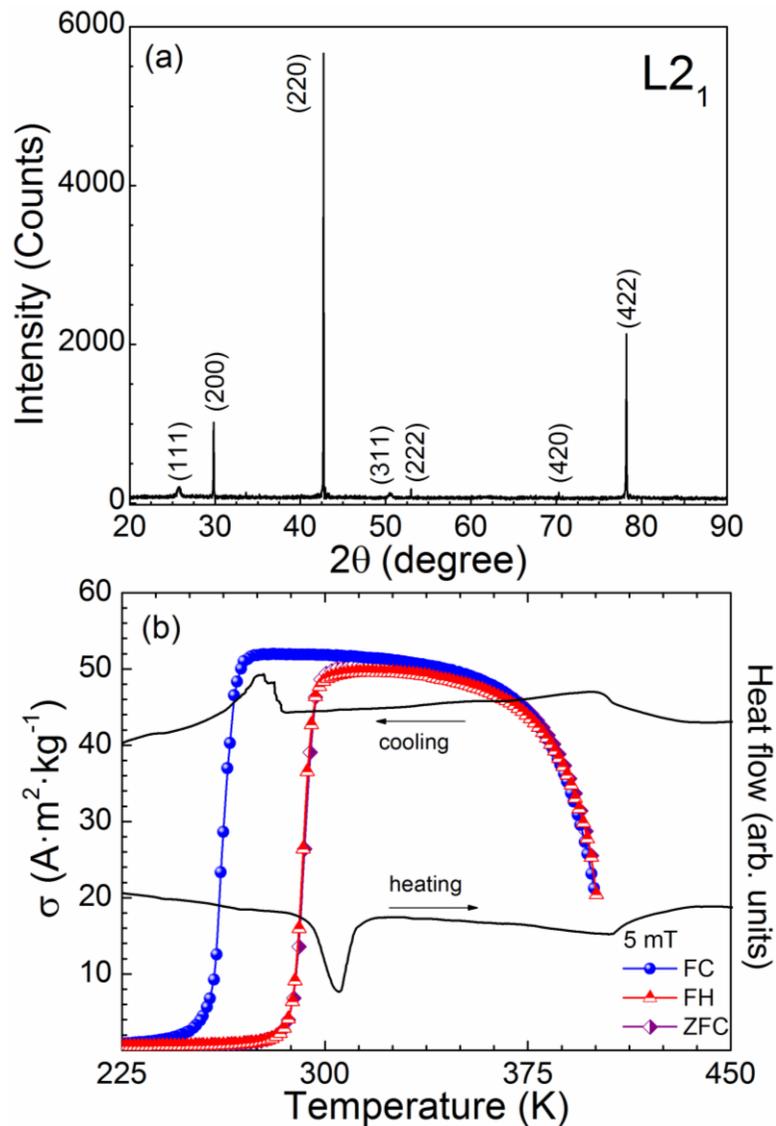
En la **Figura 4.1 (a)** se muestra el patrón de difracción a temperatura ambiente de las cintas pulverizadas, el cual muestra que la austenita presenta una estructura cubica tipo  $L2_1$  (Fm-3m) con un parámetro de red de 5.982(3) Å. No se observan otras fases cristalinas, lo que permite decir que las cintas son monofásicas. En la **figura 4.1 (b)** se muestran las curvas termomagnéticas  $\sigma(T)$  medidas a un campo magnético estático de 5 mT siguiendo los protocolos ZFC, FC y FH, junto con las curvas de calorimetría diferencial de barrido en calentamiento y enfriamiento (curvas color negro) en la región en que ocurre la transición estructural. A partir de las curvas de  $\sigma(T)^{5\text{mT}}$  y DSC se estimaron, por simple extrapolación de tangentes, las temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica directa e inversa y la temperatura de Curie ( $T_C^A$ ) de la fase AST. Los valores obtenidos aparecen en la **Tabla 4.1**.

#### 4.3.2 Estudio del arresto cinético de la transformación martensítica.

En las **Figuras 4.2 (a) y (b)** aparecen las curvas  $\sigma(T)$  en régimen ZFC, FC y FH, medidas a diferentes campos magnéticos estáticos desde 5 mT hasta 9 T. La curva medi-

---

<sup>5</sup> Esta aleación fue proporcionada por el Dr. Zongbin Li, Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education Northeastern University, Shenyang, China.



**Figura 4.1.** (a) Patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente. (b) Curvas de  $\sigma(T)$  medidas mediante el protocolo ZFC, FC y FH a 5 mT y de calorimetría diferencial de barrido (líneas negras) en la región de la transición estructural de la austenita.

-da a 5 mT se incluye nuevamente, pero a diferencia de la **Figura 4.1 (b)** se grafica desde 10 hasta 400 K con el objetivo de mostrar que la austenita es ferromagnética en el intervalo de temperatura que va de 290 a 400 K (aproximadamente), mientras que la martensita es paramagnética por debajo de  $M_f$ .

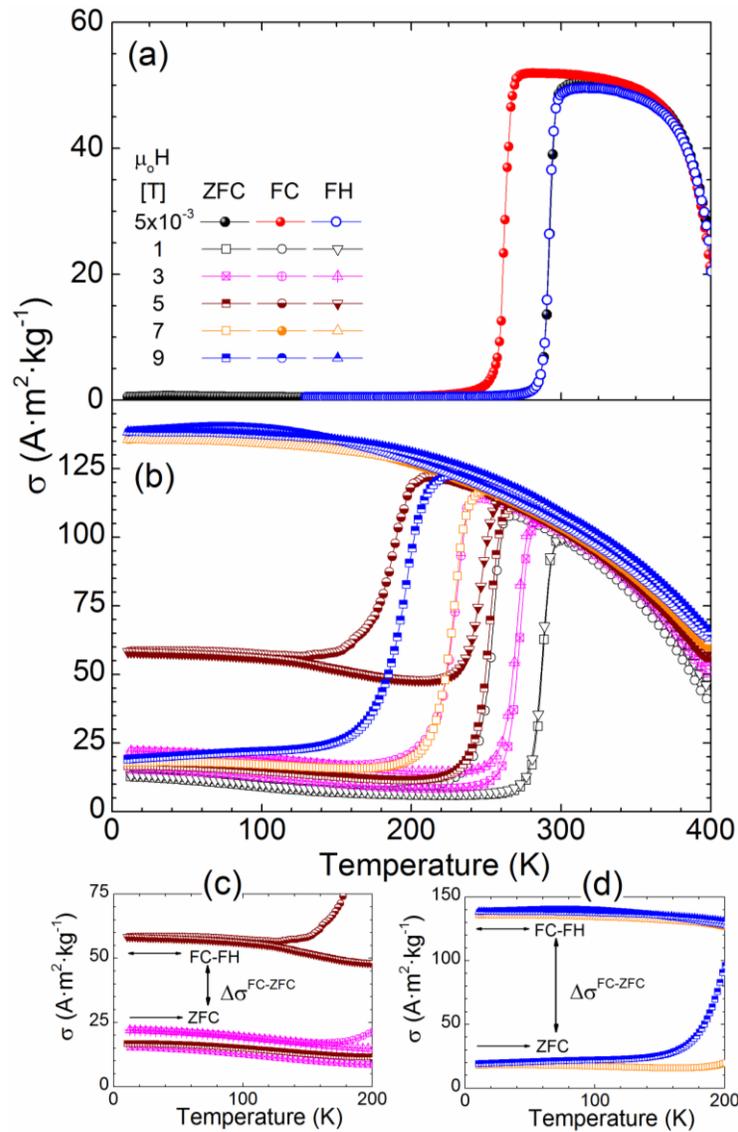
El arresto cinético de la TM comienza a manifestarse conforme la intensidad del campo magnético aumenta [ver **Figura 4.2 (b)**], esto se observa por el aumento de la diferencia de magnetización entre las trayectorias de las curvas de magnetización medidas con los protocolos FC (o FH) y ZFC en el intervalo de baja temperatura. Para esta aleación, la

diferencia se observa desde un campo magnético de 1 T, pero para campos de mayor intensidad, véase, por ejemplo las curvas para  $\mu_0 H = 5$  T, ya es notable. Por su parte, nótese que para 7 T el arresto cinético es total. En lo que sigue, denominaremos la diferencia entre las curvas ZFC y FC en la región martensítica como  $\Delta\sigma^{FC-ZFC}$ . En las **Figuras 4.2 (c) y (d)**, se muestra un acercamiento a la diferencia  $\Delta\sigma^{FC-ZFC}$  para las curvas  $\sigma(T)$  medidas a 1, 3 y 5, y, 7 y 9 T, respectivamente.

De acuerdo a la ecuación de Clasius-Clapeyron, el incremento en la intensidad del campo magnético conduce a un decremento progresivo de las temperaturas de la TM si el cambio de entropía asociado a la TM es mínimo [19]. Lo anterior se observa sólo cuando la temperatura de Curie de la austenita  $T_C^A$  está alejada de las temperaturas de la TM o cuando el campo magnético aplicado es suficientemente alto [12, 16, 20]. En nuestro caso la diferencia entre  $T_C^A$  y  $M_s$  es de más de 100 K. Lo cual, ocasiona que las temperaturas

**Tabla 4.1.** Temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica directa e inversa, temperatura de la transformación martensítica ( $T_M$ ), histéresis térmica ( $\Delta T$ ) y temperatura de Curie para la fase austenita ( $T_C^A$ ) para las cintas estudiadas de la  $Ni_{45}Co_5Mn_{36.8}In_{13.2}$ .

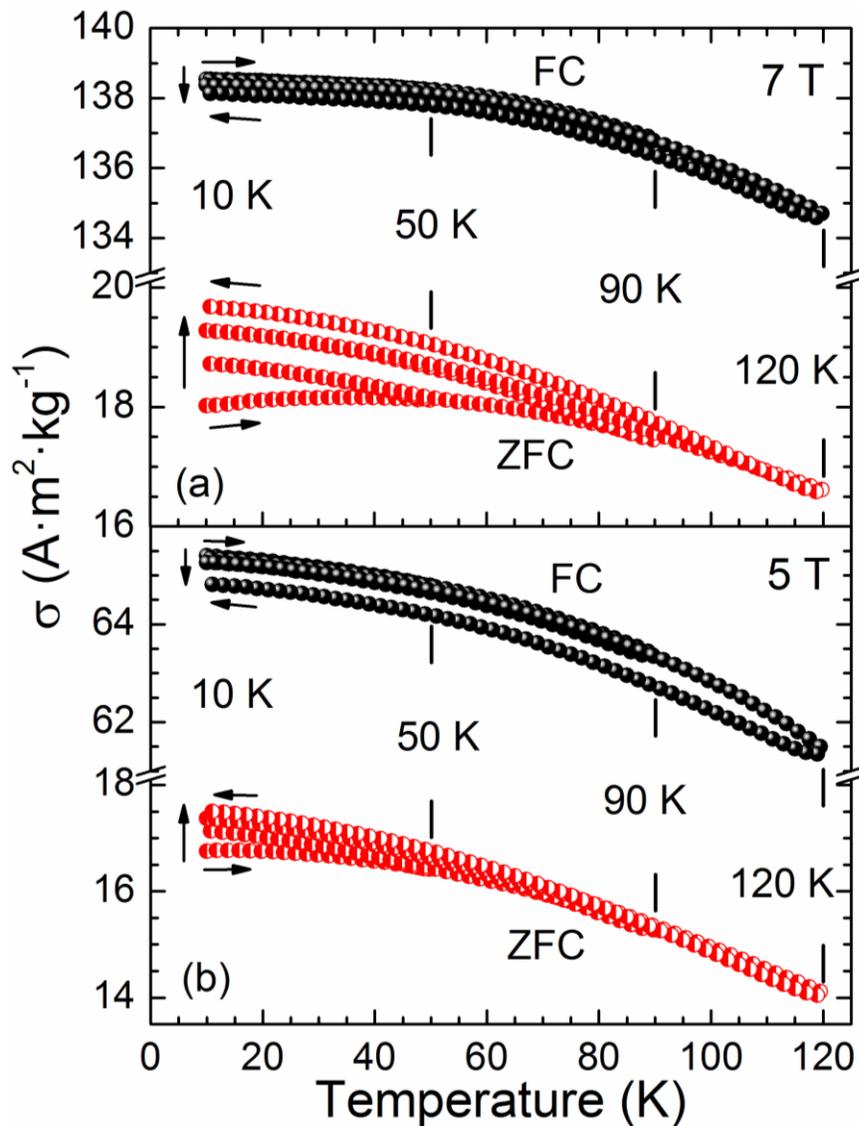
	$M_s$	$M_r$	$A_s$	$A_r$	$T_{M=}$	$\Delta T=$	$T_C^A$
	[K]	[K]	[K]	[K]	$(M_s+A_r)/2$	$A_r-M_s$	[K]
					[K]	[K]	
<b>DSC</b>	<b>277</b>	<b>253</b>	<b>287</b>	<b>306</b>	<b>291.5</b>	<b>29</b>	<b>~401</b>
<b><math>\sigma(T)</math></b>	FC	FC	ZFC	ZFC			
<b>5 mT</b>	<b>266</b>	<b>259</b>	<b>289</b>	<b>296</b>	<b>281</b>	<b>30</b>	<b>~400</b>
<b>1 T</b>	<b>261</b>	<b>245</b>	<b>280</b>	<b>294</b>	<b>277.5</b>	<b>33.5</b>	<b>-</b>
<b>3 T</b>	<b>238</b>	<b>218</b>	<b>265</b>	<b>279</b>	<b>258.5</b>	<b>41</b>	<b>-</b>
<b>5 T</b>	<b>199</b>	<b>173</b>	<b>244</b>	<b>260</b>	<b>229.5</b>	<b>61</b>	<b>-</b>
<b>7 T</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>217</b>	<b>237</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>9 T</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>178</b>	<b>210</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>



**Figura 4.2.** Curvas de  $\sigma(T)$  medidas siguiendo los protocolos FH, FC y ZFC para campos magnéticos estáticos de: (a) 5 mT, y; (b) 1, 3, 5, 7 y 9 T. El acercamiento a las curvas  $\sigma(T)$  en la región martensítica a 1, 3 y 5 T, y, 7 y 9 T, se muestran en las Figuras (c) y (d), respectivamente. Esto permite visualizar mejor la diferencia  $\Delta\sigma^{\text{FC-ZFC}}$  entre las trayectorias de las curvas ZFC y FC.

de la TM se reduzcan progresivamente y establezcan la fase madre, oponiéndose así al progreso de la transformación a martensita. La reducción en los valores de las temperaturas de la TM se recoge en la **Tabla 4.1**

Este estado magnéticamente inhomogéneo en el que ambas fases, AST y MST coexisten, se caracteriza por su metaestabilidad. El arresto de la fase AST en la matriz martensítica es un estado de no-equilibrio. A partir de cierto valor de intensidad de campo magnético el “congelamiento” de la fase AST es total, por lo cual, la fase austenita está presente para  $T < T_C^A$ .



**Figura 4.3.** Efecto del ciclado térmico entre 10 K y  $T_{max}$  (para  $T_{max}=50$  K, 90 K y 120 K) en la curva de  $\sigma(T)$  siguiendo un protocolo FC (símbolos color negro) y ZFC (símbolos color rojo). En ambos casos la temperatura inicial (10 K) se alcanza enfriando desde 400 K para un campo magnético de: (a) 5 T, y; (b) 7 T, respectivamente.

