



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Síntesis por solidificación rápida y caracterización
magneto-estructural y magnetocalórica de la aleación
cuaternaria $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$**

Tesis que presenta

Mauricio López Cruz

Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

San Luis Potosí, S.L.P., 13 de julio de 2020



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis por solidificación rápida y caracterización magneto-estructural y magnetocalórica de la aleación cuaternaria $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$** ” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por Mauricio López Cruz y aprobada el día **13 de julio de 2020** 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. Sergio Díaz Castañón
(Miembro del Comité Tutorial)

Dr. Jonathan Zamora Mendieta
(Miembro del Comité Tutorial)



Créditos Institucionales

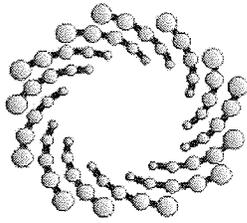
Esta tesis fue elaborada en los laboratorios de la División de Materiales Avanzados (DMAv) y el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

La tesis se desarrolló 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, Conacyt (No. de registro: 831827).

La investigación desarrollada para la presente tesis recibió el apoyo financiero del proyecto de Ciencia Básica SEP-CB-2017-2018-A1-S-37066, otorgado por el Fondo Sectorial de Educación Pública (SEP) y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) cuyo Responsable Técnico es el Dr. César Fidel Sánchez Valdés (Universidad Autónoma de Ciudad Juárez).

Durante el trabajo de tesis se recibió apoyo técnico por parte de los técnicos académicos del LINAN: M.C Beatriz Adriana Rivera Escoto y M. C. Fabiola Estrella Figueroa Cervantes.



IPICYT

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

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 059 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 13 días del mes de julio del año 2020, 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. Sergio Díaz Castañón	Presidente	IPICYT
Dr. Jonathan Zamora Mendieta	Secretario	IPICYT
Dr. José Luis Sánchez Llamazares	Sinodal	IPICYT

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

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Mauricio López Cruz

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis por solidificación rápida y caracterización magneto-estructural y magnetocalórica de la aleación cuaternaria $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 12:10 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 13 días del mes de julio de 2020.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Dedicatoria

Dedico todo este trabajo a mis padres, el señor Máximo López y la señora Virginia Cruz, quienes me han apoyado incondicionalmente, tanto económica, como emocionalmente. A ellos les debo mi vida y agradezco infinitamente que me hayan inculcado valores y principios para seguir adelante día a día. De igual manera, al señor Jorge de los Santos (actual esposo de mi madre), quien gracias a su carisma y entrega ha formado parte de mi familia.

Así mismo, quiero hacer una especial dedicatoria a un gran amigo, el señor Manuel Medina Muñiz, quien se adelantó en este camino de la vida, pero, siempre estuvo conmigo en las buenas y en las malas. De él aprendí mucho y me enseñó a salir adelante por propios méritos. Gracias por tu gran apoyo amigo mío, siempre te recordaré y te llevaré en mi corazón.

A mi asesor, quien aparte de brindarme sus conocimientos, me ha enseñado a perseverar para alcanzar lo que quiero y de quien he aprendido que “lo que sucede, conviene ...”.

A mi novia Tania Monserrat Girón Nava, por sus consejos y motivación en todo momento.

Agradecimientos

Agradezco a mi asesor, el Dr. José Luis Sánchez Llamazares, investigador Titular nivel C de la División de Materiales Avanzados (DMAv) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C, por el gran apoyo personal y profesional que me brindó, por el tiempo y la paciencia ya que, sin su ayuda, esta tesis no se hubiese logrado. Así mismo, extendiendo un agradecimiento al Dr. Jonathan Zamora Mendieta por su apoyo en la parte técnica y de análisis de resultados y por la motivación que día a día me brindó.

Al Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias Nanotecnología (LINAN) y la DMAv del IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones para la síntesis y caracterización de la aleación $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$. Agradezco el apoyo técnico recibido por parte del personal del LINAN, a la M.C. Beatriz Adriana Rivera Escoto y M.C Fabiola Estrella Figueroa Cervantes.

De igual, manera agradezco al Dr. César Fidel Sánchez, de la División Multidisciplinaria de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez (UACJ), por el apoyo en el cálculo de las propiedades magnetocalóricas de las aleaciones estudiadas.

Agradezco también a mi Comité Tutoral, formado por los Doctores Sergio Díaz Castañón, Jonathan Zamora Mendieta y José Luis Sánchez Llamazares, por la atención brindada durante este período y sus sugerencias para el mejoramiento del trabajo desarrollado y mi formación profesional.

Por último, agradezco al CONACYT por la beca otorgada para realizar mis estudios de Maestría en Nanociencias y Materiales.

Contenido

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

Contenido

INTRODUCCIÓN	1
Bibliografía de la introducción.....	4
CAPITULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	6
1.1 Efecto magnetocalórico (EMC)	6
1.1.1 Medición del EMC: directa e indirecta.....	10
1.1.2 Capacidad de refrigeración.....	11
1.2 Propiedades estructurales y magnéticas de las aleaciones cuaternarias Ni-Co-Mn-Ti.....	13
1.3 Estudios realizados acerca de las propiedades magnetocalóricas de la aleación $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$	15
Bibliografía del capítulo 1.....	28
CAPITULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	31
2.1 Fabricación de aleaciones Ni-Co-Mn-Ti.....	31
2.1.1 Preparación de aleaciones en bulto mediante fundición por arco eléctrico.	31
2.1.2. Obtención de cintas por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio.....	33
2.1.3 Tratamientos térmicos	35
2.3 Análisis por difracción de rayos X (DRX)	37
2.3 Calorimetría diferencial de barrido	38
2.4 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X. ...	40
2.5 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría vibracional.	41
Bibliografía del capítulo 2.....	43
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
3.1 Análisis microestructural, estructural, térmico y termomagnético	45

3.2 Propiedades magnetocalóricas.....	56
Bibliografía del capítulo 3.....	64
CONCLUSIONES	65

Resumen

En el presente trabajo de tesis se estudian las propiedades estructurales, microestructurales, térmicas y magnéticas de cintas recién solidificadas (referidas como *as-cast*) y tratadas térmicamente desde 973 K a 1173 K (700 °C – 900 °C; 30 min.) de la aleación cuaternaria de composición nominal $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$. Las cintas se fabricaron mediante la técnica de temple rotatorio a partir de una muestra aleada previamente en horno de arco eléctrico. Se obtuvieron dos series de la misma composición nominal a velocidades de la rueda de 20 ms^{-1} y 8 ms^{-1} . Para la aleación *as-cast* obtenida a 20 m/s, el patrón de difracción de rayos X revela que coexisten dos fases: martensítica (MST) con estructura cristalina monoclinica de modulación 5M y austenita (AST) con estructura cúbica tipo B2. La temperatura de la transformación magneto-estructural se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC; entre 240-390 K), y análisis termomagnético. Con la reducción de la velocidad rotacional de la rueda a 8 ms^{-1} la temperatura de transición estructural aumenta acercándose a la temperatura de Curie de la austenita T_C^A (328 K), con lo cual el salto de magnetización asociado a la transición MST-AST se reduce. Para las muestras tratadas térmicamente, se encontró que para ambas series la temperatura de inicio de la transformación MST-AST aumenta linealmente con la temperatura de tratamiento térmico. Las micrografías SEM de la sección transversal muestran la formación de granos alargados con su eje mayor orientado según el gradiente de temperatura. Las cintas *as-cast* obtenidas a 20 m/s muestran su transición magneto-estructural en torno a temperatura ambiente; las mismas muestran un salto de magnetización ΔM para un campo magnético aplicado de 2 T de $64 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. La variación de entropía magnética máxima $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ para 2 T fue de $13.8 (9.5) \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ para la transformación MST-AST (AST-MST); estos valores son inferiores a lo reportado previamente para la aleación en cinta $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ para la transformación MST-AST (de $27.2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), lo que se explica, sobre todo, porque en nuestro caso la transición es más ancha. Sin embargo, es superior a lo reportado por otros autores para aleaciones Ni-Co-Mn-Ti con composiciones estequiométricas semejantes.

Abstract

In this thesis the structural, microstructural, thermal and magnetic properties of as-solidified and heat treated (from 973 K to 1173 K; 30 minutes) melt-spun ribbons of a quaternary alloy of nominal composition $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ were studied. Ribbons were manufactured using the melt-spinning technique from a bulk sample previously produced by arc melting. Two series of ribbon samples of the same nominal composition were obtained at speeds of the rotating copper wheel of 20 ms^{-1} and 8 ms^{-1} . For the as-solidified obtained at 20 m/s , the X-ray diffraction pattern reveals the coexistence of two phases: austenite (AST) with cubic structure B2-type (major) and martensite (MST) with a monoclinic crystal structure and 5M modulation. The temperature of the magnetostructural transformation was investigated by differential scanning calorimetry (DSC, between 240-490 K) and thermo-magnetic analysis. With the reduction of the linear speed of the wheel to from 20 to 8 ms^{-1} , the structural transition temperature increases approaching the Cure temperature of austenite T_C^A (328 K), reducing the magnetization change associated with the MST-AST (an vice versa) transition. For thermally annealed samples, the starting temperature of the MST-AST transformation A_s increases linearly with the heat treatment temperature. SEM micrographs of the cross section show the formation of elongated grains with their major axis oriented through according to the temperature gradient. The as-solidified ribbons obtained at 20 m/s show their magnetostructural transition around room temperature; they show a magnetization change ΔM at 2 T of $64 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. The maximum magnetic entropy change $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ for a magnetic field change of 2 T was 13.8 (9.5) $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ for the MST-AST (AST-MST) transformation; the values are lower than the previously reported for $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ ribbons for the MST-AST transformation ($27.2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), a fact that is mainly explained because the synthesized ribbon samples show a wider magnetostructural transition. However, $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ values are somewhat superior to those reported by other authors for Ni-Co-Mn-Ti alloys with similar compositions.

INTRODUCCIÓN

La sociedad moderna es inimaginable sin los sistemas de refrigeración. Los sistemas de enfriamiento que se utilizan hoy día están basados en la tecnología de compresión/expansión de gases. Sin embargo, estos tienen la desventaja de que el gas si escapa por una rotura o porque termina la vida útil del sistema contamina el medio ambiente. Los gases utilizados son clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), hidrofluorocarbonos (HFC) e hidrocarburos (HCs), los que disminuyen la capa de ozono contribuyendo al efecto invernadero. Además de lo anterior, estos sistemas de refrigeración han llegado al límite de su eficiencia energética y dado su uso masivo consumen una parte importante de toda la energía que se produce. Por ejemplo, tan solo en los Estados Unidos de América, Japón, la Unión Europea y demás países desarrollados, el consumo de energía para la refrigeración oscila entre el 20% y 30% de toda la energía eléctrica generada [1]. Por otro lado, las predicciones indican que con el calentamiento global, el desarrollo económico y el aumento de la población mundial crecerá dramáticamente en el futuro cercano [2]. Debido a esto, actualmente se investiga intensamente en el desarrollo de nuevas tecnologías de refrigeración que sean energéticamente más eficientes y no contaminantes del medio ambiente que sean capaces de satisfacer y mantener las futuras necesidades en cuanto a los sistemas de enfriamiento, ya sean frigoríficos o sistemas de aire acondicionado.

Una de las alternativas de refrigeración de estado sólido es la llamada refrigeración magnética, que se basa en el efecto magnetocalórico (EMC). La misma presenta ventajas importantes con respecto a la refrigeración convencional ya que en lugar de utilizar un gas como sustancia de trabajo utiliza un sólido, el cual no contamina de manera directa el medio ambiente. Por otro lado, como el sistema de refrigeración no usa un gas a alta presión, el diseño es mecánicamente más sencillo, menos ruidoso y también de menor costo de mantenimiento. Además, los sistemas de refrigeración magnética son más eficientes energéticamente (~ 30%) que los convencionales [3].

El EMC consiste en el cambio de temperatura que experimenta un material, comúnmente ferromagnético, cuando es sometido a un campo magnético externo $\mu_0 H$ en condiciones adiabáticas ΔT_{ad} . Este fenómeno fue descubierto por Weiss y Piccard en 1917 utilizando

Ni como material de estudio [4]. Diez años más tarde, Giauque y Debye propusieron obtener temperaturas ultra bajas por desmagnetización adiabática de una sal paramagnética [5], [6], y en 1933 Giauque y MacDougall alcanzaron una temperatura de 25 mK empleando como sustancia refrigerante $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [7].

Recientemente, las aleaciones cuaternarias Ni-Co-Mn-Ti han sido objeto de estudio a causa de su elevado EMC, el cual se reportó por primera vez por *Wei y colaboradores* en 2015 [8]. Posteriormente, en 2019 *Nevez Bez y colaboradores* reportaron que la composición $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$ muestra uno de los mayores valores de variación de entropía magnética máxima $|\Delta S_M|^{\max}$ a temperatura ambiente reportados en la literatura para una variación de campo magnético $\mu_0 \Delta H$ de 2 T [9]. Por lo tanto, es de interés actual estudiar este tipo de aleaciones para evaluar su potencial como sustancias de trabajo para el desarrollo de sistemas de refrigeración magnética a temperatura ambiente [10], [11]. Además, las aleaciones Ni-Co-Mn-Ti poseen propiedades, tales como magnetostricción, magnetorresistencia, conductividad magnetotérmica, conversión directa de energía calorífica a eléctrica y efecto magnetocalórico, las cuales, pueden ser también de interés para posibles aplicaciones tecnológicas [8], [12].

Estas propiedades físicas están asociadas a la transición magneto-estructural de primer orden que estas presentan, la cual es de tipo martensítico. Esta transición toma lugar desde una fase austenita de alta temperatura con estructura cristalina cúbica tipo B2 a una fase martensita de baja temperatura donde coexiste una estructura cristalina tetragonal $L1_0$ ($P4/mm$) y monoclinica ($P2/m$) [13]–[15].

Considerando las propiedades reportadas para la aleación $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$ [9], en el presente trabajo se aborda su síntesis por solidificación rápida en condiciones similares a las reportadas por estos autores (velocidad de la rueda 20 ms^{-1}), así como su caracterización magneto-estructural y magnetocalórica en estado recién solidificado. Además de esto, se estudió el efecto de un tratamiento térmico corto (30 minutos) a diferentes temperaturas entre 973 K (700 °C) y 1173 K (900 °C), así como la reducción de la velocidad de la rueda a 8 ms^{-1} en la transformación estructural martensítica. Por lo tanto, el objetivo general de este trabajo de tesis se puede enunciar como sigue: sintetizar

la aleación cuaternaria $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ en forma de cinta por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio en condiciones similares a las reportadas en la literatura, el efecto de un tratamiento térmico corto a diferentes temperaturas y la reducción de la velocidad de la rueda, estudiar sus propiedades magneto-estructurales y magnetocalóricas y compararlas con lo reportado por estos autores.

Por su parte, los objetivos específicos son:

- Sintetizar cintas de composición nominal $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ empleando la técnica de temple rotatorio a velocidades de la rueda de cobre de 20 y 8 ms^{-1} .
- Determinar las fases presentes a temperatura ambiente por difracción de rayos X (DRX), y caracterizar la microestructura y la composición química elemental por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos X (EDS), respectivamente.
- Analizar el efecto del tratamiento térmico en la transición estructural por calorimetría diferencial del barrido (DSC) y análisis termomagnético.
- Caracterizar propiedades magnetocalóricas para las cintas recién solidificadas cuya transición magneto-estructural se acerque más a lo reportado en la literatura.

La tesis se divide en los 4 capítulos, o secciones, cuyo contenido es el siguiente:

Capítulo 1. Se explica fenomenológicamente en qué consiste el EMC, así como, los métodos que se utilizan para medirlo de manera directa e indirecta. Además, se presenta un resumen de los estudios realizados hasta ahora sobre las propiedades magneto-estructurales y magnetocalóricas de aleaciones cuaternarias Ni-Co-Mn-Ti.

Capítulo 2. En este capítulo se describe brevemente las técnicas experimentales utilizadas para sintetizar por enfriamiento ultrarrápido la aleación $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ en forma de cinta, así como las técnicas utilizadas para su caracterización estructural, microestructural, térmica y magnética.

Capítulo 3. En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos a partir del análisis estructural, microestructural, térmico, termomagnético y magnetocalórico. Con este fin se emplearon las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), microscopía

electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y magnetometría de muestra vibrante (VSM).

Conclusiones. Por último, se presentan conclusiones generales de la tesis.

Al final de cada capítulo se citan las referencias bibliográficas utilizadas. El sistema de unidades que se utiliza en la presente tesis para reportar los valores de las distintas magnitudes físicas es el Sistema Internacional (SI).

