



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Transición magneto-estructural en aleaciones
magnetocalóricas en bulto $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ ($x= 50, 50.5$ y 51)
y cintas $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$ obtenidas por enfriamiento ultrarrápido.**

Tesis que presenta

María de Lourdes Arreguín Hernández

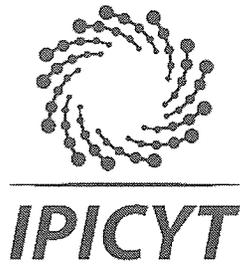
Para obtener el grado de

Maestra en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

San Luis Potosí, S.L.P., julio de 2019



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Transición magneto-estructural en aleaciones magnetocalóricas en bulto $Fe_{100-x}Rh_x$ ($x= 50, 50.5$ y 51) y cintas $Fe_{49.5}Rh_{50.5}$ obtenidas por enfriamiento ultrarrápido**" presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **María de Lourdes Arreguín Hernández** y aprobada el **once de julio de dos mil diecinueve** 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
Director de la tesis

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Miembro del Comité Tutorial

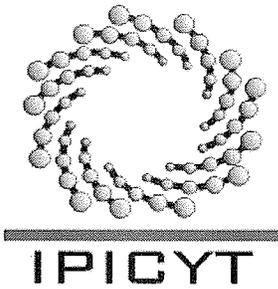
Dr. Juan Pablo Ramon Camarillo Garcia
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

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

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 861512) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



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 048 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 11 días del mes de julio del año 2019, se reunió a las 11:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Horacio Flores Zúñiga	Presidente	IPICYT
Dr. Sergio Díaz Castañón	Secretario	IPICYT
Dr. José Luis Sánchez Llamazares	Sinodal	IPICYT
Dr. Juan Pablo Ramon Camarillo Garcia	Sinodal	IPICYT

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

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

María de Lourdes Arreguín Hernández

sobre la Tesis intitulada:

Transición magneto-estructural en aleaciones magnetocalóricas en bulto $Fe_{100-x}Rh_x$ ($x=50, 50.5$ y 51) y cintas $Fe_{49.5}Rh_{50.5}$ obtenidas por enfriamiento ultrarrápido

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 12:05 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 11 días del mes de julio de 2019.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Dedicatorias

A mis padres.

Agradecimientos

A mi asesor Dr. José Luis Sánchez Llamazares y a los miembros del comité tutorial Dr. Horacio Flores Zuñiga, Dr. Sergio Díaz Castañón y al Dr. Juan Pablo Ramón Camarillo por la asesoría recibida durante la realización de este trabajo.

Al Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN, IPICYT), en cuyas instalaciones se realizó el presente trabajo, particularmente a M.C. Beatriz A. Rivera Escoto y M.C. Ana Iris Peña Maldonado por el apoyo técnico recibido.

Al CONACYT por la beca de maestría otorgada.

A mis padres por su apoyo incondicional.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Resumen	ix
Abstract	x
Introducción	1
Capítulo 1. Revisión bibliográfica	4
1.1 Aleaciones $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ ($48 \leq x \leq 52$): estructuras cristalina y magnética, y ocurrencia de la transición antiferro-ferro (AFM-FM). Propiedades magnetocalóricas asociadas a la transición.	8
1.1.1 La fase cubica B2: rango de existencia, estructura cristalina y magnética y transición AFM-FM (FM-AFM).	8
1.1.2 Factores externos que influyen en la ocurrencia, las temperaturas características y forma de la transición AFM-FM (FM-AFM) y propiedades magnetocalóricas asociadas.	12
1.2 Aleaciones $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ ($48 \leq x \leq 52$): método de fabricación y efecto de los parámetros de síntesis en la transición AFM-FM (FM-AFM).	15
Capítulo 2. Técnicas experimentales	17
2.1 Fabricación de aleaciones.	17
2.1.1 Preparación de aleaciones en bulto mediante la fundición por inducción.	17
2.1.2 Obtención de cintas por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio.	17
2.1.3 Tratamientos térmicos.	19
2.2 Análisis por difracción de Rayos X.	20
2.3 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X.	21
2.4 Calorimetría diferencial de barrido.	22

2.5 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría vibracional.	25
Capítulo 3. Resultados y discusión	28
3.1 Transición magneto-estructural en aleaciones en bulto $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ con $x= 50$ y 51 .	28
3.2 Transición magneto-estructural en cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido de $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$. Comparación con la aleación en bulto.	40
3.2.1 Caracterización estructural, microestructural, térmica y termomagnética de las cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente.	40
3.2.2 Análisis comparativo de la transición magneto-estructural en cintas y aleaciones en bulto de $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$.	47
Capítulo 4. Conclusiones	50
Referencias Bibliográficas.	52
Anexo I.	56

Resumen

Título de la tesis: “Transición magneto-estructural en aleaciones magnetocalóricas en bulto $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ ($x= 50, 50.5, \text{ y } 51$) y cintas $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$ obtenidas en por enfriamiento ultrarrápido.”

En este trabajo se analiza el comportamiento de la transición magneto-estructural del estado antiferromagnético (AFM) al ferromagnético (FM), y viceversa, en aleaciones magnetocalóricas en bulto obtenidas mediante fundición por inducción de composición química $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ con $x= 51, 50.5$ y 50 , y cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido de composición $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$. La síntesis se efectuó en atmósfera controlada de Ar de alta pureza (99.999%), a partir de elementos puros: Fe (99.98 %) y Rh (99.9 %). Todas las muestras fueron tratadas térmicamente a 1273 K por 48 horas, seguido de enfriamiento brusco en agua helada. Al término de este último las muestras en bulto se cortaron en rebanadas ($\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ y $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$: 5 rebanadas; $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$: 6 rebanadas). Mediante análisis por difracción de rayos X, se identificó la presencia de la estructura B2 (CsCl), que, con el calentamiento presenta la transición AFM-FM (FM-AFM). Sin embargo, coexistiendo con la fase B2 se identificaron tres fases secundarias: la γ (paramagnética), una fase con estructura fct y otra con estructura hexagonal. Dado que según la transición AFM-FM (FM-AFM) las curvas $M(T)$ a 2 T muestran un salto de magnetización, que, aunque difiere para cada composición, es elevado (varía entre 115 y 124 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$), se concluyó que estas fases se forman en la superficie de las rebanadas debido al esfuerzo residual que produce el proceso de pulido después del corte. Por medio de calorimetría diferencial de barrido, se identificaron las temperaturas de inicio y fin de la transformación estructural de primer orden, que se observó en las rebanadas como en las cintas. Mediante magnetometría vibracional, se estudió la transición AFM-FM a partir de las curvas de magnetización en función de la temperatura $M(T)$ en calentamiento y enfriamiento a campos de 5 mT y 2 T. Para las muestras $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ y $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$ la transición inicia alrededor de 338 K y 345 K, respectivamente, y resulta ser más abrupta en comparación con lo obtenido para la muestra $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$. Para esta última, la temperatura de inicio fluctúa mucho más, comenzando en promedio sobre los 355 K, y presentando una transición muy ancha. Por su parte, las cintas presentan la transición AFM-FM alrededor de los 354 K. En comparación con la misma composición en bulto, las cintas tratadas térmicamente muestran un salto de magnetización algo superior (130 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ versus 128 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$, respectivamente; $\sim 2\%$). El análisis de la microestructura de las cintas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró un aumento considerable del tamaño medio de grano en comparación con la cinta recién solidificadas (de 1.8 μm a 79.6 μm).

Palabras claves: aleaciones $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ ($x= 51, 50.5$ y 50); fundición por inducción y enfriamiento ultrarrápido; transición de fase magneto-estructural de primer orden.

Abstract

Title of the thesis: “Magneto-structural transition in bulk magnetocaloric $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ ($x= 50, 50.5$ and 51) alloys and rapidly solidified $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$ melt-spun ribbons”.

The present work studies the magneto-structural transformation from antiferromagnetic (AFM) to ferromagnetic (FM) states, in bulk magnetocaloric $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ alloys with $x=51, 50.5$ and 50 produced by induction melting and rapidly solidified $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$ melt-spun ribbons. Samples were obtained under a highly pure Ar atmosphere (99.999%), from highly pure elements: Fe (99.98%) and Rh (99.9%). All the studied alloys were thermally annealed at 1273 K for 48 hours followed by water quenching. After heat treatment, bulk alloys were cut into several slices by using a diamond disk ($\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ and $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$: 5 slices; $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$: 6 slices). X-ray diffraction (XRD) analysis show the presence of the B2 structure (CsCl-type), that with the temperature increase shows AFM-FM (FM-AFM) transition. However, together with B2 phase other secondary phases appear such as the paramagnetic γ phase, and two other ones with fct and hexagonal structures. The large magnetization change observed through the AFM-FM (FM-AFM) transition in the $M(T)$ curves measured at 2 T (115 and 124 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$, respectively), and the fact that XRD patterns correspond to a thin surface layer led us to conclude that the residual stress induced by polishing after cutting is responsible for the formation of such secondary phases. The starting and finishing temperatures of the structural transformation both on heating and cooling, were determined on bulk and melt-spun ribbon samples by means of differential scanning calorimetry (DSC). AFM-FM (FM-AFM) transition was magnetically characterized by measuring the heating and cooling $M(T)$ curves under magnetic field of 0.005 (5 mT) and 2 T. For $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ and $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$ bulk alloys the transition on heating starts around 338 K and 345 K, respectively, and is more abrupt than that of the $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ alloy. For the latter, the starting temperature fluctuates, starting around 355 K. Melt-spun ribbons show AFM-FM transition starting around 354 K. Comparing the ribbons with the same composition bulk, the heat treated Thermally annealed ribbons show a slightly higher magnetization jump in comparison with the bulk alloy (130 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ versus 128 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$, respectively; $\sim 2\%$). SEM images show a significant increase in the average grain size of thermally annealed ribbons in comparison with the as-solidified ones (from 1.8 μm to 79.6 μm).

Keywords: $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ ($x= 51, 50.5$ and 50) alloys, induction melting and rapidly solidified, first order magneto-structural transformation.

Introducción

El efecto magnetocalórico (MCE) es en la actualidad un tema de investigación de gran relevancia científica y tecnológica debido a que es el fenómeno en el cual se basa una nueva tecnología de refrigeración a estado sólido que se desarrolla en el mundo: la refrigeración magnética. Esta puede, a largo plazo, sustituir paulatinamente la refrigeración convencional basada en el ciclo de compresión y expansión de gases, ya que es más eficiente energéticamente y no contaminante del medio ambiente [1][2]. Sin embargo, las aplicaciones de los materiales magnetocalóricos no se limitan a esta nueva tecnología. Recientemente, se ha propuesto emplearlos en biomedicina para el tratamiento de tumores mediante calor, así como en la liberación controlada y dirigida de fármacos [3]. Entre los materiales con elevado MCE, sobresalen las aleaciones de $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ con $48 \leq x \leq 52$ (que en lo adelante, en ocasiones las referiremos como FeRh), debido a que poseen el record de variación de temperatura adiabática máxima ΔT_{ad}^{max} para una variación de campo magnético de 2 Tesla (T): ($\Delta T_{ad}^{max} = -12.9$ K) [4]. Debido a esto, se dice que estas aleaciones presentan un efecto magnetocalórico gigante [5].

En la literatura se reporta la existencia de dos fases cristalinas principales en las aleaciones de $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ con $48 \leq x \leq 52$: la fase B2 (o α'), que es antiferromagnética a temperatura ambiente con estructura tipo CsCl, y la fase γ que es paramagnética con estructura cúbica fcc [6]. Además, en estas aleaciones la fase B2 presenta una transición de primer orden en calentamiento, pasando del estado antiferromagnético (AFM) al estado ferromagnético (FM) (y viceversa) [7]. La transición ocurre debido al aumento del parámetro de celda a de la fase B2 que, con el aumento de temperatura, incrementa el volumen de la celda el alrededor del 1 % [8]. Dado que la fase γ es paramagnética, cuando ésta coexiste con la B2 no aporta significativamente a la magnetización en el estado ferromagnético [9].

Es importante resaltar que el efecto magnetocalórico de las aleaciones FeRh depende de la fase cristalina B2. Sin embargo, existen factores como el esfuerzo

mecánico que inducen la transición de la fase B2 a la fase γ por deformación [10], y por medio de tratamientos térmicos adecuados es posible recuperar la fase α' [11]. Estudios recientes basados en cálculos a partir de primeros principios (DFT), sugieren que la aplicación de esfuerzo uniaxial o hidrostático sobre aleaciones de FeRh puede inducir una transformación de la fase α' en fases con estructura tetragonal u ortorrómbica [12].

En el presente trabajo se caracterizó la transición magneto-estructural de aleaciones en bulto de composición $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ con $x = 50, 50.5$ y 51 y en cinta de composición $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$. La síntesis de las muestras en bulto se realizó mediante la fundición por inducción; mientras que las cintas se obtuvieron empleando la técnica de temple rotatorio. En un trabajo precedente desarrollado en nuestro grupo de investigación, la tesis de ingeniería de Mauricio López Cruz [13], en que se obtuvieron aleaciones $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ con $x = 50$ y 51 mediante la fundición por arco eléctrico seguido del mismo tratamiento térmico que nosotros empleamos, se encontró que no todas las rebanadas cortadas de un lingote mostraban transición AFM-FM (FM-AFM). Esto sugirió que esta técnica de fundición no es apropiada para obtener lingotes con una buena homogeneidad composicional. Este resultado sirvió de motivación para la presente tesis en la que se preparan estas aleaciones mediante la fundición por inducción electromagnética. A partir de las aleaciones fundidas por esta técnica se preparan tanto muestras en bulto como en cinta, estas últimas por solidificación rápida empleando la técnica de temple rotatorio. Como se mostrará, todas las muestras fabricadas por estas dos técnicas presentan la transición característica del estado AFM al FM (y del FM al AFM).

La tesis tiene las siguientes secciones: resumen en español e inglés, Introducción, Revisión Bibliográfica, Técnicas Experimentales, Resultados y Discusión, y Conclusiones. En el primer capítulo, de Revisión Bibliográfica, se presenta una recopilación de lo reportado en la literatura sobre las características estructurales y magnéticas de las aleaciones de $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ con $48 \leq x \leq 52$. En el capítulo 2, de Técnicas Experimentales, se describen brevemente los equipos y técnicas

empleadas para caracterizar las aleaciones. En el tercer capítulo, Resultados y Discusión, se presentan los resultados obtenidos de cada una de las técnicas empleadas en la caracterización de las aleaciones en bulto y de las cintas. Además, éstos se discuten y comparan con los datos reportados en la literatura. Seguido de las Conclusiones generales del trabajo. Al final se presentan las referencias bibliográficas utilizadas. Todas las magnitudes reportadas se presentan en el Sistema Internacional de Unidades (SI).

1. Revisión bibliográfica.

La demanda de energía eléctrica a nivel mundial se ha ido incrementando en 1.9 % por año a partir del 2015 y se espera que continúe con este ritmo hasta el 2040 [14]. Una parte importante de la energía se emplea principalmente en sistemas de refrigeración para la conservación de alimentos, y sistemas de aire acondicionado [15], [16]. Hoy en día, los sistemas de enfriamiento se basan en el ciclo de compresión y expansión de determinados gases, el cual se encuentra al límite de su eficiencia energética (30% de eficiencia de Carnot, o límite termodinámico) [15], [17]. Además, esta tecnología utiliza gases sintéticos que, debido a una rotura o al terminar la vida útil del sistema de refrigeración, escapan a la atmósfera contaminando el medio ambiente [18].

La refrigeración a estado sólido, o refrigeración magnética, basada en el efecto magnetocalórico (MCE), es considerada hoy como una alternativa viable en sustitución a la refrigeración convencional lo que eliminaría por completo el uso de gases refrigerantes contaminantes del medio ambiente, además, su eficiencia energética es superior en un 30 % [5], [6].

El efecto magnetocalórico fue descubierto por Weiss y Piccard en 1917, durante el estudio de la magnetización en función de la temperatura y el campo magnético para el níquel cerca de su transición ferromagnética o temperatura de Curie T_c [1], [15], [18]. Sin embargo, no es hasta 1998 en que *Zimm et al.*, demuestran que la refrigeración utilizando el efecto magnetocalórico en el rango de temperatura ambiente es una tecnología que puede ser competitiva con respecto a la refrigeración convencional basada en la compresión y expansión de gases [18]. Estos autores desarrollaron un refrigerador empleando como material refrigerante esferas de gadolinio. El campo magnético aplicado fue de 5 Tesla y lograron alcanzar un 60 % de eficiencia energética para un ciclo de Carnot en un intervalo de temperatura de 281 K a 291 K [5], [6]. El efecto magnetocalórico gigante (GMCE) fue observado en 1997 por *Pecharsky y Gschneidner* en aleaciones de $Gd_5Si_2Ge_2$;

este se origina con la transición de fase de primer orden entre dos estado ferromagnéticos a temperaturas cercanas al ambiente [1], [15], [18]. Algunos años antes, en 1990, *Nikitin et al.* reportaron la ocurrencia de efecto magnetocalórico gigante inverso en aleaciones de Fe-Rh de composición $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ [5]; la [figura 1.1](#) muestra la dependencia con la temperatura de la variación de temperatura adiabática, $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ para diferentes valores de campo magnético. Dichas aleaciones presentaron la transición de primer orden del estado antiferromagnético-ferromagnético (AFM-FM) alrededor de 313 K.

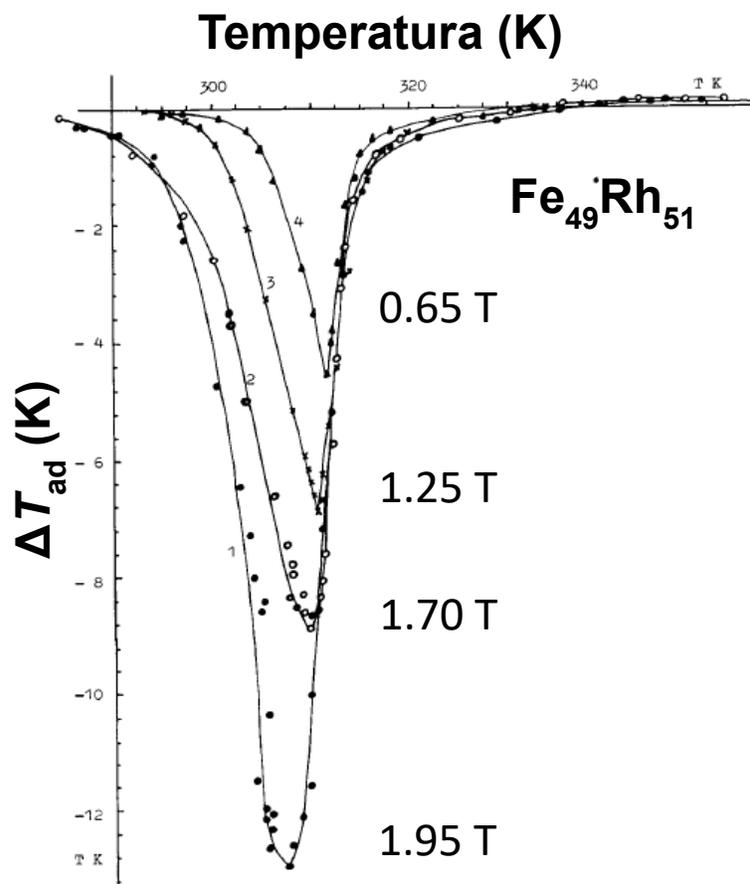


Figura 1.1. Dependencia con la temperatura de la variación de temperatura adiabática, $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ reportada por *Nikitin et al.* para la aleación $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ [5]. Los valores de variación de campos magnético aplicado $\mu_0\Delta H$ para cada una de las curvas fueron: curva 1, 1.95 T; curva 2, 1.7 T; curva 3, 1.25 T, y; curva 4, 0.65 T.

Al aplicar una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 2 T en condiciones adiabáticas sobre una muestra de composición $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ la temperatura disminuyó en aproximadamente 13 K. Dado que este valor no ha sido obtenido por ningún otro material hasta el momento [4], posee el record en cuanto al valor de $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{max}}$ en torno a temperatura ambiente según se muestra en la [figura 1.2](#). A pesar del elevado costo del Rh, lo cual haría inviable la comercialización de dispositivos de refrigeración basados en estas aleaciones, este material se considera como un modelo y se estudia con el interés de poder lograr reproducir su efecto magnetocalórico en otros sistemas.