La metaestabilidad del estado de AC total como parcial, es sensible a las fluctuaciones térmicas y a la variación en la intensidad del campo magnético aplicado. Lo anterior ocasiona que cierta fracción volumétrica de fase AST se transforme irreversiblemente en MST, debido a lo cual, la fracción relativa de la fase MST crece.

Un primer experimento que permite observar el descongelamiento de la fase AST y su conversión a MST, es mediante la introducción de energía térmica (fijando el campo magnético). Para lo cual se plantea la introducción de energía térmica mediante un ciclado

térmico aplicando los protocolos ZFC y FC (enfriando desde 400 K hasta 10 K en ambos casos), los cuales se pueden observar en las **Figuras 4.3 (a) y (b)**. El experimento consiste en subir la temperatura desde 5 K (con la posterior aplicación de los protocolos FC y ZFC) hasta una cierta temperatura límite que se denomina como  $T_{\max}$  y que en este caso toma valores de 50, 90 y 120 K<sup>6</sup>. Las curvas  $\sigma(T)$  de las **Figuras 4.3 (a)** se midieron a un  $\mu_0 H = 7$  T (en que el AC es total) y las curvas del **(b)** se midieron a un  $\mu_0 H = 5$  T (en que el AC es parcial). Los símbolos color negro corresponden al protocolo FC y los símbolos rojos al ZFC.

La reducción de la magnetización que se observa en las **Figuras 4.3 (a) y (b)** cuando se aplica el ciclado térmico mediante el protocolo FC, resulta del crecimiento de la fase MST debido a las fluctuaciones térmicas sino también debido al aumento de la movilidad del plano hábito que separa las fases AST y MST [12]. La disminución de la magnetización que se observa cuando se sigue el protocolo FC resulta del aumento de las interacciones AFM que existen en la fase MST. Si se observa con detalle la reducción de la magnetización en las curvas  $\sigma(T)^{FC}$  medidas a 5 T y 7 T, es mayor para 5 T (debido a la menor intensidad de campo comparado con 7 T), esto apunta hacia una mayor movilidad entre las fases y por ende la formación de una fracción mayor de fase MST como resultado del ciclado térmico. Como es de esperar, cuando se aplica el protocolo ZFC no se tiene arresto cinético, esto es, no hay fracción de AST arrestada (o “congelada”) en la matriz de la martensita ya que la ausencia de campo magnético durante la TM asegura que la transformación de AST a MST sólo sea de origen térmico. La transición estructural de la fase austenita, de alta simetría, a la fase martensita, de menor simetría, trae también consigo un cambio en la estructura electrónica influenciado por el desorden del sistema. Este desorden de los iones en los sitios de la red promueve tanto la creación de interacciones de intercambio antiferromagnéticas como enlaces frustrados. La existencia de interacciones AFM en el sistema es debido a la presencia de átomos de Mn en los sitios del In [21]. La introducción de energía térmica al sistema en presencia de un campo magnético ocasiona que ciertos dominios antiferromagnéticos sean convertidos en dominios FM; como es de esperar, este acoplamiento de los momentos AFM con los FM es metaestable. Lo anterior se refleja en las curvas medidas con el protocolo ZFC

---

<sup>6</sup> El procedimiento para la medición de estas curvas fue descrito con más detalle en el capítulo 4.

(símbolos color rojo) de las **Figuras 4.3 (a) y (b)**; nótese que en este caso el ciclado lleva al aumento gradual de la magnetización.

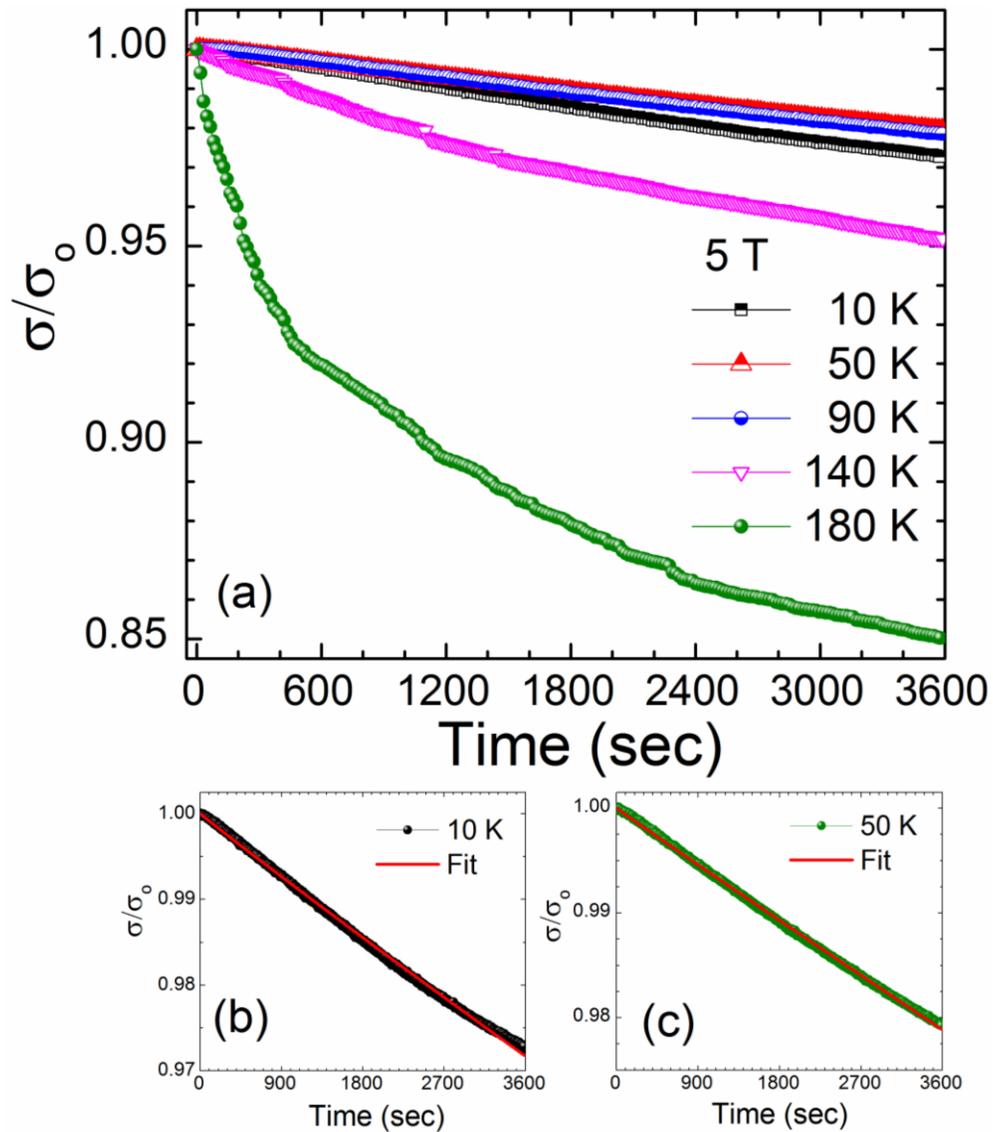
La coexistencia de la fase austenita ferromagnética inducida por el campo magnético durante el enfriamiento, en la matriz martensita antiferromagnética (MST-AFM) desarrolla lo que se denomina no-ergodicidad, esto es, la fase FM queda “congelada” en el tiempo dando lugar a un estado denominado de vidrio magnético (VM), que en la literatura se le conoce por su término en inglés “magnetic glass” [22]. El estado de VM es susceptible a fluctuaciones de energía, tanto de origen térmico como magnético [22, 23]. Con frecuencia, en la literatura se reportan experimentos que buscan evidenciar el estado de vidrio magnético, es por medio de la relajación magnética que se logra este objetivo.

Para la caracterización del VM se llevan a cabo dos experimentos de relajación magnética en los cuales se busca estudiar el comportamiento del VM ocasionado en un AC parcial y total. Es la medición de la magnetización a un campo magnético fijo y temperatura fija como función del tiempo para una cantidad de tiempo específico a ciertas temperaturas elegidas, posterior a la aplicación del protocolo FC. Según se ha reportado [24], la magnetización como función del tiempo evoluciona a través de estados con cierta distribución de energías. La exponencial que se ajusta a este tipo de fenómeno de relajación es una exponencial extendida de tipo Kohlrausch-Williams-Watts (KWW),  $\Phi = \exp[-(t/\tau)^\beta]$  [22, 25]. Donde  $\tau$  es el tiempo de relajación característico y  $\beta$  un parámetro de forma. Este parámetro  $\beta$  en el ajuste KWW significa que el sistema en su evolución atraviesa por un número de estados intermedios. Para diferentes sistemas magnéticos desordenados el valor de  $\beta$  se encuentra entre 0 y 1 [26, 27].

Las **Figuras 4.4 y 4.5** muestran las curvas de relajación magnética  $\sigma(t)$  normalizadas al valor de magnetización  $\sigma_0$  a tiempo cero (esto es, al instante en que comienza la medición). Las curvas se midieron siguiendo un protocolo FC enfriando desde 400 K hasta la temperatura elegida a razón de 1 K/min. Debido al carácter no-ergódico<sup>7</sup> de este fenómeno es importante fijar la tasa de enfriamiento/calentamiento de todos los experimentos (que en nuestro caso fue siempre de 1 K/min). Las curvas de relajación se midieron a diferentes temperaturas para dos valores distintos de campo magnético: 5 T (donde el sistema presenta AC parcial) y 7 T (donde el sistema presenta AC total). Las curvas  $\sigma(t)$  se midieron durante un intervalo de tiempo de 3600 s. En las **Figuras 4.4 (a) y**

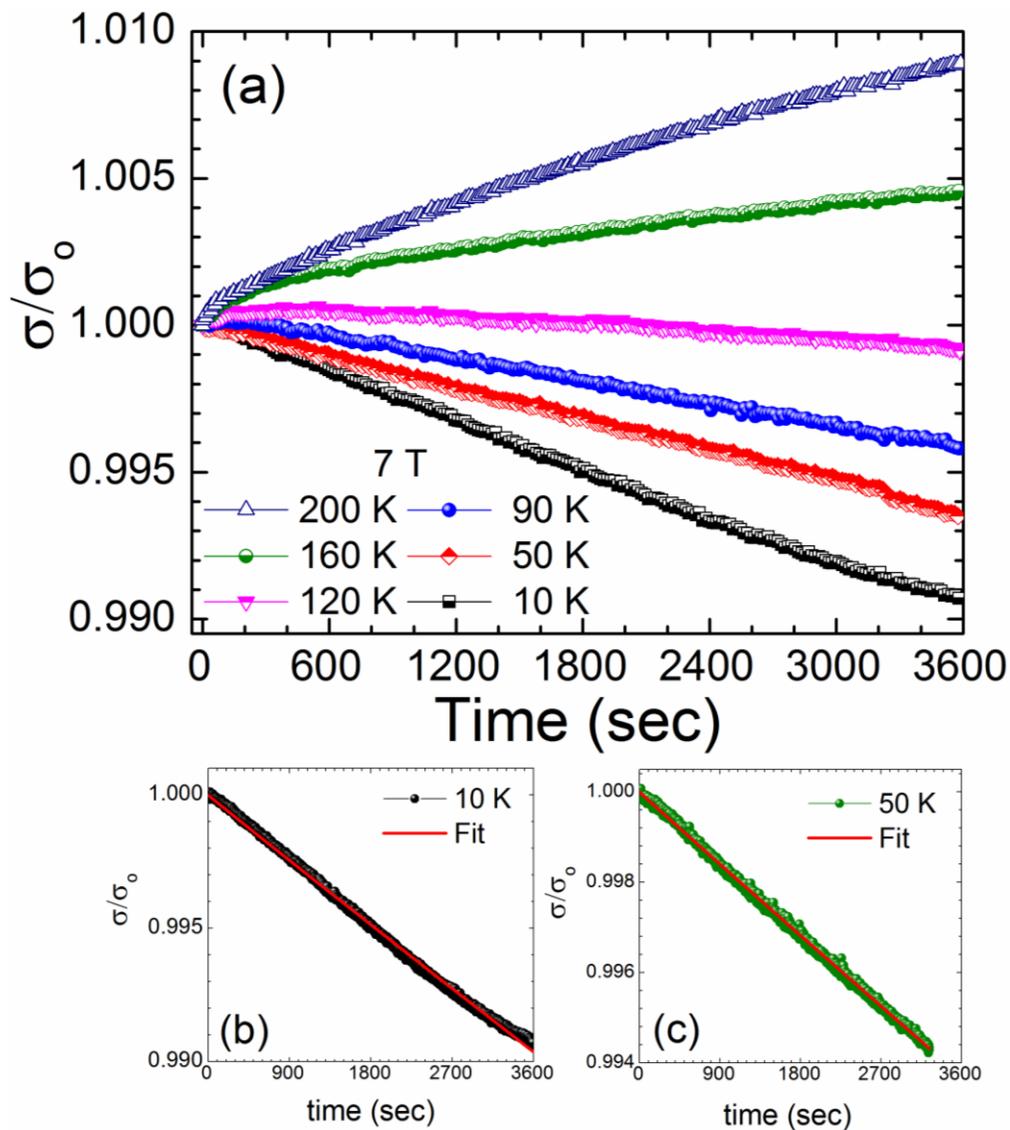
---

<sup>7</sup> El tiempo transcurre infinitamente lento.



**Figura 4.4.** (a) Magnetización normalizada  $\sigma/\sigma_0$  contra tiempo a  $\mu_0 H$  fijo de 5 T medidas a las temperaturas de 10, 50, 90, 140 y 180 K durante 1 hora posterior a la aplicación del protocolo FC a 5 T. (b) y (c) Curvas experimentales  $\sigma/\sigma_0(t)$  medidas a 10 K y 50 K, y su ajuste (línea sólida roja) a la función exponencial KWW para  $\beta=0.98$  y  $0.99$ , respectivamente.