Bibliografía de la introducción

- [1] B. Dean, J. Dulac, T. Morgan, and U. Remme, "The Future of Cooling: Opportunities for energy-efficient air conditioning," *Futur. Cool.*, pp. 11–13, 2018.
- [2] S. Khalid, S. Azad, A. Naz, Z. Rahman, and A. Iqbal, "Climate Change : A Review of the Current Trends and Major Environmental Effects," *Sci. Technol. Dev.*, vol. 36, no. December, pp. 160–176, 2017.
- [3] K. G. Sandeman, "Magnetocaloric materials: The search for new systems," *Scr. Mater.*, vol. 67, no. 6, pp. 566–571, 2012.
- [4] P. Weiss and A. Piccard, "Le phénomène magnétocalorique," *J. Phys.*, vol. 7, no. 1, pp. 103–109, 1917.
- [5] P. Debye, "Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur," *Ann. Phys.*, vol. 386, no. 25, pp. 1154–1160, 1926.
- [6] W. F. Giauque, "Thermodynamic Treatment of Certain Magnetic Effects. A Proposed Method of Producing Temperatures Considerably Below 1° Absolute," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 49, pp. 1864–1870, 1927.
- [7] A. Smith, "Who discovered the magnetocaloric effect? Warburg, Weiss, and the connection between magnetism and heat," *Eur. Phys. J. H*, vol. 38, no. 4, pp. 507–517, 2013.
- [8] Z. Y. Wei *et al.*, "Realization of multifunctional shape-memory ferromagnets in all- d-metal Heusler phases," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 2, 2015.
- [9] H. Neves Bez *et al.*, "Giant enhancement of the magnetocaloric response in Ni–Co–Mn–Ti by rapid solidification," *Acta Mater.*, vol. 173, pp. 225–230, Jul. 2019.
- [10] 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, 2016.
- [11] Z. Y. Wei *et al.*, "Magnetostructural martensitic transformations with large volume changes and magneto-strains in all-d-metal Heusler alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 7, Aug. 2016.
- [12] K. Yu *et al.*, "Dependence of microstructure and magnetism on deposition temperature in Ni-Co-Mn-Ti all-d Heusler alloy thin films," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 484, pp. 31–36, Aug. 2019.
- [13] K. Liu *et al.*, "Magnetic-field-induced metamagnetic reverse martensitic transformation and magnetocaloric effect in all-d-metal Ni_{36.0}Co_{14.0}Mn_{35.7}Ti_{14.3} alloy ribbons," *Intermetallics*, vol. 110, Jul. 2019.
- [14] K. Liu *et al.*, "Martensitic transformation and giant magneto-functional properties in all-d-metal Ni-Co-Mn-Ti alloy ribbons," *J. Alloys Compd.*, pp. 78–92, Jun. 2019.
- [15] C. Ma, K. Liu, X. Han, S. Yang, N. Ye, and J. Tang, "Martensitic transformation and magnetocaloric effect in melt-spun Mn₅₀Ni_{31.5}Co_{8.5}Ti₁₀ all-3d-metal alloy ribbons," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 493, p. 165733, Jan. 2020.

CAPITULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se describen los conceptos teóricos más importantes para el entendimiento del trabajo realizado. El mismo se estructura de la siguiente manera: en el epígrafe 1.1 se definen las propiedades magnetocalóricas que caracterizan a un material ferromagnético (cuya transición magnética es de segundo orden). Se define también la capacidad de refrigeración. En el epígrafe 1.2 se describe la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de las aleaciones $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$. Por último, en el epígrafe 1.3 se describen los estudios que se han realizado hasta el momento por otros autores acerca de sus propiedades magnetocalóricas.

1.1 Efecto magnetocalórico (EMC)

El fenómeno que modifica la temperatura de un material en condiciones adiabáticas ΔT_{ad} cuando se aplica una variación de campo magnético externo $\mu_0\Delta H$, se conoce como efecto magnetocalórico (EMC). Este es una propiedad intrínseca de todos los materiales que poseen átomos con momento magnético propio. Dicho fenómeno, fue descubierto hace más de 100 años por Weiss y Piccard [1], [2]. Si se magnetiza el material a temperatura constante (isotérmicamente), se tiene una variación de la entropía asociada al orden magnético del material, o variación de entropía magnética ΔS_M . En otras palabras, la aplicación (o remoción) de un campo magnético a un material ferromagnético que se encuentra a cierta temperatura en condiciones adiabáticas provoca que los momentos magnéticos se orienten (desorienten) en sentido del campo magnético externo aplicado y en consecuencia la temperatura del material disminuye (o aumenta). De esta manera, cuando los momentos magnéticos se orientan, la entropía magnética (S_M) del sistema disminuye, y, por tanto, la entropía de la red cristalina (S_L) debe aumentar en la misma cuantía, para mantener constante la entropía total (S_T) del sistema, cuya variación debe ser cero ($\Delta S(\mu_0H, T) = 0$). De acuerdo con Tishin y colaboradores [3], ΔS_T se expresa como se muestra a continuación:

$$\Delta S_T(T, \mu_0H) = \Delta S_M(T, \mu_0H) + \Delta S_L(T) + \Delta S_e(T) = 0 \quad \text{ec. 1.1}$$

donde:

$\Delta S_T(T, \mu_0H)$ – Cambio de entropía total.

$\Delta S_M(T, \mu_0 H)$ – Cambio de entropía magnética, esto es, asociada a los momentos magnéticos cuando se aplica o retira el campo magnético.

$\Delta S_L(T)$ – Cambio de entropía en la red cristalina.

$\Delta S_e(T)$ – Cambio de entropía electrónica

Como se observa en la ecuación 1.1, S_M es función de la temperatura T y del campo magnético ($\mu_0 H$), mientras que S_L y S_e son sólo función de la temperatura. Por lo tanto, la entropía magnética puede ser variada cuando se aplica una variación de campo magnético sobre el material. Teniendo en cuenta que en la mayor parte de los casos la entropía electrónica S_e es muy pequeña respecto a S_L y S_M , ésta se puede despreciar, por lo que la ecuación anterior queda expresada de la siguiente manera:

$$\Delta S_T(T, \mu_0 H) = \Delta S_M(T, \mu_0 H) + \Delta S_L(T) \quad \text{ec. 1.2}$$

Con base en la información anterior, al realizar el proceso de magnetización en condiciones adiabáticas ($\Delta S_T = 0$) el material se calienta ya que ΔS_L debe aumentar en la misma cuantía que ΔS_M disminuya. Si dicho proceso se realiza en sentido opuesto, esto es, si se retira el campo magnético, el material va a enfriarse (ΔS_M aumenta y ΔS_L debe disminuir en la misma cuantía), esto se ilustra en la [Figura 1.1](#). Por esta razón, el EMC se caracteriza por dos magnitudes físicas: la variación de entropía magnética ΔS_M en condiciones isotérmicas y la variación de temperatura en condiciones adiabáticas ΔT_{ad} [\[4\]–\[6\]](#). La [Figura 2.2](#) muestra la curva $S_T(T)$ a campo cero y a 5 T para un material ferromagnético. En la misma se ilustra la forma de obtener estas dos magnitudes a la temperatura T_1 .

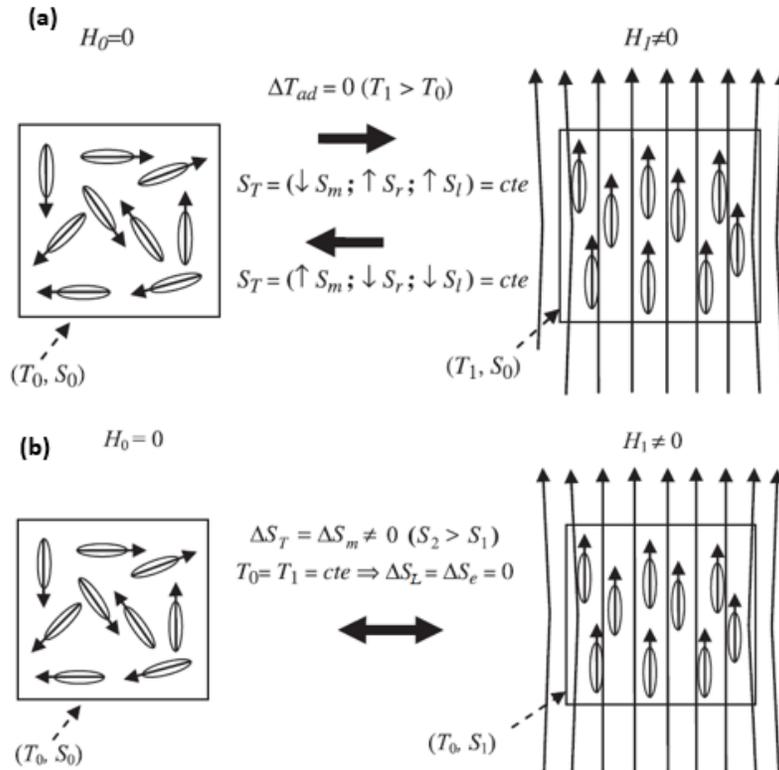


Figura 1.1. Comportamiento de un ferromagnético cuando se le aplica (a) o retira (b) un campo magnético en condiciones adiabáticas. Tomado de [4].

El cambio de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T)$ en el intervalo de temperatura en torno a la transición en cuestión es una de las maneras de cuantificar el EMC de un material. Además, la curva $\Delta S_M(T)$ para un valor dado de $\mu_0 \Delta H$ permite determinar una característica magnetocalórica importante que caracteriza a los refrigerantes magnéticos: la capacidad de refrigeración (*RC*, por sus siglas en inglés; *refrigeration capacity*) [6], cuya definición y criterios para estimarla se dan en el epígrafe 1.1.2. La Figura 1.3 muestra la curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ para Gd metálico para $2 \text{ T} \leq \mu_0 \Delta H \leq 10 \text{ T}$ [7], donde se aprecia que su valor máximo se alcanza a la temperatura de transición del estado magnéticamente ordenado (ferromagnético, FM) al estado magnéticamente desordenado (paramagnético, PM), que para el caso de los materiales ferromagnéticos que poseen una transición de segundo orden se denomina temperatura de Curie T_C . La curva $\Delta S_M(T)$ para un material ferromagnético es en forma de campana (en inglés suelen llamarle “*caret-like*” o en forma de zanahoria), como se muestra en la Figura 1.3.

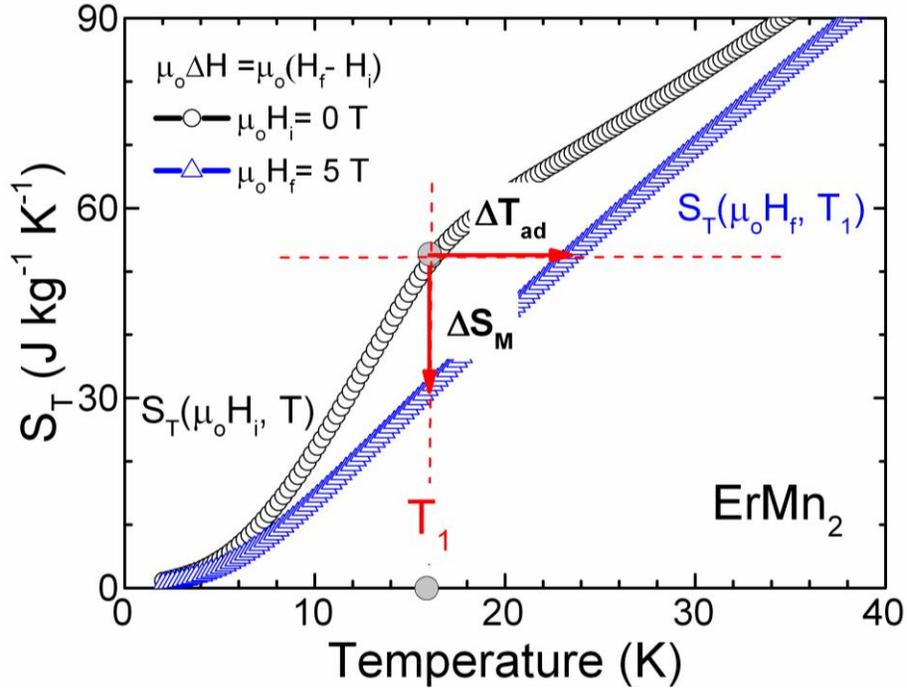


Figura 1.2. Dependencia térmica de la entropía total S_T para dos valores de campo aplicado $\mu_0 H_i = 0$ y $\mu_0 H_f > 0$ (en este caso 5 T) para un material ferromagnético en torno a su temperatura de Curie T_C [8]. En la gráfica se ilustra cómo se obtiene ΔS_M y ΔT_{ad} a una temperatura T_1 cualquiera.

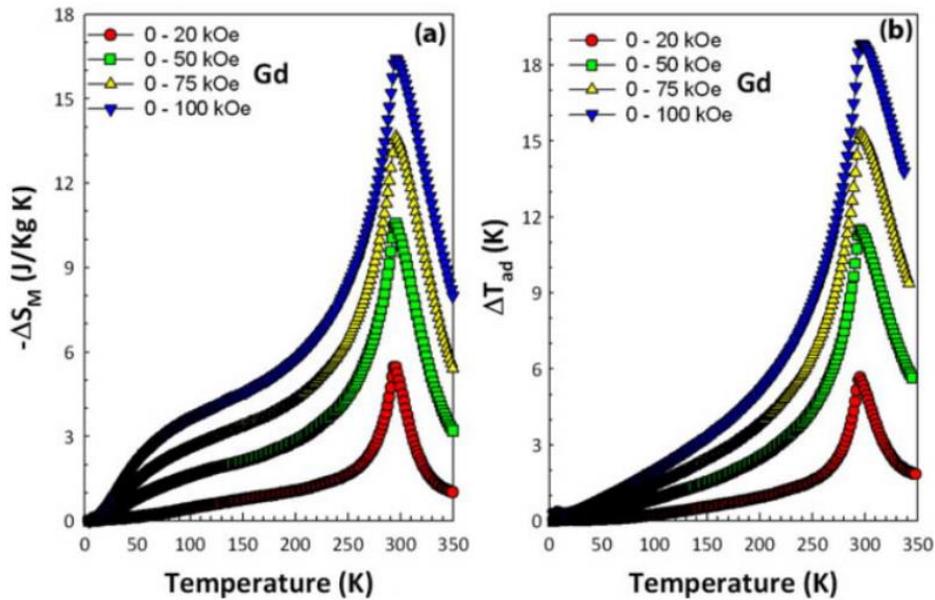


Figura 1.3. Curvas $\Delta S_M(T)$ (a) y $\Delta T_{ad}(T)$ (b) para el Gd metálico determinados para cuatro valores de la variación de campo magnético diferentes [7]. El valor máximo (absoluto) de ambas curvas aparece a T_C .

1.1.1 Medición del EMC: directa e indirecta

Si medimos las curvas $S_T(\mu_0 H_i, T)$ y $S_T(\mu_0 H_f, T)$ a partir de mediciones de calor específico en función de la temperatura $C_p(T)$ a $\mu_0 H_i$ y $\mu_0 H_f$ que se muestran en la [Figura 1.2](#) hay dos expresiones matemáticas que permiten determinar indirectamente las magnitudes que caracterizan el EMC de un material:

$$\Delta S_M(T)_{\mu_0 \Delta H} = \left[S(T)_{\mu_0 H_f} - S(T)_{\mu_0 H_i} \right]_T \quad \text{ec. 1.4}$$

y:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0 \Delta H} = \left[T(S)_{\mu_0 H_f} - T(S)_{\mu_0 H_i} \right]_S \quad \text{ec. 1.5}$$

La dependencia $\Delta T_{ad}(T)$ se puede también obtener de manera directa colocando un sensor que mida la temperatura de la muestra, por ejemplo, un termopar u otro sensor de temperatura. Sin embargo, en situaciones prácticas es difícil conseguir un buen contacto térmico entre el sensor y la muestra, lo que dificulta obtener mediciones confiables.

Otra manera de determinar la curva $\Delta S_M(T)$ de manera indirecta es a partir de la medición de cierto número de isothermas de magnetización entorno a la T_C y hacer una evaluación numérica de la relación de Maxwell en forma integral [\[9\]–\[11\]](#):

$$\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_H dH \quad \text{ec. 1.6}$$

En la práctica esta integral se reduce a la siguiente sumatoria:

$$\Delta S_M(T, \mu_0 H) = \mu_0 \sum_i \left[\frac{(M_{m+1} - M_m) \mu_0 H_i}{T_{m+1} - T_m} \right] \quad \text{ec. 1.7}$$

En la ecuación 1.6 se aprecia que ΔS_M está directamente relacionada con la derivada de la magnetización respecto a la temperatura $\partial M / \partial T$, en concreto es directamente proporcional. Por lo tanto, para obtener un elevado valor absoluto alto del valor máximo de ΔS_M , o $|\Delta S_M|^{\max}$, es conveniente tener una magnetización elevada y un salto abrupto de magnetización (esto es, un aumento o disminución de magnetización en un intervalo estrecho de temperatura). En términos prácticos esto significa tener un pico agudo de la curva $\partial M / \partial T$ versus T . Los valores tanto de $|\Delta S_M|^{\max}$ como de ΔT_{ad}^{\max} aumentan también con la variación de campo magnético $\mu_0 \Delta H$. Sin embargo, en la práctica para desarrollar dispositivos de refrigeración magnética lo deseable es contar con un elevado EMC para $\mu_0 \Delta H \leq 2 \text{ T}$, debido a que este es el valor máximo de campo magnético que se puede

generar con sistemas basados en imanes permanentes en configuración de Halbach; de hecho, la parte más costosa de un refrigerador magnético es precisamente el sistema de generación de campo magnético [12]. Utilizar arreglos de Halbach para generar campos mayores a 2 T es muy costoso [13], [14].

La variación abrupta de la magnetización con la temperatura y la obtención de un elevado EMC a un campo magnético aplicado relativamente bajo ($\mu_0\Delta H \leq 2$ T), no son propias de materiales ferromagnéticos, cuya transición del estado ferromagnético (FM) al paramagnético (PM) es de segundo orden, sino de materiales con transición magneto-estructural acoplada de primer orden [15]–[18]. De este último tipo es la transición que presentan las aleaciones cuaternarias Ni-Mn-Co-Ti que se estudian en el presente trabajo.