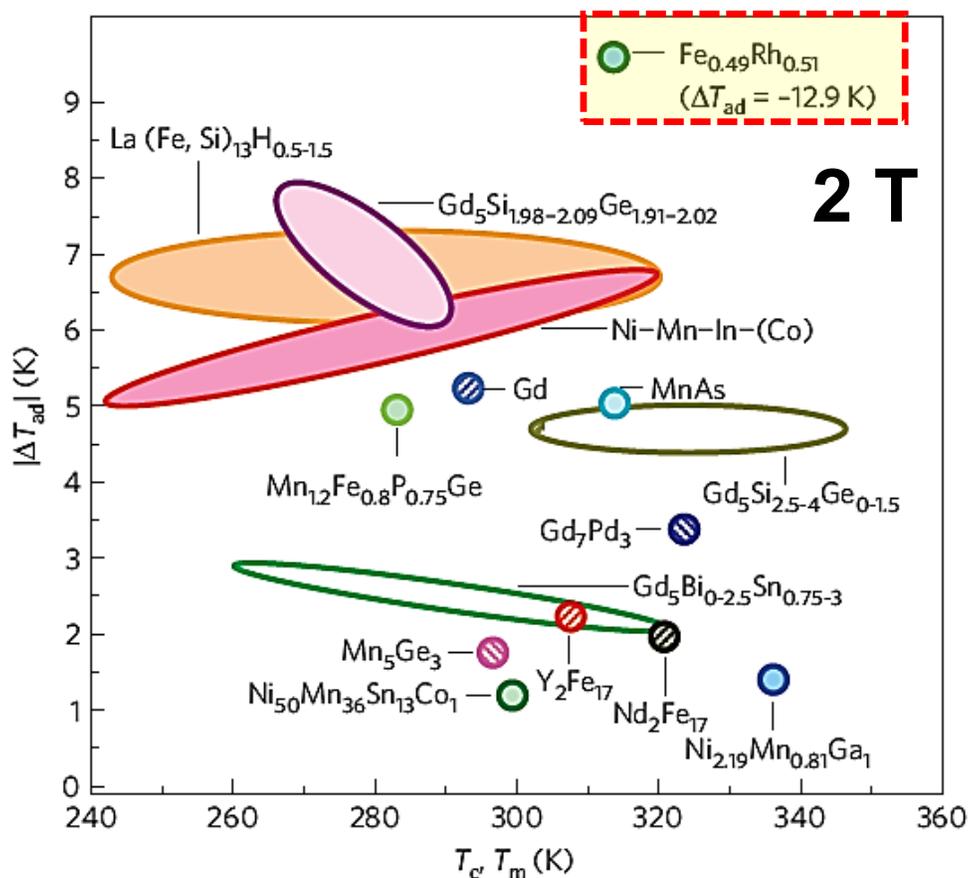


Figura 1.2. Comparación del cambio de temperatura adiabática $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{max}}$ en diferentes materiales magnetocalóricos que poseen elevado EMC en torno a temperatura ambiente para una variación de campo magnético de 2 T [4].

Las aplicaciones de los materiales magnetocalóricos no están limitadas a la refrigeración en estado sólido; su utilización potencial en aplicaciones biomédicas ha sido recientemente discutida por *Tishin et al.* [3]. Por ejemplo, se proponen aplicaciones como la liberación controlada de fármacos, liberando la sustancia bioactiva en el lugar preciso del cuerpo humano y en el momento adecuado, así como para destruir células tumorales mediante calentamiento interno localizado según ilustra la [figura 1.3](#) [3]. Debido al alto costo del Rh, las aplicaciones masivas de las aleaciones FeRh en sistemas de refrigeración serían inviables, sin embargo, este no sería el caso de las aplicaciones biomédicas. Actualmente, se ha reportado la efectividad de los compuestos en base Rh, en el tratamiento de tumores [19][20].

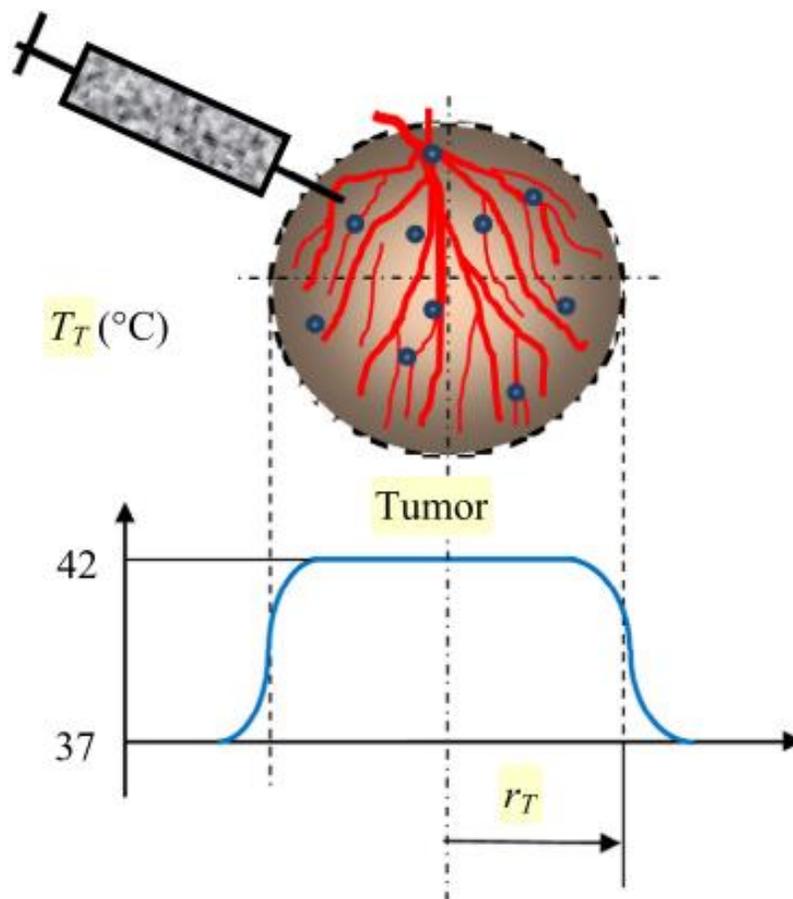


Figura 1.3. Representación esquemática de cómo destruir por calentamiento un tumor esférico inyectando nanocables magnetocalóricos de una aleación de FeRh que al aplicar una variación dada de campo magnético aumentan su temperatura de 37 a 42°C [3].

1.1 Aleaciones Fe_{100-x}Rh_x (48 ≤ x ≤ 52): estructuras cristalina y magnética, y ocurrencia de la transición antiferro-ferro (AFM-FM). Propiedades magnetocalóricas asociadas a la transición.

1.1.1 La fase cubica B2: rango de existencia, estructura cristalina y magnética y transición AFM-FM (FM-AFM).

La razón principal por la que el estudio de las aleaciones de Fe_{100-x}Rh_x con 48 ≤ x ≤ 52 ha prevalecido hasta ahora ha sido, sin duda, por su elevado efecto magnetocalórico gigante cercano a temperatura ambiente [3], [5]. Sin embargo, como hemos mencionado anteriormente éstas presentan otras aplicaciones de gran impacto tales como las biomédicas. Además, asociado a su transición magneto-estructural presentan también otras propiedades que las hacen atractivas para su aplicación tecnológica tales como los efectos barocalórico [21] [22], elastocalórico [23] [24], de magnetoresistencia [25] [26], y de magnetostricción [27] que son gigantes. En estas aleaciones binarias en todo el rango de composición se han encontrado diversas fases cristalinas según se lista en la [tabla 1.1](#) [6], algunas de ellas son fases metaestables, y cada una de estas fases posee diferentes características magnéticas.

Tabla 1.1. Fases cristalinas reportadas en aleaciones del sistema binario Fe_{100-x}Rh_x en bulto [6].

Fase	Rango aproximando de composición (% at. de Rh)	Grupo espacial	Tipo de estructura
δ	0 a 3	<i>Im3m</i>	W
α	0 a 19	<i>Im3m</i>	W
γ	0 a 100	<i>Fm3m</i>	Cu
α'	11 a 55	<i>Pm3m</i>	CsCl
α''	48 a 55	<i>Pm3m</i>	CsCl
α'''	48 a 55	<i>Fm3m</i>	AlCu ₂ Mn

Es muy común que para una composición dada en el rango $48 \leq x \leq 52$, se encuentre una mezcla de dos fases. Una de ellas se forma a bajas temperaturas, que es la fase B2 (fase α' , tipo CsCl), y la otra a altas temperaturas, que es la llamada fase γ que posee estructura cúbica fcc. Las características de ambas fases son muy diferentes. La fase α' , es la fase de mayor interés, tiene una estructura bcc y presenta una transición en calentamiento del estado antiferromagnético (AFM) al estado ferromagnético (FM). Por su parte, la fase que se forma a altas temperaturas, fase γ , tiene una estructura cúbica fcc y es paramagnética [6], [8], [28], [29].

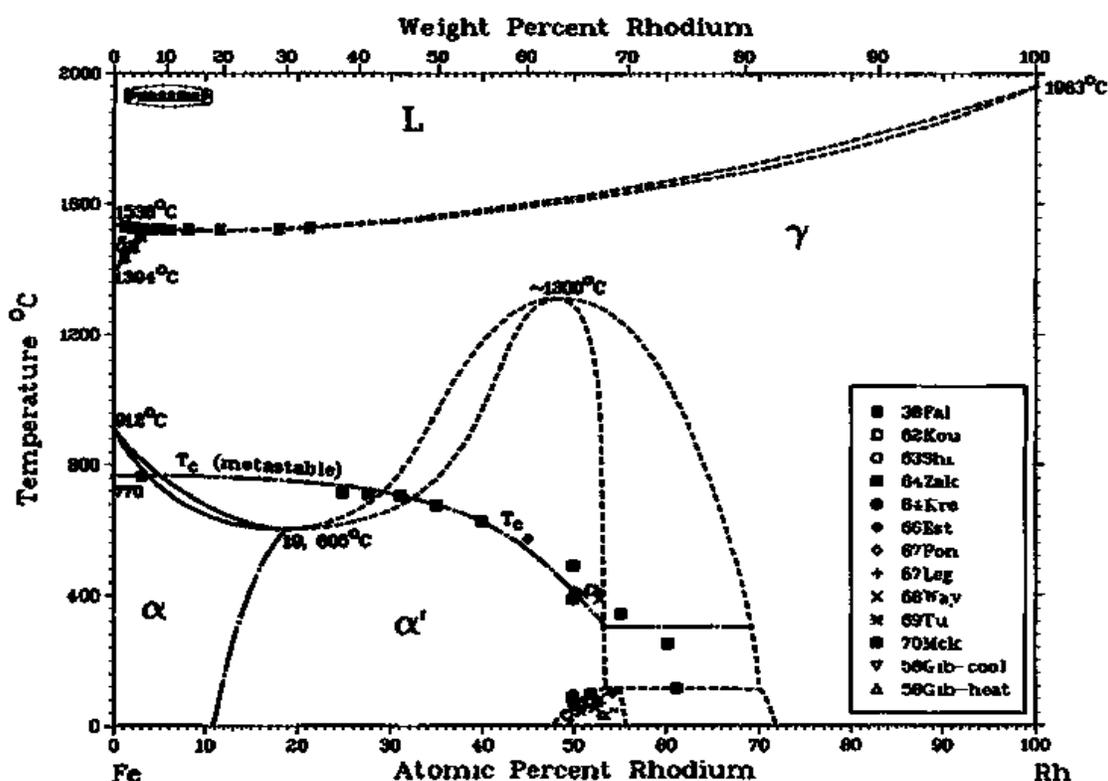


Figura 1.4. Diagrama de equilibrio de fase del sistema binario Fe-Rh [6].

La [figura 1.4](#) muestra el diagrama de fases para el sistema binario $Fe_{100-x}Rh_x$ [6]. En éste se puede observar las diferentes fases que se forman, la temperatura en la que se presentan y el rango de concentración en que existen. Además, se muestran los puntos en los que se generan las fases metaestables, indicados con las diferentes líneas puntadas. La fase α' se puede encontrar hasta temperaturas alrededor de los

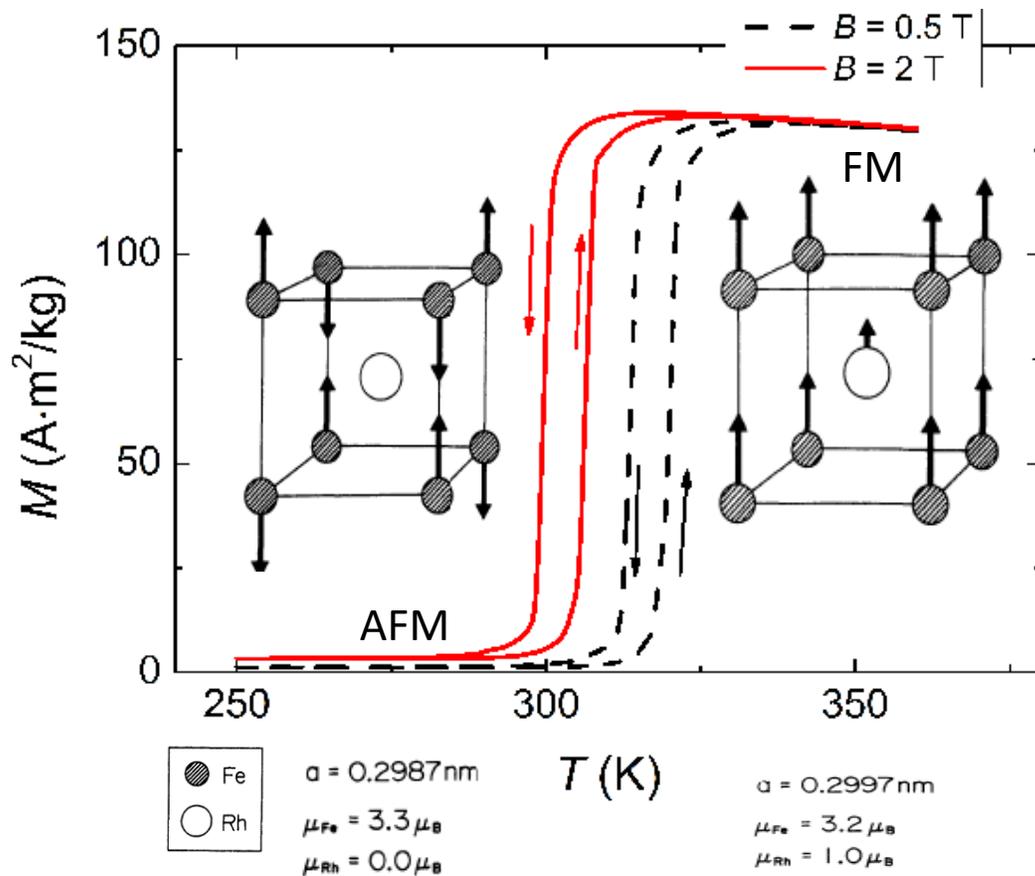
800°C y la fase γ se presenta a partir de los 1300°C; en el rango de temperatura de 800-1300°C ocurre la transición de la fase α' a γ . Esta transición de fase puede verse modificada por el método de síntesis, el tiempo y la temperatura de tratamiento y el régimen de enfriamiento desde la temperatura de tratamiento [6].

Es importante tener en cuenta que el efecto magnetocalórico gigante que presentan las aleaciones de $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ con $48 \leq x \leq 52$, está asociado a la transformación magneto-estructural que sufre la fase α' cuando aumenta o disminuye su volumen con lo cual se modifican las distancias interatómicas y la estructura magnética pasa del estado AFM al FM y viceversa. Es importante decir que esta fase es muy susceptible a la aplicación de un esfuerzo mecánico lo que potencialmente puede provocar su transición hacia otras fases cristalinas. La transición de la fase α' a la fase γ , inducida por esfuerzo mecánico, fue reportada por primera vez por *Lommel et. al.* en 1967 [11]. Estos autores convirtieron en limallas una aleación $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ con lo cual produjeron la transformación **fase B2** \rightarrow **fase γ** . Además, en su trabajo demuestran también que la fase B2 se puede recuperar tratando térmicamente la aleación. Por su parte, *Takahasi et. al.* en 1995 sugieren en su trabajo sobre aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ la posible existencia de fase intermedias con estructura tetragonal u ortorrómbica (además de las fases conocidas α' y γ) [8]. Con posterioridad, *Navarro et. al.* reportan que la deformación producida por el esfuerzo aplicado debido a la molienda mecánica sobre una aleación $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ provoca la transformación de la fase B2 en la fase γ [9]. Por último, estudios recientes basados en cálculos de primeros principios, sugieren que cuando se somete la fase α' a presión o esfuerzo, se puede inducir la formación de otras fases con estructura tetragonal u ortorrómbica [12], lo que constituye una confirmación de lo sugerido por *Takahasi et al.* [8].

La temperatura en la que se ha reportado el inicio de la transición AFM-FM en aleaciones Fe-Rh es desde 300 K hasta 400 K [2], [5], [24], [30]–[33]. Sin embargo, esta temperatura puede variar no sólo con la composición de la aleación sino

también de las condiciones de tratamiento térmico (tiempo y temperatura de tratamiento y régimen de enfriamiento desde la temperatura de tratamiento).

La transición magneto-estructural del estado AFM al FM, y viceversa, viene acompañada por un incremento del $\sim 1\%$ en el volumen; esto es consecuencia de un aumento de aproximadamente 0.001 \AA en el parámetro de celda de la fase α' [8][7]. La [figura 1.5](#) muestra una representación esquemática de la estructura cristalina y magnética de la fase α' , cuando transita del estado ferromagnético y antiferromagnético y viceversa.



Figuran 1.5. Representación esquemática de la curva $M(T)$ medida a 0.5 T (línea punteada) y 2 T (línea continua) para una aleación FeRh, así como la posición de los átomos de Fe y Rh y los cambios que se producen en la estructura cristalina de la fase α' con la transformación AFM-FM (FM-AFM) [8].

En la figura anterior se puede apreciar la curva característica $M(T)$ a bajo y alto campo cuando se produce la transición de primer orden del estado AFM-FM y viceversa (en calentamiento y enfriamiento, respectivamente). Una de las características importantes es que la transición magneto-estructural es reversible. Sin embargo, como toda transición de primer orden las curvas muestran cierta histéresis térmica ΔT_{hyst} .

1.1.2 Factores externos que influyen en la ocurrencia, las temperaturas características y forma de la transición AFM-FM (FM-AFM) y propiedades magnetocalóricas asociadas.

Existen diferentes factores que pueden afectar las temperaturas características de inicio y fin de la transición magneto-estructural y la forma de la curva que la caracteriza. Dichos factores son: la composición química, el método de síntesis, el tratamiento térmico, la presión y el esfuerzo mecánico [7][30].

La transformación magneto-estructural de las aleaciones $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ varía en gran medida con la concentración relativa de Rh/Fe, en un intervalo de 48 a 52 % at. de Rh [34]. Un ejemplo del cambio que puede sufrir la transición AFM-FM (FM-AFM) en las aleaciones $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ con $48 \leq x \leq 52$ debido al tratamiento térmico, ha sido recientemente discutido por *Chirkova et. al.* [30]. En su trabajo, tratan térmicamente una aleación de composición $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ a 1123, 1273 y 1423 K durante dos semanas, seguido de un templado en agua. Como muestra la [figura 1.6](#), las temperaturas de la transición AFM-FM (FM-AFM), el salto de magnetización y la histéresis térmica de la transformación para cada uno de los tratamientos fueron muy distinta entre sí. Nótese, por ejemplo, que existe una diferencia de 50 K entre la temperatura de inicio de la transición cuando se compara la muestra tratada a 1123 K respecto a la tratada a 1423 K. Estos autores encuentran que la variación del parámetro de red de la estructura cristalina de la fase γ , que es significativa, y en el tamaño y la distribución de la fracción de la fase γ que coexiste con la fase α' , provocan estrés local en la

fase α' , lo que conduce a los cambios que se observan en las temperaturas de la transición AFM-FM (FM-AFM) [30].