**4.5 (a)** se indican las temperaturas a las que se hicieron estas mediciones de relajación magnética (entre 10 K y 200 K). En la **Figura 4.4 (a)** se puede observar que la magnetización a 180 K sufre una reducción drástica de alrededor del 15 % con respecto a su valor inicial. Esta reducción se atribuye al crecimiento de la fase MST (que es la fase de equilibrio) debido a la nucleación que genera la energía térmica presente a esta temperatura, la cual está situada en el intervalo de la TM. Este comportamiento contrasta con la poca disminución de magnetización que muestran las curvas de relajación medidas a 10, 50 y 90 K. Es decir, para estas temperaturas el comportamiento de la magnetización



**Figura 4.5.** (a) Magnetización normalizada  $\sigma/\sigma_0$  contra tiempo a un  $\mu_0 H$  fijo de 7 T medidas a las temperaturas de 10, 50, 90, 120, 160 y 200 K durante 1 hora posterior a la aplicación del protocolo FC a 7 T. (b) y (c) Curvas experimentales  $\sigma/\sigma_0(t)$  medidas a 10 K y 50 K, y su ajuste (línea sólida roja), en ambos casos, a la función exponencial KWW para  $\beta=0.99$ .

responde a una dependencia del tipo KWW. La **Figura 4.5 (a)** muestra la relajación para las temperaturas 10, 50, 90 y 120 K cuando el sistema está en un estado de AC total. La reducción de la magnetización es mucho menor comparado con los resultados de la **Figura 4.4 (a)**. Son las temperaturas a 160 y 200 K en que se puede observar que la magnetización tiene una tendencia de aumento, el cual contrasta con el comportamiento que se tiene a 180 K en la **Figura 4.4 (a)**. Este comportamiento es en cierto sentido anómalo ya que, en principio, el efecto de la energía térmica presente debería convertir la AST congelada en MST, y, como consecuencia, ocasionar una disminución de la

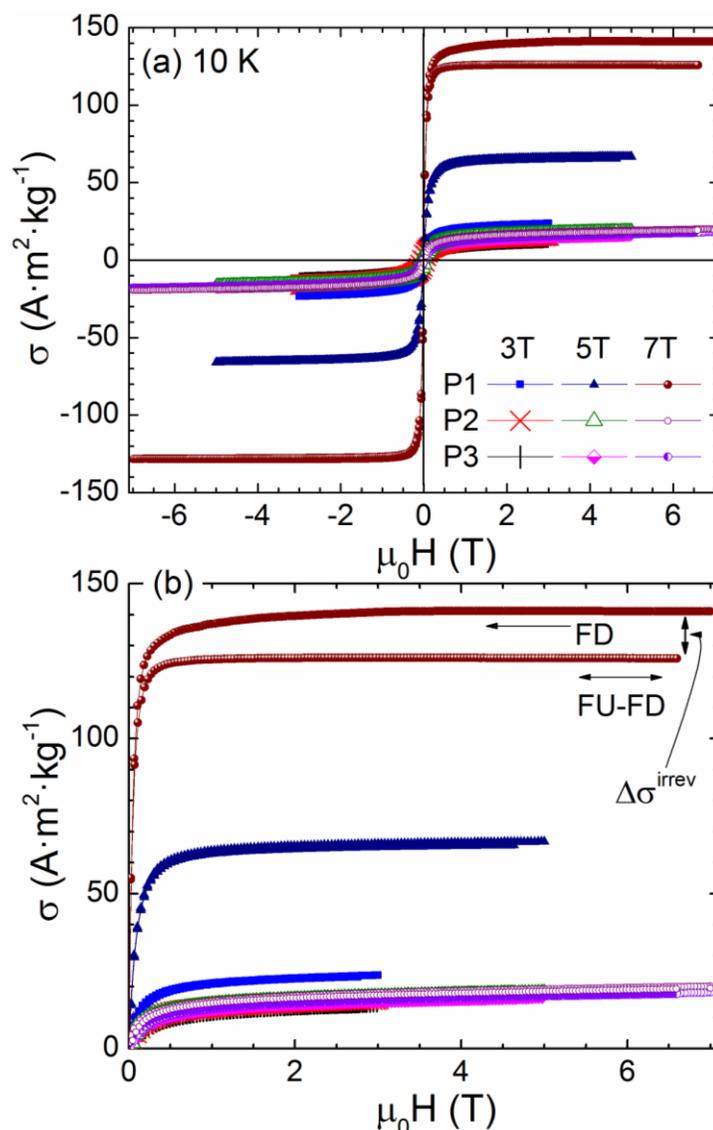
magnetización. Lo que se observa en este caso es un incremento paulatino de la magnetización. Esto se puede explicar si consideramos el fenómeno de la transformación inducida por campo magnético (MFIT, término en inglés), en la cual, la TM inversa tiene lugar bajo la aplicación de un campo magnético fijo. Esto es, hay conversión de MST a AST. En las **Figuras 4.4** y **4.5 (b) y (c)** se muestran los ajustes de la curva  $\sigma/\sigma_0$  para una dependencia tipo KWW para dos temperaturas: 10 K y 50 K, respectivamente. Para la **Figura 4.4** en un estado de AC parcial, se obtuvieron valores de  $\beta = 0.98$ , para 10 K, y  $\beta = 0.95$ , para 50 K. Para la **Figura 4.5** en un estado de AC total, se obtuvo que  $\beta = 0.99$ , tanto para 10 K y 50 K. El que ambos valores de  $\beta$  (tanto para  $\mu_0 H = 5$  y 7 T) tiendan a 1 nos indica que el sistema es débilmente metaestable [26, 27].

La aplicación de un campo magnético intenso, ocasiona un estado metaestable debido al arresto de la fase AST en la fase MST. Si el campo magnético es removido, esta fluctuación de energía ocasiona que el sistema sea desplazado a un estado de menor energía [28]. Permitiendo así la conversión de AST en MST. Estas fluctuaciones de energía asociadas a la aplicación o remoción del campo magnético también promueven que el sistema tienda al estado de equilibrio, que es el estado ZFC [29, 30]. Por lo cual, la influencia de la variación de campo magnético es también estudiada. Con este fin, se midieron los ciclos de histéresis  $\sigma(\mu_0 H)$  a  $\mu_0 H = 3, 5$  y 7 T a 10 K (minimizando la influencia de la energía térmica) siguiendo los siguientes protocolos:

**P1** (protocolo FC): se aplica campo magnético desde 400 K y se enfría hasta 10 K. Alcanzada la temperatura, se mide un ciclo completo de histéresis magnética. Terminado el ciclo, se retira el campo magnético, he inmediatamente se mide un ciclo completo de histéresis magnética.

**P2** (protocolo ZFC-FC): se enfría a campo cero desde 400 K hasta 120 K. Desde esta temperatura se aplica campo magnético y se enfría hasta 10 K. Alcanzada la temperatura, se mide un ciclo completo de histéresis magnética. Terminado el ciclo, se retira el campo magnético he inmediatamente se mide un ciclo completo de histéresis magnética.

**P3** (protocolo ZFC): se enfría a campo cero desde 400 K hasta 10 K. Alcanzada la temperatura, se mide un ciclo completo de histéresis magnética.



**Figura 4.6.** Curvas de histéresis magnética medidas a 10 K para  $\mu_0 H = 3, 5$  y 7 T siguiendo los protocolos P1, P2 y P3 (según se describe en el texto): (a) ciclos de histéresis; (b) curvas  $\sigma(\mu_0 H)$  para el primer cuadrante mostrando las trayectorias de decremento-aumento-decremento de campo. La flecha muestra la diferencia de magnetización irreversible  $\Delta\sigma^{\text{irrev}}$  para 7 T. Las siglas FU y FD significan aumento y reducción del campo magnético, respectivamente.

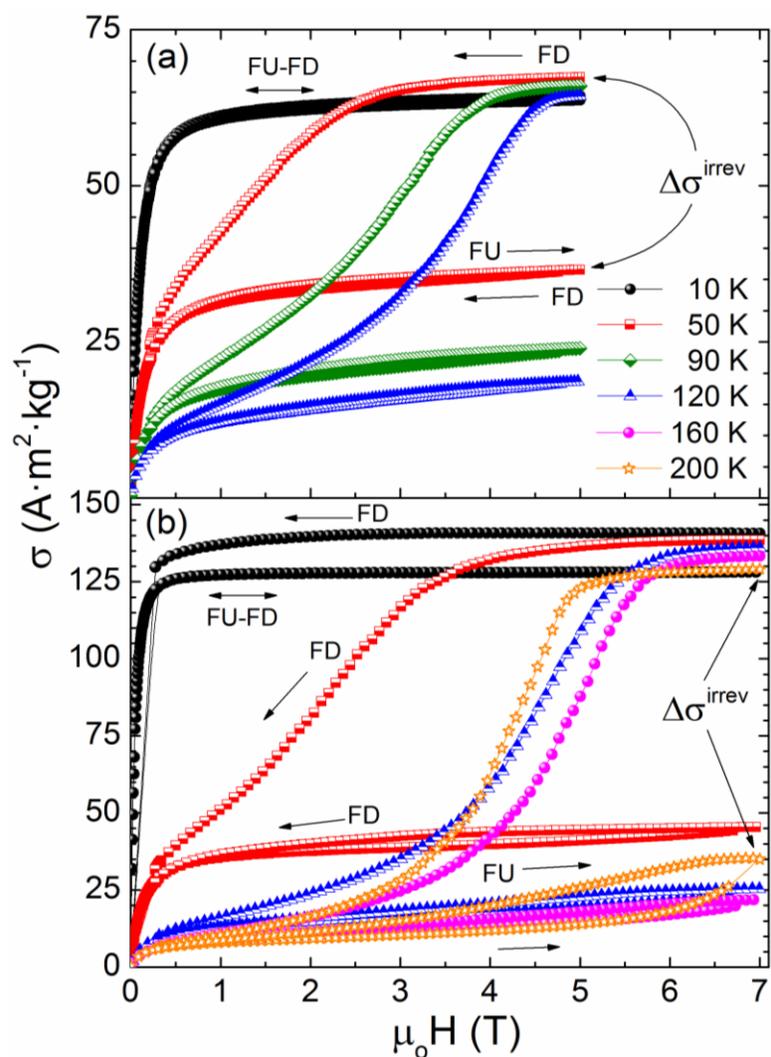
La **Figura 4.6 (a)** muestra los ciclos de histéresis magnética medidos a 10 K para  $\mu_0 H = 3, 5$  y 7 T siguiendo estos tres protocolos (P1, P2 y P3). En la **Figura 4.6 (b)** se muestran las curvas  $\sigma(\mu_0 H)$  en el primer cuadrante; aquí se observa una reducción de magnetización, la cual se calcula se considera irreversible. Este valor es la diferencia de magnetización ( $\Delta\sigma^{\text{irrev}}$ ) entre la primera trayectoria de magnetización en decremento de campo magnético y la segunda trayectoria de magnetización en incremento de campo magnético (que se denotan como FD y FU, de los términos empleado en inglés “field-

down” y “field-up”, respectivamente). Estas curvas son conocidas en la literatura como de magnetización termo-remanente [25], las cuales muestran la influencia de la variación de campo magnético, como de la energía térmica remanente en el sistema.

En nuestro caso el experimento se realizó a 10 K para minimizar el efecto de la energía térmica y así poder observar la influencia del campo. La conversión de una fracción volumétrica de fase AST en MST debido a la aplicación y retiro del campo magnético siguiendo el protocolo P1, se puede observar por la  $\Delta\sigma^{\text{irrev}}$  que resulta entre la primera trayectoria de la curva  $\sigma(\mu_0H)$  en decremento de campo y la segunda trayectoria en aumento de campo medida a 7 T en el primer cuadrante, ver **Figura 4.6 (b)**. Sin embargo, para campos magnéticos inferiores a 7 T esta diferencia es casi nula. Las curvas a 5 y 3 T siguiendo el protocolo P1 (donde el AC es parcial) el grado de irreversibilidad ( $\Delta\sigma^{\text{irrev}}$ ) es casi nulo (comparado con el que se observa para 7 T). En las curvas de  $\sigma(\mu_0H)$  medidas a 7 T siguiendo el protocolo P2 [**Figura 4.6 (b)**] no se observa irreversibilidad ya que el campo se aplica cuando la muestra se encuentra en fase martensítica y la presencia de AST debe ser nula; lo mismo se observa para el protocolo P3. Nótese que el solapamiento entre las trayectorias de las curvas para los protocolos P2 y P3 es prácticamente total como es de esperar cuando se sigue un protocolo ZFC. Los resultados mostrados en la **Figura 4.6** nos muestra que el AC total (a 7 T en este caso) es un estado completamente metaestable y que con el mínimo de fluctuación del campo magnético, se ocasiona una variación de energía en la cual el sistema recupera parte de su fase de equilibrio.

Si ahora introducimos gradualmente energía térmica al sistema pero esta vez sin cambiar la dirección del campo magnético aplicado. La **Figura 4.7 (a) y (b)** muestra las isotermas de magnetización  $\sigma(\mu_0H)$  en decremento (FD), aumento (FU) y decremento (FD) de campo magnético siguiendo el protocolo P1, a seis valores distintos de temperatura (10, 50, 90, 120, 160 y 200 K) para valores de campo magnético de 5 y 7 T. Nótese que la  $\Delta\sigma^{\text{irrev}}$  a 10 K para  $\mu_0H = 5$  y 7 T, según muestran las **Figuras 4.7 (a) y (b)**, es consistente con lo que se mostró en la **Figura 4.6 (b)**. Sin embargo, los efectos de la energía térmica remanente y la variación del campo magnético se observan en las curvas medidas para 50 K y a temperaturas superiores.

Como se puede ver, las fluctuaciones de energía ocasionadas por la variación del campo magnético llevan a la conversión de AST-FM en MST-AFM. Esta conversión ocasiona la reducción paulatina de la magnetización, tanto para  $\mu_0H = 5$  y 7 T, en donde este cambio de magnetización es irreversible  $\Delta\sigma^{\text{irrev}}$  se calcula entre el valor de magnetiza-



**Figura 4.7.** Curvas termo-remanentes de magnetización  $\sigma(\mu_0 H)$  medidas en decremento (FD), aumento (FU) y decremento (FD) de campo magnético a 10, 50, 90, 120, 160 y 200 K siguiendo el protocolo P1 para campos magnéticos de: (a) 5 T, y; (b) 7 T.

-ción máxima de la primera trayectoria de magnetización FU y la segunda trayectoria de magnetización FD. De tal manera que, conforme la temperatura aumenta y se acerca a la TM, la magnetización máxima (tanto para  $\mu_0 H = 5$  y 7 T) tiende a disminuir paulatinamente, debido a la energía térmica que ocasiona la transformación de AST en MST. Es para 200 K (estrellas color naranja) a un  $\mu_0 H = 7$  T que se observa histéresis magnética entre la segunda trayectoria de magnetización FU y la tercera FD, y una ligera tendencia de aumento en la magnetización. Este aumento en la magnetización indica transformación de cierta cantidad de MST-AF en AST-FM, lo cual nos indica que se ocasiona una transformación estructural inducida por campo magnético (MFIT).

Para finalizar, ya se mencionó que el mecanismo de formación de la AST retenida en la matriz martensítica es debido a que se presentan grandes discontinuidades de la red entre la AST y la MST, jugando un rol importante para la manifestación del AC [31]. Es de suponer que estas discontinuidades de la red sean más grandes (o se incrementen) para aleaciones de Ni-Mn-In dopadas con Co que sin Co (debido a cambios en el parámetro de red), ocasionando así, que la movilidad de las interfaces entre la AST y la MST sea baja. Es de resaltar que en esta ocasión el ordenamiento atómico “promueve” la manifestación del AC de la TM, caso contrario al caso analizado en el capítulo 4. Esto último, se puede observar en casos ya reportados [12, 30, 32]. Es necesario llevar a cabo más investigaciones enfocadas en la movilidad de las interfaces de AST y MST cuando un campo magnético está siendo aplicado en aleaciones ordenadas y desordenadas atómicamente.

#### 4.4 Conclusiones.

En el presente capítulo se realizaron diferentes experimentos basados en mediciones de magnetización para caracterizar magnéticamente el efecto del campo magnético en la transformación AST-MST para cintas obtenidas por solidificación rápida de composición  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$ . El estudio realizado permitió llegar a las siguientes conclusiones:

(a) Por debajo de 5 T la aleación muestra arresto cinético parcial, mientras que, para un valor de la intensidad de campo magnético mayor a 7 T la aleación muestra arresto cinético total de la transformación martensítica.

(b) La intensidad del campo magnético define la cantidad de austenita arrestada, esto es, si el campo magnético aumenta, la austenita arrestada también; esto mismo influye en la reducción paulatina de las temperaturas de transformación martensítica.