1.1.2 Capacidad de refrigeración.

La capacidad de refrigeración (RC), es un parámetro importante para evaluar las propiedades calóricas de un material como refrigerante ya que nos permite medir y comparar su eficiencia refrigerativa en condiciones ideales con respecto a otros materiales [19]. La RC se define como la capacidad que tiene el material de transferir energía de o hacia su entorno si se considera un ciclo ideal de refrigeración, es decir, cuanto calor será transferido del foco caliente al foco frío [20]. Este parámetro se calcula a partir de la curva $\Delta S_M(T)$ y el intervalo de temperatura que caracteriza su semiancho a mitad de altura δT_{FWHM} que define dos temperaturas: la del foco frío T_{cold} y el caliente T_{hot} ; esto es, $\delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$. En la literatura se han establecido tres maneras distintas de estimar RC (según se representa en la Figura 1.4):

(a) la denominada $RC-1$ que se calcula por el producto del valor máximo de la entropía magnética $|\Delta S_M|^{max}$ y el semi-ancho de la curva $\Delta S_M(T)$ δT_{FWHM} :

$$RC_1 = |\Delta S_M^{max}| * \delta T_{FWHM} \quad \text{ec. 1.8}$$

Este valor corresponde al área encerrada con la línea punteada de la Figura 1.4;

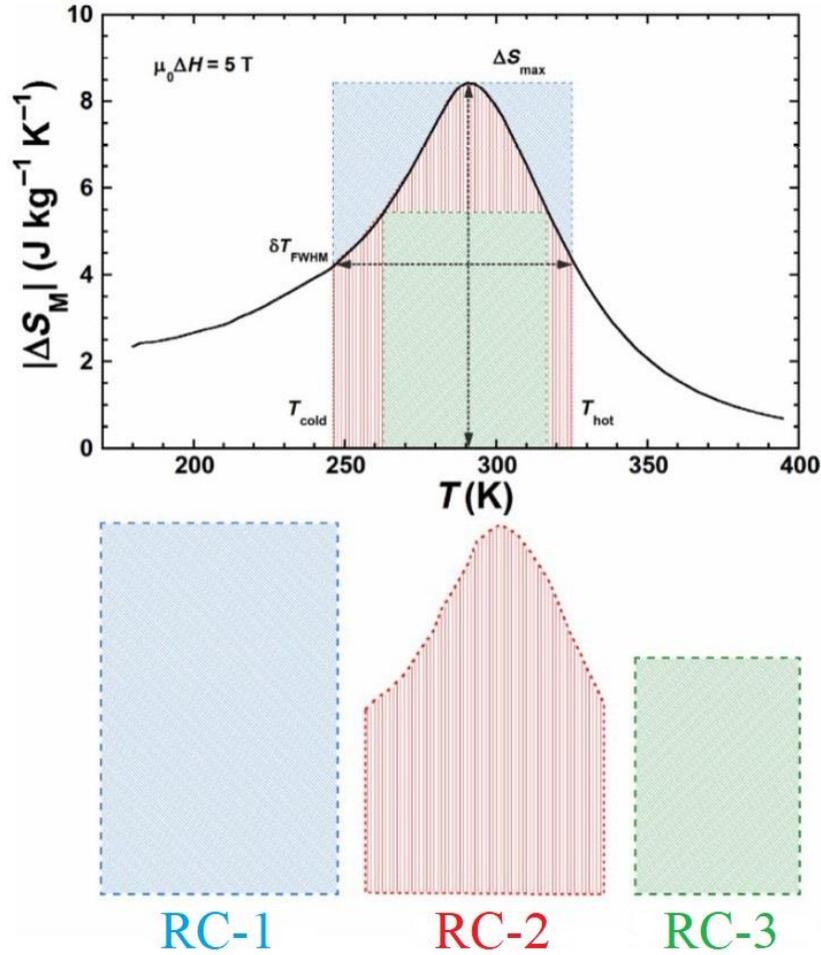


Figura 1.4. Curva $\Delta S_M(T)$ para un material ferromagnético (tomado [21]). La misma muestra en la parte inferior los tres métodos que se utilizan para obtener la capacidad de refrigeración RC . En la figura también se indican $|\Delta S_M|^{\max}$, δT_{FWHM} y las temperaturas T_{cold} y T_{hot} .

(b) la RC_2 que se calcula mediante una integral definida, en este caso estimando el área bajo la curva $\Delta S_M(T)$ a su altura media, es decir, comprendida entre el foco frío T_{cold} y el foco caliente T_{hot} ($\delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$).

$$RC_2 = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} [\Delta S_M(T)]_{\mu_0 H} dT \quad \text{ec. 1.9}$$

RC_2 proporciona un valor que se acerca al valor real. Sin embargo, esta estimación no considera las irreversibilidades en un ciclo termodinámico de refrigeración [22];

(c) La RC_3 que viene dada por el área del rectángulo que de mayor área que se pueda inscribir bajo la curva de $\Delta S_M(T)$ [19], [20], [22], [23].

1.2 Propiedades estructurales y magnéticas de las aleaciones cuaternarias Ni-Co-Mn-Ti.

La fase martensita en aleaciones $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ en forma de bulto con $x > 12$ at. % cristaliza en una estructura monoclinica con modulación 5M (grupo espacial $P2/m$) y la austenita en una estructura cúbica tipo B2, de acuerdo con lo reportado por *Ma et al.* [24] y *Wei et al.* [25]. Estas estructuras cristalinas se muestran en la [Figura 1.5](#). Dichas aleaciones tiene una transición de fase martensítica entre ambas estructuras [24]–[26].

Las aleaciones $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ con $12 \leq x \leq 13$ at. % tanto en aleaciones en forma de bulto como en forma de cinta tienen su transición magneto-estructural en torno a la temperatura ambiente. La aleación en calentamiento pasa de un estado martensítico antiferromagnético (AFM) a un estado austenítico ferromagnético (FM) seguido de una transición al estado paramagnético (PM) de la austenita [25]. En la [Figura 1.6](#) se muestran las curvas $M(T)$ para aleaciones $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ con contenidos de Co $12.5 \leq x \leq 17$ at. %. Nótese que el aumento del contenido de Co aumenta la temperatura de Curie de la austenita T_C^A y reduce la temperatura de la transformación estructural.

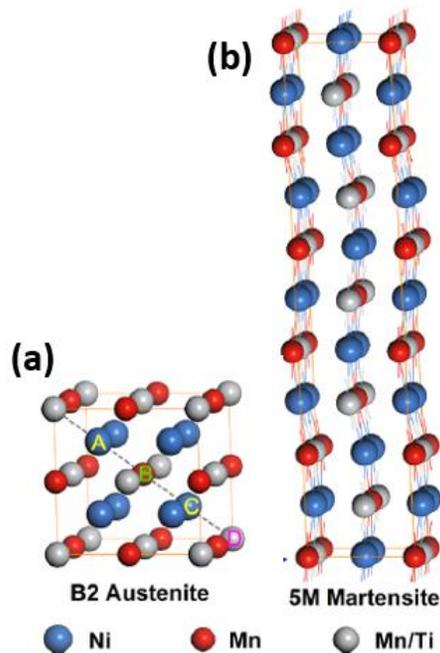


Figura 1.5. Representación esquemática de la estructura cristalina de la fase austenita con estructura B2 (a), y martensita monoclinica con modulación 5 (5M) (b), en aleaciones Ni-Co-Mn-Ti. Tomado de [25].

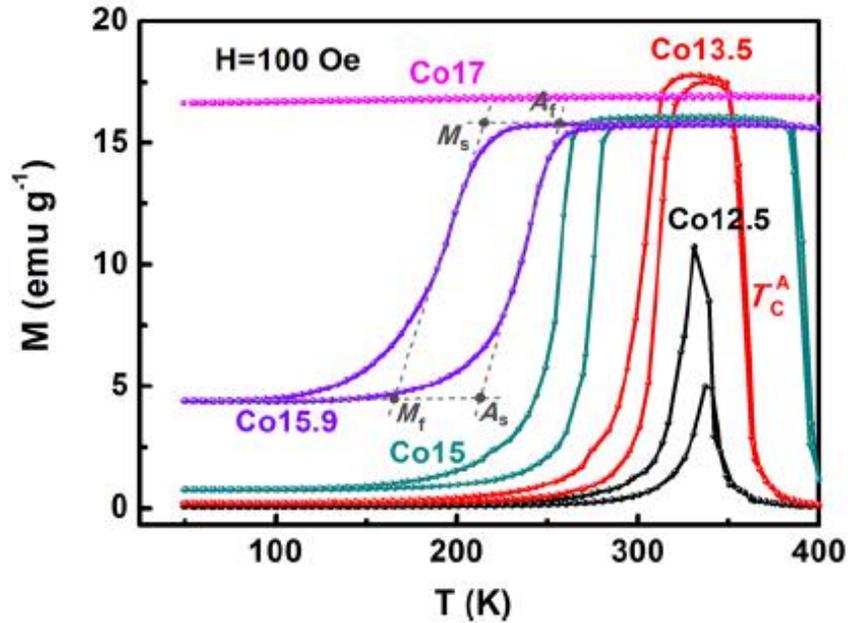


Figura 1.6. Curvas $M(T)$ a 1 mT (100 Oe) para aleaciones en bulto $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ con $12.5 \leq x \leq 17$ at. %. A medida que aumenta el contenido de Co, la temperatura de Curie de la austenita T_C^A aumenta y temperatura de la transformación estructural disminuye. Tomado de [25].

En la [Figura 1.7\(a\)](#) se muestra el diagrama de fases para muestras en bulto de la serie $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ cuando el contenido de Co varía en el intervalo $0.0 \leq x \leq 17.5$ at. %. En la misma se puede apreciar como varía la temperatura T_M , que los autores definen con la temperatura a la cual se encuentra el pico endotérmico en los análisis EDS. Las temperaturas A_s , A_r , M_s y M_t fueron obtenidas a partir de la intersección de las tangentes según muestra la [Figura 1.6](#). El diagrama también muestra como varía T_C^A en función del contenido de Co. Esto es, a medida que se aumenta el contenido de Co la T_C^A ocurre a temperaturas mayores mientras que la T_M tiende a aparecer a temperaturas más bajas. La estructura ferromagnética de las aleaciones $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$, se muestra en la [Figura 1.7\(b\)](#), una vez que se realizó el “efecto de activación FM” [25], que consiste en sustituir átomos de Ni en los sitios A y C, lo cual promueve el ferromagnetismo provocando que los momentos magnéticos de los átomos se orienten en el mismo sentido [27].

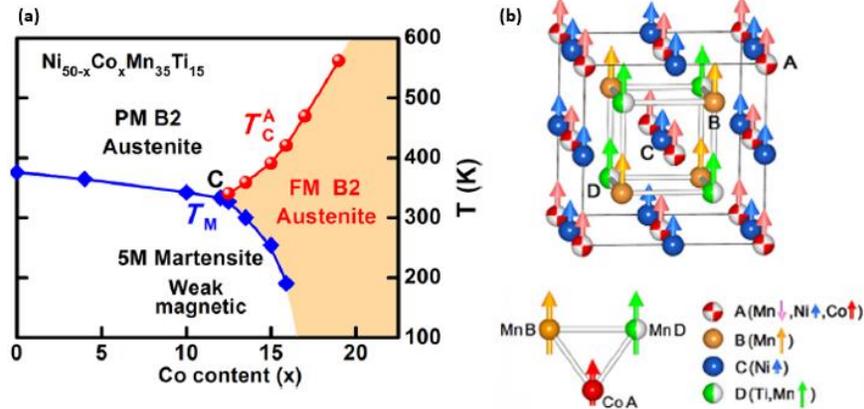


Figura 1.7. Diagrama de fase estructural y magnético (a), y esquema de la estructura cristalina (b) para aleaciones en bulto $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ con $0.0 \leq x \leq 17.5$ at. %. Tomado de [25].

1.3 Estudios realizados acerca de las propiedades magnetocalóricas de la aleación $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$.

Los primeros estudios sobre las propiedades magnetocalóricas de aleaciones en bulto $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ los realizaron *Wei y colaboradores* [25]. En su trabajo reportan las curvas de magnetización en función de la temperatura para distintas composiciones según muestra la *Figura 1.8(a)*. Así mismo, se muestran las curvas $\Delta S_m(T)$ a distintos valores de $\mu_0\Delta H$, que alcanza valores de $|\Delta S_m|^{\max}$ de aproximadamente 10 y 17 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ para 2 y 5 T, respectivamente. Cabe mencionar que para esta aleación el valor $|\Delta S_m|^{\max}$ no se encuentra en torno a la temperatura ambiente, lo cual limitaría su posible aplicación en sistemas de refrigeración magnética en este intervalo de temperatura.

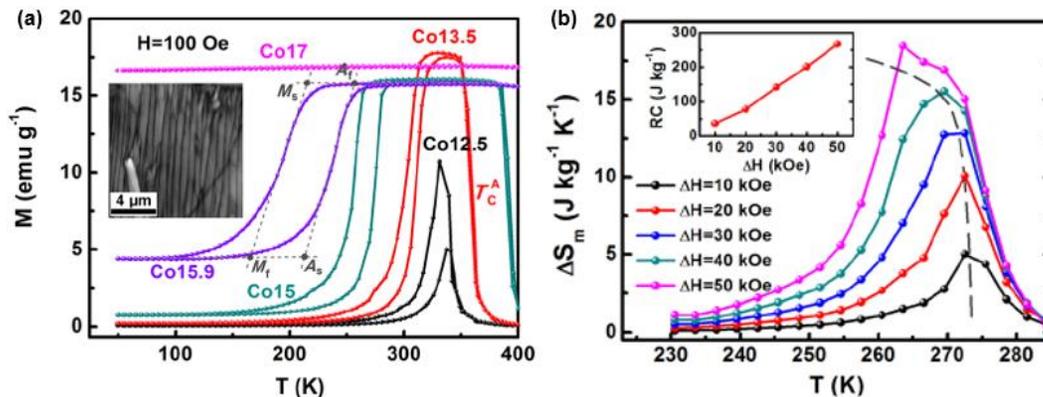


Figura 1.8. (a) Curva $M(T)$ a 10 mT (100 Oe) para aleaciones en bulto de la serie $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ con $12.5 \leq x \leq 17$; y; (b) curvas $\Delta S_m(T)$ para la aleación $\text{Ni}_{35}\text{Co}_{15}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ para $2 \text{ T} (20 \text{ kOe}) \leq \mu_0\Delta H \leq 5 \text{ T} (50 \text{ kOe})$ [25].

Posteriormente, *Liu y colaboradores* [27] reportan curvas $M(T)$ para la serie $\text{Ni}_{40-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50}\text{Ti}_{10}$ en bulto con $x = 8$ y 9.5 at. %. Las mismas se muestra en la [Figura 1.9](#), donde se puede apreciar que a mayor contenido de Co (9.5 at. %), aumenta T_c^A y se reduce la temperatura de la transformación magneto-estructural.

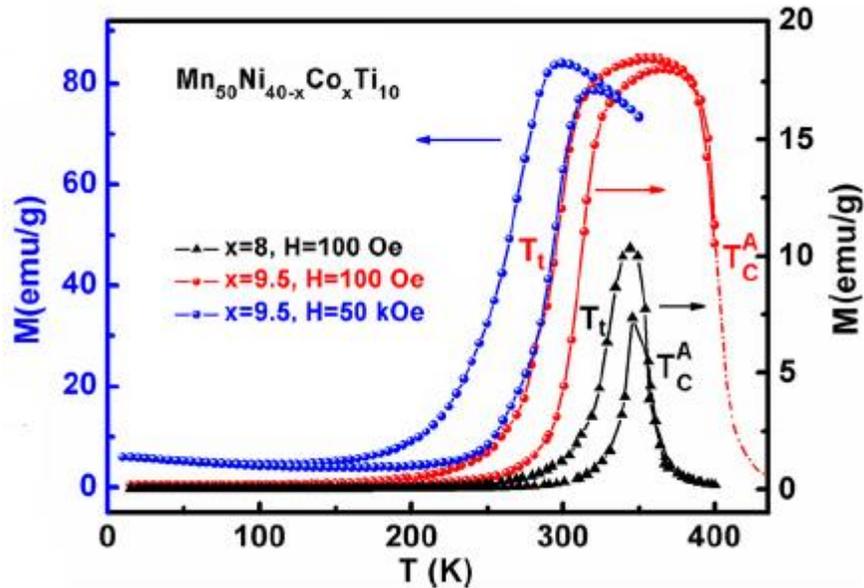


Figura 1.9. Curvas $M(T)$ para aleaciones $\text{Ni}_{40-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50}\text{Ti}_{10}$ ($x = 8, 9.5$ at. %) a 100 Oe (10 mT) y 50 kOe (5 T) [25].

Recientemente, *Liu y colaboradores* [28], reportaron las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y $M(T)$ a 0.1 T, véase [Figura 1.10](#), para la aleación $\text{Ni}_{36}\text{Co}_{14}\text{Mn}_{35.7}\text{Ti}_{14.3}$ obtenida en forma de cinta (obtenidas a 15 m/s) en las cuales se determina la temperatura de inicio y fin de la transición austenítica (A_s y A_f) y martensítica (M_s y M_f), estos datos se recogen en la [Tabla 1.1](#).

En la [Figura 1.10\(a\)](#) se observa la curva DSC para la muestra recién solidificada (con línea continua roja) y la muestra tratada térmicamente (con línea punteada azul), donde se exhibe el cambio en el inicio y fin de las transiciones austenítica y martensítica a causa del tratamiento térmico (1123 K /10 minutos). Por otra parte, en la [Figura 1.10\(b\)](#) se muestran las curvas $M(T)$, donde se aprecia un salto de magnetización abrupto en la aleación asociado a la transformación magneto-estructural. Los gráficos insertados muestran la temperatura a la cual ocurre la transición martensítica determinados a partir de las curvas $dM/dT(T)$.