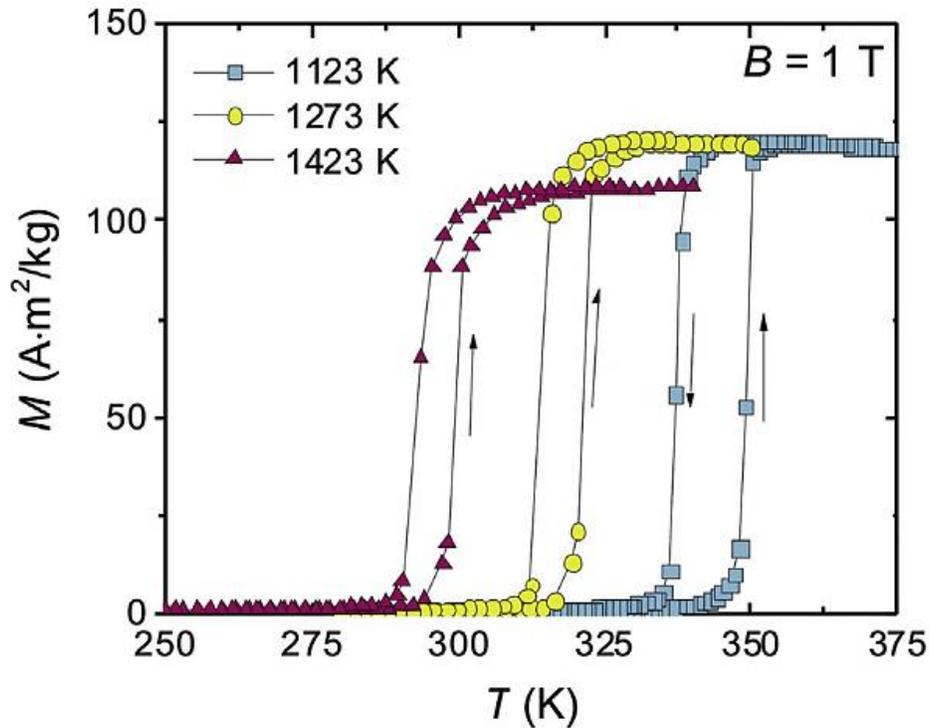


Figura 1.6. Curvas de magnetización en función de la temperatura a 1 T para muestras en bulto de composición $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$, tratadas a diferentes temperaturas durante 2 semanas [30].

En la publicación de *Nikitin et. al.* [5], se muestra cualitativamente los cambios que se pueden presentar en la forma de la curva $M(T)$ y las temperaturas de la transición de fase AFM-FM (FM-AFM) cuando la muestra, de composición $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, es sometida a un enfriamiento lento o rápido. Las temperaturas en las que se presentó la transición fueron a 342 y 313 K, respectivamente [5]. Un estudio sistemático sobre el efecto de la rapidez de enfriamiento en la transición magneto-estructural y las propiedades magnetocalóricas de una aleación de igual composición ha sido realizado recientemente en nuestro grupo [35].

Las aleaciones $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ con $48 \leq x \leq 52$, se propusieron inicialmente como un material apto para la refrigeración magnética, debido, sobre todo, a su elevado cambio en la variación de temperatura adiabática $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{max}}$ que viene acompañado de una variación de entropía magnética máxima $\Delta S_{\text{M}}^{\text{max}}$ también elevado cuando se aplica una variación de campo de 2 T [5], [24], [31]. La [figura 1.7](#) muestra cómo varían las curvas de variación de entropía en función de la temperatura $\Delta S_{\text{M}}(T)$ a 2 T con la temperatura de tratamiento térmico que resultan del trabajo de *Chirkova et al.* [30].

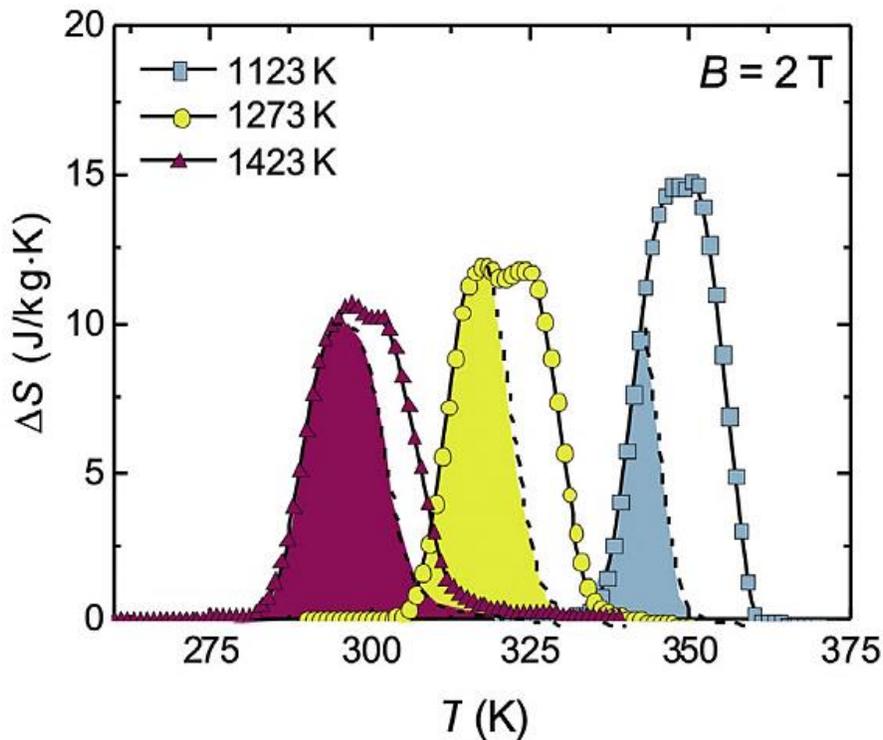


Figura 1.7. Curvas de variación de entropía en función de la temperatura $\Delta S_{\text{M}}(T)$ para una variación de campo magnético de 2 T para aleaciones de $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ sometidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico durante 2 semanas. El área sombreada representa la componente reversible de las curvas [30].

1.2 Aleaciones Fe_{100-x}Rh_x (48 ≤ x ≤ 52): método de fabricación y efecto de los parámetros de síntesis en la transición AFM-FM (FM-AFM).

Los métodos más utilizados para la síntesis de las aleaciones en bulto de Fe_{100-x}Rh_x con 48 ≤ x ≤ 52, son la fundición por inducción o por arco eléctrico. En la [tabla 1.2](#), se recoge las técnicas de síntesis empleadas, las condiciones de tratamiento térmico y la temperatura a la que aproximadamente aparece la transición AFM-FM. Nótese como, para una misma composición, el método y el tratamiento térmico utilizados pueden conducir a cambios significativos en la temperatura de transición.

Tabla 1.2. Técnicas de síntesis empleadas para la fabricación de aleaciones en bulto Fe_{100-x}Rh_x con 48 ≤ x ≤ 52, las condiciones de tratamiento térmico y la temperatura a la que aproximadamente aparece la transición AFM-FM.

	Composición	Método de síntesis	Temperatura de transición AFM-FM	Tratamiento térmico	Referencia
1	Fe ₄₈ Rh ₅₂	Fundición por Inducción	350 K	1223 K - 24 h	[36]
2	Fe ₄₉ Rh ₅₁	Fundición por Inducción	330 K	1300 K - 72 h	[5]
3	Fe ₄₉ Rh ₅₁	Fundición por Inducción	374 K 321 K	1300 K - 72h enfriamiento rápido	[2]
4	Fe ₄₈ Rh ₅₂	Fundición por arco eléctrico	370 K	1373 K- 48 h	[37]
5	Fe ₅₀ Rh ₅₀	Fundición por arco eléctrico	350 K	1273 K -24 h	[38]
6	Fe ₅₀ Rh ₅₀	Fundición por arco eléctrico	390 K	1273 K- 24 h	[32]
7	Fe ₄₉ Rh ₅₁	Fundición por arco eléctrico	360 K 290-330 K	1273 K- 1 semana	[31]
8	Fe ₅₀ Rh ₅₀	Fundición por arco eléctrico	365 K	1373 K- 48 h	[33]
9	Fe ₅₀ Rh ₅₀	Fundición por Inducción	330 K	-	[10]
10	Fe ₄₈ Rh ₅₂	Fundición por arco eléctrico	304 K	-	[39]
11	Fe ₄₈ Rh ₅₂	Fundición por arco eléctrico	300 K	1423 K - 2 semanas	[30]

Las aleaciones $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ con $48 \leq x \leq 52$ se han sintetizado también por diferentes métodos en forma de películas delgadas. En la [tabla 1.3](#), se enlista la técnica de síntesis reportadas en la literatura para depositar películas delgadas de estas aleaciones sobre diferentes sustratos.

Tabla 1.3. Técnicas de síntesis empleadas para producir películas delgadas de aleaciones $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ con $48 \leq x \leq 52$, las condiciones de tratamiento térmico y la temperatura a la que aproximadamente aparece la transición AFM-FM.

Composición	Tipo de aleación	Método de depósito	Sustrato	Tratamiento térmico	Referencia	
1	$\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$	Película gruesa (110 nm)	Sputtering	MgO zafiro	1073 K - 0.3 h	[40]
2	$\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$	Película delgada	Sputtering	MgO	573-973 K por 2 h	[41]
4	$\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$	Película delgada (100 nm)	Sputtering	vidrio	873 K - 20 h	[42]
5	$\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$	Película delgada (60 nm)	Evaporación por haz de iones	MgO	1073 K - 4 h	[43]
6	$\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$	Película delgada	Sputtering	Monocristal MgO	800 K - 2 h	[44]
7	$\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$	Película	dc-magnetron co-sputtering	Mono cristal MgO	1073 K - 6 h	[45]
8	$\text{Fe}_{47}\text{Rh}_{53}$	Película delgada	dc-magnetron co-sputtering	MgO	-	[46]

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

2.1 Fabricación de aleaciones.

Las aleaciones en bulto y cinta que se estudian en la presente tesis fueron fabricadas previamente en nuestro grupo de investigación mediante fundición por inducción y temple rotatorio, respectivamente.

2.1.1 Preparación de aleaciones en bulto mediante la fundición por inducción.

Para la síntesis de las aleaciones de composición nominal $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$ y $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ se emplearon los siguientes elementos puros: Rh en polvo (99.95%, AMES lab) y Fe en trozos (99.98%, Aldrich). Teniendo en cuenta que el Rh es en forma de polvo, éste se prensó mediante un troquel de 3 mm de diámetro y, a partir de esta pastilla cilíndrica, se obtuvo una perla mediante la fundición por arco eléctrico en atmósfera de argón (Ar). Esta última se fundió con la cantidad adecuada de Fe para obtener las muestras en bulto que serán posteriormente fundidas por inducción. La fundición por inducción de estas muestras pre-aleadas se hizo en un crisol tubular de cuarzo recubierto de una fina capa de nitruro de boro en atmósfera controlada de Ar de alta pureza (99.999%). Cada muestra fue fundida 3 veces. Al término de la fundición no hubo pérdida apreciable de masa de las aleaciones. Siguiendo el mismo procedimiento se preparó una cuarta aleación de composición nominal $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$, que se empleó para elaborar cintas; el método de elaboración de las cintas se describe más adelante.

2.1.2 Obtención de cintas por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio.

La técnica de temple rotatorio, o en inglés “melt-spinning, fue inicialmente desarrollada para obtener aleaciones amorfas [47]. La misma nos permite obtener aleaciones en forma de cintas con propiedades distintas, estructural y

microestructuralmente, a las aleaciones obtenidas por técnicas metalúrgicas convencionales [48], ya que la aleación se forma por solidificación ultrarrápida [47].

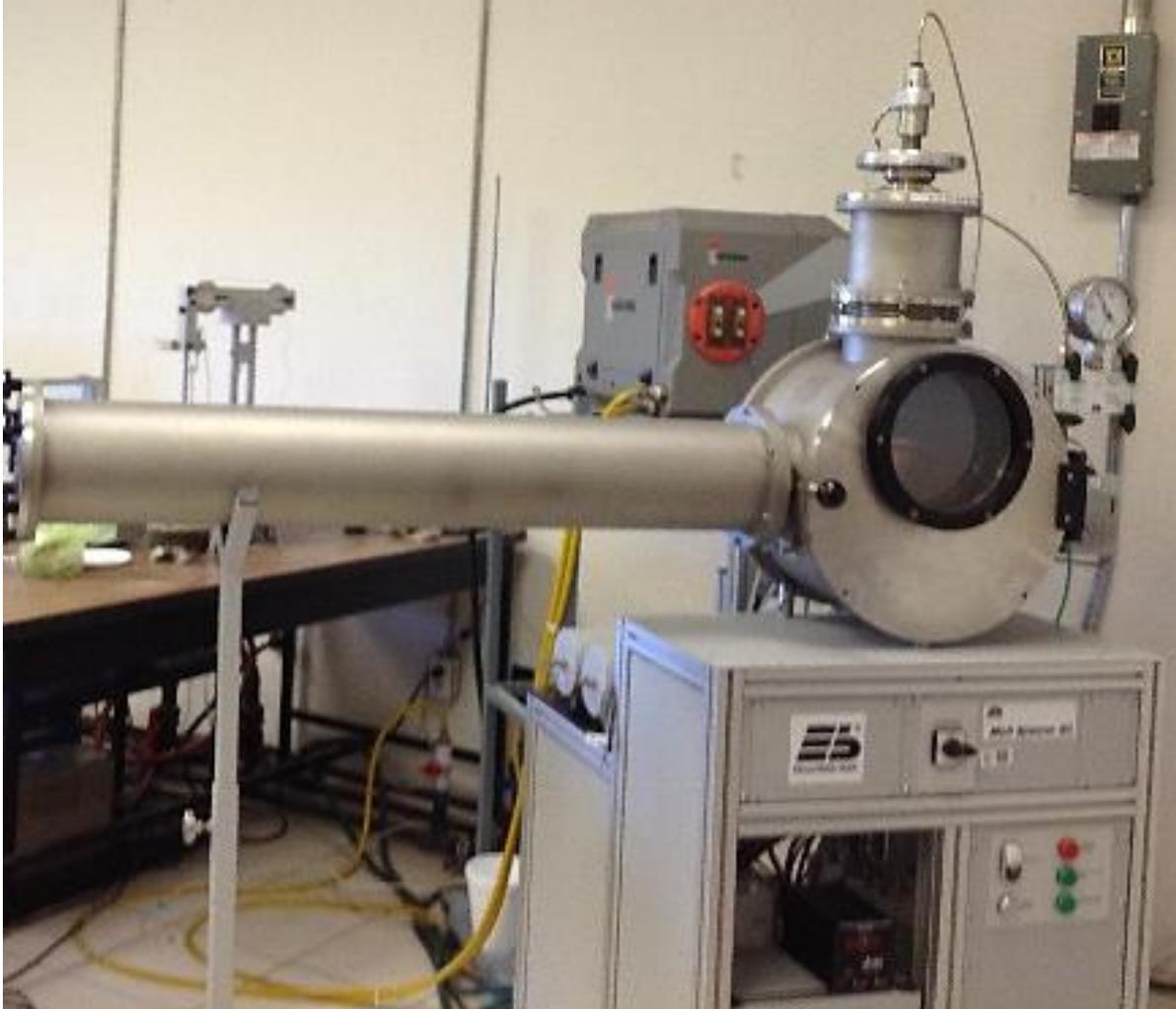


Figura 2.1. Sistema de temple rotatorio modelo SC de la firma alemana Edmund Bulh r empleado para la fabricaci3n de las cintas $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$.

Para la fabricaci3n de las cintas de composici3n $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$ que se estudian en la presente tesis se emple3 el sistema de temple rotatorio modelo SC de la firma alemana Edmund Bulh r ([figura 2.1](#)). Como precursor se emple3 una muestra en bulto de composici3n $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$, el m3todo de s3ntesis se describe en la secci3n 2.1.1. Posteriormente, la aleaci3n se llev3 hasta el estado l3quido dentro de un crisol de cuarzo y se lanz3 desde una temperatura de 2073 K ($\sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$;

registrada mediante un pirómetro óptico), sobre la rueda de cobre en rotación con una velocidad tangencial de 20 ms^{-1} . Este proceso se hizo en atmósfera controlada de Ar ultra puro (99.999%). Las cintas obtenidas se muestran en la foto de la [figura 2.2](#); su longitud promedio fue de $\sim 9.2 \text{ cm}$.



Figura 2.2. Cintas de $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$ obtenidas por la técnica de temple rotatorio.

2.1.3 Tratamientos térmicos.

Tanto las muestras en bulto como las cintas fueron tratadas térmicamente a 1273 K (1000 °C) durante 48 horas, proceso que se realizó colocando las muestras dentro de una ampollita de cuarzo sellada al vacío. Antes de sellar las ampollitas, éstas se purgaron varias veces con Ar de alta pureza. Los tratamientos térmicos se hicieron utilizando una mufla FD1535M de la firma Thermo Scientific THermolyne. El tratamiento térmico concluyó con un templado en agua helada.

Después de ser tratadas térmicamente, las muestras en bulto fueron cortadas en rebanadas con un disco de diamante: 5 rebanadas de las muestras $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ y $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$; y 6 rebanadas de $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$. Las rebanadas obtenidas se muestran en la [figura 2.3](#).

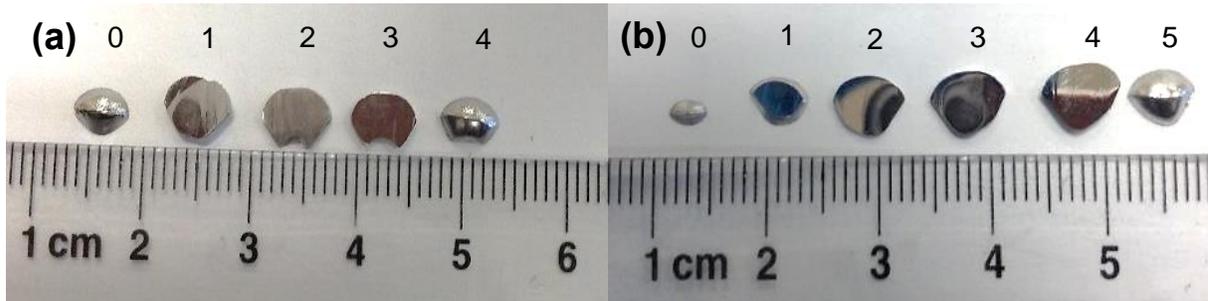


Figura 2.3. Rebanadas cortadas de las muestras en bulto de composición $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ (a) y $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ (b) obtenidas mediante la fundición por inducción.

2.2 Análisis por difracción de Rayos X.

La difracción por rayos X es una técnica poderosa que permite identificar las fases presentes y la composición de fases de un material dado en estado sólido, así como otras características estructurales o microestructurales del mismo, tales como la deformación plástica, tamaño de grano, orientación preferencial de sus cristalitas y defectos estructurales; además, tiene la virtud de ser una técnica no destructiva [49].

En la [figura 2.4 \(a\)](#) se muestra el esquema de un difractómetro, el cual cuenta con una fuente de rayos X, cuyo haz se hace incidir sobre una muestra fija con ayuda de colimadores. Los rayos X son difractados con el mismo ángulo de incidencia y llegan al detector, generando información sobre los planos cristalinos (hkl) paralelos a esta superficie. Debido a que la muestra está fija, tanto la fuente de rayos X como el detector se mueven según el círculo de enfoque [49].

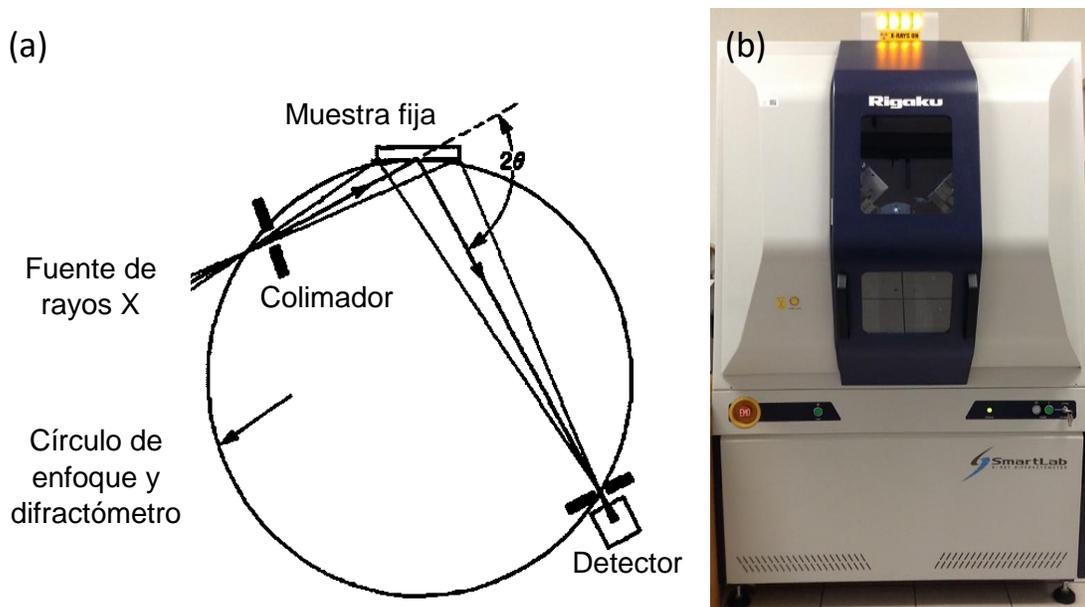


Figura 2.4. Esquema del funcionamiento de un difractómetro convencional (a), y difractómetro Rigaku modelo SmartLab empleado para obtener los patrones de difracción de las muestras que se estudian en el presente trabajo (b).