(c) El estado magnético resultante que resulta del arresto cinético de la TM es metaestable, resultando en un vidrio magnético. Este estado es sensible a fluctuaciones térmicas como de campo magnético, cuya resultado es la transformación de la fase austenita arrestada a fase martensita.

(d) Por medio de la relajación magnética podemos comprobar que la intensidad del campo magnético arresta (congela) la fase austenita. El cambio en la magnetización conforme pasa el tiempo nos indica que son las fluctuaciones térmicas las que promueven una mayor conversión de austenita a martensita.

(e) La inclusión del Co en la aleación Ni-Mn-In promueve la manifestación del AC total a valores de campo magnético de “baja” intensidad (menores a 9 T) en comparación con la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ . Esta inclusión del Co, ocasiona un distinto orden atómico, el cual conlleva cambios en los parámetros de red, aumentando así, las discontinuidades de la red.

## 4.5 Bibliografía.

- [1] S.Y. Yu, Z.H. Liu, G.D. Liu, J.L. Chen, Z.X. Cao, G.H. Wu, B. Zhang, X.X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 162503.
- [2] Z.D. Han, D.H. Wang, C.L. Zhang, S.L. Tang, B.X. Gu, Y.W. Du, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 182507.
- [3] V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, S.B. Roy, *J. Phys. D App. Phys.*, 40 (2007) 1869-1873.
- [4] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E. Wassermann, T. Krenke, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 184412.
- [5] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, B. Ouladdiaf, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 104414.
- [6] V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, K.H.B. Shaeb, A. Chouhan, S.B. Roy, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 222509.
- [7] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida, *Nature*, 439 (2006) 957-960.
- [8] S. Aksoy, M. Acet, P. Deen, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev. B*, 79 (2009) 212401.
- [9] M. Acet, E.F. Wassermann, *Advanced Engineering Materials*, 14 (2012) 523-529.
- [10] J. Liu, N. Scheerbaum, J. Lyubina, O. Gutfleisch, *Appl. Phys. Lett.*, 93 (2008) 102512.
- [11] D. Bourgault, J.r.m. Tillier, P. Courtois, D. Maillard, X. Chaud, *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) 132501.
- [12] W. Ito, K. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, T. Kanomata, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 021908.
- [13] S. Kustov, I. Golovin, M.L. Corró, E. Cesari, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 053525.
- [14] W. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, T. Kakeshita, K. Ishida, *Scripta Mater.*, 63 (2010) 73-76.
- [15] V.A. Lobodyuk, E.I. Estrin, *Physics-Uspekhi*, 48 (2005) 713.
- [16] S. Kustov, M.L. Corró, J. Pons, E. Cesari, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 191901.
- [17] J.L. Sánchez Llamazares, C. García, B. Hernando, V.M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, J. González, *Appl. Phys. A*, 103 (2010) 1125-1130.
- [18] J.L. Sánchez Llamazares, T. Sanchez, J.D. Santos, M.J. Pérez, M.L. Sanchez, B. Hernando, L. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 012513.
- [19] J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, V. Sánchez-Alarcos, C. Gómez-Polo, S. Kustov, E. Cesari, *J. Appl. Phys.*, 109 (2011) 093515.
- [20] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 174413.
- [21] V.N. Prudnikov, A.P. Kazakov, I.S. Titov, Y.N. Kovarskii, N.S. Perov, A.B. Granovsky, I. Dubenko, A.K. Pathak, N. Ali, J. Gonzalez, *Phys. Solid State*, 53 (2011) 490-493.
- [22] M. Chattopadhyay, S. Roy, P. Chaddah, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 180401.
- [23] S.B. Roy, M.K. Chattopadhyay, P. Chaddah, J.D. Moore, G.K. Perkins, L.F. Cohen, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, *Phys. Rev. B*, 74 (2006) 012403.
- [24] P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, *Nature*, 410 (2001) 259-267.
- [25] V.K. Sharma, M. Chattopadhyay, S. Roy, *Phys. Rev. B*, 76 (2007) 140401.
- [26] S. Chatterjee, S. Giri, S. Majumdar, *J. Phys-Conds. Mat.*, 24 (2012) 366001.
- [27] X. Du, G. Li, E.Y. Andrei, M. Greenblatt, P. Shuk, *Nat. Phys.*, 3 (2007) 111-114.
- [28] S. Roy, G. Perkins, M. Chattopadhyay, A. Nigam, K. Sokhey, P. Chaddah, A. Caplin, L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, 92 (2004) 147203.

## **CAPÍTULO 5. PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y MAGNETOCALÓRICAS DE LA FASE AUSTENITA EN CINTAS OBTENIDAS POR SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA DE ALEACIONES $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$ ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ).**

### **5.1 Introducción y objetivos del capítulo.**

En el presente capítulo se estudia el comportamiento magneto-estructural y las propiedades magnetocalóricas de la fase austenita que se forma en cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido de composición nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$ , para los siguientes contenidos de silicio  $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$  y  $2.0$ . Las cintas fueron producidas en atmósfera de Ar mediante la técnica de temple rotatorio con una rapidez lineal de rotación en la rueda de Cu de  $30 \text{ ms}^{-1}$ . Las mismas se estudiaron tanto en estado recién solidificado como después de un tratamiento térmico corto a  $1073 \text{ K}$  durante 10 minutos. Este último promueve el ordenamiento cristalino-químico en la fase austenita y evita que se produzca un corrimiento de la composición química elemental con respecto a la nominal debido a la evaporación de Mn. En este capítulo se muestra el efecto de sustitución del In por Si en las propiedades magneto-estructurales y magnetocalóricas.

El capítulo está organizado en las siguientes secciones.

En la sección 5.2 se presenta una revisión bibliográfica sobre la estructura cristalina, y los estudios realizados con anterioridad sobre la transformación martensítica y las propiedades magnéticas y magnetocalóricas de aleaciones del sistema ternario Ni-Mn-In, con énfasis en la línea composicional  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  ( $15 \leq x \leq 16$ ), así como las características de la fase austenita. Los trabajos que se citan corresponden a muestras policristalinas en bulto, en caso contrario se indicará.

En la sección 5.3 se recogen los resultados experimentales del estudio realizado. Este comprende la caracterización por medio de calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y magnetometría vibracional. Este último comprende la medición de: a) las curvas de magnetización contra temperatura  $\sigma(T)$  a bajo y alto campo magnético,  $5 \text{ mT}$  y  $5 \text{ T}$ , respectivamente, b) isothermas de magnetización  $\sigma(\mu_0 H)$ , a partir de las cuales se calcularon las curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura  $\Delta S_M(T)$  y, c) los parámetros que de las mismas se derivan; a

saber, el valor máximo  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  para una variación de campo magnético de 2 y 5 T, la dependencia de su semi-ancho  $\delta T_{\text{FWHM}}$  y la capacidad de refrigeración en función de la variación de campo magnético.

## **5.2 Revisión bibliográfica: propiedades magnetoestructurales y efecto magnetocalórico en aleaciones Ni-Mn-In y Ni-Mn-In-Si.**

Como se vio anteriormente, el primer estudio sobre la transformación martensítica y las propiedades magnéticas y estructurales de las fases MST y AST en aleaciones en bulto tipo Heusler en el sistema ternario  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  para el intervalo de composición  $5 \leq x \leq 25$ , fue reportado en el año 2006 por Krenke y colaboradores [1]. Posteriormente, el estudio de estas aleaciones ha acaparado gran atención dado la variedad de fenómenos que presentan (según se describió en el capítulo I); pero sobretodo, por el efecto magnetocalórico inverso gigante y su potencial aplicación en los sistemas de refrigeración de estado sólido. Una buena parte de los estudios sobre el efecto magnetocalórico se sitúan en un intervalo de composiciones del sistema ternario  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  con  $15 \leq x \leq 16$  (o composiciones cercanas) [1-7]; es importante enfatizar que las propiedades magnetoestructurales pueden depender fuertemente de la composición química. En el intervalo de  $15 \leq x \leq 16$ , la fase austenita y martensita son predominantemente ferromagnéticas [1, 8], ahora bien, dependiendo de la composición en cuestión, la transformación martensítica ocurre entre una austenita ferromagnética y una martensita ferromagnética [3, 4] o paramagnética [3, 9-11]. En estas aleaciones el EMC directo está asociado al cambio de magnetización que se produce durante la transición de fase magnética de la austenita; por su parte, el EMC inverso está asociado al cambio de magnetización que origina la transformación estructural de fase martensita-austenita [12]. Para el intervalo  $16.5 \leq x \leq 20$ , Krenke y colaboradores mostraron que las aleaciones son monofásicas en un intervalo de temperatura de 5 K a 400 K, siendo la AST la fase existente [1]. En este intervalo de composición, la AST es ferromagnética entre 5 K y hasta alrededor de 300 K. Por encima de 300 K la AST es paramagnética [1].

En el año 2008, Pathak y colaboradores [12] publicaron, por primera vez, un estudio para la serie  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15-x}\text{Si}_x$  con  $x = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$  y  $5.0$ ; las aleaciones fueron tratadas térmicamente a 1073 K durante 24 h. Las aleaciones estudiadas presentan

transformación martensítica siendo ambas fases ferromagnéticas. En este estudio se reportó que la sustitución paulatina de Si por In reduce el parámetro de celda de la estructura cubica  $L2_1$  de la fase AST. Las temperaturas de transición de orden magnético de la austenita  $T_C^A$  disminuyen conforme aumenta la cantidad de Si, alejándose de la temperatura ambiente. En cuanto al EMC, tomando sólo en cuenta la transición magnética de la austenita, el valor de  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  aumenta hasta  $x = 1.0$  y después disminuye. La capacidad de refrigeración  $RC-2$  se incrementa hasta  $x = 3$  y para un mayor contenido de Si disminuye.

### **5.3 Síntesis, caracterización magnetoestructural y propiedades magnetocalóricas de la fase austenita en cintas de composición $Ni_{50}Mn_{34}In_{16-x}Si_x$ ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ) obtenidas por solidificación rápida.**

#### 5.3.1 Síntesis y caracterización magnetoestructural de las cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente.

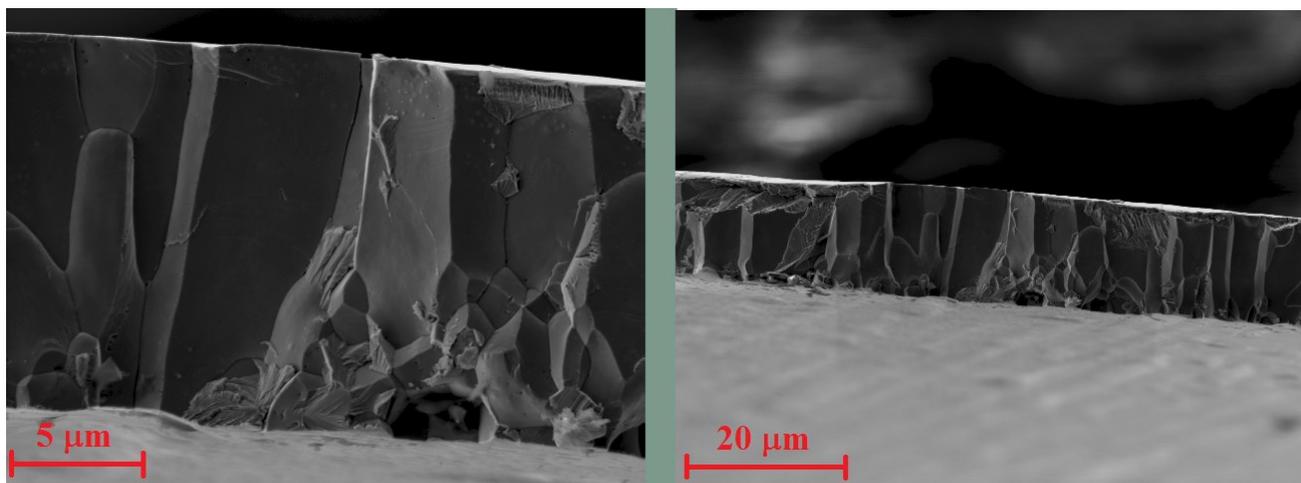
Como se ha mencionado la composición nominal de las aleaciones estudiadas fue  $Ni_{50}Mn_{34}In_{16-x}Si_x$  con  $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$  y  $2.0$ . Primeramente se obtuvieron las aleaciones en bulto por medio de la técnica de fundición por arco eléctrico en atmósfera controlada de Ar. Se controló especialmente que no hubiera corrimiento apreciable de la composición por evaporación del Mn<sup>8</sup>. Las cintas de estas aleaciones fueron obtenidas en atmósfera de Ar de alta pureza empleando la técnica de temple rotatorio [7, 13], a una velocidad tangencial ( $v$ ) de la rueda de cobre de 30 m/s. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico corto<sup>9</sup> de 10 minutos a 1073 K seguido de un templado en agua fría.

Las características microestructurales de las cintas, incluidos la morfología y orientación de los granos, se estudió por microscopía electrónica de barrido en régimen de electrones secundarios; esta modalidad permite obtener micrografías con excelente detalle, contraste e iluminación, tal y como se observa en la **Figura 5.1**.

---

<sup>8</sup> Esto es, que la masa de la muestra antes y después de terminada la fundición fuera la misma.

<sup>9</sup> Con el objetivo de preservar la composición y mejorar el ordenamiento cristalino-químico.

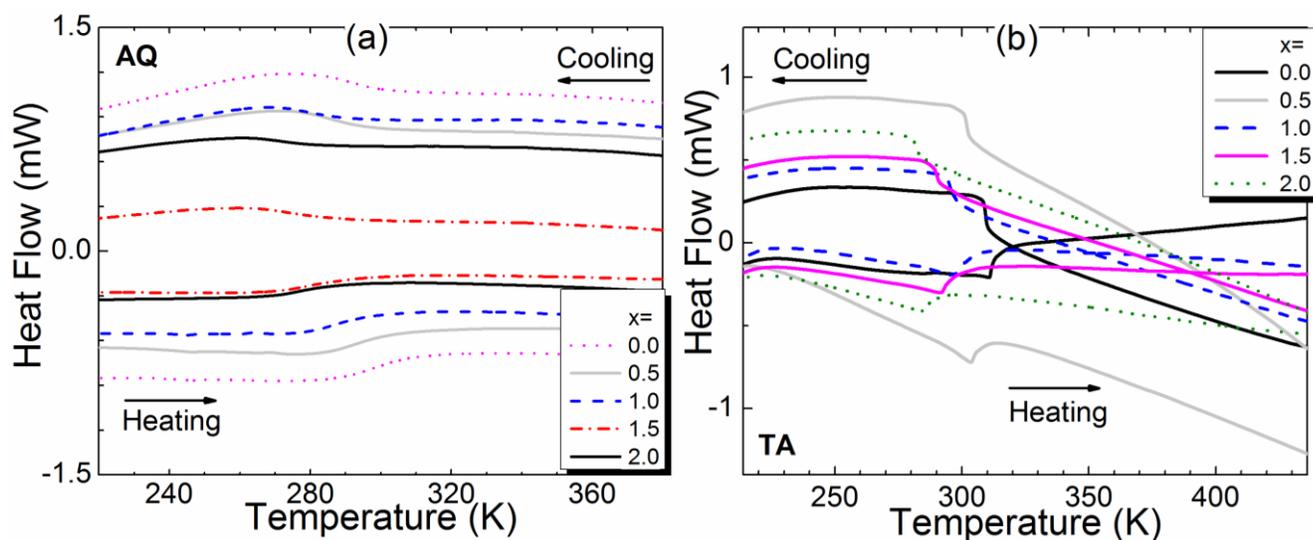


**Figura 5.1.** Micrografías SEM de la sección transversal observada para las cintas con composición nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ .

Las micrografías de la **Figura 5.1**, que corresponden a cintas AQ de composición nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ , muestran el crecimiento columnar de los granos, lo que concuerda con lo reportado en la literatura [7, 13-18]; el resto de las muestras ( $0.5 \leq x \leq 2.0$ ) muestra una microestructura muy semejante. El grosor de las cintas es de aproximadamente 11-12  $\mu\text{m}$ .

Las **Figuras 5.2 (a)** y **(b)** muestran las curvas de calorimetría diferencial de barrido en régimen de calentamiento y enfriamiento para las cintas AQ y TT de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ). Como se puede ver, en el intervalo de temperatura en que se miden las curvas, las muestras no revelan la ocurrencia de transformación estructural martensita-austenita. Es la temperatura de Curie de la AST la que puede observarse como un pequeño escalón que aparece a la misma temperatura tanto en la curva de enfriamiento como de calentamiento.

Las **Figuras 5.3 (a)** y **(b)**, muestran los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente para cintas pulverizadas AQ y TT, respectivamente. Los mismos fueron indexados satisfactoriamente sobre la base de una estructura cristalina cúbica tipo B2 y  $L2_1$  para las muestras AQ y TT, respectivamente. La indexación se llevó a cabo mediante las fichas cristalográficas de la ICDD 04-006-4374 y 04-015-2486, que pertenecen a las estructuras cristalinas B2 (Pm-3m) y  $L2_1$  (Fm-3m), respectivamente.

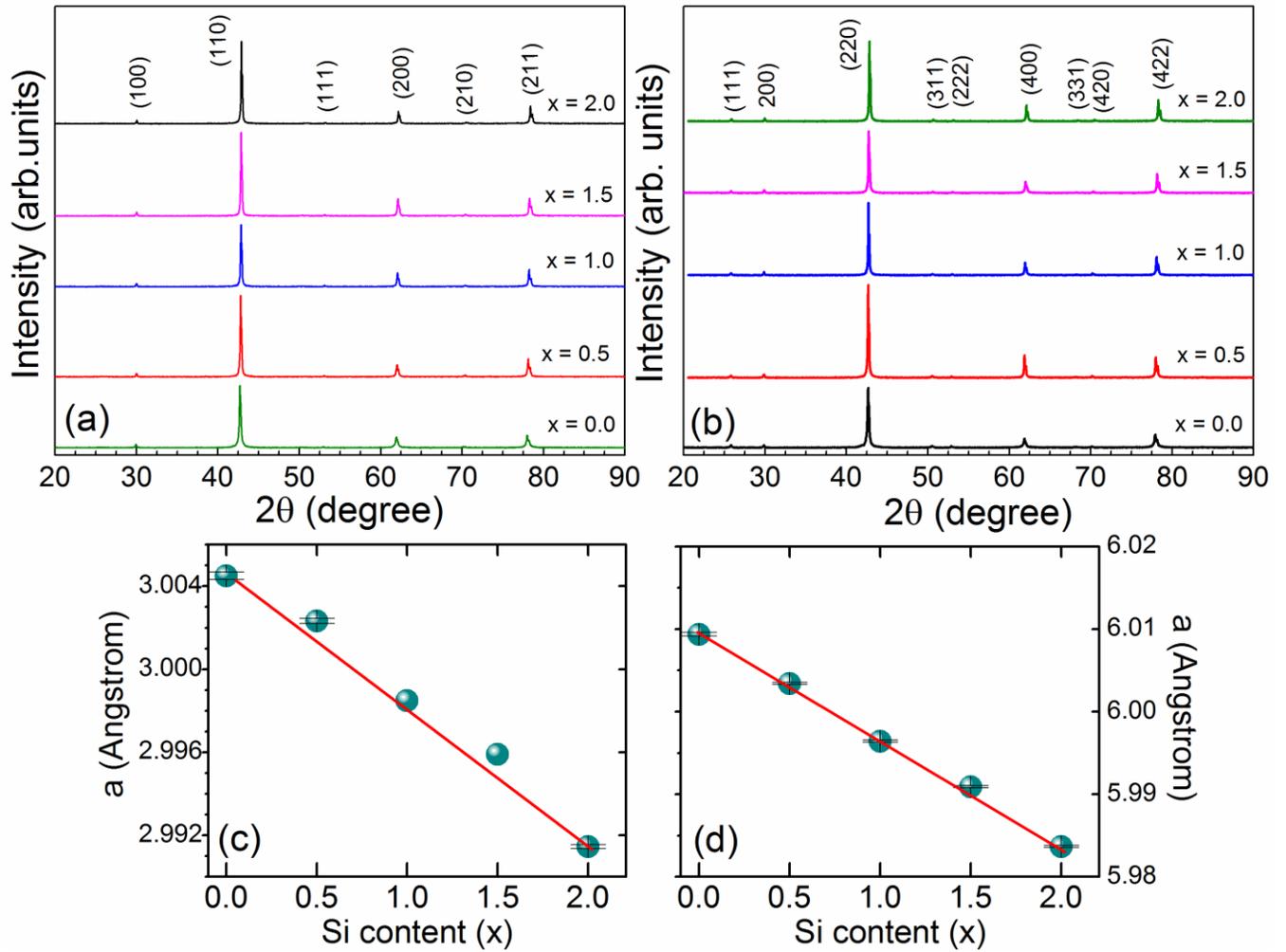


**Figura 5.2.** Curvas de calorimetría diferencial de barrido en régimen de enfriamiento y calentamiento para las cintas estudiadas: (a) AQ, y; (b) TT, de composición  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$  ( $0.0 \leq x \leq 2.0$ ).

Para la determinación del parámetro de red y para corroborar la indexación, se usó el método de Le Bail, el cual está integrado en el software Fullprof. Como se puede observar de los difractogramas de ambas series, la sustitución de Si por In no modifica el tipo de estructura cristalina, lo que si se observa es una reducción del parámetro de red conforme aumenta el contenido de Si. Esta reducción del parámetro de red indica que los átomos de Si se incorporan sustitucionalmente a la estructura cristalina de la fase austenita [12]. Los valores encontrados del parámetro de red se recogen en la **Tabla 5.1**.

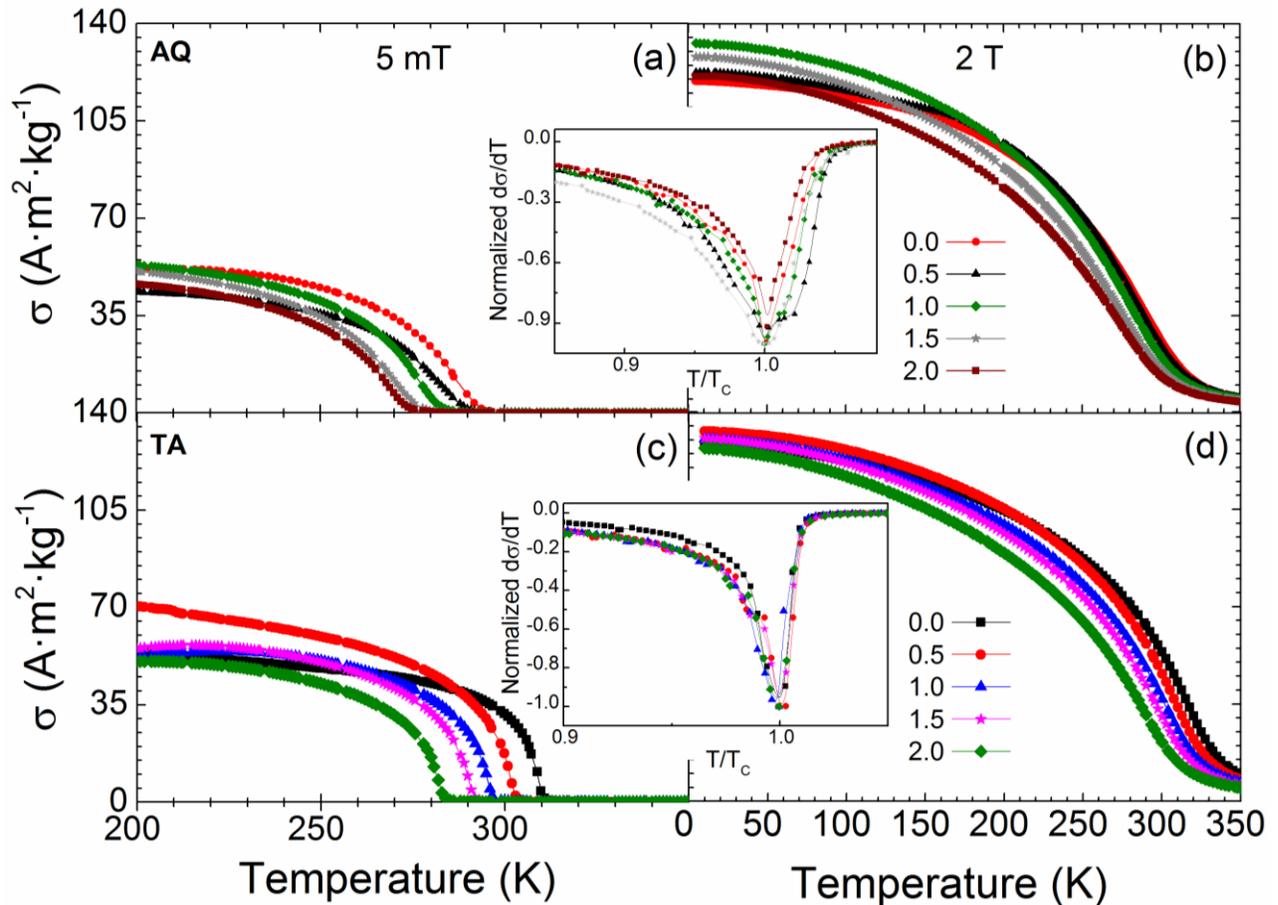
La incorporación del Si en sustitución del In modifica las distancias interatómicas, las cuales influyen en las interacciones de intercambio entre los átomos de Mn los cuales contribuyen fuertemente en el comportamiento magnético. El modificar las distancias interatómicas es uno de los mayores factores que afecta la estabilidad cristalina de la fase y el comportamiento magnético del compuesto [19, 20].

Las **Figuras 5.4 (a) y (c)** muestran las curvas de magnetización  $\sigma(T)$  para 5 mT (entre 200 y 350 K) y 2 T (entre 5 y 350 K) para las cintas AQ y TT. Las curvas se midieron en régimen de enfriamiento aplicándose el campo magnético desde 350 K. Como se observa de las curvas medidas a bajo campo, la magnetización de la fase austenita para ambas series de muestras comienza a aumentar por debajo de cierta temperatura. Nótese que en ambos casos la temperatura  $T_C^A$  está en torno a temperatura ambiente.



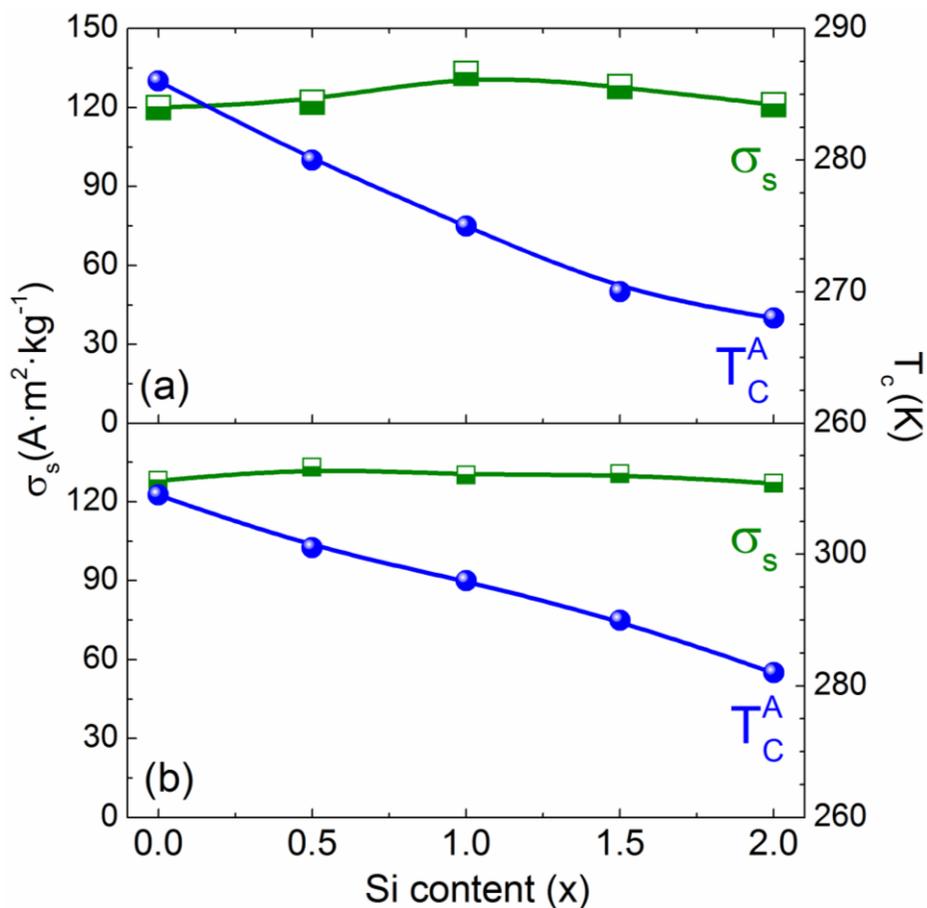
**Figura 5.3.** Difractogramas experimentales a temperatura ambiente para cintas pulverizadas: (a) AQ, y; (b) TT, de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5$  y  $2.0$ ). Dependencia del parámetro de celda  $a$  con el contenido de Si para las fases B2 y L2<sub>1</sub> de las series: (c) AQ, y; (d) TT.

Las curvas  $\sigma(T)$  a 2 T medidas hasta 5 K se muestran en las **Figuras 5.4 (b) y (d)**; las mismas presentan una variación continua y monótona creciente de la magnetización de saturación conforme disminuye la temperatura hasta 5 K lo que demuestra la existencia de la fase austenita en todo el rango de temperatura. El valor de  $T_C^A$  para cada muestra se determinó a partir del mínimo de la derivada de la magnetización ( $d\sigma/dT$ ) respecto a la temperatura para las curvas medidas a  $\mu_0 H = 5$  mT [que aparecen en los recuadros superior e inferior de la **Figura 5.4** para las muestras AQ y TT, respectivamente]. Como puede verse de la **Figura 5.5**,  $T_C^A$  decrece con el aumento del contenido de Si, esta tendencia se observa tanto para las muestras AQ como TT. Esta tendencia en  $T_C^A$  coincide con lo reportado en la literatura para la fase austenita [12]. Sin embargo, en cuan-



**Figura 5.4.** Curvas  $\sigma(T)$  aplicando el protocolo FC para campos de 5 mT: (a) y (b) AQ y TT, respectivamente; y 2 T: (c) y (d) AQ y TT, respectivamente. Derivadas de la magnetización normalizada respecto a su valor máximo en función de la temperatura normalizada a  $T_c^A$  para un  $\mu_0 H = 5$  mT, se muestran como recuadros en las figuras: (a)-(b) para las cintas AQ, y; (c)-(d) para las TT.