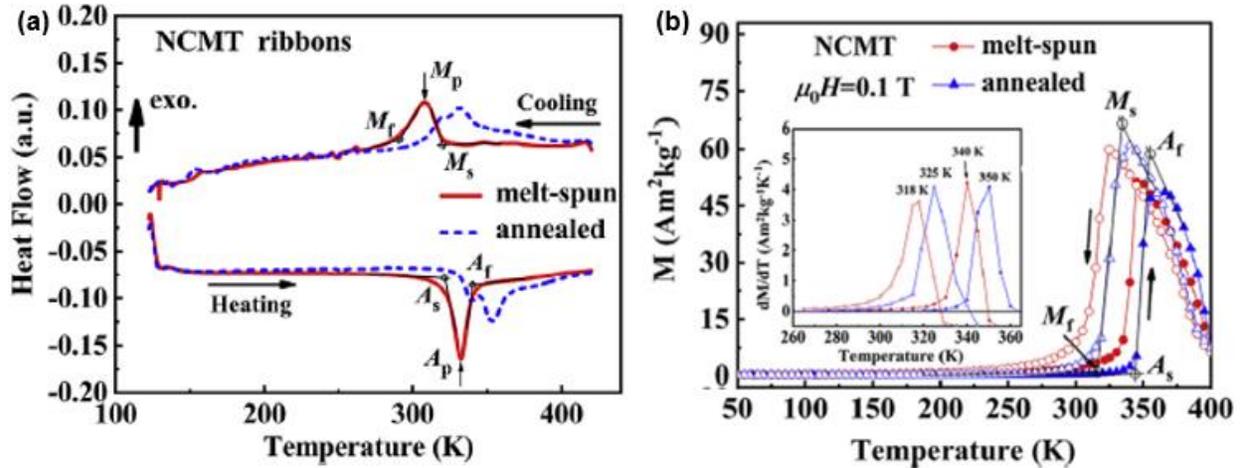


Figura 1.10. Curvas DSC (a) y $M(T)$ a 0.1 T (b) para la aleación $\text{Ni}_{36}\text{Co}_{14}\text{Mn}_{35.7}\text{Ti}_{14.3}$ en forma de cinta obtenidas a 15 m/s. Tomado de [28].

Las curvas $\Delta S_M(T)$ para esta misma composición se muestran en las Figuras 1.11(a) y (b). Los valores $|\Delta S_M|^{\max}$ a 2 T son de 10 y 13 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ para cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente a 1123 K durante 10 min, respectivamente. Partiendo de las curvas obtenidas los autores reportan la capacidad de refrigeración ($RC-2$) para las muestras recién solidificadas y tratadas térmicamente, ver Figuras 1.11(c) y (d). Los valores de $RC-2$ para cintas recién solidificadas son de aproximadamente 62 J kg^{-1} y 185 J kg^{-1} a $\mu_0\Delta H$ de 2 T y 5 T, respectivamente, mientras que para cintas tratadas térmicamente alcanzan valores de 63 J kg^{-1} a 2 T y 197 J kg^{-1} 5 T.

Tabla 1.1. Temperaturas de inicio y final de la transición austenítica (A_S y A_f) y martensítica (M_S y M_f) a 0.1 T estimadas por extrapolación simple a partir de mediciones de las curvas $M(T)$ y DSC para cintas de la aleación $\text{Ni}_{36}\text{Co}_{14}\text{Mn}_{35.7}\text{Ti}_{14.3}$ obtenidas a 15 m/s [28].

Estado de la aleación	Curvas $M(T)$ a $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$			
	M_S (K)	M_f (K)	A_S (K)	A_f (K)
Recién solidificada	325	306	334	346
1123 K – 10 min	334	316	344	355
DSC				
Recién solidificada	320	291	322	340
1123 K – 10 min	333	305	331	363

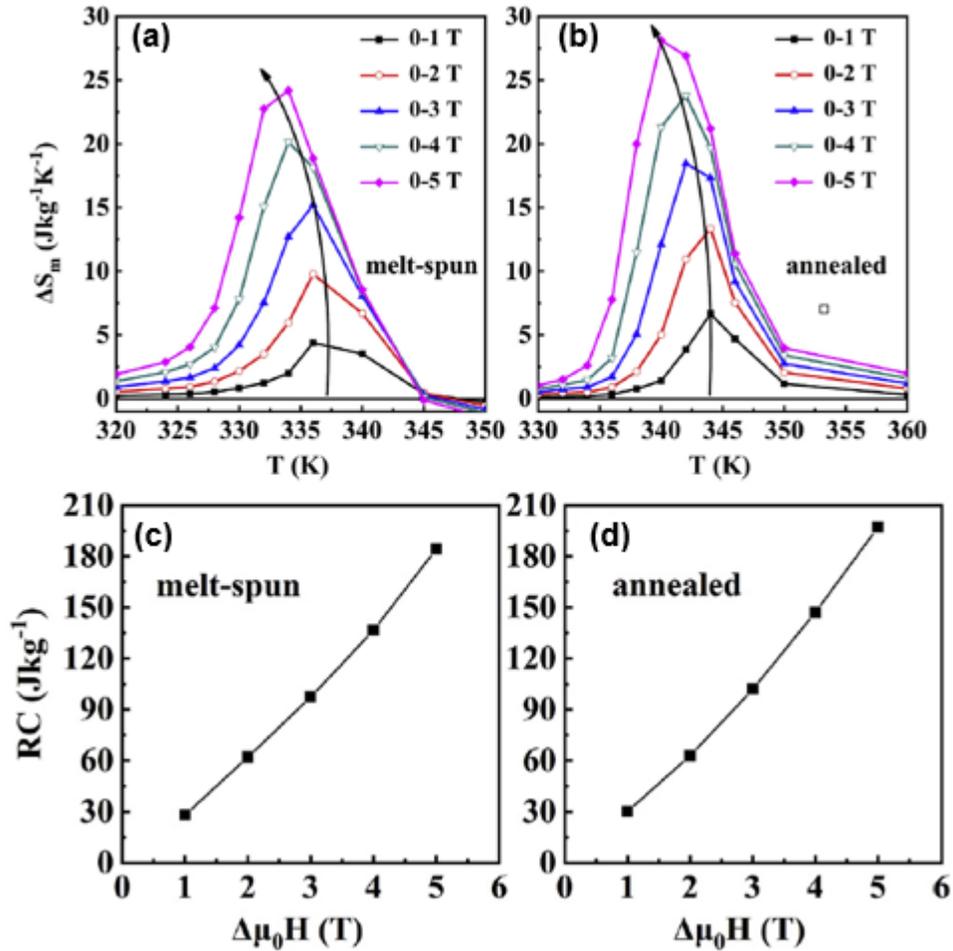


Figura 1.11. Curvas $\Delta S_M(T)$ (a) y RC (b) para cintas de la aleación $\text{Ni}_{35}\text{Co}_{15}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ para valores de la variación de campo magnético entre 1 y 5 T [28].

En 2019, *Ma y colaboradores* [29] reportan las propiedades magnetocalóricas para dos aleaciones de la serie $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$, con $x = 13$ y 13.5 at. %, en forma de cinta obtenidas a 15 m/s. Las curvas DSC obtenidas en el intervalo de temperatura de 123 K a 423 K para cintas tratadas térmicamente a 1123 K (850 °C) durante 10 minutos de las composiciones antes mencionadas se muestran en la [Figura 1.12](#); las mismas para ambas muestras presentan dos picos endotérmicos y exotérmicos sucesivos, que los autores atribuyen a la ocurrencia de una transformación intermartensítica (IMT). Así mismo, se observa que el inicio de la transformación austenítica decrece con el contenido de Co de 313 K para Co_{13} a 298 K para $\text{Co}_{13.5}$.

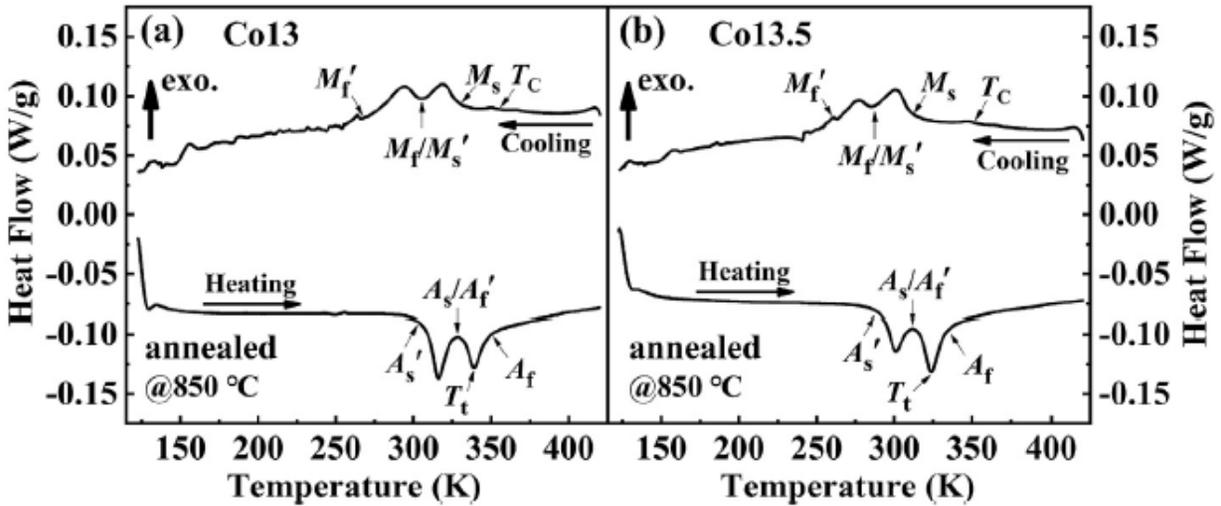


Figura 1.12. Temperaturas de inicio y final de la transición austenítica (A_s y A_f) y martensítica (M_s y M_f) para aleaciones $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$ ($x = 13$ y 13.5 at. %) en forma de cinta obtenidas a 15 m/s y tratadas térmicamente a 1123 K (850 °C) durante 10 minutos [29].

Por otro lado, los autores mencionan que, para el caso de cintas de estas aleaciones sin tratamiento térmico la curva $M(T)$ a alto campo (5 T) congela una fracción de la fase austenita; este fenómeno se denomina arresto cinético de la transformación martensítica [30], [31]. Por ejemplo, las aleaciones de Co_{13} [(Figura 1.13(a))] y $Co_{13.5}$ [(Figura 1.13(c))] a una $T = 50$ K, la magnetización incrementa de ~ 13 A m² kg⁻¹ a ~ 61 A m² kg⁻¹ y de ~ 10 a ~ 38 A m² kg⁻¹, respectivamente, a 5 T, lo cual indica que parte de la fase austenita es congelada cinéticamente a una temperatura muy baja (50 K) debido al campo magnético aplicado (5 T).

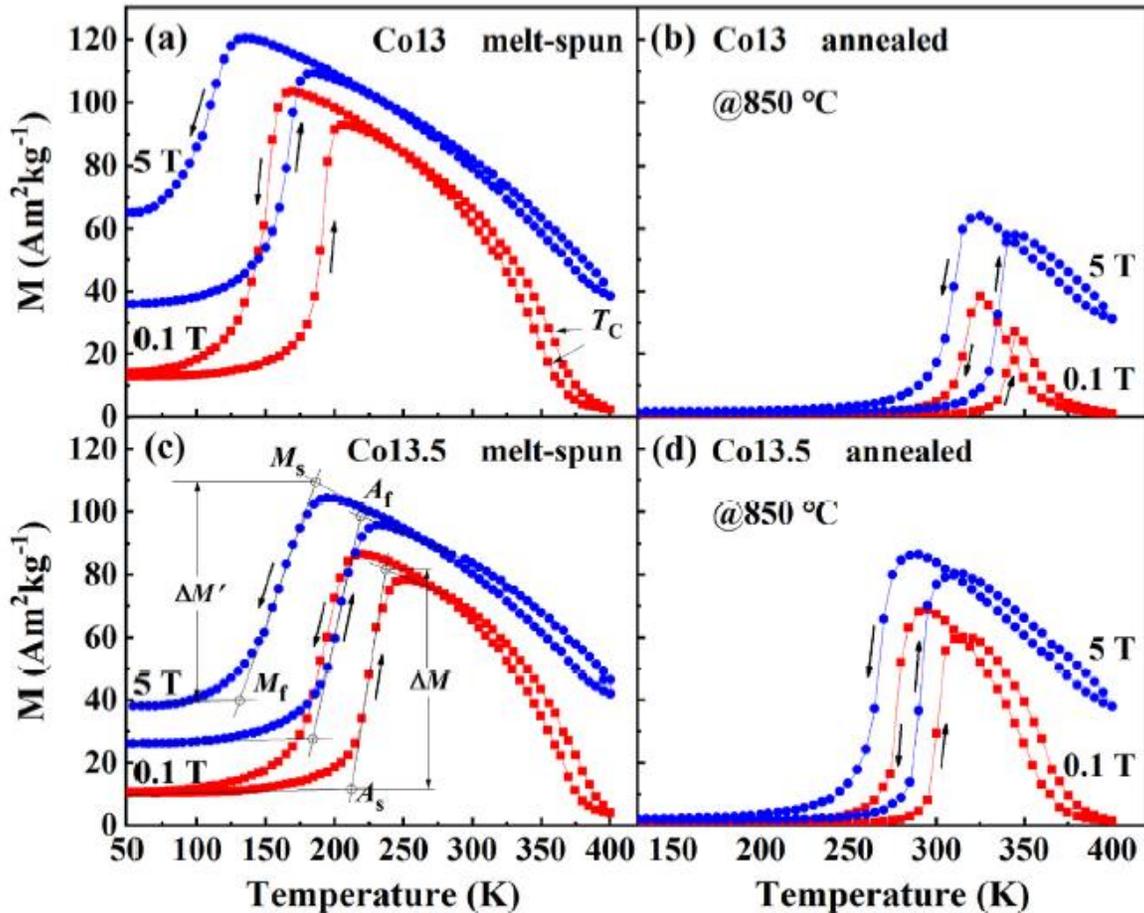


Figura 1.13. Curvas termomagnéticas $M(T)$ a 0.1 T y 0.5 T para cintas de aleaciones $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ con $x = 13$ y 13.5 at. % (referidas en el texto como Co_{13} y $\text{Co}_{13.5}$), en estado recién solidificado y tratadas térmicamente 1123 K (850 °C) durante 10 minutos [29]. La diferencia de magnetización entre la curva $M(T)$ en calentamiento y enfriamiento a 5 T revela la ocurrencia de arresto cinético de la transformación martensítica [30], [31].

La Figura 1.14 muestra la variación de entropía magnética en función de la temperatura para la aleación recién solidificada [Fig. 1.14(a) y (c)] y tratada térmicamente a 1123 K (850 °C) [Fig. 1.14(b) y (d)], con concentraciones de Co_{13} y $\text{Co}_{13.5}$. Como se observa, el valor pico o máximo de entropía se desplaza hacia temperaturas más bajas cuando el campo magnético aplicado aumenta.

Así como la ΔS_M es una magnitud física importante al momento de caracterizar un material magnetocalórico, la RC permite determinar cuan eficiente es un material como sustancia de trabajo para la refrigeración magnética. Por esta razón, los autores reportan

la $RC-2$, misma que se muestra insertada en todos los gráficos de la Fig. 1.14. Los datos reportados se recogen en la Tabla 1.2, donde se pueden ver los valores obtenidos.

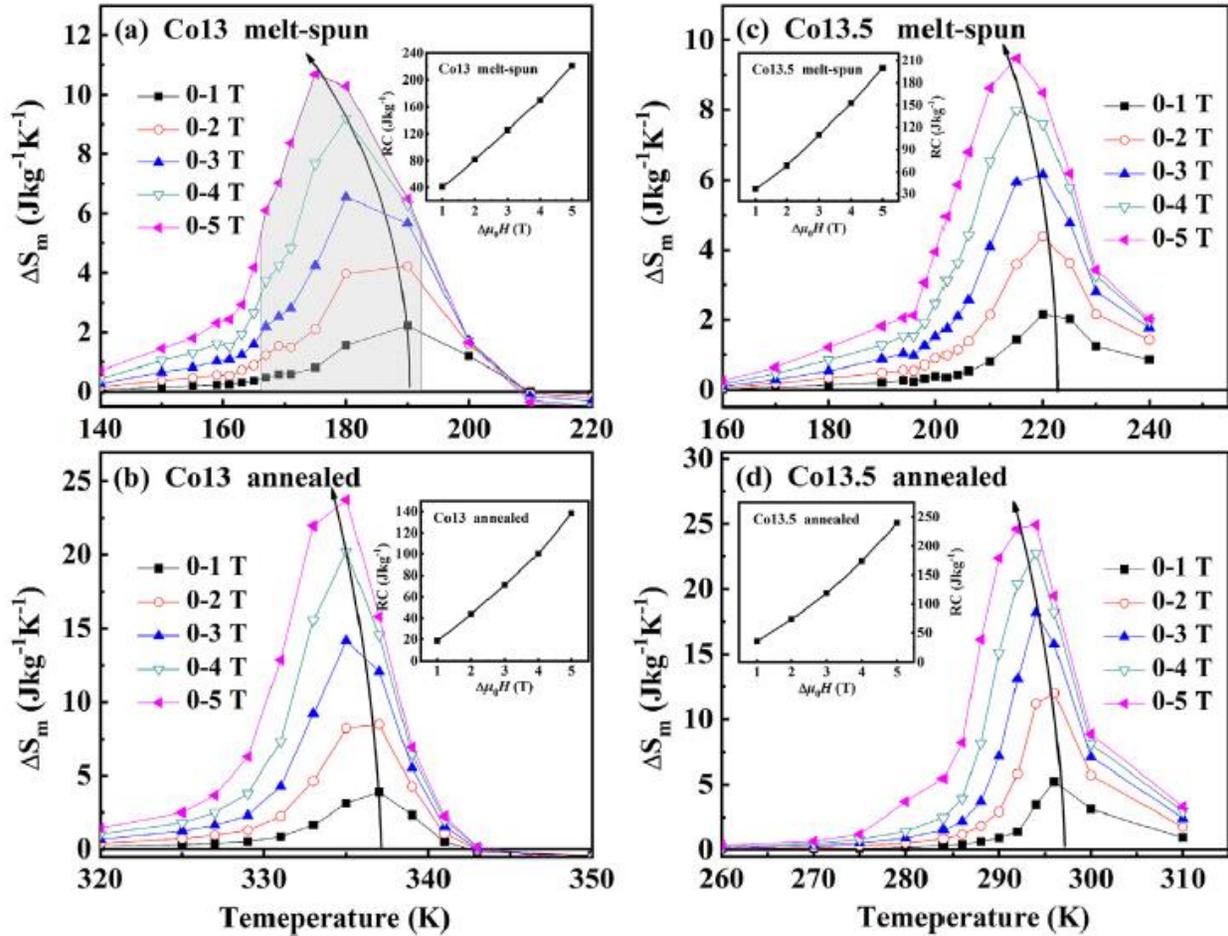


Figura 1.14. Curvas $\Delta S_M(T)$ a distintos valores de $\mu_0\Delta H$ (de 1 a 5 T) para cintas de la serie $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$ con $x = 13$ y 13.5 at. % (obtenidas a 15 m/s), en estado recién solidificado y tratada térmicamente a 1123 K (850 °C) durante 10 minutos. Los gráficos insertados muestran la dependencia de la $RC-2$ con respecto a $\mu_0\Delta H$ [29].