Para el análisis por difracción de rayos X se utilizó el difractómetro Rigaku SmartLab de alta resolución [figura 2.4, (b)] empleando radiación $\text{CuK}\alpha_1$ (1.540598 \AA). Para las aleaciones en bulto los patrones de difracción se obtuvieron haciendo incidir el haz de rayos X sobre una de las caras planas de las rebanadas cortadas, mientras que para las cintas el haz incidió sobre la cara de no contacto con la rueda de cobre (que designaremos por las siglas NCS). Todos los patrones de difracción que se presentan fueron obtenidos a temperatura ambiente y bajo las mismas condiciones experimentales (paso en $2\theta = 0.01^\circ$; tiempo de medida por punto: segundos).

2.3 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X.

La microscopía electrónica de barrido (conocida por sus siglas en inglés SEM, “*Scanning Electron Microscopy*”), permite obtener información en forma de imágenes de la topografía, morfología y composición química elemental de la superficie de una muestra sólida [49].

La microestructura de las cintas se analizó con ayuda de los microscopios FEI ESEM-QUANTA-200 y FEI ESEM-QUANTA FEG-250 (figura 2.5), empleando electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE). Se obtuvieron imágenes SEM para las cintas tanto de la cara plana de no contacto con la rueda de cobre (NCS), como de su sección transversal, lo que nos permite obtener información tanto sobre su estructura granular como de su espesor.

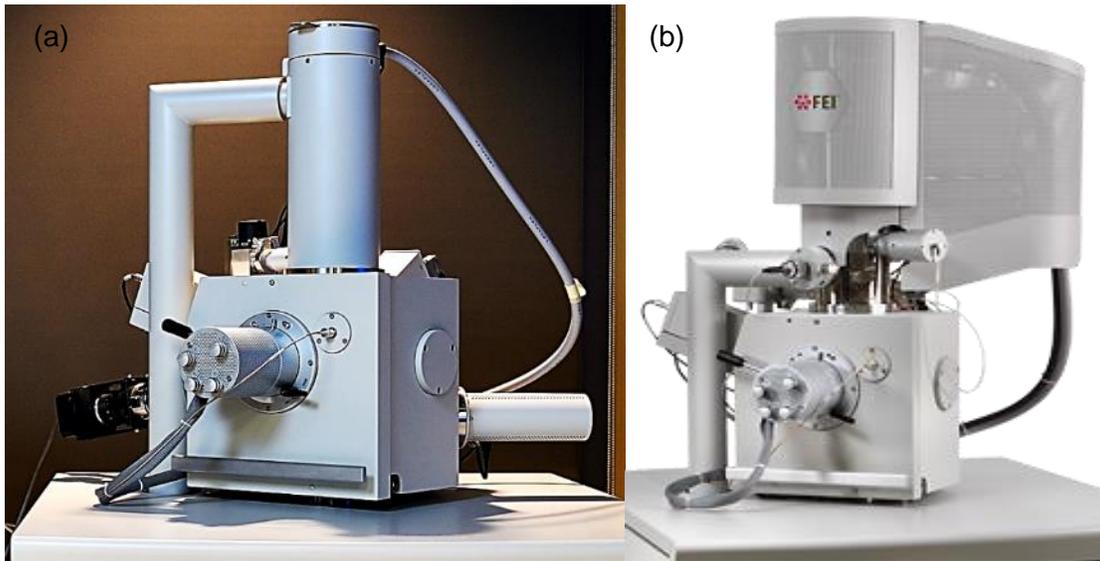


Figura 2.5. Microscopios electrónicos de barrido, FEI ESEM-QUANTA-200 (a) y FEI ESEM-QUANTA FEG-250 (b), empleados para caracterizar la microestructura y composición química elemental de las cintas obtenidas por solidificación rápida que se estudian en el presente trabajo.

2.4 Calorimetría diferencial de barrido.

La calorimetría diferencial de barrido, conocida por las siglas DSC (que proviene de su denominación en inglés “*Differential Scanning Calorimetry*”), es una técnica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera un material cuando éste es calentado o enfriado de forma continua [50].

En nuestro caso, las curvas de DSC se obtuvieron con el calorímetro DSC Q200 (figura 2.6) de la firma TA Instruments tanto en calentamiento como enfriamiento

(hasta 473 K y 253 K, respectivamente) con una rapidez en la variación de temperatura de 10 Kmin^{-1} .



Figura 2.6. Calorímetro TA Q200 de la firma TA Instruments empleado para obtener las curvas de calorimetría de las muestras que se estudian en el presente trabajo

En la [figura 2.7](#) se muestra un ejemplo de curvas DSC para una aleación que presenta transformación estructural martensítica, con el objetivo de ilustrar el método de extrapolación simple empleado para obtener las temperaturas de inicio y fin de una transición de fase. Las curvas corresponden a una aleación de composición $\text{Ni}_{48}\text{Cr}_2\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$. El método consiste en trazar dos líneas (líneas punteadas), que siguen la tendencia de las curvas; la temperatura de transición se toma en la intersección de ambas líneas. La letra M indica la transición durante el enfriamiento, mientras que la letra A es para la transición en calentamiento (haciendo referencia a la transición de la martensita a la austenita); por su parte, las letras subíndices, s y f, marcan el inicio y el fin de la transición, respectivamente. En la [figura 2.7](#) se indican los valores de temperatura a las que inicia y termina la transición en ambos sentidos.

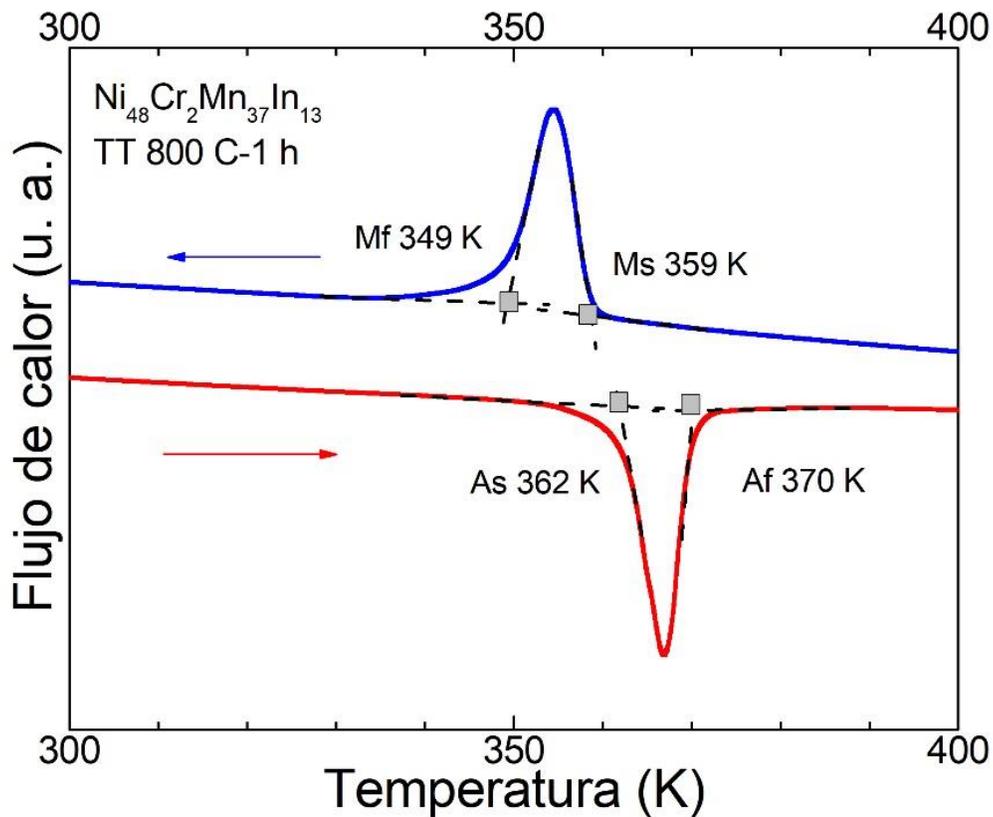


Figura 2.7. Ejemplo de curvas DSC obtenidas para cintas de una aleación de composición $\text{Ni}_{48}\text{Cr}_2\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ tratada térmicamente a 800°C durante 1 hora. En la misma se indica el criterio utilizado para determinar, por simple extrapolación, las temperaturas de inicio y fin de la transformación en ambos sentidos.

Las letras M y A, se emplean en las gráficas, para indicar el inicio y fin de la transformación martensítica, y para la transformación inversa de martensita a austenita, respectivamente. A pesar de que la transición estructural en las aleaciones FeRh estudiadas no es de tipo martensítica, el presente trabajo utilizamos la misma nomenclatura para designar las temperaturas de inicio y fin de la transición.

2.5 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría vibracional.

La técnica de magnetometría vibracional, o como se le conoce en inglés “*Vibrating-Simple Magnetometry*” (VSM), mide, por inducción electromagnética empleando un sistema de bobinas, el momento magnético de una muestra que se hace vibrar sinusoidalmente en una región del espacio donde se le aplica un campo magnético externo uniforme [51].



Figura 2.8. Plataforma de medición de propiedades físicas modelo DynaCool™ 9 T de la firma Quantum Design empleada para la caracterización magnética de las muestras estudiadas en la presente tesis.

La caracterización magnética de las muestras estudiadas se efectuó con la opción de magnetometría a muestra vibrante en una plataforma de la firma Quantum Design tipo *Physical Property Measurement System* (PPMS)™ modelo DynaCool™

9 T (figura 2.8). Las curvas de magnetización en función de la temperatura $M(T)$, se midieron con una tasa de calentamiento y enfriamiento de 1.0 Kmin^{-1} para campos magnéticos estáticos de 0.005 (5 mT) y 2 T. Debido a que las aleaciones estudiadas en el presente trabajo alcanzan la magnetización de saturación para el estado ferromagnético a 2 T, no fue necesario realizar mediciones a campos magnéticos mayores. La tasa de calentamiento y enfriamiento de 1.0 Kmin^{-1} , nos permite asegurar que la temperatura registrada por el sensor de temperatura coincide con la temperatura real a la que se encuentra la muestra.

En el caso de las muestras en bulto, la masa empleada para realizar la medición de las curvas DSC fue la misma que en la medición de las curvas $M(T)$; en ambos casos, se midieron las rebanadas completas de las muestras de las tres composiciones estudiadas.

Las curvas $M(T)$ obtenidas a campos magnéticos bajos (5 mT), nos permiten obtener, por extrapolación simple, las temperaturas de inicio y fin de las transiciones AFM-FM y FM-AFM. Por otro lado, a partir de las curvas $M(T)$ a 2 T, se obtuvo la magnetización de saturación de las muestras en el estado ferromagnético, así como el salto de magnetización ΔM asociado a la transición AFM-FM. Este último fue determinado también por extrapolación, como se muestra en la figura 2.9: en la curva $M(T)$ obtenida para calentamiento se trazan dos líneas punteadas, una en el estado AFM y la segunda en FM; ΔM se obtiene restando la magnetización en el estado AFM a la obtenida en el estado FM.

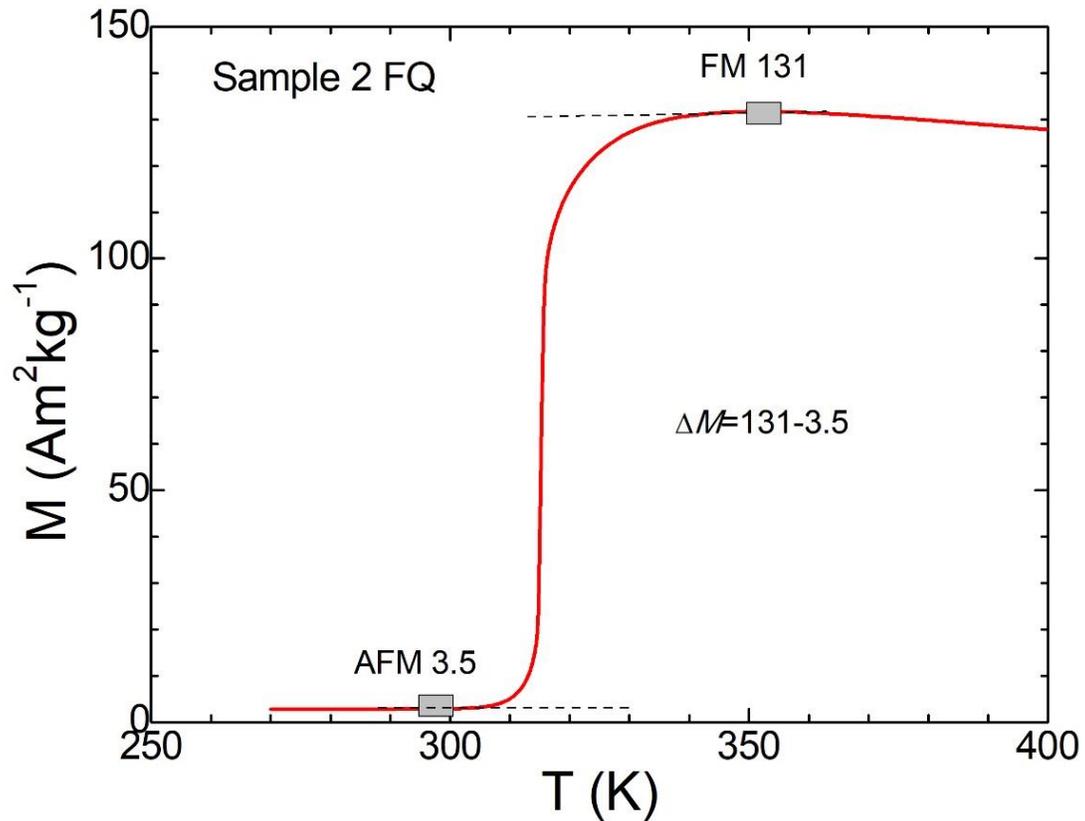


Figura 2.9. Ejemplo de curva $M(T)$ en calentamiento a 2 T obtenida para una aleación en bulto $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$ obtenida mediante enfriamiento rápido. En la gráfica se indica el criterio utilizado para determinar el salto de magnetización ΔM cuando ocurre la transición AFM-FM.

3. Resultados y discusión.

3.1 Transición magneto-estructural en aleaciones en bulto $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ con $x= 50$ y 51 .

Como se mencionó anteriormente, los patrones de difracción de las muestras en bulto de composición $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ y $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ se obtuvieron haciendo incidir el haz de rayos X sobre una de las caras de las rebanadas cortadas después de haber sido pulida por primera vez. Los mismos se presentan en las [figuras 3.1](#) y [3.2](#), respectivamente. Es importante decir que los patrones de difracción tuvieron que hacerse sobre muestras en bulto ya que, por un lado, la elevada dureza de esta aleación no permite su fácil pulverización y, por otro, la pulverización mecánica induce la transformación de la fase cúbica B2 con estructura bcc en la fase γ con estructura fcc [9].

Los patrones de difracción nos muestran principalmente la presencia de dos fases, fase α' y γ , que son las fases que normalmente vienen reportadas en la literatura en estas aleaciones. Sin embargo, nótese que la rebanada 4 de la muestra $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ y la rebanada 0 de la muestra $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, muestran un pico correspondiente a una fase que, según hemos identificado a partir de los patrones de difracción reportados por *Kushwaha et. al.* [52], posee estructura fct con grupo espacial P4/mmm. Dicha fase fue observada por estos autores, en aleaciones $\text{Fe}_{49}(\text{Rh}_{0.93}\text{Pd}_{0.07})_{51}$ con $x= 0.07$. En dicho trabajo concluyen que la fase fct se forma por el estrés local causado por el Pd cuando sustituye al Rh en la estructura y los tratamientos a los que se sometieron las muestras [52]. Además de esta tercera fase, nótese que los patrones de difracción de la mayoría de las rebanadas de ambas composiciones presentan un “halo” típicamente amorfo por debajo de aproximadamente $2\theta \sim 40^\circ$, así como picos de difracción anchos, lo que sugiere que, o bien no toda la muestra es cristalina o las fases que se forman poseen una baja cristalinidad. El hecho de

que el “halo” amorfo no proviene del portamuestras utilizado se corroboró mediante la determinación del patrón de difracción del portamuestras empleado (que aparece en el Anexo I, [figura A.1](#)) y su comparación con los patrones obtenidos para las muestras en bulto. En la figura de referencia, se compara el patrón de difracción de la rebanada 2 con el del portamuestras.

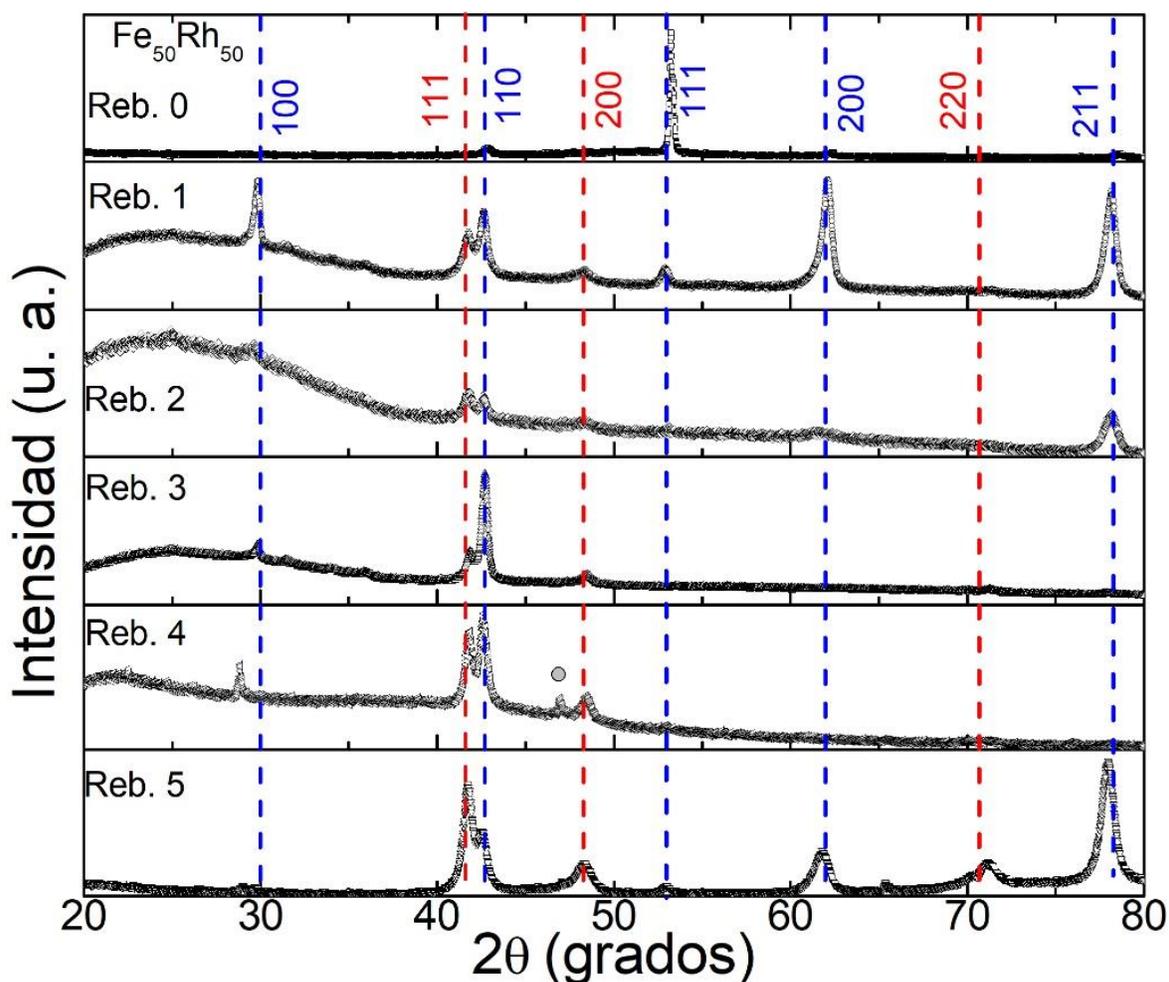


Figura 3.1. Patrones de difracción obtenidos para las 6 rebanadas de la muestra en bulto Fe₅₀Rh₅₀. Los mismos se tomaron haciendo incidir el haz de rayos X sobre una de las caras planas de la rebanada cortada después de haber sido pulida por primera vez. La indexación de los picos para la estructura cúbica B2 (tipo CsCl, fase α'), se indican mediante líneas punteadas de color azul; las líneas punteadas de color rojo indican los picos correspondientes a la fase γ (fcc). El círculo gris indica la presencia de una tercera fase con estructura fct (grupo espacial P4/mmm).