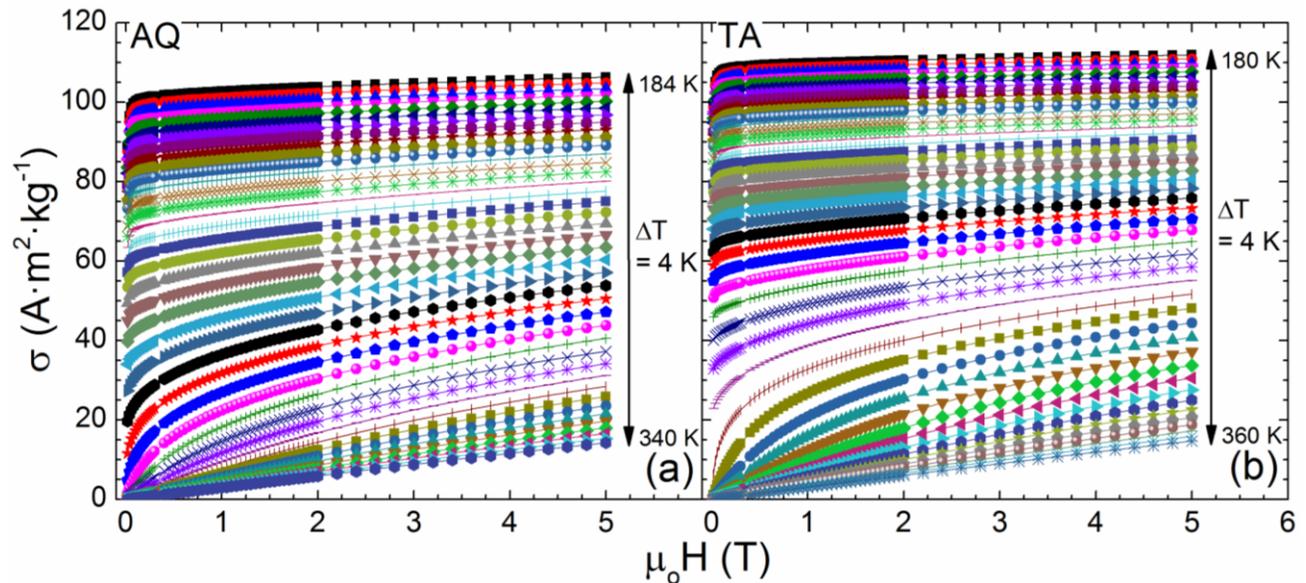
-to a la dependencia de la magnetización de saturación ( $\sigma_s$ ) medida a 5 K para  $\mu_0 H = 2$  T [Figuras 5.5 (a) y (b)] respecto a lo reportado en la literatura [12], esta se modifica ligeramente con el contenido de Si mostrando un máximo para  $x = 1.0$  y  $x = 0.5$  para las muestras AQ y TT, respectivamente; para valores superiores de la composición, hay una tendencia a decrecer ligeramente. Esta modificación de la magnetización muestra el efecto de la incorporación del Si. En ambos casos el valor máximo de magnetización se manifiesta para valores intermedios del contenido de Si en el intervalo de composición estudiado. La aplicación del TT ocasiona un ligero ordenamiento químico en la estructura cristalina, este ordenamiento modifica la distancia Mn-Mn (que son los átomos que contribuyen mayormente a la a la magnetización en esta fase) [1]. Por lo tanto, para las concentraciones antes mencionadas, la sustitución del Si en las posiciones atómicas del In



**Figura 5.5.** Temperatura de Curie de la austenita ( $T_c^A$ ) (círculos azules) y magnetización de saturación ( $\sigma_s$ ) (cuadrados verdes) en función del contenido de Silicio para cintas: (a) AQ, y; (b) TT.

en la estructura cristalina lleva a un ligero reforzamiento de las interacciones FM con el consecuente aumento de la magnetización [19].

En los recuadros de las **Figuras 5.4 (a)-(b)** y **(c)-(d)** se muestran las derivadas de la magnetización respecto a la temperatura  $d\sigma/dT$  (normalizadas a su valor absoluto máximo) en función de la  $T$  normalizada a  $T_c^A$  ( $T/T_c^A$ ). El cambio más abrupto se observa para las muestras  $x = 2$  (AQ) y  $x = 1.5$  (TT). Aunque si se comparan ambas series, las muestras TT tienen los cambios más abruptos que las muestras AQ. Los valores de  $\sigma_s$  y  $T_c$  se recogen en la **Tabla 5.1**.



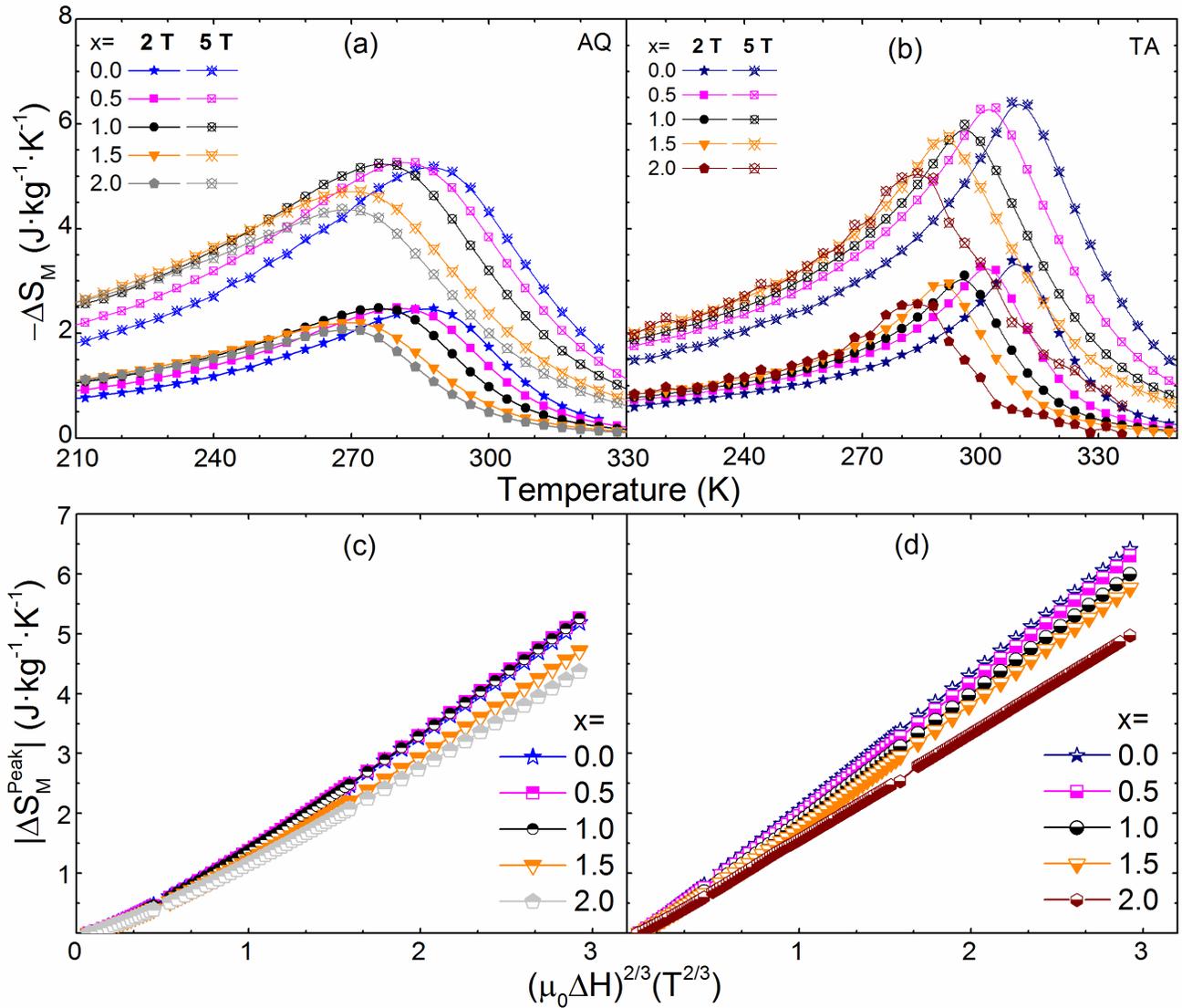
**Figura 5.6.** Isothermas de magnetización medidas para muestras: (a) AQ, y; (b) TT, con  $x = 1.0$  y  $0.5$ , respectivamente.

### 5.3.2 Propiedades magnetocalóricas de las cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente.

Como se explicó en el capítulo 2 (de Técnicas Experimentales), el cálculo de  $\Delta S_M(T)$  y  $RC(\mu_0\Delta H)$  se realizó a partir de la ecuación de Maxwell mediante el programa desarrollado por el Dr. Pablo Álvarez Alonso. Para obtener las curvas  $\Delta S_M(T)$  y  $RC(\mu_0\Delta H)$ , los pasos fueron los siguientes:

- (i) Obtención de los valores de  $\sigma(\mu_0H)$  entre 330 K y 210 K cada 4 K. A modo de ejemplo, en las **Figuras 5.6 (a)** y **(b)** se muestran los isothermas de magnetización típicos que presentan las muestras AQ y TT, a partir de las cuales se determinan las curvas  $\Delta S_M(T)$ .
- (ii) Cálculo de los valores del  $\Delta S_M(T)$  mediante el programa antes mencionado.
- (iii) A partir de los valores de  $\Delta S_M(T)$  se determinan los valores de  $\delta T_{FWHM}$  (con sus correspondientes valores  $T_{cold}$  y  $T_{hot}$  para  $RC-1$ ,  $RC-2$  y  $RC-3$ ) y se calculan los valores  $RC(\mu_0\Delta H)$  [la definición de  $RC-1$ ,  $RC-2$  y  $RC-3$  se muestran en el capítulo 1].

En las **Figuras 5.7 (a)** y **(b)** se grafica el cambio de entropía magnética  $-\Delta S_M$  con respecto a la temperatura para  $\mu_0\Delta H = 2$  T y 5 T para las cintas AQ y TT, respectivamente.



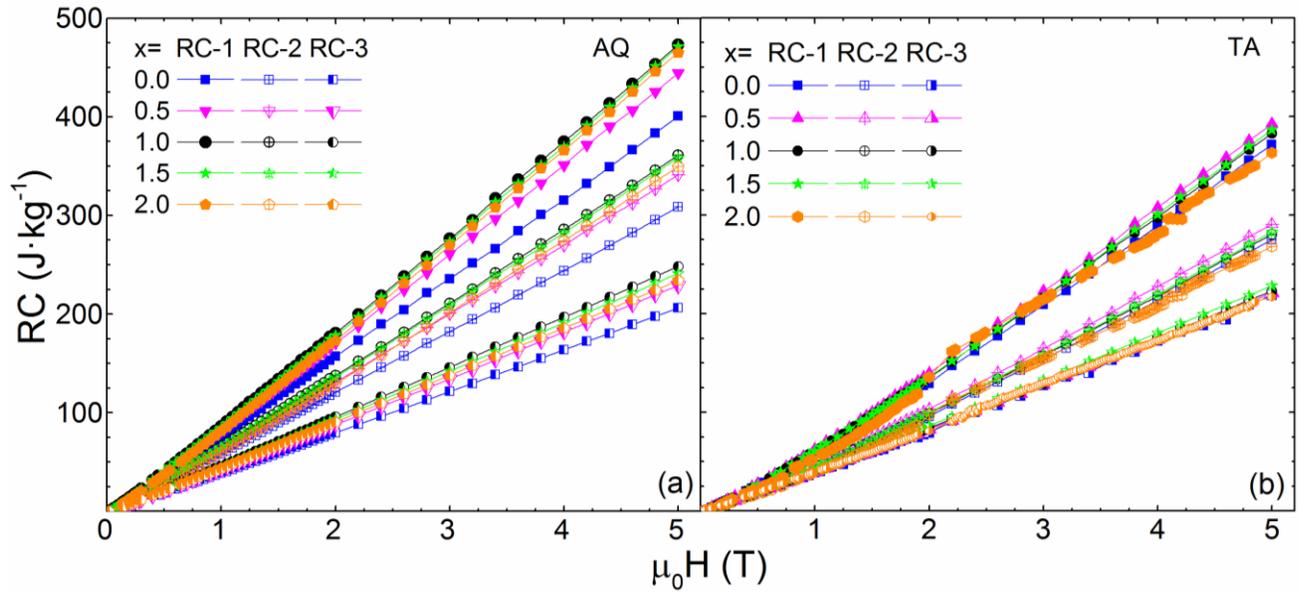
**Figura 5.7.** Curvas de  $-\Delta S_M(T)$  para  $\mu_0H = 2$  T y 5 T para cintas: (a) AQ, y; (b) TT. Las dependencias de  $|\Delta S_M^{peak}|$  respecto a  $(\mu_0\Delta H)^{2/3}$  se muestran en las Figuras (c) y (d), respectivamente.

Recordando que el cambio de entropía magnética se debe al cambio de orden magnético entre el estado paramagnético y ferromagnético, al aumentar la magnetización también aumenta el valor máximo del cambio de entropía magnética (lo que se puede deducir de la ecuación de Maxwell que asocia  $\Delta S_M$  con la derivada de la magnetización respecto a la temperatura). Las muestras TT tienen un valor mayor de magnetización y una transición más abrupta con respecto a las AQ, estos valores máximos o picos  $|\Delta S_M^{peak}|$  tienen una tendencia que se pueden observar en la **Figura 5.9 (a)**, los cuales se grafican respecto al incremento del contenido de silicio. El incremento en los

valores  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  para las muestras TT resultan del tratamiento térmico aplicado, el cual promueve un mayor ordenamiento cristal-químico con el consecuente reforzamiento de las interacciones FM entre los átomos de Mn. Paralelamente, es también interesante notar que para las muestras TT la magnetización alcanza su valor máximo a más bajo campo, esto también se le adjudica al tratamiento térmico, dado que también elimina defectos, permitiendo un desplazamiento de las paredes de los dominios magnéticos a más bajo campo. Por último, también se observa una reducción en el semiancho de las curvas  $\Delta S_M(T)$ ; es decir, las curvas  $\Delta S_M(T)$  para las muestras AQ son notablemente más anchas que para las muestras TT. De las **Figuras 5.7 (a) y (b)** puede verse que el valor máximo de entropía magnética  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  corresponde a la muestra  $x = 0.0$  (TT) para  $\mu_0\Delta H = 5$  T, esta aumenta más del 20% respecto a la muestra AQ. La incorporación de silicio reduce ligera y monótonamente este valor máximo. En el caso de las muestras AQ,  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  se mantiene prácticamente constante hasta  $x = 1.0$  y posteriormente decrece ligeramente. Lo anterior coincide con lo observado en [12], en donde el valor de  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  tiene una variación irregular conforme el contenido de silicio aumenta.