En 2019 *Neves Bez y colaboradores* reportaron el mayor valor de $|\Delta S_M|^{\max}$ ($\sim 27 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) a temperatura ambiente para una variación de campo magnético de 2 T para la aleación $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$ en forma de cintas recién solidificadas obtenida mediante la técnica de temple rotatorio a 15 m/s [26].

En la Figura 1.15(a) se muestran las curvas $M(T)$ a 0.1 T para aleaciones $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$ con concentraciones de Co = 10, 11, 12.5, 13.7, y 15 at. %. Nótese que la temperatura de la transición magnética de la austenita T_c^A aumenta con el aumento de

contenido de Co mientras que la temperatura de la transformación magneto-estructural decrece. De igual manera, en la [Figura 1.15\(b\)](#) se muestran las curvas $M(T)$ a 0.1 T, donde se puede observar que la aleación en forma de cinta (curva roja) cuenta con una ΔM mayor en comparación con la aleación en bulto (curva azul). Esto último es un indicativo de que la solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio consigue una mejor homogeneidad de la aleación que cuando se prepara en bulto mediante la fundición por arco eléctrico seguido de un tratamiento térmico de homogenización.

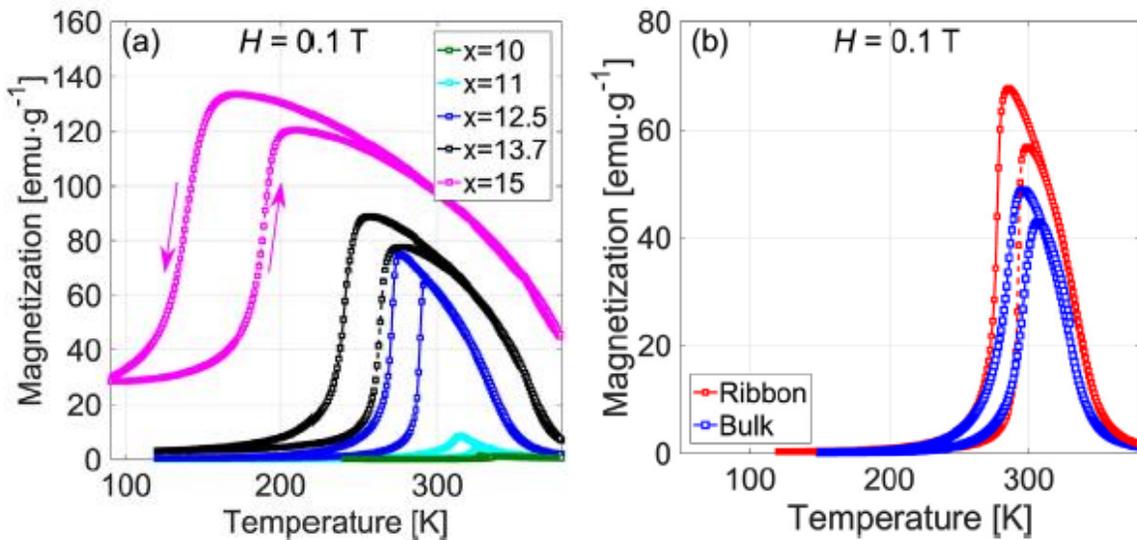


Figura 1.15. (a) Curvas $M(T)$ a 0.1 T para aleaciones $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ con $x = 10, 11, 12.5, 13.7$ y 15 at. %, en forma de cinta (obtenidas a 20 m/s), y; (b) comparación de las curvas $M(T)$ a 0.1 T para la aleación $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ en bulto y en forma de cinta [26].

En la [Figura 1.16\(a\)](#) se muestran las curvas $\Delta S_M(T)$ para las aleaciones con distinto contenido de Co a distintos valores de $\mu_0\Delta H$ (desde 0.5 T a 2 T, con un incremento en el campo magnético de 0.5 T). Los autores también incluyen la curva $\Delta S_M(T)$ de la aleación $\text{Ni}_{35}\text{Cu}_{2.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$.

Como ya se mencionó, la aleación que muestra el valor más alto de $|\Delta S_M|^{\max}$ a $\mu_0\Delta H = 2$ T a temperatura ambiente es la que posee un contenido de Co de 12.5 at. % ($|\Delta S_M|^{\max} = 27 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Es importante destacar que este valor es uno de los valores más elevados reportados en aleaciones con transición magneto-estructural alrededor de la temperatura

ambiente (ver [Figura 1.17](#)). Además, a medida que el contenido de Co aumenta, el pico de entropía magnética y la temperatura en que $|\Delta S_M|^{\max}$ aparece decrecen.

Por su parte, la aleación dopada con Cu muestra un valor $|\Delta S_M|^{\max} = 17 \text{ J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a 2 T, si bien se trata de un valor atractivo es menor respecto al obtenido en la aleación $\text{Co}_{12.5}$. Por otra parte, la [Figura 1.16\(b\)](#) compara las curvas de $\Delta S_M(T)$ para las aleaciones en forma de cinta (descrita en la imagen como *Ribbon*) y en forma de bulto (descrita en la imagen como *bulk*). Como se aprecia, las curvas $\Delta S_M(T)$ de las cintas alcanzan valores más altos ($\sim 18 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) en relación con las aleaciones en forma de bulto ($\sim 5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) a cualquier valor de la variación de campo magnético.

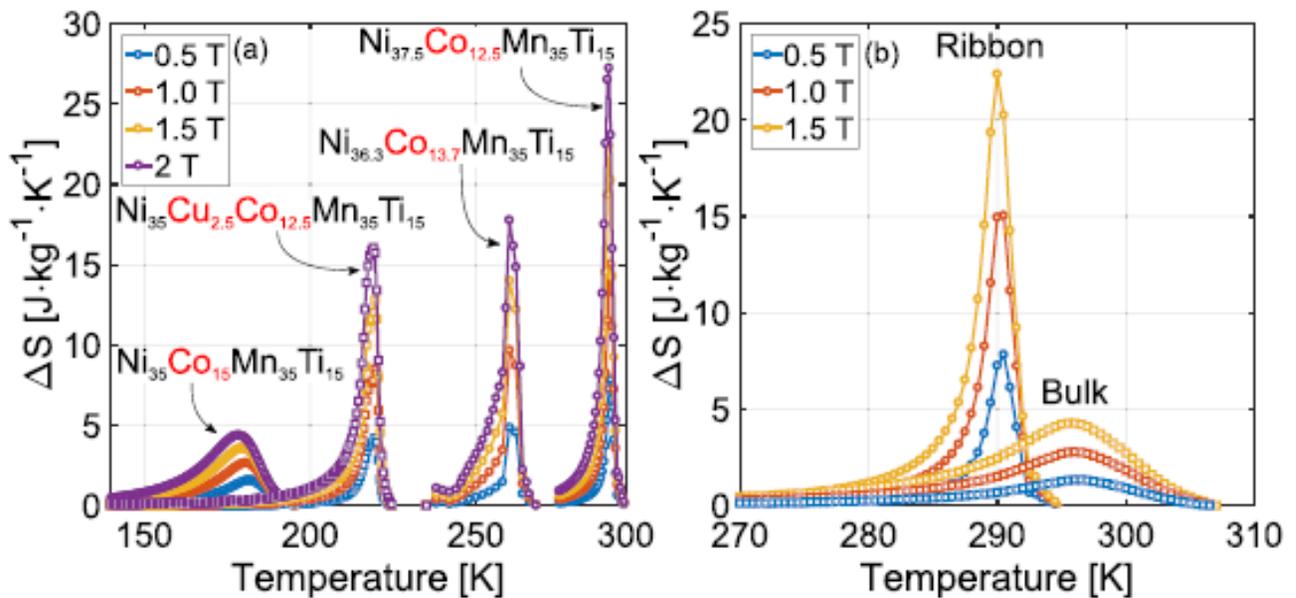


Figura 1.16. (a) Curvas $\Delta S_M(T)$ para aleaciones en forma de cinta con composición $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ con $x = 10, 11, 12.5, 13.7$ y 15 at. y $\text{Ni}_{35}\text{Cu}_{2.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$. (b) Comparación de las curvas de $\Delta S_M(T)$ entre la aleación $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ en forma de cinta y bulto a valores de $0.5 \text{ T} \leq \mu_0\Delta H \leq 1.5 \text{ T}$ [26].

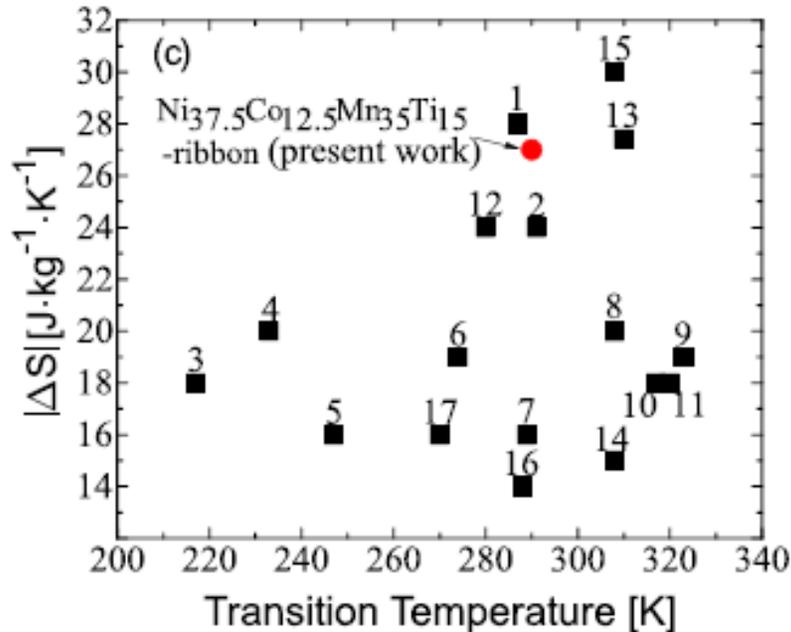


Figura 1.17. Comparación de los valores de $|\Delta S_M|^{\max}$ a $\mu_0\Delta H = 2$ T de la aleación $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ y diversos sistemas con temperatura de transición alrededor de la temperatura ambiente: círculo en rojo; $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$, recuadros en negro: **1.** $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}\text{H}_{1.1}$, **2.** $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}\text{H}_{1.3}$, **3.** $\text{Mn}_{1.34}\text{Fe}_{0.61}\text{P}_{0.54}\text{Si}_{0.46}$, **4.** $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{0.5}$, **5.** $\text{Mn}_{1.32}\text{Fe}_{0.63}\text{P}_{0.52}\text{Si}_{0.48}$, **6.** $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_1$, **7.** $\text{Mn}_{1.28}\text{Fe}_{0.67}\text{P}_{0.48}\text{Si}_{0.52}$, **8.** $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, **9.** $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.5}$, **10.** $\text{Ni}_{45.2}\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13}\text{Co}_{5.1}$, **11.** $\text{Mn}_{1.24}\text{Fe}_{0.71}\text{P}_{0.46}\text{Si}_{0.54}$, **12.** $\text{MnAs}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$, **13.** $\text{MnAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$, **14.** $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$, **15.** $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$, **16.** $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$, **17.** $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [26].

En 2020, *Ma y colaboradores* reportan las propiedades magnetocalóricas de cintas recién solidificadas de la aleación $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{31.5}\text{Co}_{8.5}\text{Ti}_{10}$ obtenidas por temple rotatorio a diferentes velocidades de rueda, 15, 20 y 25 m/s, mismas que se compararon entre sí. Nótese que estas aleaciones son ricas en Mn [16].

Según lo que reportan los autores, al incrementar la velocidad tangencial de la rueda ciertas propiedades, tales como tamaño de grano, temperatura de transición martensítica y cambio de entropía magnética disminuyen. También señalan que dicha disminución es más evidente cuando se aumenta la velocidad de 15 m/s a 20 m/s al momento de fabricar las cintas, que cuando se aumenta la velocidad de 20 m/s a 25 m/s, las cuales presentan una menor reducción en dichas propiedades.

En la [Figura 1.18](#) se muestran las curvas $M(T)$ a 0.1 T y 5 T para cintas fabricadas con diversas velocidades de rotación de la rueda de cobre. Como se mencionó previamente, la temperatura de transición martensítica disminuye con el incremento de la velocidad de

rueda. Además, la variación de magnetización ΔM también disminuye, con mayor notoriedad en las muestras obtenidas a 20 m/s y 15 m/s.

En la [Figura 1.18\(d\)](#) se muestran las curvas DSC donde se puede ver con mayor detalle la variación de temperatura de inicio y final de la transición martensítica entre las aleaciones obtenidas a distintas velocidades.

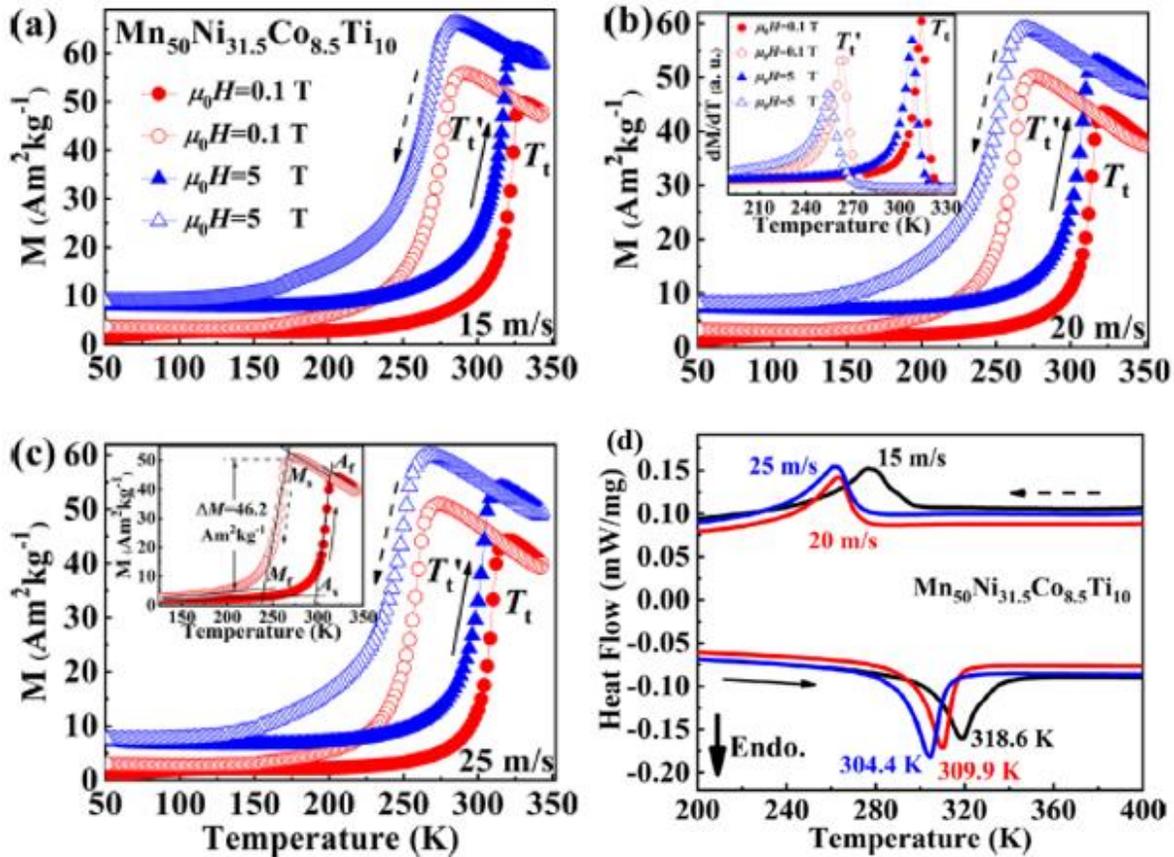


Figura 1.18. Curvas $M(T)$ para aleaciones $Mn_{50}Ni_{31.5}Co_{8.5}Ti_{10}$ en forma de cinta obtenidas a velocidades de: (a) 15 m/s; (b) 20 m/s y; (c) 25 m/s. (d) Curvas DSC en calentamiento y enfriamiento para la aleación obtenida a 15 m/s (curva negra); 20 m/s (curva roja) y; 25 m/s (curva azul) [16].

La [Figura 1.19](#) muestra las curvas $\Delta S_M(T)$ para cintas recién solidificadas de la aleación $Ni_{31.5}Co_{8.5}Mn_{50}Ti_{10}$ obtenidas a una velocidad de 15 m/s, 20 m/s y, 25 m/s, para variaciones de campo magnético aplicado de 1, 2, 3, y 5 T. Los valores de $|\Delta S_M|_{max}$ para las cintas obtenidas a distintas velocidades tangenciales se resumen en la [Tabla 1.2](#). Además, se incluyen los datos de RC-2.