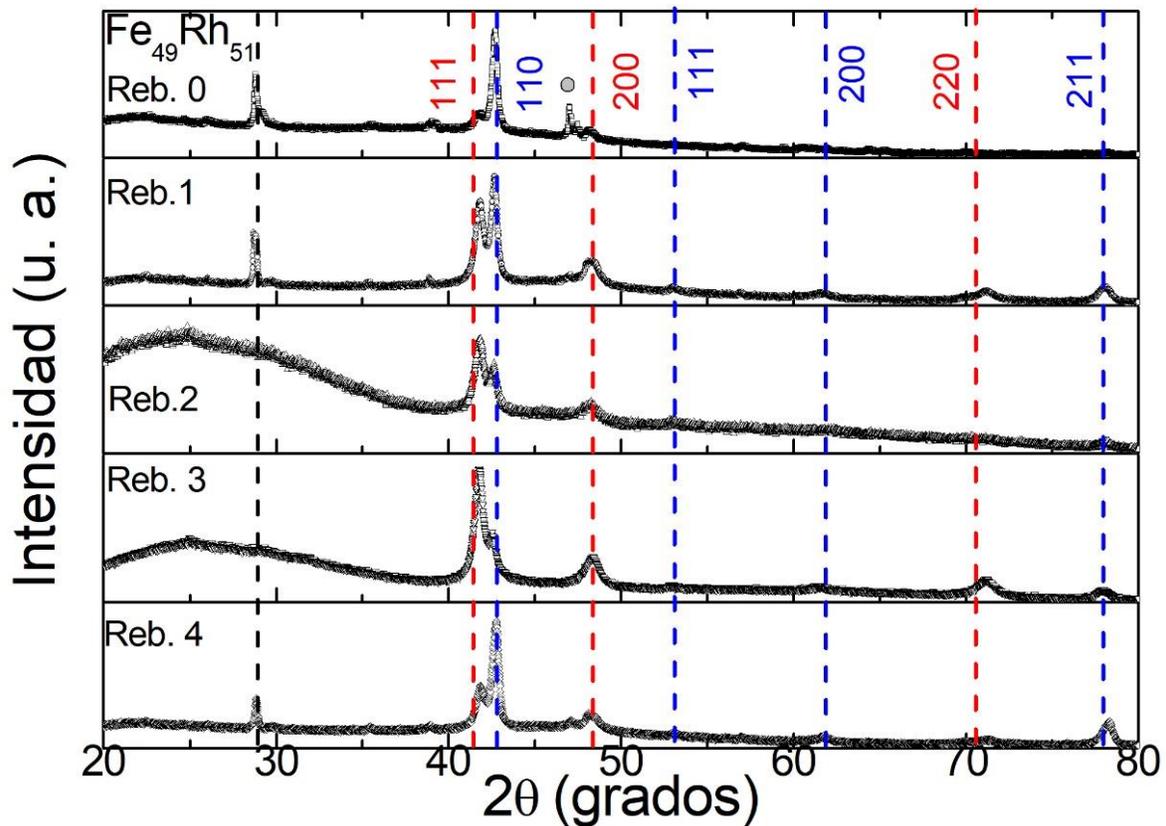


Figura 3.2. Patrones de difracción obtenidos para las 5 rebanadas cortadas de la muestra en bulto Fe₄₉Rh₅₁. Los mismos se tomaron haciendo incidir el haz de rayos X sobre una de las caras planas de la rebanada cortada después de haber sido pulida por primera vez. La indexación de los picos para la estructura cúbica B2 (tipo CsCl, fase α'), se indican mediante líneas punteadas de color azul; las líneas punteadas de color rojo indican los picos correspondientes a la fase γ (fcc). El círculo gris indica la presencia de una tercera fase con estructura fct (grupo espacial P4/mmm).

Las rebanadas de las muestras de ambas composiciones, se pulieron por segunda ocasión con el objetivo de ver si en los patrones de difracción se modificaba, o incluso eliminaba, la parte no totalmente cristalina que aparecía. Los patrones de difracción obtenidos para ambas composiciones después del segundo pulido, se presenta en las figuras 3.3 y 3.4.

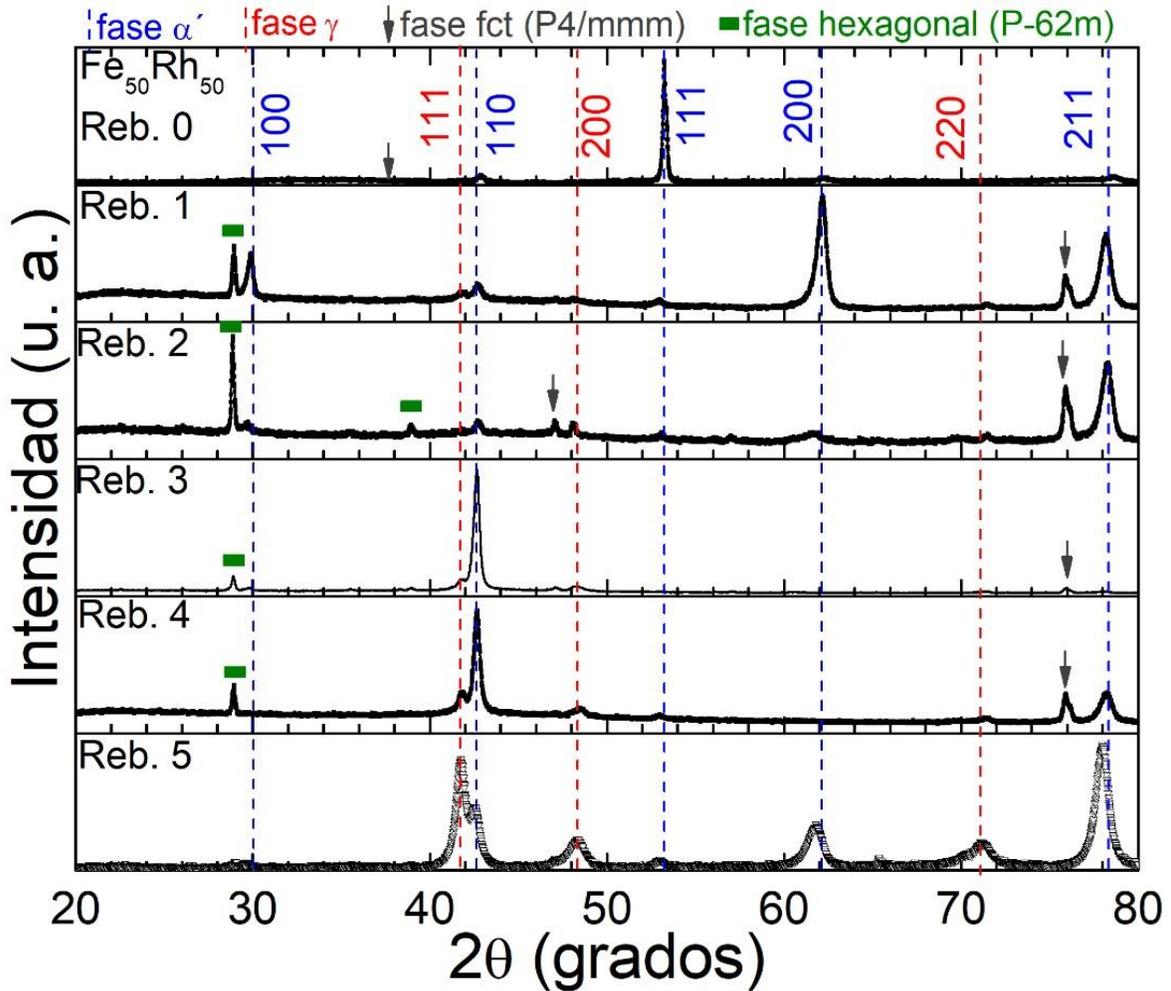


Figura 3.3. Patrones de difracción de las 6 rebanadas de la muestra en bulto Fe₅₀Rh₅₀, haciendo incidir el haz de rayos X sobre la misma cara tomados después del segundo proceso de pulido. La indexación de los picos de la fase B2 (α'), se indica mediante las líneas punteadas de color azul; las líneas punteadas de color rojo indican la indexación de los picos correspondientes a la fase γ (fcc); la fase con estructura fct se indica con las flechas negras, los rectángulos verdes indican la presencia de una fase con estructura hexagonal.

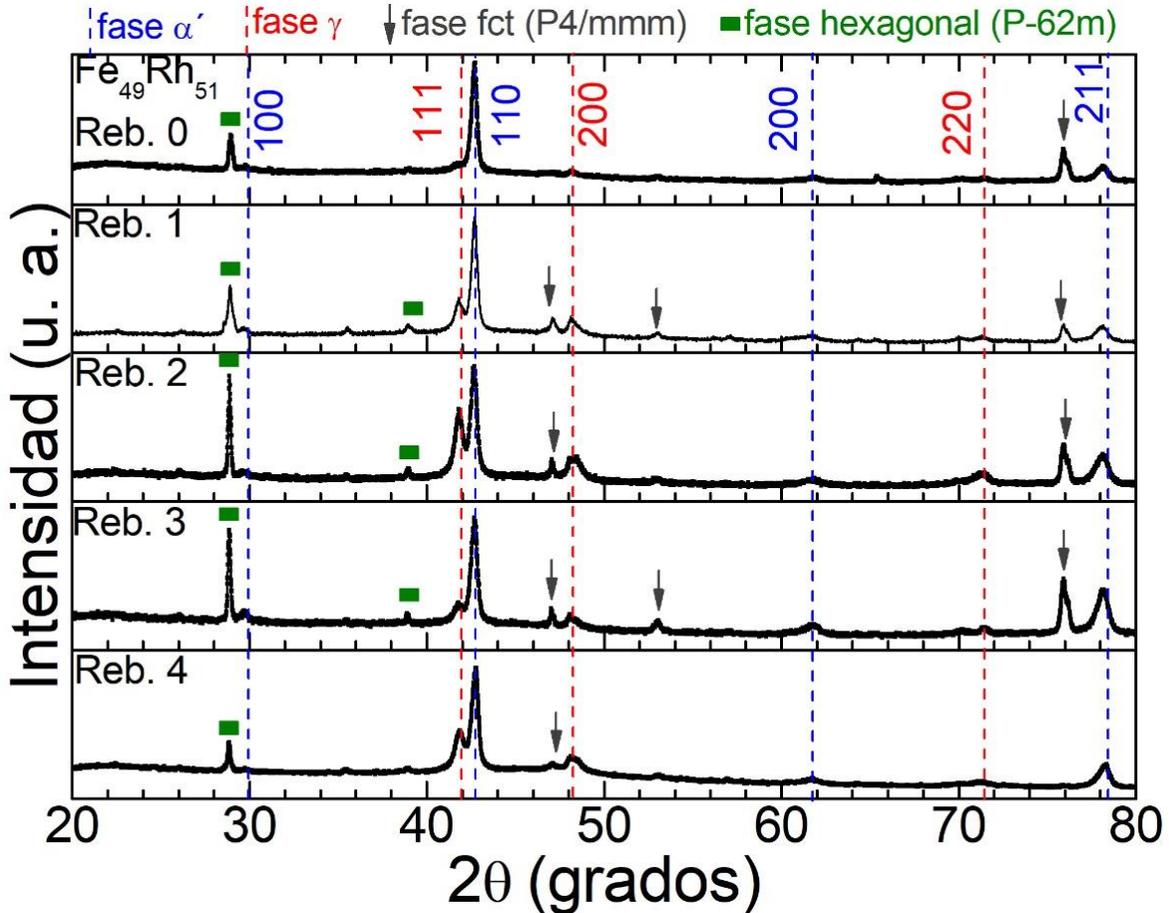


Figura 3.4. Patrones de difracción de las 5 rebanadas de la muestra en bulto Fe₄₉Rh₅₁ haciendo incidir el haz de rayos X sobre la misma cara tomados después del segundo proceso de pulido. La indexación de los picos de la fase B2 (α'), se indica mediante las líneas punteadas de color azul; las líneas punteadas de color rojo indican la indexación de los picos correspondientes a la fase γ (fcc); la fase con estructura fct se indica con las flechas negras, los rectángulos verdes indican la presencia de una fase con estructura hexagonal.

Estos nuevos patrones de difracción (figuras 3.3 y 3.4) presentan varios cambios notorios con respecto a los primeros (figuras 3.1 y 3.2). El cambio más notorio es que ha desaparecido el “halo” amorfo aún cuando los picos son anchos, lo que nos indica que la superficie tiene todavía defectos causados por la deformación que causa el esfuerzo mecánico generado durante el pulido. En la mayoría de las rebanadas de la muestra de composición 50:50 se aprecia un aumento en la intensidad de los picos de la fase B2, mientras que los picos de la fase γ han reducido su

intensidad esto sugiriendo que su proporción relativa se ha reducido. Por otro lado, para la muestra de composición 49:51 los patrones de difracción revelan que en gran parte de las rebanadas la fase B2 es la principal aun cuando la presencia de la fase γ se puede observar en todas. Sin embargo, en algunas rebanadas la intensidad de sus picos se ve reducida, en comparación con los demás picos. Los picos de la fase con estructura fct son notorios en la mayoría de las rebanadas de ambas muestras; además, se aprecia la presencia de una cuarta fase, la cual, según nuestra identificación preliminar, posee estructura hexagonal, con grupo espacial P-62m (número 189).

En la literatura se ha reportado que la deformación de la fase α' propicia la formación de fase γ [9], [11]. Además, en estos trabajos se demuestra que la fase α' se puede recuperar por medio de un tratamientos térmico adecuado a partir de la fase γ [11]. Por otro lado, como ya se mencionó anteriormente, la tensión que se genera dentro de la celda elemental de la estructura B2 en aleaciones FeRh al dopar, por ejemplo, con un elemento de radio atómico mayor que sustituye al Rh (como es el caso del Pd) propicia la formación de una fase con estructura fct [53]. Por último, cabe mencionar que estudios recientes de cálculos a partir de primeros principios (DFT), sugieren que el esfuerzo aplicado genera una deformación que puede provocar la transformación de la estructura bcc en otras estructuras como tetragonal u ortorrómbica [12]. Debido a lo anterior, podemos decir que la diferencia que se observa entre los primeros y los segundos patrones de difracción, es causada por la modificación que se produce en la superficie debido a la deformación mecánica superficial que induce el proceso de pulido al que fueron sometidas las muestras (originando la formación de las fases que se observan).

Si consideramos la información en relación a la composición de fases que nos proporcionan los patrones de difracción obtenidos, tanto después del primer como del segundo pulido para ambas muestras, y la contrastamos con la información que nos proporcionan las curvas de magnetización $M(T)$ a 2 T (figura 3.5) encontramos una inconsistencia notable. Por un lado, no hay diferencias relevantes en cuanto al

salto de magnetización ΔM que presentan todas las rebanadas y, por otro, este es notablemente alto. Por su parte, los patrones de difracción nos indican la presencia, en proporción considerable, de la fase γ , que es paramagnética y por tanto su aporte a la magnetización es despreciable. Por ejemplo, si comparamos las curvas $M(T)$ para las rebanadas que muestran picos con intensidad notable de esta fase, como la rebanada 5 de composición 50:50 y la rebanada 2 de composición 49:51, deberíamos esperar una diferencia de magnetización de saturación entre el estado AFM y FM ΔM apreciablemente menor que aquellas rebanadas que presentan fase B2 como mayoritaria (como lo son las rebanadas 3 de la muestra 50:50 y la rebanada 0 de la muestra 49:51). Esto nos indica que la información que observamos en los patrones de difracción proviene sólo de la superficie de la muestra que queda dañada mecánicamente por el corte y posteriormente el pulido.

A partir de curvas $M(T)$ medidas a 2 T ([figura 3.5](#)); se obtuvo la magnetización de saturación de la fase ferromagnética, así como el salto de magnetización ΔM , cuando las muestras transitan del estado AFM al FM para cada una de las rebanadas de las muestras en bulto $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ y $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$. El salto de magnetización ΔM promedio fue 115 y 124 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$, respectivamente. Los resultados, para cada una de las rebanadas, se recogen en la [Tabla 3.1](#). Nótese también que para las muestras en bulto de composición $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ la transición es más ancha que para la $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$. La comparación de las curvas se muestra en las [figuras 3.6](#) y [3.7](#), para cada una de las muestras. Es importante decir que, a diferencia de lo encontrado anteriormente para las muestras en bulto obtenidas mediante la fundición por arco eléctrico [13], todas las rebanadas cortadas de ambas muestras obtenidas mediante la fundición por inducción presentan transición magneto-estructural AFM-FM (FM-AFM).

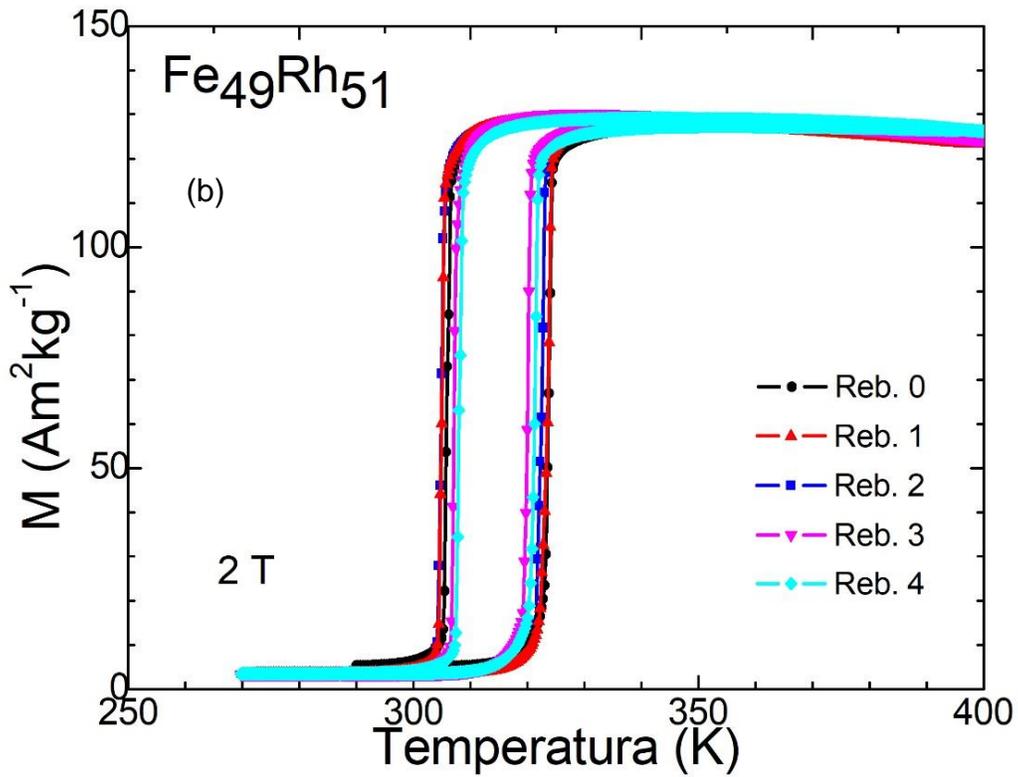
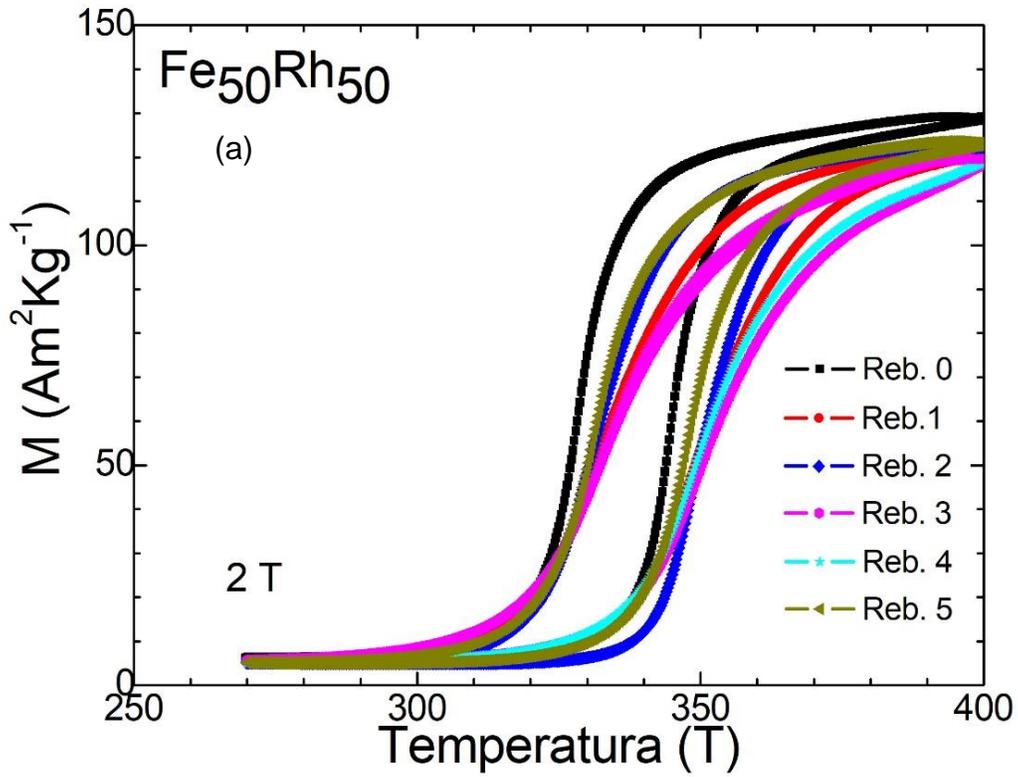


Figura 3.5. Curvas $M(T)$ medidas a 2 T para las diferentes rebanadas de las muestras en bulto $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ (a) y $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ (b).