El comportamiento de  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  respecto a  $(\mu_0\Delta H)^{2/3}$ , se reporta en las **Figuras 5.7 (c) y (d)**. Este comportamiento de  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  describe el ferromagnetismo del material, el cual se explica con la aproximación de campo molecular medio [21], el cual tiene una dependencia  $\Delta S_M \sim H^{2/3}$  [21, 22]. Las interacciones magnéticas en las fases austenita y martensita en la aleación Ni-Mn-In-Si son de largo alcance y, como regla, se ajustan a una teoría de campo medio [23]. El comportamiento de  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  para campos magnéticos débiles resulta en una curvatura con una dirección hacia arriba dado que no se ha alcanzado la saturación y para altos campos magnéticos resulta en una curvatura con una dirección hacia abajo indicando una saturación incipiente [24]. De tal manera que, si observamos el comportamiento de las muestras AQ, la curvatura tiene una dirección hacia arriba en todo el intervalo de medición. En el caso de las muestras TT la curvatura prácticamente desapareció. Pudiendo concluir que, el resultado del tratamiento térmico beneficia a que la aleación alcance la saturación magnética más rápidamente y los valores de  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  sean mayores en comparación con la aleación AQ. Los valores de  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$  se recogen en la **Tabla 5.1**.

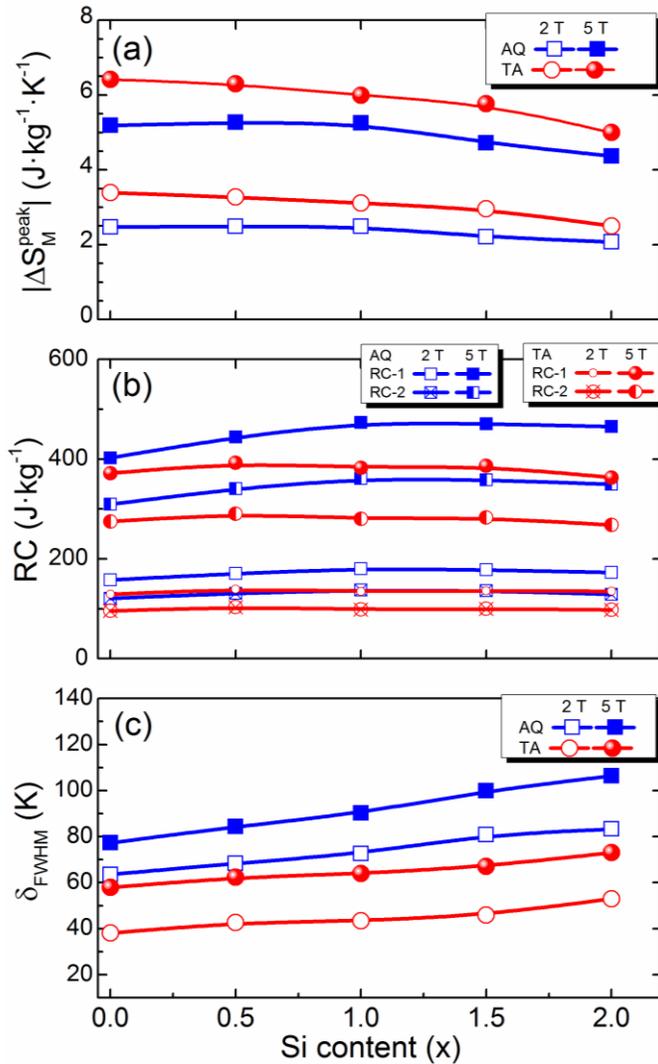
En las **Figuras 5.8 (a) y (b)** se reporta como varían las capacidades de refrigeración magnética  $RC-1$ ,  $RC-2$  y  $RC-3$  para un campo magnético entre 0 y 5 T para las series AQ



**Figura 5.8.** Capacidades de refrigeración  $RC-1$ ,  $RC-2$  y  $RC-3$  en función de  $\mu_0H$  para cintas: (a) AQ, y; (b) TT.

y TT, respectivamente. Nótese que la muestra AQ con  $x = 1.0$  y la TT con  $x = 0.5$  presentan valores de  $RC$  ligeramente superiores en comparación con las demás. Se observa que para las muestras AQ la incorporación progresiva de silicio tiende a aumentar el valor  $RC$  hasta alcanzar un valor máximo para  $x = 1.0$  y después reducir ligeramente su valor; esta tendencia se conserva desde  $\mu_0\Delta H = 0$  hasta 5 T. En el caso de las muestras TT el valor de  $RC$  manifiesta un comportamiento irregular que tiende a ir aumentando muy ligeramente conforme se incorpora el Si. La tendencia de los valores de  $RC-1$  y  $RC-2$  para las muestras AQ y TT para 2 y 5 T con respecto al contenido de silicio se muestran en la **Figura 5.9 (b)**. La reducción del valor de  $RC$  para las muestras TT en comparación con las muestras AQ, se ha reportado también en otros estudios realizados sobre cintas de Ni-Mn-In elaboradas por solidificación rápida mediante temple rotatorio [14]. Esto es consecuencia del estrechamiento de las curvas  $\Delta S_M(T)$  debido al aumento de orden cristal-químico y a la relajación de esfuerzos debido al tratamiento térmico. Los valores de  $RC$  para las muestras estudiadas se recogen en la **Tabla 5.1**.

Resulta útil comparar los resultados obtenidos con otros ya reportados en la literatura. Una de estas comparaciones se llevó a cabo entre la aleación  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14}Si_1$  [12] y  $Ni_{50}Mn_{34}In_{15}Si_1$  ( $x = 1$ ) ya que ambas son cercanas en composición. En nuestro caso el valor de  $RC-2$  para  $\mu_0\Delta H = 5$  T para las muestras AQ/TT es de 361/291 J/kg mientras que



**Figura 5.9.** (a) Evolución de  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ , (b)  $RC-1$  y  $RC-2$ , y; (c)  $\delta T_{\text{FWHM}}$ , con respecto al contenido de silicio  $x$  para las muestras AQ y TT.

el valor reportado para  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14}\text{Si}_1$  es de 220 J/kg [12]. Por lo tanto, nuestras cintas tanto AQ como TT presentan valores superiores de  $RC-2$  en 64%/27%, respectivamente.

Una segunda comparación es contra los resultados que se muestran en la revisión publicada por Franco y colaboradores en la Tabla 1 de la sección suplementaria, en la sección “Rare earth free alloys” [25], ahí encontramos que nuestros valores de  $RC-1$  son los más altos (tomando en cuenta solamente las transiciones de segundo orden). Entre los materiales que se listan tenemos como ejemplo  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{2.9}\text{Sb}_{0.1}$  y  $\text{Mn}_{3.06}\text{Ga}_{0.94}\text{C}$ .

Como sabemos, el valor de  $RC$  está asociado al intervalo de temperatura de trabajo como refrigerante ( $\delta T_{\text{FWHM}}$ ). En la **Figura 5.9 (c)** se puede observar que para las muestras

AQ y TT el valor  $\delta T_{FWHM}$ , tanto para  $\mu_0\Delta H = 2$  como para 5 T, aumenta paulatinamente con el contenido de Si (x).

En síntesis, esto puede atribuirse tanto a la adición de Si, como al método de fabricación empleado y al tratamiento térmico. En la **Tabla 5.2** del anexo II se recopilan los valores más representativos del efecto magnetocalórico de esta investigación y de la literatura.

**Tabla 5.1.** Valores de las propiedades estructurales y magnetocalóricas para cintas AQ (azul) y con TT (rojo) de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5$  y  $2.0$ ).

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$ (AQ / TT)														
x=0.0			x=0.5			x=1.0			x=1.5			x=2.0		
Parámetro de red $a$ [Å]														
3.00450 / 6.00937			3.00232 / 6.00342			2.99849 / 5.99642			2.99590 / 5.99091			2.99146 / 5.98366		
$T_c^{5mT}$ [K]														
286 / 309			280 / 301			275 / 296			270 / 290			268 / 282		
$\sigma_s$ [A·m <sup>2</sup> /kg] <5 K>														
119.6 / 127.8			122.4 / 133.1			133 / 130.3			128 / 130.5			121 / 127		
Campo Magnético [T]														
1					2					5				
Composición														
x=0.0	x=0.5	x=1.0	x=1.5	x=2.0	x=0.0	x=0.5	x=1.0	x=1.5	x=2.0	x=0.0	x=0.5	x=1.0	x=1.5	x=2.0
$\Delta S_M^{\text{Peak}}$ [J/kg·K]														
1.4 / 2.1	1.4 / 2.0	1.4 / 1.8	1.2 / 1.7	1.1 / 1.5	2.5 / 3.4	2.5 / 3.3	2.5 / 3.1	2.2 / 3.0	2.1 / 2.5	5.2 / 6.4	5.3 / 6.3	5.3 / 6.0	4.7 / 5.7	4.4 / 5
$T_{\text{hot}}$ [K]														
302 / 318	297 / 311	292 / 305	287 / 300	284 / 291	306 / 322	302 / 315	296 / 309	291 / 304	288 / 299	314 / 331	310 / 324	305 / 318	300 / 313	298 / 306
$T_{\text{cold}}$ [K]														
247 / 289	238 / 279	230 / 272	217 / 265	214 / 257	242 / 284	237 / 272	224 / 266	211 / 258	205 / 246	237 / 273	226 / 262	215 / 254	200 / 246	191 / 233
$\delta T_{\text{FWHM}}$ [K]														
55 / 29	59 / 32	62 / 33	70 / 35	70 / 34	64 / 38	65 / 43	72 / 43	80 / 46	83 / 53	77 / 58	84 / 62	90 / 64	100 / 67	107 / 73
RC-1 [J/kg]														
75 / 58	81 / 62	86 / 63	85 / 61	81 / 52	158 / 129	170 / 140	180 / 135	178 / 136	173 / 135	403 / 372	444 / 392	473 / 383	471 / 386	465 / 363
RC-2 [J/kg]														
58 / 43	63 / 46	65 / 46	65 / 45	60 / 38	121 / 96	131 / 103	138 / 98	136 / 100	129 / 98	309 / 275	341 / 291	361 / 280	359 / 283	349 / 268
$T_{\text{hot}}^{\text{RC-3}}$ [K]														
304 / 328	301 / 319	296 / 314	290 / 309	287 / 300	311 / 331	307 / 328	301 / 320	295 / 315	292 / 303	320 / 347	318 / 340	310 / 330	302 / 327	299 / 316
$T_{\text{cold}}^{\text{RC-3}}$ [K]														
235 / 203	215 / 215	202 / 194	191 / 186	188 / 189	217 / 236	207 / 194	193 / 195	190 / 188	185 / 192	217 / 208	196 / 195	192 / 200	191 / 188	185 / 177
$\delta T_{\text{FWHM}}^{\text{RC-3}}$ [K]														
69 / 125	86 / 104	94 / 120	99 / 123	99 / 111	94 / 95	100 / 133	108 / 125	105 / 127	107 / 111	103 / 139	122 / 144	118 / 130	111 / 138	114 / 138
RC-3 [J/kg]														
39 / 39	42 / 39	46 / 42	45 / 41	44 / 38	80 / 79	88 / 83	95 / 84	93 / 86	90 / 81	206 / 218	229 / 221	248 / 222	241 / 228	234 / 217

## 5.4 Conclusiones.

En el presente capítulo se recogen los resultados obtenidos sobre las propiedades magneto-estructurales y magnetocalóricas de cintas AQ y TT obtenidas por enfriamiento ultrarrápido de composición  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$  con  $0.0 \leq x \leq 2.0$ . Como resultado del mismo tenemos que la sustitución de Si por In:

- i. No modifica la estructura cristalina de la fase austenita presente en la aleación de partida  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ . Las aleaciones son monofásicas, constituyendo una solución sólida. La fase austenita presenta una estructura cristalina cubica de tipo B2 y  $L2_1$  para las muestras AQ y TT, respectivamente.
- ii. Ocasiona una disminución lineal del parámetro de red  $a$  de la estructura cúbica, lo que concuerda con el inferior radio atómico del Si con respecto al In.
- iii. Reduce la temperatura de Curie alejándola progresivamente de temperatura ambiente. El tratamiento térmico, aunque corto, produce un aumento de la  $T_C^A$  acercándola a temperatura ambiente.
- iv. Produce una variación muy ligera de la magnetización de saturación de la fase austenita. La aplicación del TT lleva a un aumento de la magnetización de saturación como consecuencia de un mayor orden cristalino-químico.
- v. Lleva a una disminución ligera de  $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ . Sin embargo, el TT produce un aumento sensible en esta magnitud.
- vi. Tanto los valores de  $RC$  como de  $\delta T_{\text{FWHM}}$  aumentan con la adición de Si; estos son superiores a lo reportado en la literatura para cintas de composición similar. Ambas magnitudes disminuyen con el TT.

## 5.5 Bibliografía.

- [1] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 174413.
- [2] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, B. Ouladdiaf, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 104414.
- [3] A.K. Pathak, M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 262504.
- [4] V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, S.B. Roy, *J. Phys. D App. Phys.*, 40 (2007) 1869-1873.
- [5] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E. Wassermann, T. Krenke, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 184412.
- [6] M.K. Chattopadhyay, V.K. Sharma, S.B. Roy, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 022503.
- [7] J.L. Sánchez Llamazares, C. García, B. Hernando, V.M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, J. González, *Appl. Phys. A*, 103 (2010) 1125-1130.
- [8] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 4358.
- [9] Z.D. Han, D.H. Wang, C.L. Zhang, S.L. Tang, B.X. Gu, Y.W. Du, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 182507.
- [10] P.A. Bhohe, K.R. Priolkar, A.K. Nigam, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 242503.
- [11] 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) 124-127.
- [12] A.K. Pathak, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *J. Phys. D App. Phys.*, 41 (2008) 202004.
- [13] J.L. Sánchez Llamazares, T. Sanchez, J.D. Santos, M.J. Pérez, M.L. Sanchez, B. Hernando, L. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 012513.
- [14] J.L. Sánchez Llamazares, H. Flores-Zuñiga, C. Sánchez-Valdes, C.A. Ross, C. García, *J. Appl. Phys.*, 111 (2012) 07A932.
- [15] J.D. Santos, T. Sanchez, P. Alvarez, M.L. Sanchez, J.L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, L. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga, *J. Appl. Phys.*, 103 (2008) 07B326.
- [16] B. Hernando, J.L. Sánchez Llamazares, J.D. Santos, L. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga, D. Baldomir, D. Serantes, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 042504.
- [17] J.L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, C. García, J. González, L. Escoda, J.J. Suñol, *J. Phys. D App. Phys.*, 42 (2009) 045002.
- [18] B. Hernando, J.L. Sánchez Llamazares, J.D. Santos, M.L. Sánchez, L. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga, C. García, J. González, *J. Magn. Mater.*, 321 (2009) 763-768.
- [19] A.K. Pathak, I. Dubenko, J.C. Mabon, S. Stadler, N. Ali, *J. Phys. D App. Phys.*, 42 (2009) 045004.
- [20] A.K. Pathak, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *J. Appl. Phys.*, 105 (2009) 07B103.
- [21] H. Oesterreicher, F.T. Parker, *J. Appl. Phys.*, 55 (1984) 4334.
- [22] A.M. Tishin, *Handbook Of Magnetic Materials*, 12 (1999) 395.
- [23] R. Das, P. Alagarsamy, A. Srinivasan, *EPL (Europhysics Letters)*, 108 (2014) 66004.
- [24] J. Lyubina, M.D. Kuz'min, K. Nenkov, O. Gutfleisch, M. Richter, D.L. Schlagel, T.A. Lograsso, K.A. Gschneidner Jr, *Phys. Rev. B*, 83 (2011) 012403
- [25] V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale, A. Conde, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 42 (2012) 305-342.