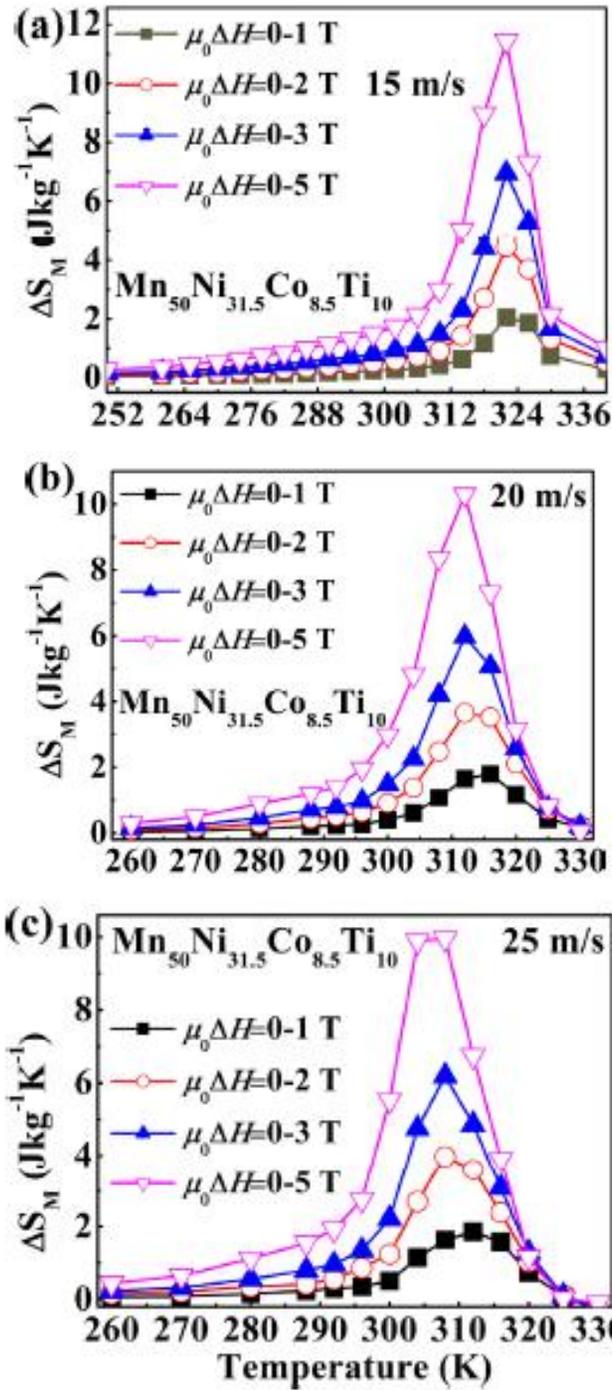


Figura 1.19. Curvas de $\Delta S_M(T)$ para variaciones de campo magnético de 1, 2, 3 y 5 T para cintas de la aleación $\text{Ni}_{31.5}\text{Co}_{8.5}\text{Mn}_{50}\text{Ti}_{10}$ obtenidas a una velocidad de rueda de 15 m/s (a), 20 m/s (b), y 25 m/s (c) [16].

A continuación, se presentan en forma de tabla un resumen de ΔM , $|\Delta S_M|^{\max}$ y $RC-2$ para aleaciones $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Ti_{15}$ en forma de cintas (Tabla 1.2).

Tabla 1.2. Variación de magnetización ΔM a 0.1 y 2 T, variación de entropía magnética máxima $|\Delta S_M|^{\max}$ y capacidad de refrigeración $RC-2$ para distintas aleaciones cuaternarias Ni-Co-Mn-Ti a 2 y 5 T. En cada caso se indica la referencia.

Aleación	ΔM (Am^2kg^{-1})		$ \Delta S_M ^{\max}$ ($Jkg^{-1}K^{-1}$)		$RC-2$ (Jkg^{-1})		Ref.
	0.1 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T	
Ni₃₆Co₁₄Mn_{35.7}Ti_{14.3} recién solidificada	~ 48	~ 70	10	24	62	184	[28]
Ni₃₆Co₁₄Mn_{35.7}Ti_{14.3} 850°C – 10 min.	~ 52	~ 68	13	28	63	197	
Ni₃₇Co₁₃Mn₃₅Ti₁₅ recién solidificada	78.9	76.3	~ 4.1	10.7	~ 80	221	[29]
Ni₃₇Co₁₃Mn₃₅Ti₁₅ 850°C – 10 min.	26.4	59.3	~ 8	23.8	~ 42	138	
Ni_{36.5}Co_{13.5}Mn₃₅Ti₁₅ recién solidificada	70.0	71.0	~ 4.3	9.5	~ 70	200	
Ni_{36.5}Co_{13.5}Mn₃₅Ti₁₅ 850 °C – 10 min.	68.4	86.9	~ 12	24.9	~ 75	240	
Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn₃₅Ti₁₅	~ 65	-	~ 27	-	-	-	[26]
Ni_{36.3}Co_{13.7}Mn₃₅Ti₁₅	~ 75	-	~ 18	-	-	-	
Ni₃₅Co₁₅Mn₃₅Ti₁₅	~ 90	-	~ 5	-	-	-	
Ni_{31.5}Co_{8.5}Mn₅₀Ti₁₀ WS* = 15 m/s	~ 56	~ 62	~ 4.4	11.4	-	110	[24]
Ni_{31.5}Co_{8.5}Mn₅₀Ti₁₀ WS* = 20 m/s	~ 43	~ 54	~ 3.7	10.3	-	130	
Ni_{31.5}Co_{8.5}Mn₅₀Ti₁₀ WS* = 25 m/s	~ 44	~ 54	~ 4	9.9	-	122	

* WS: por sus siglas en ingles *weel speed* (velocidad de la rueda)

** Aleaciones en forma de bulto

Bibliografía del capítulo 1.

- [1] B. F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Z. Meng, and Z. Chen, "Review on research of room temperature magnetic refrigeration," *Int. J. Refrig.*, vol. 26, no. 6, pp. 622–636, 2003.
- [2] N. A. de Oliveira and P. J. von Ranke, "Theoretical aspects of the magnetocaloric effect," *Phys. Rep.*, vol. 489, no. 4–5, pp. 89–159, 2010.
- [3] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, "The Magnetocaloric Effect and Its Applications - Series in Condensed Matter Physics," pp. 1–475, 2003.
- [4] J. Romero Gómez, R. Ferreiro Garcia, A. De Miguel Catoira, and M. Romero Gómez, "Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 17, pp. 74–82, 2013.
- [5] F. R. Buschow, K. H. J.; De Boer, *Physics of magnetism and magnetic materials*. 2004.
- [6] V. K. Pecharsky, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, K. A. Gschneidner, A. O. Pecharsky, and A. M. Tishin, "Thermodynamics of the magnetocaloric effect," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 64, no. 14, pp. 1444061–14440613, 2001.
- [7] K. A. Gschneidner, Y. Mudryk, and V. K. Pecharsky, "On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition," *Scr. Mater.*, vol. 67, no. 6, pp. 572–577, 2012.
- [8] J. L. Sánchez Llamazares, P. Ibarra-Gaytán, C. F. Sánchez-Valdés, P. Álvarez-Alonso, and A. D. Martínez-Iñiesta, "Synthesis and magnetocaloric characterization of rapidly solidified ErMn₂ melt-spun ribbons," *Intermetallics*, vol. 88, no. January, pp. 41–45, 2017.
- [9] R. Mondal, R. Nirmala, J. A. Chelvane, and S. K. Malik, "Large magnetic entropy change and relative cooling power in the rare earth intermetallic HoCo_{0.25}Ni_{1.75} compound," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 393, pp. 0–376, 2015.
- [10] A. M. Gomes, I. S. Oliveira, A. P. Guimaraes, A. L. Lima, and P. J. von Ranke, "Low temperature magnetocaloric properties of HoNi₂," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. May 2003, p. 6939, 2003.
- [11] R. Caballero Flores, "Efecto magnetocalórico en materiales con transiciones de fase de segundo orden: Optimización de la capacidad de refrigeración," 2011.

- [12] K. Klinar, U. Tomc, B. Jelenc, S. Nosan, and A. Kitanovski, "New frontiers in magnetic refrigeration with high oscillation energy- efficient electromagnets," *Appl. Energy*, vol. 236, no. August 2018, pp. 1062–1077, 2019.
- [13] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, and J. P. Liu, "Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 821–842, 2011.
- [14] G. D. Pérez, "Transformación magneto-estructural y efecto magnetocalórico en aleaciones $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ ($x = 0.04, 0.11$) y $MnNiGe_{1.05}$ obtenidas por solidificación rápida," 2015.
- [15] S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi, "Large magnetocaloric effect in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ itinerant-electron metamagnetic compounds," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 7, pp. 1276–1278, 2002.
- [16] C. F. Sánchez-Valdés *et al.*, "The effect of cooling rate on magnetothermal properties of $Fe_{49}Rh_{51}$," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 498, no. October 2019, pp. 1–7, 2020.
- [17] 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. 7, pp. 620–626, 2012.
- [18] L. Huang, D. Y. Cong, H. L. Suo, and Y. D. Wang, "Giant magnetic refrigeration capacity near room temperature in $Ni_{40}Co_{10}Mn_{40}Sn_{10}$ multifunctional alloy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 13, 2014.
- [19] A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, "Magnetic phase transitions and magnetothermal properties of gadolinium," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 6, pp. 3478–3490, 1998.
- [20] P. Gorria, J. L. Sánchez Llamazares, P. Álvarez, M. J. Pérez, J. Sánchez Marcos, and J. A. Blanco, "Relative cooling power enhancement in magneto-caloric nanostructured Pr_2Fe_{17} ," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. 19, pp. 0–5, 2008.
- [21] D. Salazar-Jaramillo *et al.*, *Magnetocaloric Effect in Specially Designed Materials*. Elsevier Inc., 2018.
- [22] C. Omar and A. Ortiz, "Propiedades mecánicas y calóricas de cintas elaboradas por solidificación rápida de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma base

Níquel ,” 2017.

- [23] P. Ibarra Gaytan, “Efecto magnetocalórico en cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido del compuesto intermetalico DyNi_2 ,” 2013.
- [24] C. Ma, K. Liu, X. Han, S. Yang, N. Ye, and J. Tang, “Martensitic transformation and magnetocaloric effect in melt-spun $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{31.5}\text{Co}_{8.5}\text{Ti}_{10}$ all-3d-metal alloy ribbons,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 493, p. 165733, Jan. 2020.
- [25] Z. Y. Wei *et al.*, “Realization of multifunctional shape-memory ferromagnets in all- d -metal Heusler phases,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 2, 2015.
- [26] H. Neves Bez *et al.*, “Giant enhancement of the magnetocaloric response in Ni–Co–Mn–Ti by rapid solidification,” *Acta Mater.*, vol. 173, pp. 225–230, Jul. 2019.
- [27] Z. Y. Wei *et al.*, “Magnetostructural martensitic transformations with large volume changes and magneto-strains in all- d -metal Heusler alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 7, Aug. 2016.
- [28] K. Liu *et al.*, “Magnetic-field-induced metamagnetic reverse martensitic transformation and magnetocaloric effect in all-d-metal $\text{Ni}_{36.0}\text{Co}_{14.0}\text{Mn}_{35.7}\text{Ti}_{14.3}$ alloy ribbons,” *Intermetallics*, vol. 110, Jul. 2019.
- [29] K. Liu *et al.*, “Martensitic transformation and giant magneto-functional properties in all-d-metal Ni-Co-Mn-Ti alloy ribbons,” *J. Alloys Compd.*, pp. 78–92, Jun. 2019.
- [30] J. L. S. Llamazares, B. Hernando, J. J. Suñol, C. García, and C. A. Ross, “Kinetic arrest of direct and reverse martensitic transformation and exchange bias effect in [formula omitted] melt spun ribbons,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 9, p. 233201, 2010.
- [31] F. M. Lino-Zapata *et al.*, “Characterization of the kinetic arrest of martensitic transformation in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$ melt-spun ribbons,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 446, pp. 253–259, 2018.

CAPITULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se dan a conocer todos los detalles experimentales relacionados con los procedimientos que se siguieron para la síntesis de la aleación $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ en bulto que se utilizó para posteriormente producirla en forma de cinta, así como su caracterización estructural, microestructural, térmica y magnética. Las cintas, cuyo estudio es el centro de nuestro trabajo, se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) para conocer la estructura cristalina de las fases que se tienen a temperatura ambiente y por microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés SEM, que significa *Scanning Electron Microscope*) para conocer su estructura granular y composición química elemental. Para verificar la ocurrencia o no de transformación martensítica se utilizó la calorimetría diferencial de barrido (por sus siglas en inglés DSC, *Differential Scanning Calorimetry*), mientras que sus propiedades magnéticas se determinaron por magnetometría de muestra vibrante (por sus siglas en inglés VSM, *Vibrating Sample Magnetometer*). Estas técnicas se describen en los epígrafes 2.3, 2.4 y 2.5, así como los instrumentos que en cada caso se utilizaron.

2.1 Fabricación de aleaciones Ni-Co-Mn-Ti

A continuación, se describe de forma detallada el procedimiento que se siguió en la obtención de las aleaciones en bulto $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ mediante la fundición en un horno de arco eléctrico con atmósfera controlada, mismas que se utilizaron para la obtención de cintas por solidificación rápida empleando la técnica de temple rotatorio. De igual manera, se describen las condiciones de los tratamientos térmicos a los que éstas se sometieron.

2.1.1 Preparación de aleaciones en bulto mediante fundición por arco eléctrico.

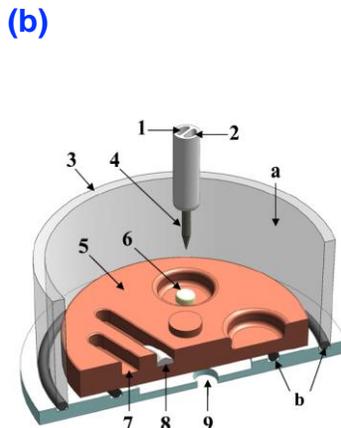
Primeramente, se calculó el porcentaje en peso de cada elemento, esto con la ecuación de porcentaje en peso (%P; ver ecuaciones 2.1 y 2.2), haciendo uso de los pesos atómicos de los elementos de partida.

$$\%P_A = \frac{A_n}{A_n B_m} \times 100\% \quad \text{ec. 2.1}$$

$$\%P_B = \frac{B_m}{A_n B_m} \times 100\% \quad \text{ec. 2.2}$$

Conociendo los porcentajes en peso de cada elemento se calcularon las masas siguiendo una regla de 3 para una aleación de 3 g. La procedencia y pureza de los elementos químicos utilizados es como sigue: Níquel (Alfa Aesar, 99.995%), Cobalto (Alfa Aesar, 99.95%), Manganeso (Alfa Aesar, 99.9998%), Titanio (Aldrich, 99.7%).

Con el fin de obtener aleaciones libres de contaminantes, previo a la fundición los elementos a utilizar se limpiaron mecánicamente con un cepillo de alambre para eliminar cualquier rastro de oxidación superficial. Con posterioridad, los trozos utilizados se limpiaron con acetona para eliminar cualquier residuo de grasa. Una vez limpios, los elementos químicos se llevaron al horno de arco eléctrico para ser fundidos y de esta forma alearlos. En la [Figura 2.1\(a\)](#) se muestra el horno de arco eléctrico utilizado, que es el modelo MAM-1 de la firma alemana Edmund Bülher, mientras que la [Figura 2.1\(b\)](#) se representa esquemáticamente la base de cobre donde se encuentran los crisoles para la fundición.



1. Ingreso del refrigerante al electrodo.
2. Salida del refrigerante del electrodo.
3. Protección de cuarzo de la cámara de fundición.
4. Electrodo de tungsteno-torio.
5. Base de Cobre.
6. Perla de Titanio o de una aleación
7. Crisol para la fundición de la aleación.
8. Lingote recién fundido.
9. Entrada y salida del refrigerante a la base de cobre.
- a. Cámara de fundición. b. O-rings de cierre.

Figura 2.1. (a) Horno de arco eléctrico modelo MAM-1 de la firma alemana Edmund Bülher utilizado para producir las aleaciones en bulto en este trabajo de tesis. (b) Representación esquemática de la base de cobre donde se encuentran los crisoles para la fundición del horno de arco eléctrico utilizado; imagen obtenida de [1].

Previo a realizar el proceso de fundición se hacen varias purgas. Esto es, se hace vacío a la cámara y se ingresa gas Ar de ultra alta pureza (UHP; 99.999 %). Estos ciclos de vacío-Ar se repiten al menos 5 veces para garantizar que el proceso de fundición se lleve a cabo en atmósfera inerte sin remanentes de O₂. Una vez finalizados estos ciclos se

funde primero una perla de Ti (colocada en un crisol diferente al de las muestras), ya que este absorbe el O₂ remanente que pudiera quedar y se procede a generar el arco eléctrico para la fundición de los elementos a alear. El proceso de fundición es muy rápido (pocos segundos), además, no es conveniente alargar el tiempo de fundición ya que el plasma que se genera alcanza temperaturas muy elevadas (> 2000°C) debido a lo cual los elementos a alear pueden evaporarse con el consecuente corrimiento en la composición estequiométrica de la aleación. Se llevaron a cabo varias fundiciones a la misma aleación con el objetivo de obtener una aleación homogénea.

Para las aleaciones recién fundidas se determinó la masa en una balanza analítica de la firma “Ohaus” (modelo Discovery; sensibilidad 0.01 mg), para conocer la pérdida durante el proceso de fundición, lo que alteraría la composición que se desea obtener. En promedio, se determinó una pérdida de masa de alrededor del ~ 0.3 %, lo que se atribuyó a la pérdida de Mn ya que de los cuatro elementos de la aleación es el que posee mayor tensión de vapor [2]. Por lo tanto, se adicionó un excedente de 5 mg de Mn para compensar dicha pérdida.

Las aleaciones fabricadas se utilizaron para su procesamiento por solidificación rápida empleando la técnica de temple rotatorio, proceso que se describe a continuación.