TABLA 3.1. Salto de magnetización (ΔM , en $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$) a través de la transición AFM-FM determinado a partir de las curvas $M(T)$ medidas a 2 T, para las diferentes rebanadas de las muestras en bulto $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ y $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$.

Muestra	Rebanadas					
	0	1	2	3	4	5
$\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$	121.8 ± 0.1	114.7 ± 0.1	116.0 ± 0.3	111.1 ± 0.3	111.4 ± 0.3	116.5 ± 0.5
$\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$	121.9 ± 0.3	124.8 ± 0.3	124.3 ± 0.3	126.0 ± 0.1	123.8 ± 0.1	-

Mediante las curvas $M(T)$ medidas a bajo campo (5 mT) y las curvas DSC medidas en enfriamiento y calentamiento, se pudo determinar la temperatura de inicio y fin de la transición del estado AFM (FM) al estado FM (AFM).

Si se comparan las curvas $M(T)$ con las curvas DSC, puede notarse que hay una correspondencia razonable, aunque no estricta, entre los valores de las temperaturas de inicio y fin de la transición. Para facilitar la comparación se trazaron las líneas punteadas verticales que se muestran en todos los gráficos. Las temperaturas de inicio y fin de la transición de las muestras se presentan en la [Tabla 3.2](#).

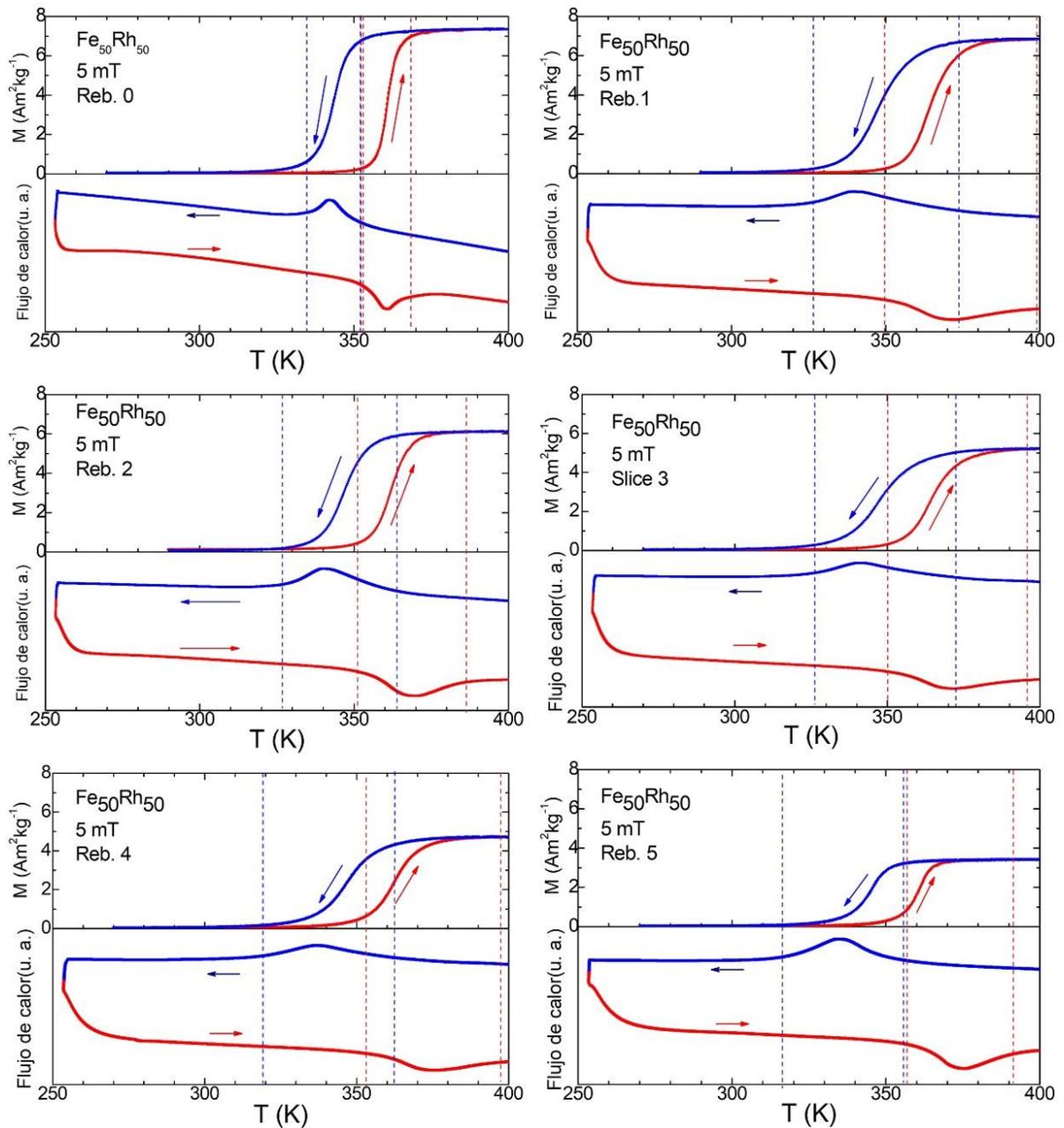


Figura 3.6. Curvas $M(T)$ medidas a campo magnético constante de 5 mT y curvas DSC medidas en calentamiento y enfriamiento para las rebanadas cortadas de la aleación Fe₅₀Rh₅₀ en bulo tratada térmicamente a 1273 K durante 48 horas.

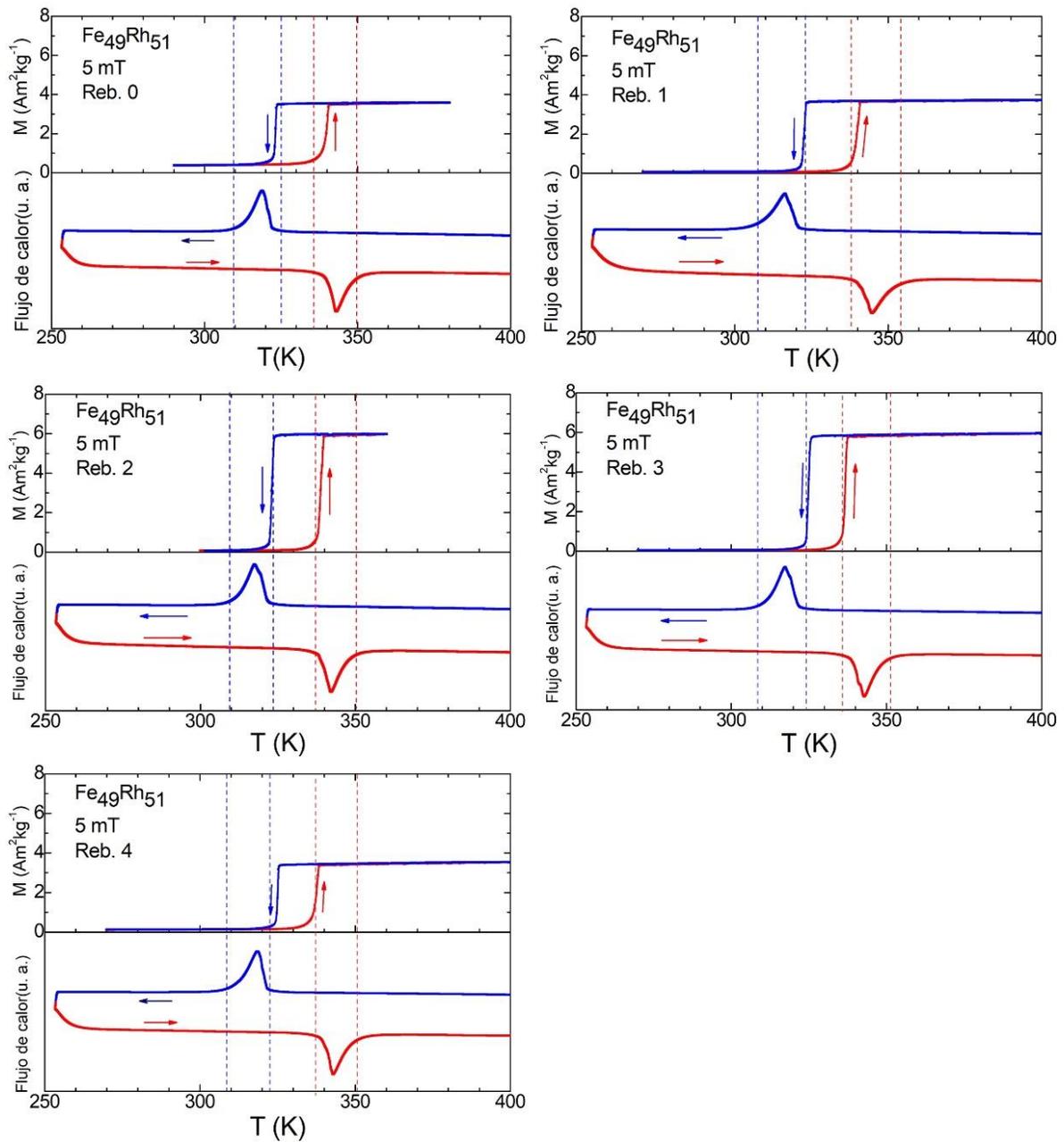


Figura 3.7. Curvas $M(T)$ medidas a campo magnético constante de 5 mT y curvas DSC medidas en calentamiento y enfriamiento para las rebanadas cortadas de la aleación en bulto $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ tratada térmicamente a 1273 K durante 48 horas.

Tabla 3.2. Comparación de las temperaturas de inicio y fin de la transición AFM-FM determinadas a partir de las curvas $M(T)$ medidas a 5 mT y curvas DSC medidas en calentamiento y enfriamiento, para las diferentes rebanadas de las muestras en bulto $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ y $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$.

Rebanadas	Muestra			
	$\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$		$\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$	
	$M(T)^{5\text{ mT}}$	DCS	$M(T)^{5\text{ mT}}$	DCS
0	338-365	335-370	323-341	312-351
1	337-374	324-394	322-341	307-355
2	338-369	328-386	322-340	311-350
3	336-374	322-394	324-337	311-350
4	336-372	316-394	325-338	311-351
5	338-365	317-394	-	-

Según muestra la [Tabla 3.2](#), el rango promedio de temperatura de transición del estado AFM al FM, a partir de las curvas $M(T)^{5\text{ mT}}$, para la muestra $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ en bulto es 337-370 K, mientras que en el caso de la muestra en bulto $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ es 323-339 K.

Al relacionar la temperatura en la que ocurre totalmente la transición del estado AFM al FM, de las muestras de composición 50:50 obtenidas con lo reportado en la literatura (véase la [Tabla 1.2](#), que aparece en el capítulo 1), observamos que, en comparación con las muestras fundidas por la técnica de arco eléctrico, la temperatura de transición se recorre hacia temperaturas menores, en nuestro caso la temperatura promedio es de 370 K mientras que las temperaturas reportadas por otros autores son 365 K [33] y 390 K [32]. Esto también se presenta al comparar la temperatura de nuestra muestra 50:50 en bulto con la observada en películas delgadas (400 K [46]) depositadas sobre un sustrato de óxido de magnesio (MgO). Por otro lado, al cotejar la temperatura de transición del estado AFM-FM obtenidas para la muestra de composición 49:51 (339 K), con las reportadas en la literatura, 321 K [2], podemos observar que, en promedio, la temperatura de transición que se obtuvo se ha recorrido hacia temperaturas mayores a las reportadas [2], [5].

3.2 Transición magneto-estructural en cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido de Fe_{49.5}Rh_{50.5}. Comparación con la aleación en bulto.

3.2.1 Caracterización estructural, microestructural, térmica y termomagnética de las cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente.

El refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de las muestras en forma de cinta por la cara de no contacto con la rueda de cobre, tanto para la cinta recién solidificada como después del tratamiento térmico a 1273 K (1000°C) durante 48 horas, se muestran en las [figuras 3.8 \(a\) y \(b\)](#), respectivamente. La diferencia entre el patrón de difracción experimental (patrón de difracción en color negro) y el calculado (patrón de difracción de color rojo) viene dada por la línea azul en la [figura 3.8](#). Esta se debe, principalmente, al crecimiento de los granos respecto a una dirección cristalográfica preferencial.

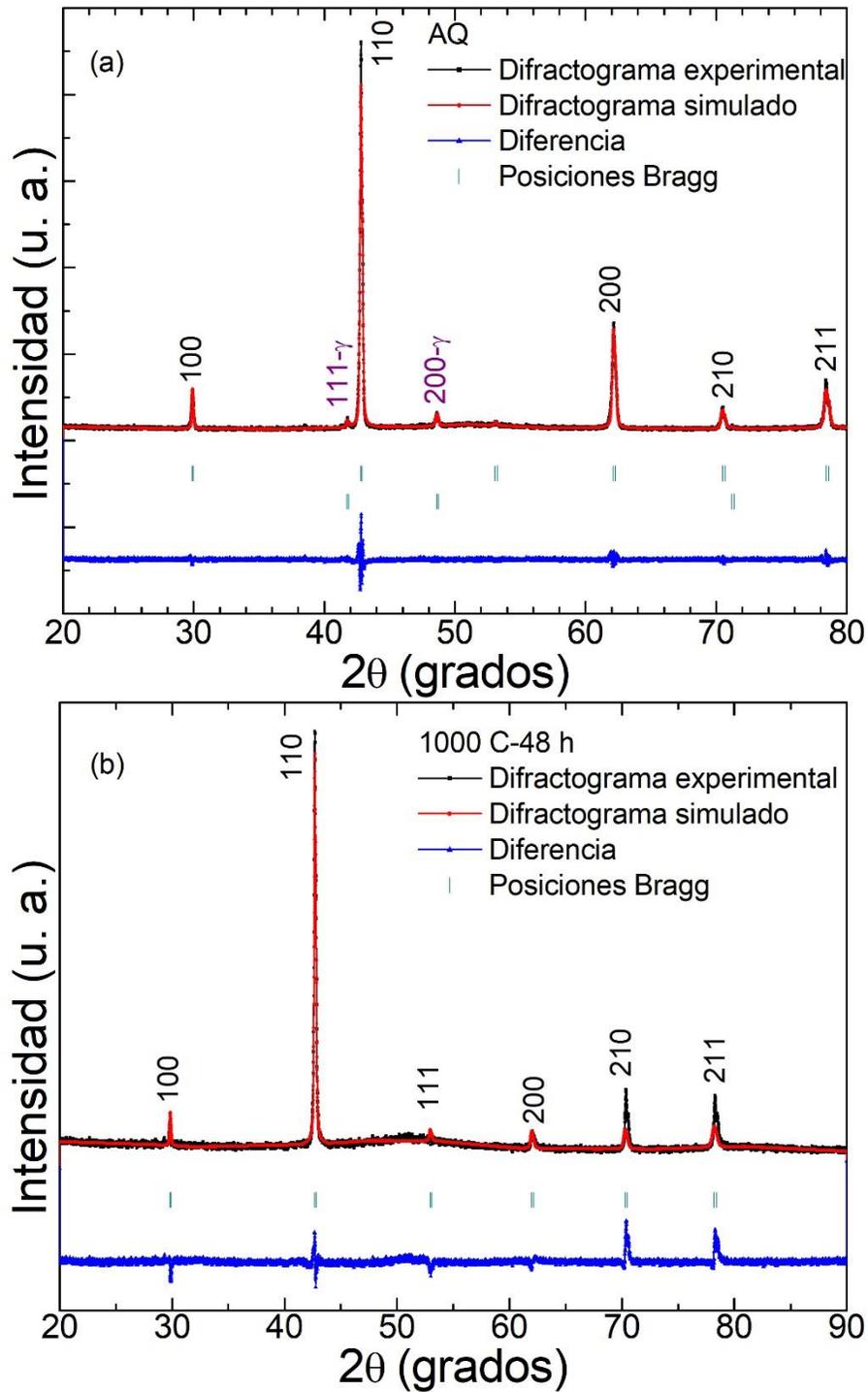


Figura 3.8. Refinamiento Rietveld de los patrones de difracción obtenidos experimentalmente para las cintas recién solidificadas [AQ, (a)], y tratadas térmicamente a 1273 K [1000 °C, (b)], durante 48 horas. Las barras verticales de color verde indican las posiciones de las líneas de Bragg de las fases α' (B2, hilera superior), y γ (hilera inferior en a; esta última sólo se encuentra presente en las cintas recién solidificadas).

Nótese que en las cintas recién solidificadas se observa la presencia de las fases α' y γ , con orientación preferencial en la dirección cristalográfica (110) y (200), respectivamente. El parámetro de celda y el porcentaje en peso obtenido de fase para la fase α' fue 2.9853 Å (± 0.0001 Å) y 88.72 % wt. (± 2.34), respectivamente; por su parte, para la fase γ se obtuvo un parámetro de celda de 3.7434 Å (± 0.0002 Å) y un porcentaje en peso de 15.28 % wt. (± 1.25), respectivamente. La determinación del parámetro de celda se realizó con el método de LeBail, mientras que el porcentaje de fase se obtuvo por medio del refinamiento Rietveld.

Por otro lado, las cintas tratadas térmicamente (1000 °C durante 48 horas), presentan únicamente la fase α' . El parámetro de celda determinado, fue de 2.9849 Å (± 0.0003 Å), y se tiene cierto crecimiento preferencial en la dirección (110). Los parámetros de celda obtenidos para estas fases se encuentran dentro de lo reportado en la literatura [54][55][36]. En caso de la fase α' para muestras en bulto los valores reportados son: 2.987 Å [6], 2.99 Å [30] y 2.997 Å [54]. Por otro lado, los parámetros de celda que han sido reportados para la fase γ son: 3.671 Å [6], 3.768 Å [30] y 3.803 Å [6]. Ahora bien, es conocido que el parámetro de celda de la fase γ depende de la composición x de la aleación [30]; nótese que el valor obtenido de esta fase se encuentra dentro de los valores reportados en la literatura.

Al igual que para las muestras en bulto, se determinó la temperatura de inicio y fin de la transición AFM-FM de las cintas tanto a partir de las curvas $M(T)$ medidas a bajo campo (5 mT) como de las curvas DSC medidas en enfriamiento y calentamiento, resultados que se muestran en las [figuras 3.9 \(a\) y \(b\)](#). Nótese que las cintas, tanto en estado recién solidificado como después del tratamiento, presentan transición AFM-FM (AFM-FM).