- [29] V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, S.K. Nath, K.J. Sokhey, R. Kumar, P. Tiwari, S.B. Roy, *J. Phys-Conds. Mat.*, 22 (2010) 486007.
- [30] R.Y. Umetsu, K. Ito, W. Ito, K. Koyama, T. Kanomata, K. Ishida, R. Kainuma, *J. Alloy Compd.*, 509 (2011) 1389-1393.
- [31] Y. Haile, in, Université of Lorraine, France, 2016.
- [32] W. Ito, M. Nagasako, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, T. Kanomata, K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.*, 93 (2008) 232503.

## ANEXO I

Las dos subrutinas del programa para calcular los valores del EMC más importantes son las siguientes:

- Entropía: se enfoca en calcular los valores de  $\Delta S_M(T)$  y  $\Delta S_M(H)$ .
- RCP: se enfoca en calcular los valores de  $RC-1$ ,  $RC-2$ ,  $RC-3$ ,  $T_H$  y  $T_C$ .

La subrutina “Entropía” se muestra a continuación.

```
function [dS, Entropy, Curie]=entropia(X, T, H, M, h, t, nombre, k)
    global dM
    for m=1:h
        b=diff(T(:,m));
        c=diff(M(1:t,m));
        dM(1:size(b,1),m)=c./b;
    end

    for m=1:t-1
        for i=2:h
            dS(m,i)=intsplin(H(1,1:i),dM(m,1:i));
        end
    end

    if max(dS)< -min(dS)
        dS=-dS;
    end

    for m=1:h
        Entropy(m:h:(t-1)*h,1)=dS(1:t-1,m);
        Curie(m:h:(t-1)*h,1)=dM(1:t-1,m);
    end

    EntroM=nombre+?_DS(T,H).dat?;
    fprintfMat(EntroM,[X(1:$-h,1:2),Entropy],?%2.3f?,?T(K) H(T) DS(J/kg/K)?);
    S_T=nombre+?_DS(T).dat?;
    fprintfMat(S_T,[T(1:$-1,1),dS],?%2.3f?,strcat([?T(K)?,string(H(1,:))],? ?));
    der_T=nombre+?_dMdT(T).dat?;
    fprintfMat(der_T,[T(1:$-1,1),dM],?%2.3f?,strcat([?T(K)?,string(H(1,:))],? ?));

    k=strindex(nombre,[?kOe?]);
    if k>1 then
        S_H=nombre+?_DS(H).dat?;
```

```

fprintfMat(S_H,[H(1,:)?,dS?],?%2.3f?,strcat(['?H(kOe)?,string(T(2:$,1)?)],? ?));
der_H=nombre+?_dMdT(H).dat?;
fprintfMat(der_H,[H(1,:)?,dM?],?%2.3f?,strcat(['?H(kOe)?,string(T(2:$,1)?)],? ?));
else
S_H=nombre+?_DS(H).dat?;
fprintfMat(S_H,[H(1,:)?,dS?],?%2.3f?,strcat(['?H(T)?,string(T(2:$,1)?)],? ?));
der_H=nombre+?_dMdT(H).dat?;
fprintfMat(der_H,[H(1,:)?,dM?],?%2.3f?,strcat(['?H(T)?,string(T(2:$,1)?)],? ?));
end

endfunction

```

La subrutina “RCP” se muestra a continuación.

```

function [R1, R2, R3, T1, T2, TC, TH, DT]=rcp(T, H, dS, dSMax, h, t, pos, nombre, DT)

if DT==0
[ok,DT]=getvalue('Introduce el paso en temperatura que desees para hacer el c?lculo de los
RCP?',[?DT?],list('vec?',1),[?0.5?]);
end

[s1,s2,T1inter,T2inter,dS1inter,dS2inter]=interpolarDS(T,dS,h,pos,DT);

for j=1:h
[dif,T1pos]=min(abs(dS1inter(1:s1(j),j)-dSMax(j)/2));
T1Pos(j)=T1pos;
T1(j)=T1inter(T1pos,j);
[dif,T2pos]=min(abs(dS2inter(1:s2(j),j)-dSMax(j)/2));

if dSMax(j)>0
percent(j)=dif/dSMax(j)*100;
else
percent(j)=0;
end
if percent(j)>1
T2(j)=0;
else
T2Pos(j)=T2pos;
T2(j)=T2inter(T2pos,j);
end
end

```

```

end

R1=dSMax?.*(T2-T1);

for j=2:h
    if T2(j)>0

R2(j)=intsplin(T1inter(T1Pos(j):s1(j),j),dS1inter(T1Pos(j):s1(j),j))+intsplin(T2inter(1:T2Pos(j),j),dS
2inter(1:T2Pos(j),j));
        else
            R2(j)=0;
        end
    end

for j=2:h
    if s2(j)>0 then
        for i=1:s2(j)
            [dif(i),pos0(i)]=min(abs(dS2inter(i,j)-dS1inter(1:s1(j),j)),?r?);
        end
        [WPmaximo, WPpos]=max((T2inter(1:s2(j),j)-T1inter(pos0(1:s2(j),j)).*dS2inter(1:s2(j),j));
        if WPpos<s2(j) then
            R3(j)=WPmaximo;
            TH(j)=T2inter(WPpos,j);
            TC(j)=T1inter(pos0(WPpos),j);
        else
            R3(j)=0;
            TH(j)=0;
            TC(j)=0;
        end
    end
end

RCP=nombre+?_RCP(H).dat?;
k=strindex(nombre,[?kOe?]);
if k>1 then
    fprintfMat(RCP,[H(1,:)?,T1,T2,T2-T1,R1/10,R2/10,TC,TH,R3/10],?%2.3f?,?H(kOe)      T1(K)
T2(K) dT(K) RCP1(J/kg) RCP2(J/kg) TC(K) TH(K) RCP3(J/kg)?);
    f6=figure();
    f6.figure_name=?RCP?;
    plot(H(1,1:$)?,[R1/10,R2/10,R3/10],?-x?);
    xtitle(nombre+? RCP vs T?);
    xlabel(?$\ mbox{ H (kOe)} $?, ?fontsize?, 3);

```

```

ylabel(?$\ mbox{ RCP (Jkg) ^{-1} \ mbox{ }} $?, ?fontsize?, 3);
hl=legend([?SRC_1$?;?SRC_2$?;?SRC_3$?],4,%F);
else
fprintfMat(RCP,[H(1,:)?,T1,T2,T2-T1,R1,R2,TC,TH,R3],?%2.3f?,?H(T) T1(K) T2(K) dT(K)
RCP1(J/kg) RCP2(J/kg) TC(K) TH(K) RCP3(J/kg)?);
f6=figure();
f6.figure_name=?RCP?;
plot(H(1,1:$)?,[R1,R2,R3],?-x?);
xtitle(nombre+? RCP vs T?);
ylabel(?$\ mbox{ RCP (Jkg) ^{-1} \ mbox{ }} $?, ?fontsize?, 3);
xlabel(?$\ \mu_0 \ mbox{ H (T)} $?, ?fontsize?, 3);
hl=legend([?SRC_1$?;?SRC_2$?;?SRC_3$?],4,%F);
end

f7=figure();
f7.figure_name=?T_fwhm?;
plot(H(1,1:$)?,[T1,T2],?-x?);
xtitle(nombre+? T_fwhm vs T?);
ylabel (?$\ mbox{ Temperature FWHM (K)} $?, ?fontsize?, 3);
if k>1 then
xlabel(?$\ mbox{ H (kOe)} $?, ?fontsize?, 3);
else
xlabel(?$\ \mu_0 \ mbox{ H (T)} $?, ?fontsize?, 3);
end
hl=legend([?T_c$?;?T_h$?],4,%F);

f8=figure();
f8.figure_name=?T_cold,T_hot?;
plot(H(1,1:$)?,[TC,TH],?-x?);
xtitle(nombre+? T_cold,T_hot vs T?);
ylabel (?$\ mbox{ Temperature WP (K)} $?, ?fontsize?, 3);
if k>1 then
xlabel(?$\ mbox{ H (kOe)} $?, ?fontsize?, 3);
else
xlabel(?$\ \mu_0 \ mbox{ H (T)} $?, ?fontsize?, 3);
end
hl=legend([?T_c$?;?T_h$?],4,%F);
endfunction

```

## ANEXO II

**Tabla 5.2.** Propiedades magnetocalóricas para  $\mu_0\Delta H = 1, 2$  y  $5$  T para cintas AQ (azul) y con TT (rojo) de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$  ( $x=0.0$  y  $1.0$ ). Para efectos de comparación se recogen también los resultados reportados para cintas AQ y con TT (10 min, 1073 K) de  $\text{Ni}_{51.1}\text{Mn}_{31.2}\text{In}_{17.7}$  [14]<sup>10</sup> y para la fase austenita con TT en muestras en bulto de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15-x}\text{Si}_x$  con  $x=0.0, 1.0$  y  $2.0$  [12]\*.

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Si}_x$ (AQ/TT)		Cintas $\text{Ni}_{51.1}\text{Mn}_{31.2}\text{In}_{17.7}$ (AQ/TT) [14]	Bulto $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15-x}\text{Si}_x$ [12]		
x=0.0	x=1.0		x=0	x=1	x=2
<b>Campo Magnético [T]</b>					
1   2   5		2   5	1   2   5	1   2   5	1   2   5
<b><math>\Delta S_M^{\text{Peak}}</math> [J/kg·K]</b>					
1.4 / 2.05 2.5 / 3.39 5.2 / 6.4	1.4 / 1.8 2.5 / 3.1 5.25 / 5.9	--- / --- 1.4 / 2.2 3.1 / 4.1	--- 2.1 5.7	1.7 3.2 6.6	1.5 2.9 5.9
<b><math>T_{\text{hot}}</math> [K]</b>					
302 / 318 306 / 322 314 / 331	292 / 305 296 / 309 305 / 318	--- / --- 290 / 297 300 / 307			
<b><math>T_{\text{cold}}</math> [K]</b>					
247 / 289 242 / 284 237 / 273	230 / 272 224 / 266 215 / 254	--- / --- 192 / 256 188 / 242			
<b><math>\delta T_{\text{FWHM}}</math> [K]</b>					
55 / 29 64 / 38 77 / 58	62 / 33 72 / 43 90 / 64	98 / 41 112 / 65			
<b>RC-1 [J/kg]</b>					
75.5 / 58 158 / 129 403 / 372	86 / 63.5 180.5 / 135 473 / 383	--- / --- 141 / 91 345 / 268			
<b>RC-2 [J/kg]</b>					
58 / 43 121 / 96 309 / 275	65 / 46.5 138 / 98 361 / 280	--- / --- 103 / 67 264 / 195	--- --- 123	--- --- 220	--- --- 222
<b><math>T_{\text{hot}}^{\text{RC-3}}</math> [K]</b>					
304 / 328.5 311 / 331 320 / 347	296 / 314 301 / 320 310 / 330.5	--- / --- 290 / 307 297 / 319			
<b><math>T_{\text{cold}}^{\text{RC-3}}</math> [K]</b>					
235 / 203 217 / 236 217 / 208	202 / 194 193 / 195 192 / 200.5	--- / --- 190 / 196 190 / 193			
<b><math>\delta T_{\text{FWHM}}^{\text{RC-3}}</math> [K]</b>					
69 / 125 94 / 95 103 / 139	94 / 120 108 / 125 118 / 130	--- / --- 100 / 111 107 / 126			
<b>RC-3 [J/kg]</b>					
39 / 39 80 / 79 206 / 218	46 / 42 95.5 / 84 248 / 222	--- / --- 73 / 62 182 / 162			

<sup>10</sup> Citas bibliográficas del capítulo 3.

## On the kinetic arrest of martensitic transformation in Ni-Mn-In melt-spun ribbons

F.M. Lino-Zapata, D. Ríos-Jara, and J.L. Sánchez Llamazares\*  
*Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C.,  
Camino a la Presa San José 2055 Col. Lomas 4<sup>a</sup> sección,  
San Luis Potosí 78216, San Luis Potosí, México.*  
\*Tel.: +52 444 8342000  
e-mail: jose.sanchez@ipicyt.edu.mx

Received 9 December 2016; accepted 15 June 2017

Kinetic arrest (KA) of martensitic transformation (MT) has been observed in as-solidified  $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{13.5}$  melt-spun ribbons; a characterization by dc magnetization measurements was carried out. These alloy ribbons transform martensitically from a single austenitic (AST) parent phase with B2-type crystal structure. For an applied magnetic field  $\mu_0 H$  of 1 T and up to 9 T, a moderate but progressive KA of the MT is observed. The metastability of the non-equilibrium field-cooled glassy state was characterized by introducing thermal and magnetic field fluctuations. It was found that the total magnetization difference ( $\Delta\sigma$ ) between the zero field-cooling (ZFC) and field-cooling (FC) pathways of the temperature dependence of magnetization  $\Delta\sigma(T)$  shows irreversible and reversible components; the former decreases as the temperature decreases. After a short thermal annealing of 10 min at 1073 K AST shows a highly ordered L<sub>21</sub>-type crystal structure and the kinetic arrest of martensitic transformation is no longer observed suggesting a connection between the crystal structure order of austenite and the appearance of the kinetic arrest phenomenon.

*Keywords:* Ni-Mn-In ferromagnetic shape memory alloys; melt-spun ribbons; kinetic arrest of martensitic transformation.

PACS: 77.80.B; 75.50.Cc.



## Research articles

## Characterization of the kinetic arrest of martensitic transformation in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$ melt-spun ribbons



F.M. Lino-Zapata<sup>a</sup>, H.L. Yan<sup>b,\*</sup>, D. Ríos-Jara<sup>a</sup>, J.L. Sánchez Llamazares<sup>a,\*</sup>, Y.D. Zhang<sup>c,d</sup>, X. Zhao<sup>b</sup>, L. Zuo<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., Camino a la Presa San José 2055 Col. Lomas 4ª sección, San Luis Potosí 78216, Mexico

<sup>b</sup> Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), School of Material Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China

<sup>c</sup> Laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), CNRS UMR 7239, Université de Lorraine, 57045 Metz, France

<sup>d</sup> Laboratory of Excellence on Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (DAMAS), Université de Lorraine, 57045 Metz, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 28 May 2017

Received in revised form 8 September 2017

Accepted 15 September 2017

Available online 19 September 2017

## Keywords:

Ni-Co-Mn-In shape memory alloys

Melt-spun ribbons

Kinetic arrest of martensitic transformation

## ABSTRACT

The kinetic arrest (KA) of martensitic transformation (MT) observed in  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$  melt-spun ribbons has been studied. These alloy ribbons show an ordered columnar-like grain microstructure with the longer grain axis growing perpendicular to ribbon plane and transform martensitically from a single austenitic (AST) parent phase with the  $L2_1$ -type crystal structure to a monoclinic incommensurate 6 M modulated martensite (MST). Results show that the volume fraction of austenite frozen into the martensitic matrix is proportional to the applied magnetic field. A fully arrest of the structural transition is found for a magnetic field of 7 T. The metastable character of the non-equilibrium field-cooled glassy state was characterized by introducing thermal and magnetic field fluctuations or measuring the relaxation of magnetization. The relaxation of magnetization from a field-cooled kinetically arrested state at 5 and 7 T follows the Kohlrausch–Williams–Watts (KWW) stretched exponential function with a  $\beta$  exponent around 0.95 indicating the weak metastable nature of the system under the strong magnetic fields. The relationship between the occurrence of exchange bias and the frozen fraction of AST into the MST matrix was studied.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.