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

La técnica de temple rotatorio es una técnica utilizada para la solidificación rápida de aleaciones. Inicialmente, fue desarrollada para obtener cintas de aleaciones amorfas (también llamados "vidrios metálicos"), que no pueden fabricarse utilizando procesos convencionales de fundición. Dependiendo de las condiciones de la técnica se pueden lograr velocidades de enfriamiento extremadamente altas (10⁶ K/s), suficientes para obtener sólidos amorfos [3].

En la [Figura 2.2\(a\)](#) se muestra el sistema de temple rotatorio o “*melt-spinner*” de la firma Edmund Bühler, modelo SC, que se utilizó en el presente trabajo para la obtención de cintas, mientras que en la [Figura 2.2\(b\)](#) se muestra la representación esquemática de los componentes internos de la cámara del sistema.

El proceso de obtención de las cintas es como sigue [véase también la [Figura 2.2\(b\)](#)]:

- a) se funde la aleación por inducción electromagnética mediante una fuente de radiofrecuencia (RF);
- b) se aplica una diferencia de presión de gas Argón (P), con respecto a la presión que hay en la cámara, dentro del crisol de cuarzo (K) que contiene la aleación en estado líquido (A) para que esta salga en forma de chorro (C) que va a solidificarse instantáneamente sobre la rueda de cobre en rotación (B);
- c) debido a que la rueda giratoria de cobre posee una masa considerable y se encuentra fría, la aleación se solidifica al contacto con la misma adquiriendo la forma de cintas policristalinas o amorfas [1]. Esto último depende de las características de la aleación en cuestión, así como de los parámetros a utilizar en el proceso de síntesis.

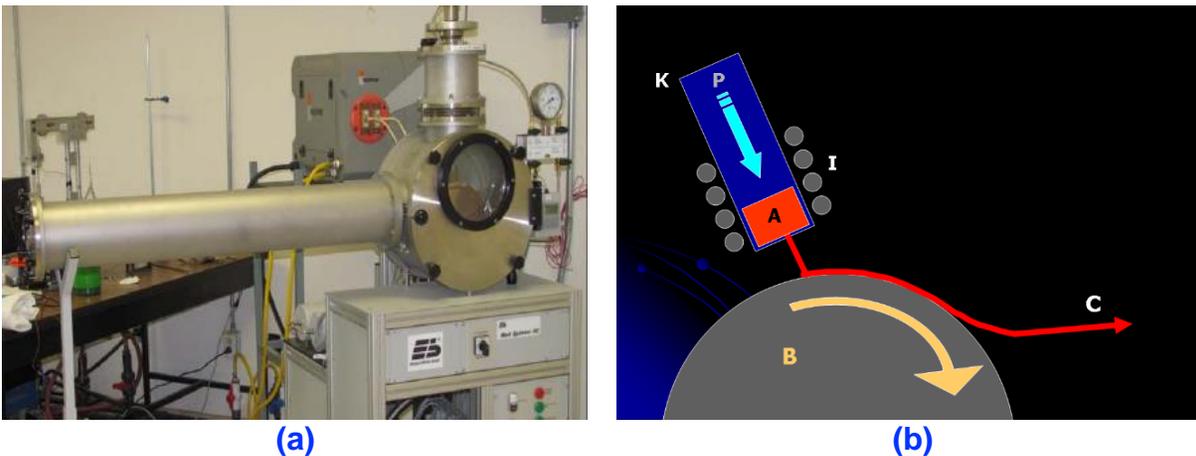


Figura 2.2. (a) Sistema de temple rotatorio de la firma Edmund Bühler, modelo SC, que se utilizó en el presente trabajo para la obtención de aleaciones en forma de cinta. (b) Representación esquemática de los componentes internos de la cámara: crisol (K), bobinas de inducción (I), aleación en estado líquido (A), rueda giratoria de Cu (B) y, chorro de la aleación que solidifica en forma de cinta (C).

Como se mencionó anteriormente, las cintas que se obtienen pueden variar su longitud, ancho y espesor, dentro de ciertos límites, en función de los parámetros utilizados en el proceso de síntesis.

En esta tesis se obtuvieron varias series de aleaciones en forma de cinta. Sin embargo, solo se reportan los resultados para dos de ellas que se obtuvieron a velocidades

tangenciales de la rueda de cobre de 20 y 8 ms⁻¹ mismas que se etiquetaron como M1 y M3, respectivamente, ya que debido a la contingencia sanitaria no se pudo completar la caracterización de todas. Se escogió una reducción sensible de la velocidad tangencial de la rueda de cobre de 20 y 8 ms⁻¹ para determinar su efecto en la temperatura de la transición estructural martensítica. Para ambas series los trozos de las cintas tuvieron una longitud de ~ 3 cm centímetros y un espesor de aproximadamente 25 μm para la serie M1 y 100 μm para la serie M3. El grosor de las cintas depende notablemente de la velocidad tangencial de la rueda v (medida en ms⁻¹). Los parámetros de síntesis utilizados aparecen en la [Tabla 2.2](#).

Tabla 2.2. Parámetros utilizados en la obtención de los dos lotes de la aleación Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn₃₅Ti₁₅ en forma de cinta que se obtuvieron en el presente trabajo: M1 y M3. La temperatura de lanzamiento se midió con el pirómetro Heitronics KT18.03RLL.

	SERIE	
	M1	M3
Masa de la muestra en bulto de partida (g)	3.0	3.0
No. de fundiciones de la muestra en bulto	3	3
Diámetro de orificio del crisol de cuarzo (mm)	0.5	0.5
Distancia del crisol a la rueda (mm)	1.5	2
Presión de la cámara (mbar)	900	800
Pureza del Ar utilizado	5N	5N
Diferencia de presión de lanzamiento, ΔP (mbar)	150	300
Velocidad tangencial de la rueda, v (m/s)	20	8
Frecuencia de la fuente de radio frecuencia, f (kHz)	20	20
Temperatura de lanzamiento (°C)	1300	1250

Después de obtener las aleaciones en forma de cinta se realizaron tratamientos térmicos de homogenización seguidos de un templado. El proceso y las condiciones de este se describen en el siguiente epígrafe.

2.1.3 Tratamientos térmicos

Las cintas fueron sometidas a tratamientos térmicos de homogenización ya que, como se sabe, las propiedades magneto-térmicas de estas aleaciones dependen notablemente del orden cristalológico en la estructura cristalina y magnética de las fases martensita

(que suele tener una estructura monoclinica con modulaci3n 5M) y la fase austenita (con c3bica tipo B2) [4], [5].

Los tratamientos t3ermicos se llevaron a cabo en un horno “Thermo scientific” (modelo Thermolyne-3216). Para realizar este proceso, las cintas obtenidas se colocaron dentro de una l3amina de Tantalio con una perla de Ti como absorbente de ox3igeno. Ambas se introdujeron en un tubo de cuarzo, cuyo di3ametro fue de ~ 0.6 cm, que fue sellado de un extremo y limpiado con mezcla cr3mica con el objetivo de eliminar contaminantes (tanto la limpieza, como la perlita de Ti dentro de la ampollita, ayudan a evitar la oxidaci3n de las cintas). Una vez colocadas las muestras dentro del tubo de cuarzo, este se conect3 a una manguera de una l3nea de vac3o (que se muestra en la [Figura 2.3](#)). Despu3s de varias purgas en ciclos de vac3o-Arg3n, este se sell3 al vac3o para formar una ampollita.¹



Figura 2.3. L3nea de vac3o con entrada de Ar UHP, con la cual se encapsularon las muestras al vac3o dentro de los tubos de cuarzo.

¹ Este proceso se realiza con un soplete, fundiendo el cuarzo hasta cerrarlo por completo, sin retirar la ampollita de cuarzo de la l3nea de vac3o, con la finalidad de que no haya ingreso de ox3igeno dentro de la ampollita en cuesti3n. La hermeticidad de la ampollita de cuarzo se comprueba sumergi3ndola en agua.

Se realizaron tratamientos térmicos a partir de 973 K (700 °C) hasta 1173 K (900 °C), con incrementos de 50 K y una duración de 30 minutos. Culminado el tiempo de tratamiento, las muestras se templaron en agua helada.

2.3 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que se utiliza para identificar las fases presentes en un material, así como sus estructuras cristalinas y los parámetros de red, entre otros aspectos [6], [7].

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre un material, si el material es cristalino tiene un arreglo atómico periódico de largo alcance y, por tanto, la interacción entre el haz incidente de rayos X y la estructura periódica del material, produce su difracción ya que, como se observa en la [Figura 2.4](#), la longitud de onda λ es del mismo orden de magnitud de la periodicidad atómica.

La interferencia constructiva de ondas se produce cuando la diferencia de las trayectorias ópticas es un múltiplo entero (n) de la longitud de onda λ . Esta condición matemática viene expresada mediante la ley de Bragg, (ecuación 2.1) [8].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{ec. 2.1}$$

donde: n = número entero,

λ = longitud de onda del haz incidente,

d = distancia entre los planos de la red cristalina,

θ = ángulo formado entre el haz incidente y el plano de la red cristalina.

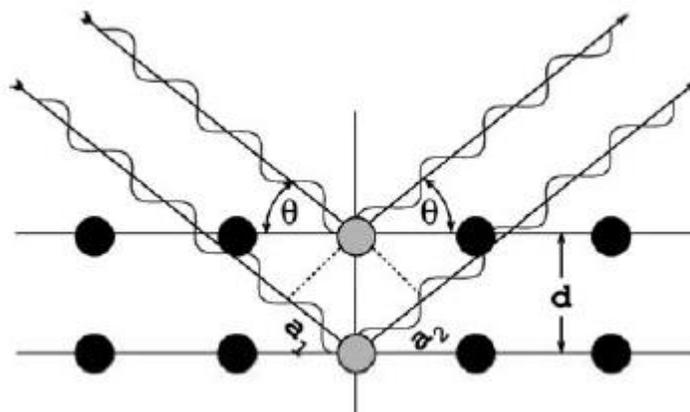


Figura 2.4. Derivación geométrica de la ley de Bragg: interferencia constructiva de ondas.

El análisis por difracción de rayos X se realizó a temperatura ambiente sobre muestras pulverizadas en un mortero de ágata con la finalidad de observar todas las reflexiones de los planos cristalinos asociados a las fases presentes en las muestras. Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro de rayos X, de la marca SmartLab R&D, Rigaku, con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). El tiempo de escaneo por punto fue de 1 segundo y el paso empleado fue de $2\theta = 0.01^\circ$. Este equipo se encuentra en el Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, San Luis Potosí.

2.3 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una herramienta termodinámica para la evaluación directa de la absorción o emisión de energía térmica, que ocurre en una muestra cuando se aumenta o disminuye la temperatura. La calorimetría es particularmente útil para estudiar las transiciones de fase [9]. En un DSC, hay dos crisoles aislados del ambiente en una cámara. Uno de los crisoles contiene la muestra a analizar, en tanto el otro crisol está vacío y se usa como referencia. Ambos crisoles tienen calentadores debajo de ellas que se usan para aumentar o disminuir la temperatura, así como un sensor que indica la temperatura. De esta manera, la diferencia de flujo de calor de la muestra a estudiar con respecto a la muestra de referencia se mide en función de la temperatura. Si durante el análisis la muestra experimenta una transformación física, por ejemplo, una transición de fase, esta produce un mayor/menor flujo de calor que la

referencia. Como resultado se obtiene una curva de flujo de calor versus temperatura con un pico exotérmico y otro endotérmico según se puede ver en la [Figura 2.5](#).

Las temperaturas de inicio y final, tanto de la transformación austenítica como martensítica, se obtuvieron por extrapolación simple tomando el punto de intersección de las tangentes como ilustra la [Figura 2.5](#). Por su parte, la histéresis térmica de la transformación ΔT_{hys} se obtuvo a partir de la diferencia de la temperatura A_f y M_s , esto es $\Delta T_{\text{hys}} = A_f - M_s$.

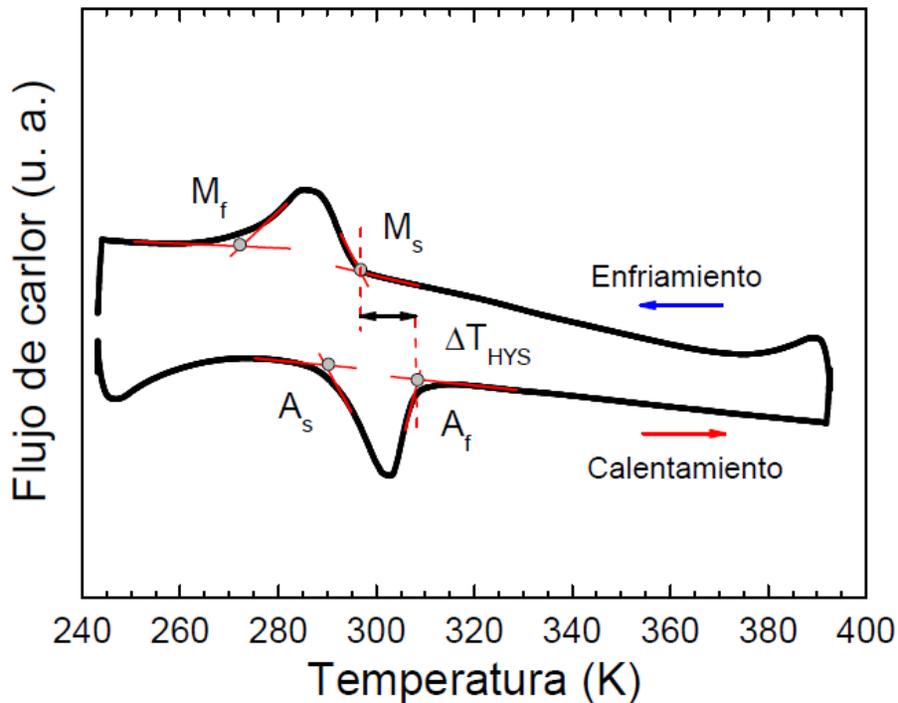


Figura 2.5. Curvas DSC medidas en régimen de calentamiento y enfriamiento para un sólido que presenta una transformación estructural de fase martensítica. En la misma se esquematiza cómo se determina por extrapolación simple las temperaturas de inicio y fin de la transformación austenítica (A_s y A_f ; en calentamiento) y martensítica (M_s y M_f ; en enfriamiento).

Los análisis por DSC se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido modelo TA Q200 de la firma *TA Instruments* con una rampa de calentamiento/enfriamiento 10 K/min en un intervalo de temperatura entre 247 K y 373 K (– 30 °C y 100 °C)

2.4 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el análisis y caracterización de la microestructura y composición química elemental de materiales sólidos. Dependiendo de las características que posea el equipo a operar, la resolución actual en esta técnica puede alcanzar hasta 10 nm [10]. El funcionamiento de esta técnica consiste en la generación de un haz de electrones emitidos por un cátodo de tungsteno, hexaboruro de lantano (LaB₆) o fuentes de emisión de campo, que se aceleran mediante una diferencia de potencial que puede ir de 100 eV hasta 30 kV [11], donde los electrones viajan a través del interior de una columna con un vacío de alrededor de 10⁻⁴ Pa para interactuar con la superficie de una región seleccionada de la muestra [12]. La formación de imágenes en el SEM se hace a partir de los electrones que emite la muestra [13].

A continuación, se describen las principales señales emitidas por el microscopio electrónico de barrido como se muestra en la [Figura 2.6](#).

- **Electrones secundarios** (por sus siglas en inglés SE, *Secondary Electron*): son aquellos que provienen de los átomos de la muestra a analizar al ser sustituido por los electrones del haz incidente, éstos son de menor energía (< 50 eV), interaccionan con las capas más externas del átomo y sirven para analizar la topografía de la superficie de la muestra, por ejemplo, visualizar la textura y rugosidad.
- **Electrones retrodispersados** son aquellos que al incidir con una mayor energía interaccionan con el núcleo del átomo y son desviados modificando su dirección. Este tipo de señal proporciona información tanto de topografía como de composición.
- **Rayos X característicos**, el análisis que se realiza con este tipo de señales es llamada espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés; Energy-dispersive X-ray spectroscopy). Este tipo de análisis se realiza cuando un electrón de capa interna se desplaza por colisión con un electrón primario, es así como, un electrón de capa externa puede caer dentro de la capa interna para restablecer el equilibrio en sus orbitales. Por lo tanto, un fotón de rayos X es emitido, esta señal es captada y a partir de esta se puede realizar una identificación semicuantitativa de la composición elemental de la muestra que se analiza.

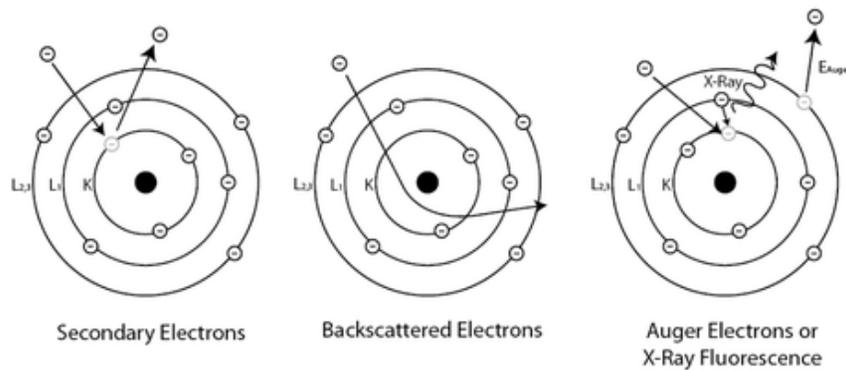


Figura 2.6. Representación esquemática de los tipos electrones y la radiación X que emite una muestra en un microscopio electrónico de barrido debido a su interacción con el haz incidente de electrones.

Las micrografías de las aleaciones se tomaron en el microscopio electrónico de barrido “QUANTA 200”, de la firma FEI, perteneciente al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, San Luis Potosí. Se tomaron micrografías de la sección transversal de las cintas con electrones secundarios y retrodispersados, así como análisis químico elemental por medio de EDS. Esto último, con el objetivo de conocer la homogeneidad en cuanto a la composición química elemental en varias zonas de las muestras.