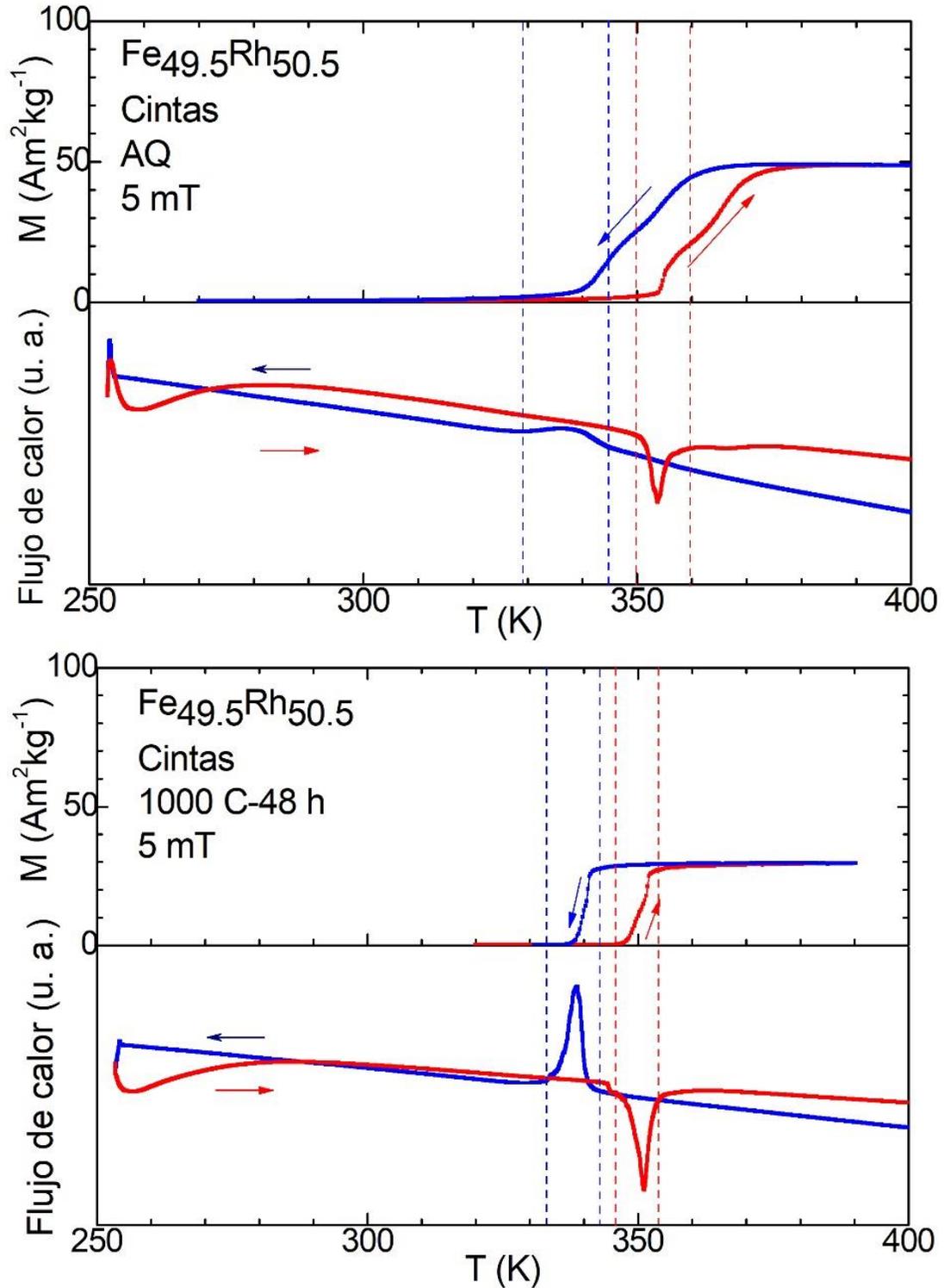


Figura 3.9. Curvas $M(T)$ medidas a campo magnético constante de 5 mT y curvas DSC medidas en calentamiento y enfriamiento para las cintas Fe_{49.5}Rh_{50.5} recién solidificadas (figura superior) y tratada térmicamente a 1273 K (1000 °C) durante 48 horas (figura inferior).

La transición de las cintas recién solidificadas es ancha y se pueden observar dos escalones durante la transición tanto en calentamiento como en enfriamiento. Por otro lado, las cintas tratadas térmicamente presentan una transición también escalonada, pero en un rango de temperatura más estrecho en comparación con las cintas recién solidificadas. La temperatura de transición del estado AFM-FM para las cintas recién solidificadas aparece en el intervalo de temperatura 327-357 K, mientras que en el caso de las cintas tratadas es de 336-354 K. Al comparar las curvas $M(T)^{5\text{mT}}$ con las curvas DSC, se puede apreciar una buena correspondencia en los valores de las temperaturas de inicio y fin de la transición. La comparación de las temperaturas de transición e histéresis térmica, se presenta en la [Tabla 3.3](#). En la muestra tratada térmicamente, la correspondencia de las temperaturas en la transición, es mejor que en la muestra no tratada.

Tabla 3.3. Temperatura de inicio y fin de la transición e histéresis térmica (determinada como $\Delta T_{\text{hyst}} = A_f - M_s$) para las cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente a 1273 K (1000 °C) durante 48 horas, determinada a partir de las curvas DSC medidas en enfriamiento y calentamiento, y curvas $M(T)$ a bajo campo (5 mT).

Muestra	Técnica	As (K)	Af (K)	Ms (K)	Mf (K)	ΔT_{hyst} (K)
Recién solidificada AQ	$M(T)^{5\text{mT}}$	352	372	361	340	11
	DSC	351	357	345	327	12
1000 °C - 48h	$M(T)^{5\text{mT}}$	348	353	342	339	12
	DSC	347	354	340	336	14

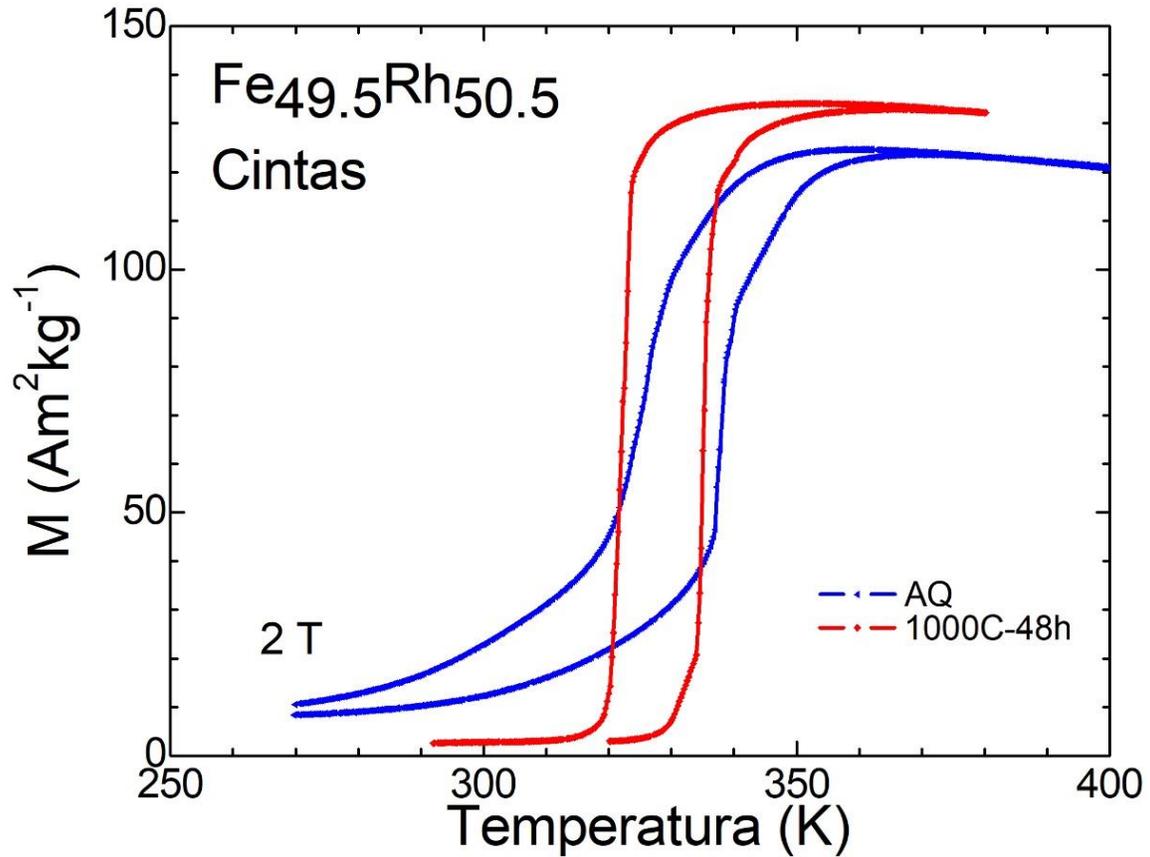


Figura 3.10. Curvas $M(T)$ en calentamiento y enfriamiento medidas a 2 T para las cintas $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$, recién solidificadas (AQ) y tratadas térmicamente a 1273 K (1000 °C) durante 48 horas.

En la [figura 3.10](#), se presentan las curvas $M(T)$ en calentamiento y enfriamiento medidas a 2 T. El salto de magnetización (ΔM) de estado AFM al FM para las cintas recién solidificadas es de $\sim 114.4 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ($\pm 0.3 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$) y para las cintas tratadas térmicamente de $\sim 130.0 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ($\pm 0.8 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$). Nótese que para muestra recién solidificada la transición es escalonada y más ancha que para la muestra tratada térmicamente.

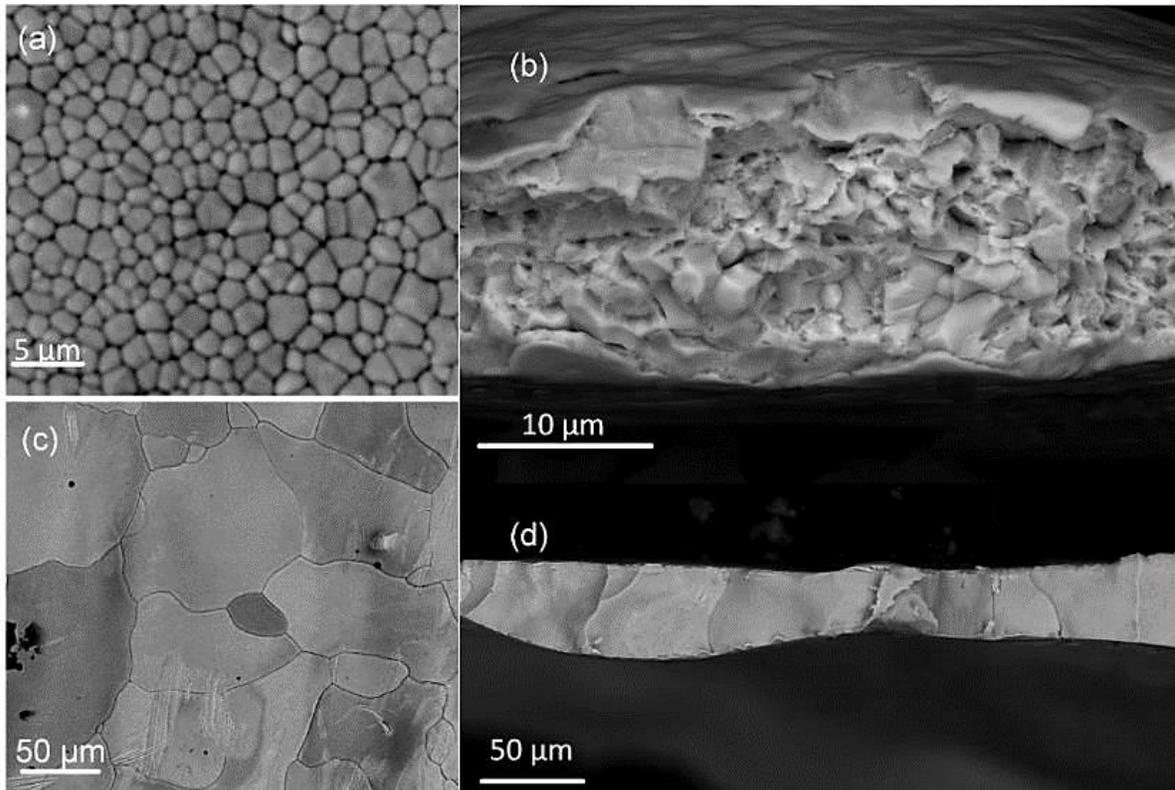


Figura 3.11. Imagen SEM tomada utilizando el detector de electrones retrodispersados (BSE) por la cara de no contacto con la rueda y sección transversal de las cintas $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$ recién solidificadas tratadas térmicamente [(a) y (b)], y [(c) y (d)].

Las figuras 3.11(a) y (c) muestra la microestructura de las cintas por la cara de no contacto con la rueda, para las cintas recién solidificadas y después del tratamiento térmico, respectivamente. Nótese que las cintas no presentan un espesor uniforme. Según la sección transversal (figura 3.11), se observa que los granos en la cinta sin tratamiento térmico [figura 3.11(b)] son pequeños y después del tratamiento térmico éstos crecen considerablemente. El tamaño promedio estimado para los granos en las cintas recién solidificadas fue de $1.8 \mu\text{m}$, mientras que en las cintas tratadas térmicamente es de $79.6 \mu\text{m}$.

3.2.2 Análisis comparativo de la transición magneto-estructural en cintas y aleaciones en bulto de $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$.

Al comparar las curvas de magnetización $M(T)$ a 2T de las rebanadas de la muestra en bulto con respecto a lo obtenido para las cintas tratadas térmicamente (Figura 3.12), podemos observar que la forma que tienen las curvas son muy similares. En ambos casos la transición del estado AFM-FM es relativamente estrecha y el salto de magnetización es similar. En la Tabla 3.4 se compara el salto de magnetización ΔM ; nótese que para las cintas es dos unidades superior con respecto a lo que se obtiene en promedio para las rebanadas, por otro lado el salto es abrupto. Esto sugiere que para éstas el grado de homogeneidad química es superior.

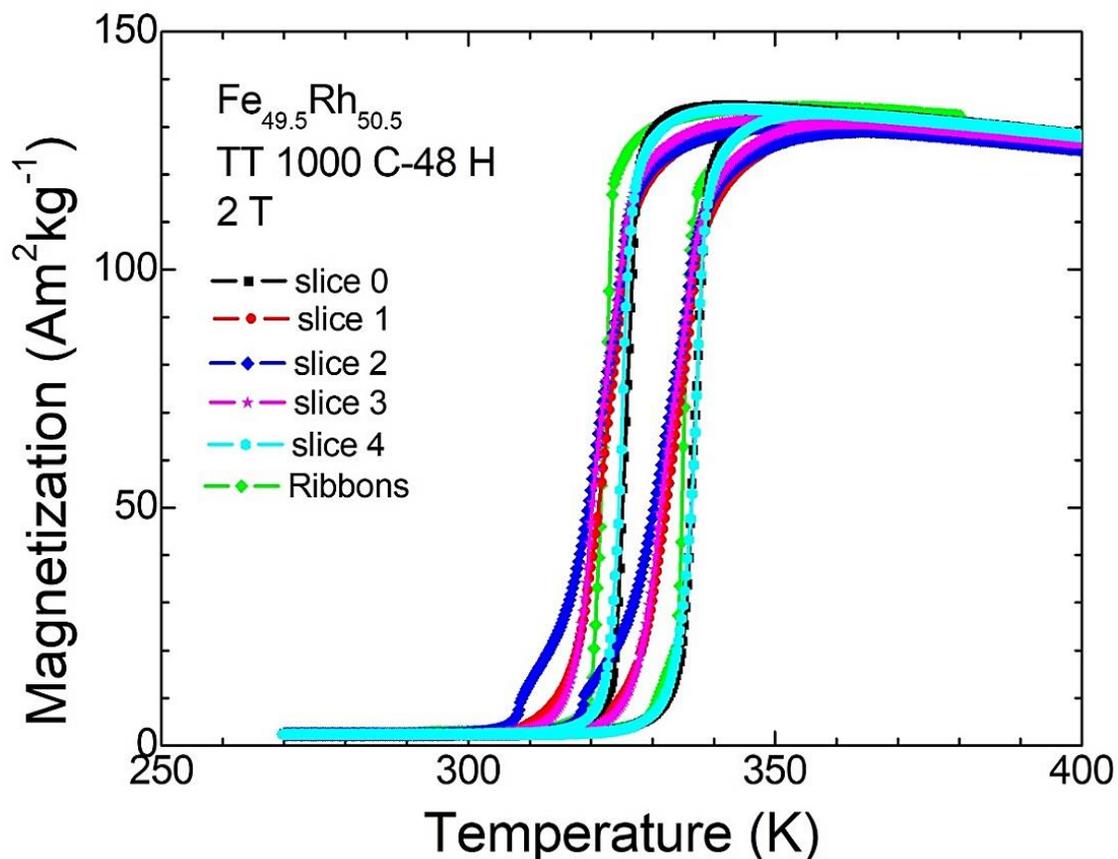


Figura 3.12. Comparación de las curvas de magnetización $M(T)$ medidas a 2 T para las cintas y las rebanadas cortadas de una muestra en bulto de composición $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$ tratada térmicamente a 1273 K (1000 °C) durante 48 horas.

Tabla 3.4. Salto de magnetización (ΔM , en $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$) determinado a partir de la curva $M(T)$ a 2 T para la transición del estado AFM-FM, para las cintas y las rebanadas cortadas de la muestra en bulto de composición $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$.

Muestra	Rebanadas				
	0	1	2	3	4
Bulto	130.3 ± 0.3	127.6 ± 0.5	126.9 ± 0.3	128.4 ± 0.3	130.2 ± 0.5
Cintas			130.0 (± 0.8)		

En la [figura 3.13](#) se comparan las curvas de magnetización a 5 mT y de DSC para las rebanadas cortadas de la muestra en bulto de composición $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$. Se observa que las temperaturas de inicio y fin de la transición AFM-FM (y viceversa) no son muy diferentes a las obtenidas de las curvas DSC. Sin embargo, la coincidencia no es perfecta, a pesar de que en ambas técnicas se usó la misma muestra (y, por ende, la misma masa); a diferencia de las cintas tratadas, en que la coincidencia de las temperaturas de transición es mejor.

La [Tabla 3.5](#) permite comparar las temperaturas de inicio y fin de la transición del estado AFM-FM (FM-AFM), así como la histéresis térmica de cada una de las rebanadas cortadas de la muestra en bulto con lo obtenido para las cintas.

Tabla 3.5. Temperaturas de inicio y de fin e histéresis térmica de la transformación (determinada como $\Delta T_{\text{hyst}} = A_f - M_s$) para las rebanas de la muestra en bulto y cintas de composición $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$ determinadas a partir de las curvas DSC y $M(T)^{5\text{mT}}$.

Reb.	DSC					$M(T)^{5\text{mT}}$				
	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)	ΔT_{hyst} (K)	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)	ΔT_{hyst} (K)
0	339	351	323	312	28	339	341	323	323	28
1	339	355	321	307	33	339	341	323	322	34
2	337	350	322	311	28	338	340	324	322	16
3	338	350	322	311	29	336	337	326	324	12
4	339	351	322	311	29	337	338	326	325	12
Cintas	347	354	340	336	14	348	353	342	339	12

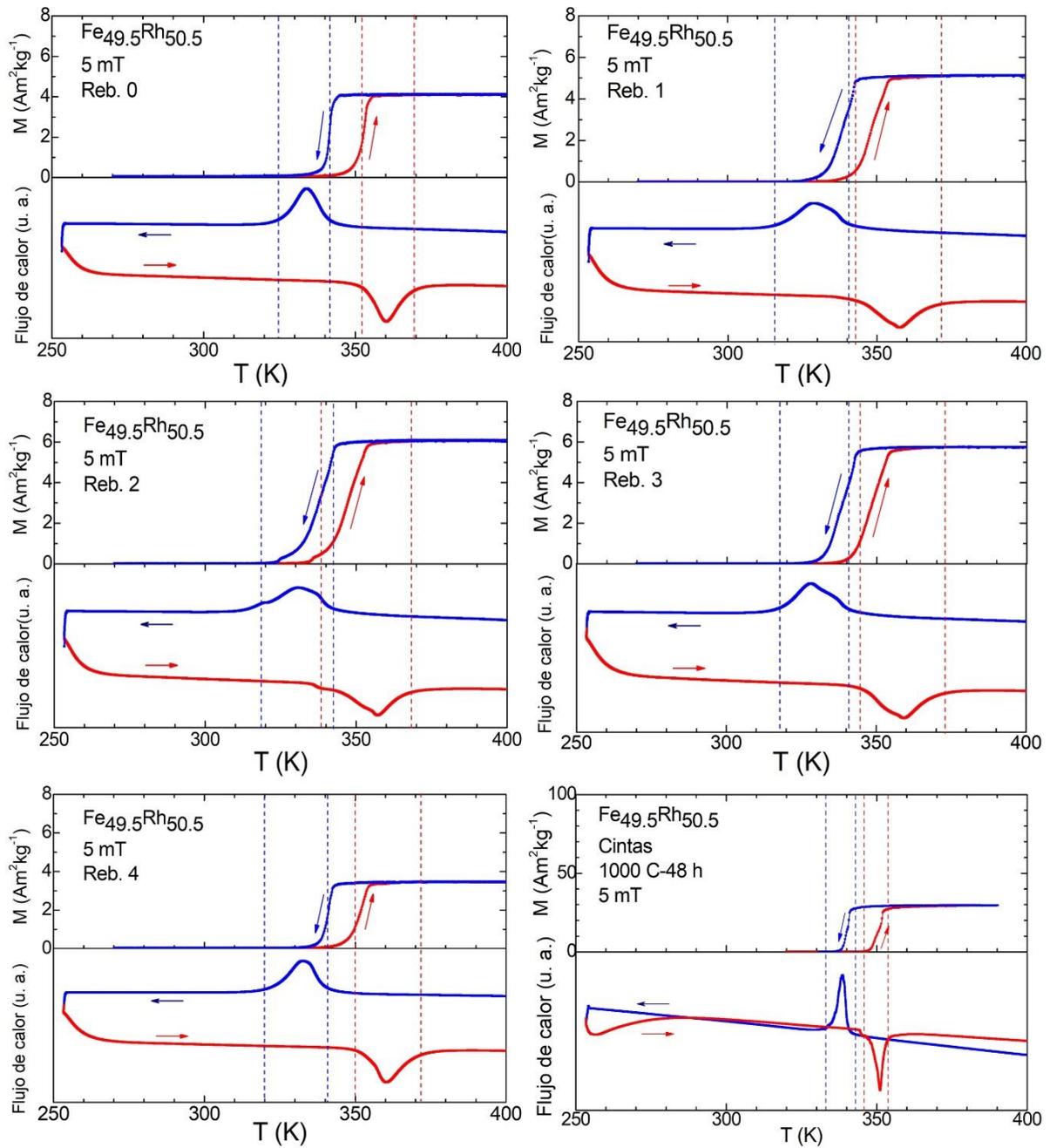


Figura 3.13. Curvas $M(T)$ medidas a 5 mT y curvas DSC medidas en calentamiento y enfriamiento obtenidas para las cintas y las rebanadas cortadas de la muestra en bulto de composición $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$ tratadas térmicamente a 1273 K-48 horas.

Conclusiones.

El estudio estructural, calorimétrico y termomagnético realizado a las muestras en bulto de composición $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ con $x= 50$ y 51 obtenidas mediante la fundición por inducción seguido de un tratamiento térmico a 1273 K ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) por 48 horas y templado en agua, nos permitió llegar a las siguientes conclusiones:

- A diferencia de lo observado previamente para muestras obtenidas mediante la fundición por arco eléctrico seguido del mismo tratamiento térmico, todas las rebanadas cortadas del lingote presentan transición magneto-estructural AFM-FM (FM-AFM). Esto nos permite decir que mediante la fundición por inducción se obtiene una mezcla más homogénea de los elementos constituyentes y por lo tanto es una técnica más apropiada para la fabricación de estas aleaciones.
- Los patrones de difracción para las muestras en bulto caracterizan la composición de fases que se forman en la superficie lo que contrasta con la información que proporcionan las curvas $M(T)$ a 2 T ya que de tenerse la fracción de fase gamma que indican los patrones de difracción el salto de magnetización cuando ocurre la transición AFM-FM (FM-AFM) sería mucho menor que el determinado experimentalmente.
- Si se compara la transición magneto-estructural AFM-FM (FM-AFM) para las muestras en bulto $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ y $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ se observa que para ésta última: (i) la transición magneto-estructural ocurre en un rango más estrecho de temperatura (es decir, es más abrupta); (ii) las temperaturas de inicio y fin de la transición presentan una mayor repetitividad, y; (iii) el salto de magnetización ΔM es, en promedio, mayor.
- La forma abrupta de las curvas $M(T)$ cuando ocurre la transición AFM-FM (FM-AFM) para la composición $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ nos permite predecir que tendrán

efecto magnetocalórico más elevado en comparación con la muestra $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, cuya transición ocurre en un rango considerablemente más ancho de temperatura.

Por su parte, a partir del estudio estructural, microestructural, calorimétrico y termomagnético realizado sobre las cintas y la muestra en bulto ambas de composición $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5}$, concluimos que:

- Al igual que las muestras en bulto, las cintas presentan transición AFM-FM (FM-AFM). Sin embargo, es interesante notar que en las cintas recién solidificadas: (a) aparece la fase B2 en una proporción considerable, 88.72 % wt., según confirmó tanto el análisis por DRX como el salto de magnetización que se mide en las curvas $M(T)$ a 2 T cuando ocurre la transición del estado AFM al FM; (b) la transición AMF-FM (FM-AFM) ocurre en un intervalo ancho de temperatura.
- Si se compara la transición AMF-FM (FM-AFM) de las cintas recién solidificadas con las tratadas térmicamente: (i) ésta es más abrupta; (ii) las temperaturas de inicio y fin de la transición están mejor definidas; (iii) el salto de magnetización ΔM es mayor ($\sim 12\%$), y; (iv) nos permite predecir que tendrán un efecto magnetocalórico más elevado en comparación con las cintas sin tratamiento térmico (cuya transición es más ancha).
- Las temperaturas de transición y el salto de magnetización para la aleación en bulto y las cintas son similares.

Referencias Bibliográfica.

- [1] J. Lyubina, "Magnetocaloric materials for energy efficient cooling," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 5, p. 053002, Feb. 2017.
- [2] M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan, G. Myalikhgulyev, S. A. Nikitin, A. M. Tishin, and A. L. Tyurin, "Alloys of the Fe-Rh system as a new class of working material for magnetic refrigerators," *Cryogenics (Guildf.)*, vol. 32, no. 10, pp. 867–872, Jan. 1992.
- [3] A. M. Tishin, Y. I. Spichkin, V. I. Zverev, and P. W. Egolf, "A review and new perspectives for the magnetocaloric effect : New materials and local heating and cooling inside the human body Une synthèse et de nouvelles perspectives pour l ' effet magnétocalorique : Nouveaux matériaux et chauffage et refroidissement ," *Int. J. Refrig.*, vol. 68, pp. 177–186, 2016.
- [4] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, and O. Gutfleisch, "Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 6, pp. 1–7, 2012.
- [5] S. A. Nikitin, G. Myalikhgulyev, A. M. Tishin, M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan, and A. L. Tyurin, "The magnetocaloric effect in Fe₄₉Rh₅₁ compound," *Phys. Lett. A*, vol. 148, no. 6–7, pp. 363–366, Aug. 1990.
- [6] L. J. Swartzendruber, "The Fe–Rh (Iron-Rhodium) system," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, no. 5, pp. 456–462, Oct. 1984.
- [7] M. P. Annaorazov, H. M. Güven, and K. Bärner, "COP of cooling cycles around the AF–F transition in FeRh based on experimental data," *J. Alloys Compd.*, vol. 397, no. 1–2, pp. 26–30, Jul. 2005.
- [8] M. Takahashi and R. Oshima, "Annealing Effect on Phase Transition of Equiatomic FeRh Alloy," *Mater. Trans. JIM*, vol. 36, no. 6, pp. 735–742, 1995.
- [9] E. Navarro, M. Multigner, A. R. Yavari, and A. Hernando, "The spin glass state of metastable fcc FeRh," *Europhys. Lett.*, vol. 35, no. 4, pp. 307–312, 2003.
- [10] E. Navarro, A. R. Yavari, A. Hernando, C. Marquina, and M. R. Ibarra, "Enthalpies of B2 antiferro-ferromagnetic and metastable fcc-B2 transformations in FeRh," *Solid State Commun.*, vol. 100, no. 1, pp. 57–60, Oct. 1996.
- [11] J. M. Lommel and J. S. Kouvel, "Effects of mechanical and thermal treatment on the structure and magnetic transitions in FeRh," *J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 3, pp. 1263–1264, 1967.
- [12] U. Aschauer, R. Braddell, S. A. Brechbühl, P. M. Derlet, and N. A. Spaldin, "Strain-induced structural instability in FeRh," *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 1, pp. 1–10, 2016.
- [13] Mauricio López-Cruz, "Síntesis y caracterización magnética de aleaciones Fe_{100-x}Rh_x (x=50,51)," tesis para obtener el grado de Ingeniero en Nanotecnología, Universidad Tecnológica de Tulancingo, Hidalgo, Mexico 2016.
- [14] L. Capuano, *International Energy Outlook 2017*, vol. IEO2017. Washington, D.C., 2017.
- [15] A. Zhukov, *Novel Functional Magnetic Materials*, vol. 231. Cham: Springer International Publishing, 2016.

- [16] V. Franco, J. S. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, L. M. Moreno-Ramírez, and A. Conde, "Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices," *Progress in Materials Science*, vol. 93. Elsevier Ltd, pp. 112–232, Apr-2018.
- [17] S. Fähler and V. K. Pecharsky, "Caloric effects in ferroic materials," *MRS Bull.*, vol. 43, no. 4, pp. 264–268, Apr. 2018.
- [18] M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, and A. Kedous-Lebouc, "Advanced materials for magnetic cooling: Fundamentals and practical aspects," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 4, no. 2, p. 021305, Jun. 2017.
- [19] K. M. Boyle and J. K. Barton, "A Family of Rhodium Complexes with Selective Toxicity toward Mismatch Repair-Deficient Cancers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 16, pp. 5612–5624, Apr. 2018.
- [20] M. L. B. Carneiro *et al.*, "Antitumor effect and toxicity of free rhodium (II) citrate and rhodium (II) citrate-loaded maghemite nanoparticles in mice bearing breast cancer," *J. Nanobiotechnology*, vol. 11, no. 1, p. 4, 2013.
- [21] E. Stern-Taulats *et al.*, "Barocaloric and magnetocaloric effects in Fe₄₉Rh₅₁," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 89, no. 21, pp. 1–8, 2014.
- [22] E. Stern-Taulats *et al.*, "Reversible adiabatic temperature changes at the magnetocaloric and barocaloric effects in Fe₄₉Rh₅₁," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 15, p. 152409, Oct. 2015.
- [23] S. A. Nikitin, G. Myalikgulyev, M. P. Annaorazov, A. L. Tyurin, R. W. Myndyev, and S. A. Akopyan, "Giant elastocaloric effect in FeRh alloy," *Phys. Lett. A*, vol. 171, no. 3–4, pp. 234–236, Dec. 1992.
- [24] K. A. Asatryan, M. P. Annaorazov, A. K. Dovletov, S. A. Nikitin, and A. L. Tyurin, "Anomalously high entropy change in FeRh alloy," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 3, pp. 1689–1695, 2002.
- [25] P. A. Algarabel *et al.*, "Giant room-temperature magnetoresistance in the FeRh alloy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 22, pp. 3061–3063, May 1995.
- [26] J. van Driel, R. Coehoorn, G. J. Strijkers, E. Brück, and F. R. de Boer, "Compositional dependence of the giant magnetoresistance in Fe_xRh_{1-x} thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 2, pp. 1026–1036, Jan. 1999.
- [27] M. R. Ibarra and P. A. Algarabel, "Giant volume magnetostriction in the FeRh alloy," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 6, pp. 4196–4199, Aug. 1994.
- [28] C. Paduani, "Magnetic properties of Fe–Rh alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 12, pp. 6251–6254, Dec. 2001.
- [29] V. I. Zverev, A. M. Saletsky, R. R. Gimaev, A. M. Tishin, T. Miyanaga, and J. B. Staunton, "Influence of structural defects on the magnetocaloric effect in the vicinity of the first order magnetic transition in Fe_{50.4}Rh_{49.6}," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 19, pp. 1–6, 2016.
- [30] A. Chirkova *et al.*, "The effect of the microstructure on the antiferromagnetic to ferromagnetic transition in FeRh alloys," *Acta Mater.*, vol. 131, pp. 31–38, Jun. 2017.
- [31] A. Chirkova, K. P. Skokov, L. Schultz, N. V. Baranov, O. Gutfleisch, and T. G. Woodcock, "Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions," *Acta Mater.*, vol. 106, pp. 15–21, Mar. 2016.

- [32] K. Ohtake *et al.*, “X-Ray Diffraction Measurements of the Fe-Rh Alloy Under High Magnetic Fields and at High Temperatures,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 50, no. 1, pp. 1–4, Jan. 2014.
- [33] M. Manekar and S. B. Roy, “Thermomagnetic history effects across the first order magneto-structural transition in the giant magnetocaloric Fe-Rh alloy,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 64, no. 1, pp. 19–25, 2008.
- [34] M. Loving, “Understanding the magnetostructural transformation in FeRh thin film,” Northeastern University, 2013.
- [35] C. F. Sánchez-Valdés *et al.*, “Investigating the effect of cooling rate on the AFM-FM transition and the magnetic entropy change in Fe₄₉Rh₅₁ bulk alloys,” 2019.
- [36] J. S. Kouvel and C. C. Hartelius, “Anomalous Magnetic Moments and Transformations in the Ordered Alloy FeRh,” *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 3, pp. 1343–1344, Mar. 1962.
- [37] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, and A. Yekini, “NEGATIVE MAGNETOCALORIC EFFECT IN Fe_{1-x}Rh_x COMPOUNDS,” *Second IIF-IIR Int. Conf. Magneto Refrig. Room Temp.*, p. 223, 2007.
- [38] Y. Feng, T. Fukuda, and T. Kakeshita, “Time dependent nature of first order antiferro–ferro magnetostructural transition in Fe_{0.45}Rh_{0.45}Pd_{0.1} alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 577, no. SUPPL. 1, pp. S52–S55, Nov. 2013.
- [39] M. Manekar and S. B. Roy, “Reproducible room temperature giant magnetocaloric effect in Fe–Rh,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 19, p. 192004, Oct. 2008.
- [40] S. Maat, J.-U. Thiele, and E. E. Fullerton, “Temperature and field hysteresis of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in epitaxial FeRh films,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 21, p. 214432, Dec. 2005.
- [41] S. Inoue, N. N. Phuoc, J. Cao, N. T. Nam, H. Y. Y. Ko, and T. Suzuki, “Structural and magneto-optical properties of FeRh thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 7, p. 07B312, Apr. 2008.
- [42] W. Lu, N. T. Nam, and T. Suzuki, “First-order magnetic phase transition in FeRh-Pt thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 7, p. 214432, 2009.
- [43] A. Tohki *et al.*, “Effect of high temperature annealing on ion-irradiation induced magnetization in FeRh thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 7, p. 07A742, Apr. 2012.
- [44] D. Kande, S. Pisana, D. Weller, D. E. Laughlin, and J.-G. Zhu, “Enhanced B2 Ordering of FeRh Thin Films Using B2 NiAl Underlayers,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 47, no. 10, pp. 3296–3299, Oct. 2011.
- [45] M. Castiella *et al.*, “Structural investigation of magnetic FeRh epitaxial films,” *Mater. Res. Express*, vol. 2, no. 8, p. 086401, Aug. 2015.
- [46] C. Le Graët *et al.*, “Sputter Growth and Characterization of Metamagnetic B2-ordered FeRh Epilayers,” *J. Vis. Exp.*, no. 80, pp. 1–8, Oct. 2013.
- [47] R. C. Budhani, T. C. Goel, and K. L. Chopra, “Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 4, no. 5, pp. 549–561, 1982.
- [48] B. Karpe, B. Kosec, and M. Bizjak, “Analyses of the melt cooling rate in the melt-spinning process,” vol. 51, no. 2, pp. 59–66, 2012.

- [49] B. C. Richard, *ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS CHARACTERIZATION*. United States of America: Manning Publications Co., 1992.
- [50] D. Manau, F. Fábregues, V. Arroyo, W. Jiménez, J. A. Vanrell, and J. Balasch, "Hemodynamic changes induced by urinary human chorionic gonadotropin and recombinant luteinizing hormone used for inducing final follicular maturation and luteinization," *Fertil. Steril.*, vol. 78, no. 6, pp. 1261–1267, Dec. 2002.
- [51] S. Foner, "Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, Jul. 1959.
- [52] P. Kushwaha, A. Lakhani, R. Rawat, and P. Chaddah, "Influence of thermal annealing and magnetic field on first order magnetic transition in Pd substituted FeRh," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 200, no. 3, p. 032038, Jan. 2010.
- [53] P. Kushwaha, A. Lakhani, R. Rawat, and P. Chaddah, "Influence of thermal annealing and magnetic field on first order magnetic transition in Pd substituted FeRh," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 200, no. SECTION 3, 2010.
- [54] J. B. McKINNON, D. MELVILLE, and E. W. LEE, "The antiferromagnetic-ferromagnetic transition in iron-rhodium alloys," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 3, p. S46, 1969.
- [55] M. Wolloch *et al.*, "Impact of lattice dynamics on the phase stability of metamagnetic FeRh: Bulk and thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 17, p. 174435, Nov. 2016.

Anexo I. Patrón de difracción del portamuestras que se utilizó para montar las rebanadas de las muestras en bulto y medir su patrón de difracción.

En la [figura A.1](#), se muestra el patrón de difracción del portamuestras utilizado para caracterizar las rebanadas de las muestras en bulto. El mismo se compara con el patrón de difracción de la rebanada dos de la muestra en bulto de composición $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ obtenido en las mismas condiciones (paso, y tiempo de conteo). El objetivo es mostrar que el “halo” amorfo que se observa para $2\theta \leq 40^\circ$ no proviene del portamuestras; nótese la diferencia en este intervalo angular en el número de conteos.

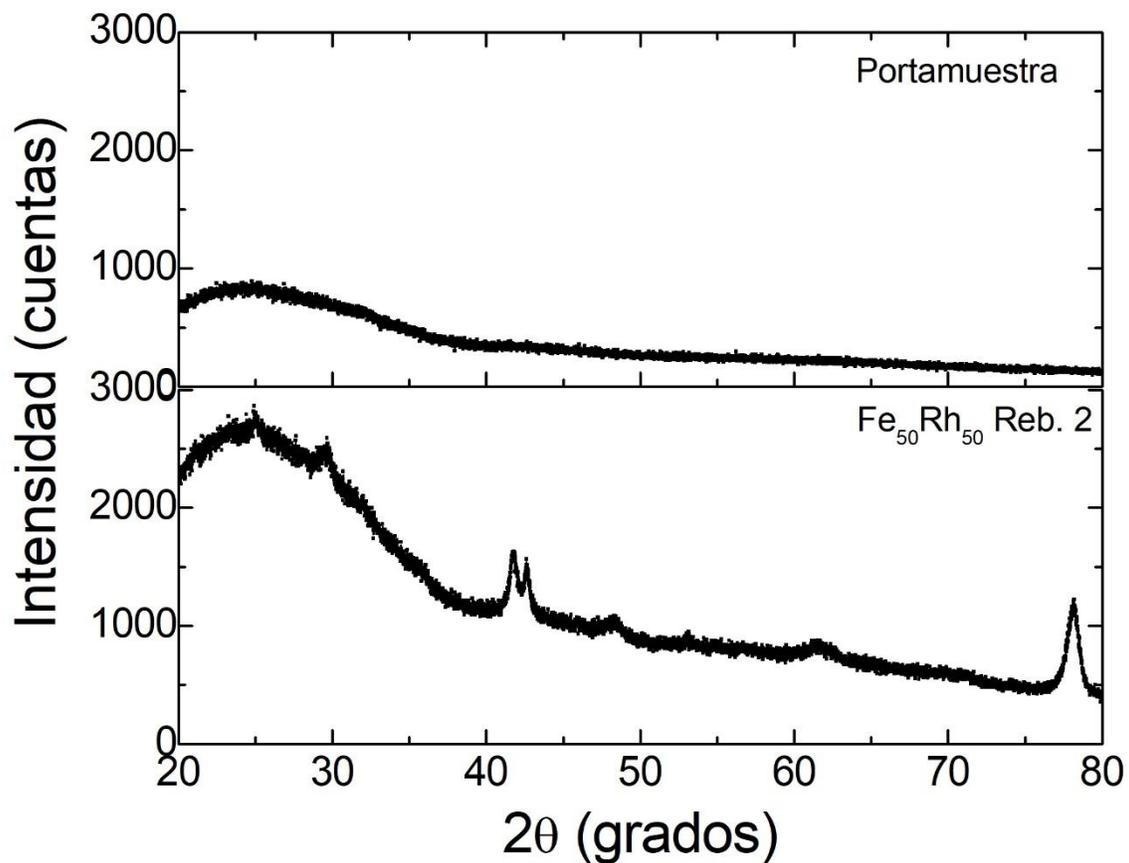


Figura A.1. Comparación del patrón de difracción del portamuestra (figura superior) y de la rebanada 2 de la aleación $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ (figura inferior).