2.5 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría vibracional.

La magnetometría de muestra vibrante (VSM) es una técnica que permite medir el momento magnético de una muestra sólida en función de la temperatura, el campo magnético, el tiempo y el ángulo respecto al campo [14]. Por lo tanto, permite determinar la magnetización en función de esas variables y caracterizar las propiedades magnéticas de los materiales [15]. Según ilustra la Figura 2.7, esta técnica se basa en hacer oscilar a una frecuencia sinusoidal fija una muestra según el eje vertical “z” en una región del espacio donde se genera a un campo magnético uniforme $\mu_0 H$ que la magnetiza. La muestra genera un voltaje, también sinusoidal, por inducción electromagnética que es detectado por un sistema de bobinas de detección ubicado en la misma región; la

amplitud de este voltaje es directamente proporcional al momento magnético de la muestra.

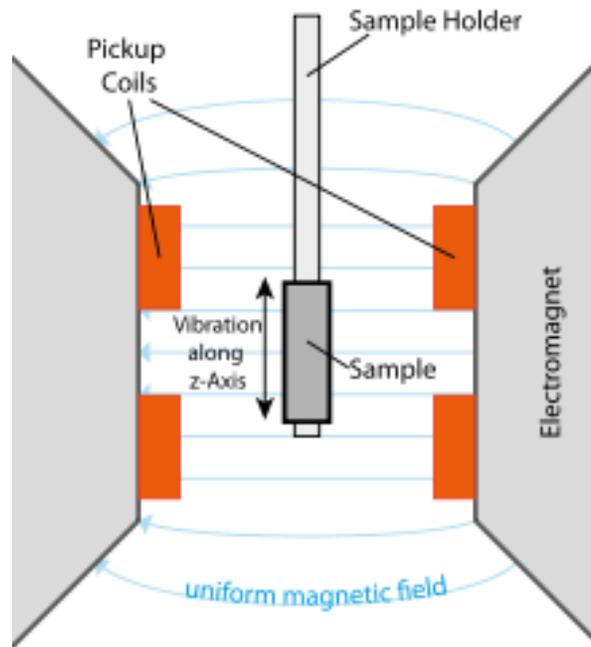


Figura 2.7. Representación esquemática simplificada de un magnetómetro de muestra vibrante o magnetómetro vibracional.

Para la caracterización magnética se utilizó la opción de magnetometría a muestra vibrante (VSM) de un sistema de medición de propiedades físicas (por sus siglas en inglés PPMS, “*Physical Property Measurement System*”) de la firma *Quantum Design Inc.* modelo *Dynacool* que permite aplicar un campo magnético máximo de 9 T. En su configuración básica el sistema permite variar la temperatura de 1.9 K a 400 K; dispone también de un horno que permite hacer mediciones en el rango 300-1000 K. Las mediciones de magnetización en función de la temperatura $M(T)$ se realizaron en un intervalo de 200 K a 400 K bajo campos magnéticos estáticos aplicados de 5 mT y 2 T. Las muestras caracterizadas fueron cintas con una masa de ~ 2 mg y una longitud no superior a 3.5 - 4.0 mm. Esto último, con el objetivo de reducir el factor y el campo interno desmagnetizante. Las cintas se montaron sobre el portamuestras de cuarzo de la opción VSM. Por otra parte, las isotermas de magnetización, o curvas $M(\mu_0 H)$, se midieron hasta 2 T, en el intervalo de temperatura en que la muestra estudiada tiene su transición magneto-estructural.

Bibliografía del capítulo 2

- [1] J. M. Levinton, “Propiedades estructurales y magnéticas de la aleación Nd 60 Fe 30 Al 10 obtenida por solidificación rápida Jorge M . Levingston,” 2011.
- [2] H. Neves Bez *et al.*, “Giant enhancement of the magnetocaloric response in Ni–Co–Mn–Ti by rapid solidification,” *Acta Mater.*, vol. 173, pp. 225–230, Jul. 2019.
- [3] A. A. Shirzadi, T. Kozieł, G. Cios, and P. Bała, “Development of Auto Ejection Melt Spinning (AEMS) and its application in fabrication of cobalt-based ribbons,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 264, pp. 377–381, 2019.
- [4] Z. Y. Wei *et al.*, “Realization of multifunctional shape-memory ferromagnets in all- d -metal Heusler phases,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 2, 2015.
- [5] Z. Y. Wei *et al.*, “Magnetostructural martensitic transformations with large volume changes and magneto-strains in all- d -metal Heusler alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 7, Aug. 2016.
- [6] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. 2014.
- [7] B. B. He, *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*. 2018.
- [8] H. Stanjek and W. Hausler, “Basics of X-ray Diffraction,” *Kluwer Acad. Publ.*, vol. 154, pp. 107–119, 2004.
- [9] P. Gill, T. T. Moghadam, and B. Ranjbar, “Differential Scanning Calorimetry Techniques : Applications in Biology and Nanoscience,” *J. Biomol. Rev.*, pp. 167–193, 2010.
- [10] B. L. Ramakrishna and E. W. Ong, “Surface Evaluation by Atomic Force Microscopy,” in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001, pp. 9030–9036.
- [11] I. Materials Evaluation and Engineering, “Scanning Electron Microscopy: description of technique,” *Handb. Anal. Methods Mater.*, pp. 39–42, 2014.
- [12] J. Renau-piqueras and M. Faura, “Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido,” *Cent. Investig.*, pp. 73–92, 1965.
- [13] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, “Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM),” in *Scanning microscopy for nanotechnology; techniques and applications*, 2007, pp. 1–40.
- [14] T. Thomson, “Magnetic properties of metallic thin films,” *Met. Film. Electron. Opt.*

Magn. Appl. Struct. Process. Prop., pp. 454–546, 2013.

- [15] S. Foner, “Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, 1959.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis microestructural, estructural, térmico y termomagnético

Las micrografías SEM típicas de la sección transversal de las cintas de composición nominal $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ correspondientes a las muestras M1 y M2 se observan en las Figuras 3.1 y 3.2, respectivamente. En la Figura 3.1(a) se muestra la sección transversal de la cinta correspondiente a la aleación M1 recién solidificada obtenida a una velocidad tangencial de 20 m/s, en la cual se puede observar una microestructura con tendencia al crecimiento columnar cuyo eje mayor de los granos tiende a orientarse perpendicularmente al plano de la cinta. En algunos puntos de la cara de la cinta en contacto con la rueda de cobre (señalada como CS en la figura), este crecimiento tiene forma de “abanico”, es decir, los granos crecen a partir de un punto; esto se aprecia de manera más detallada en la Figura 3.1(b). Este tipo de microestructura es similar a lo reportado en la literatura por otros autores para las aleaciones Ni-Co-Mn-Ti [1], [2]. Por su parte, en la Figura 3.1(c) se observa el espesor promedio de las cintas $\langle d \rangle$ que es 24 - 30 μm .

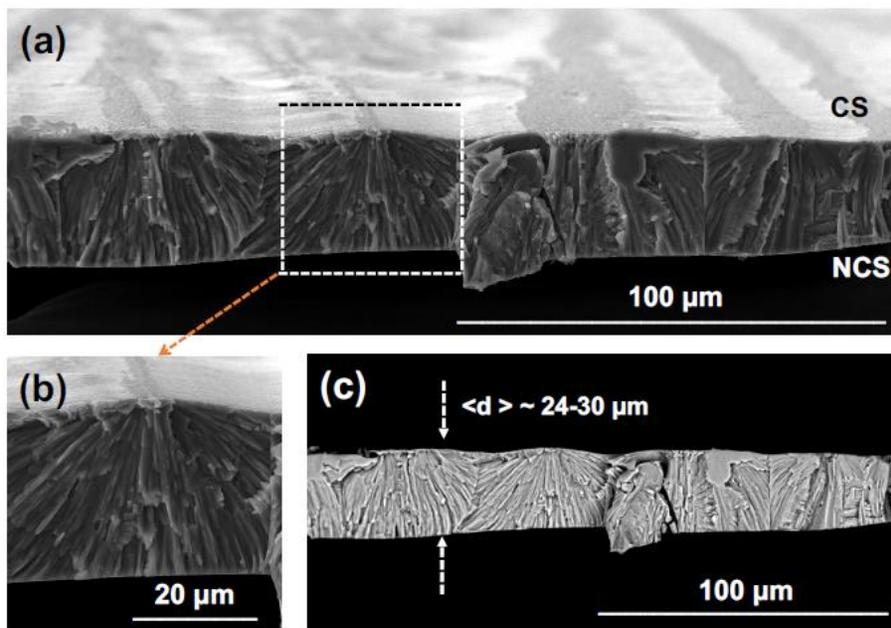


Figura 3.1. Micrografías SEM de la sección transversal de las cintas de la serie M1 recién solidificadas: (a) escala de 100 μm ; (b) imagen ampliada de la zona delimitada por el recuadro blanco de la imagen (a) y; (c) imagen que muestra el grosor de las cintas.

Por otra parte, en la [Figura 3.2\(a\)](#) se observa la micrografía para las cintas recién solidificadas de la aleación M3 ($v = 8 \text{ ms}^{-1}$). En la misma se aprecia que la cinta tiene un espesor promedio aproximado de $\sim 100 \mu\text{m}$, el cual es considerablemente mayor en comparación con el obtenido para la cinta M1, esto está directamente relacionado con la reducción en la velocidad de fabricación. Se sabe que al disminuir la velocidad tangencial de la rueda, el espesor de las cintas aumentará, según se informa en la literatura [\[1\]](#), [\[3\]](#). De igual manera, se aprecia que las cintas M3 también presentan granos columnares. Sin embargo, el crecimiento en forma de “abanico” no está tan definido como en el caso de la cinta M1.

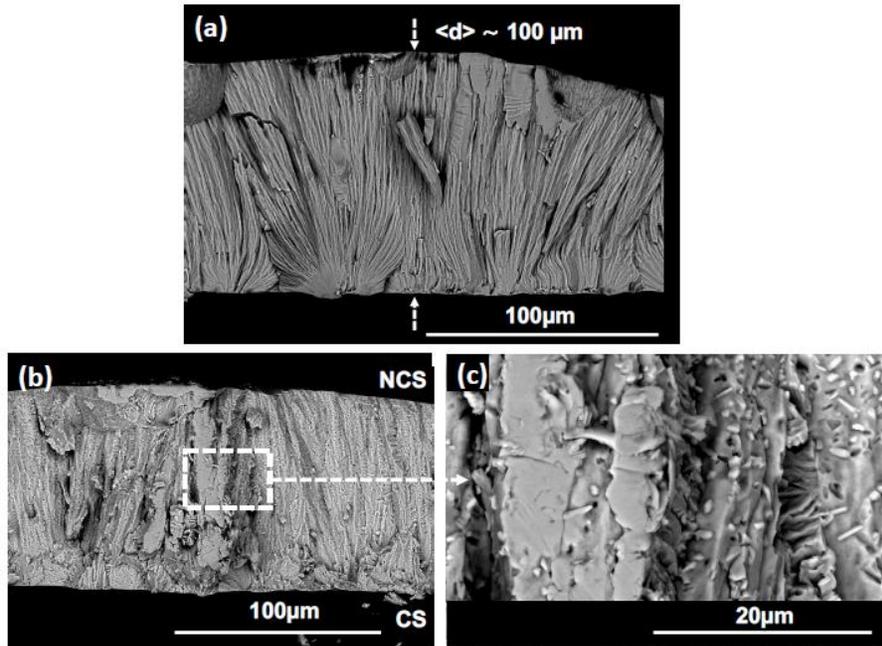


Figura 3.2. Micrografías SEM correspondientes a la sección transversal de las cintas M3: (a) recién solidificada; (b) tratadas térmicamente a 1073 K, 30 minutos y; (c) imagen ampliada de la zona delimitada por el recuadro blanco de la imagen (b).

Por otro lado, en la muestra tratada térmicamente a 1073 K/30 min. [[Figs. 3.2 \(b\) y \(c\)](#)] se observa un crecimiento de granos más pequeños incrustados en los granos columnares. Cabe mencionar que se realizaron mediciones de EDS a estos granos pequeños para asegurarse que no se trataban de una fase secundaria. Los resultados mostraron los mismos picos característicos de los elementos de partida tanto en los granos pequeños, como en toda la sección transversal de la cinta.

Las Figuras 3.3(a) y 3.3(b) muestran los espectros EDS para las cintas recién solidificadas M1 y M3, respectivamente. Ambos espectros sólo presentan los picos característicos de los elementos constituyentes de la aleación $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$; el pico de pequeña intensidad que se observa para el C proviene de la cinta utilizada para fijar las cintas en el portamuestras.

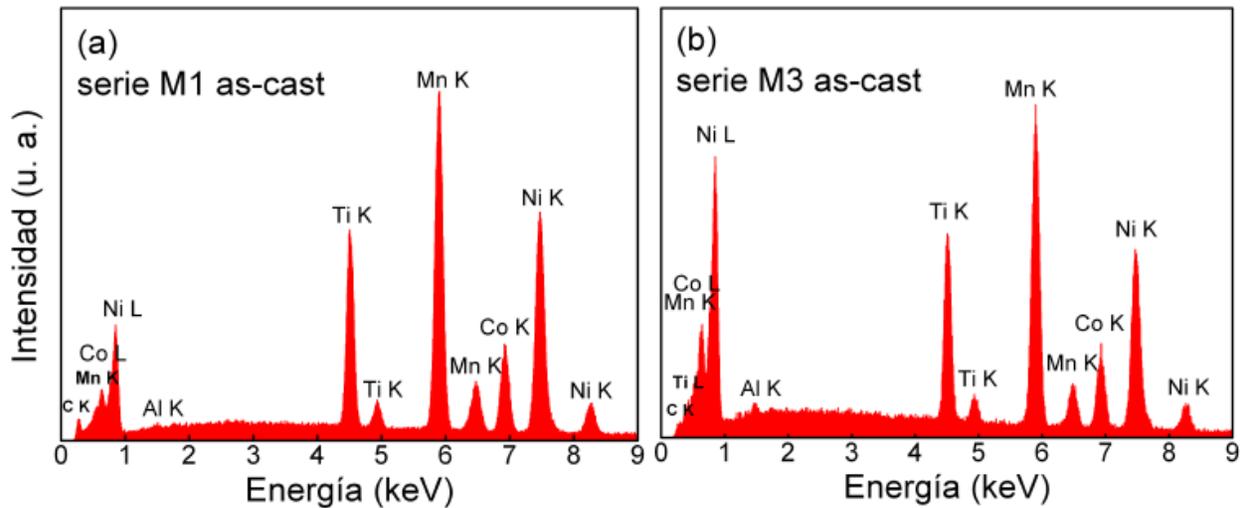


Figura 3.3. Espectro-EDS para cintas recién solidificadas: (a); M1 y, (b); M3.

Para determinar la composición química elemental promedio, se realizaron análisis EDS en 5 zonas de la muestra de manera aleatoria y en diversas cintas. Mediante estadística se obtuvo la media y la desviación estándar (ver Tabla 3.1), esto se determinó únicamente para las cintas de la serie M3, debido a que la muestra M1 presentó una ligera coloración amarilla en la superficie NSC que atribuimos a oxidación y, por tanto, no se consiguieron valores confiables de la composición elemental. El porcentaje que se obtuvo para la muestra M3 en % at. es congruente con la composición nominal ($\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$) si se considera una incertidumbre en la determinación del 5 % at. En ambos espectros EDS se observa una pequeña contribución de Al, la cual es despreciable debido a que es una señal asociada al portamuestra.

Tabla 3.1. Composición nominal, media y desviación estándar correspondiente al análisis de composición elemental por EDS de las cintas recién solidificadas de la serie M3.

Composición elemental (% atómico)			
Cintas recién solidificadas			
Elemento	Composición nominal	Composición media determinada	Desviación estándar
Ni	37.5	38.1	1.2
Co	12.5	10.8	2.3
Mn	35	37.2	1.5
Ti	15	13.8	0.4

En la [Figura 3.4\(a\)](#) se muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido a partir de cintas recién solidificadas de la serie M1. Se aprecia la presencia de reflexiones bien definidas, las cuales corresponden a la estructura cúbica tipo B2 de la fase AST y monoclinica con modulación 5M de la fase MST de acuerdo tanto con los reportes de *Liu y colaboradores*, como de *Wei y colaboradores* [4]–[6]. Debido a que el análisis se realizó a temperatura ambiente es posible encontrar de manera simultánea a ambas fases cristalinas, lo cual es consistente con la curva de calorimetría que se muestra en la [Figura 3.4\(b\)](#). Como es de esperar, la fase cúbica B2 (que es la de mayor temperatura) cuenta con un mayor número de reflexiones presentes, lo que se puede traducir como mayor presencia de la misma, esto ocurre porque la temperatura de transición estructural toma lugar a temperatura ambiente [que se indica mediante la línea vertical punteada de la [Figura 3.4\(b\)](#)], por lo que la fase MST con modulación 5M comienza a aparecer debido a que la transición martensítica comienza a ocurrir (nótese que M_s está alrededor de temperatura ambiente 293 K). Si el análisis de DRX se hubiera hecho a una temperatura por encima de la temperatura ambiente es de esperar que desaparezcan las reflexiones de la fase MST con modulación 5M. Los patrones de difracción de rayos X para la serie M3 no se presentan debido a que el trabajo experimental de la tesis se vio afectado por la contingencia sanitaria COVID-19; por lo tanto, no se contó con el tiempo para poder

utilizar difractómetros y otras técnicas como SEM y magnetometría vibracional. Sin embargo, teniendo en cuenta las temperaturas de inicio y fin de la transición martensítica para la serie M3 (que inicia a 344 K), se puede inferir que los patrones de DRX para la serie M3 corresponderían a los de la fase MST con estructura cristalina monoclinica y modulación 5M.

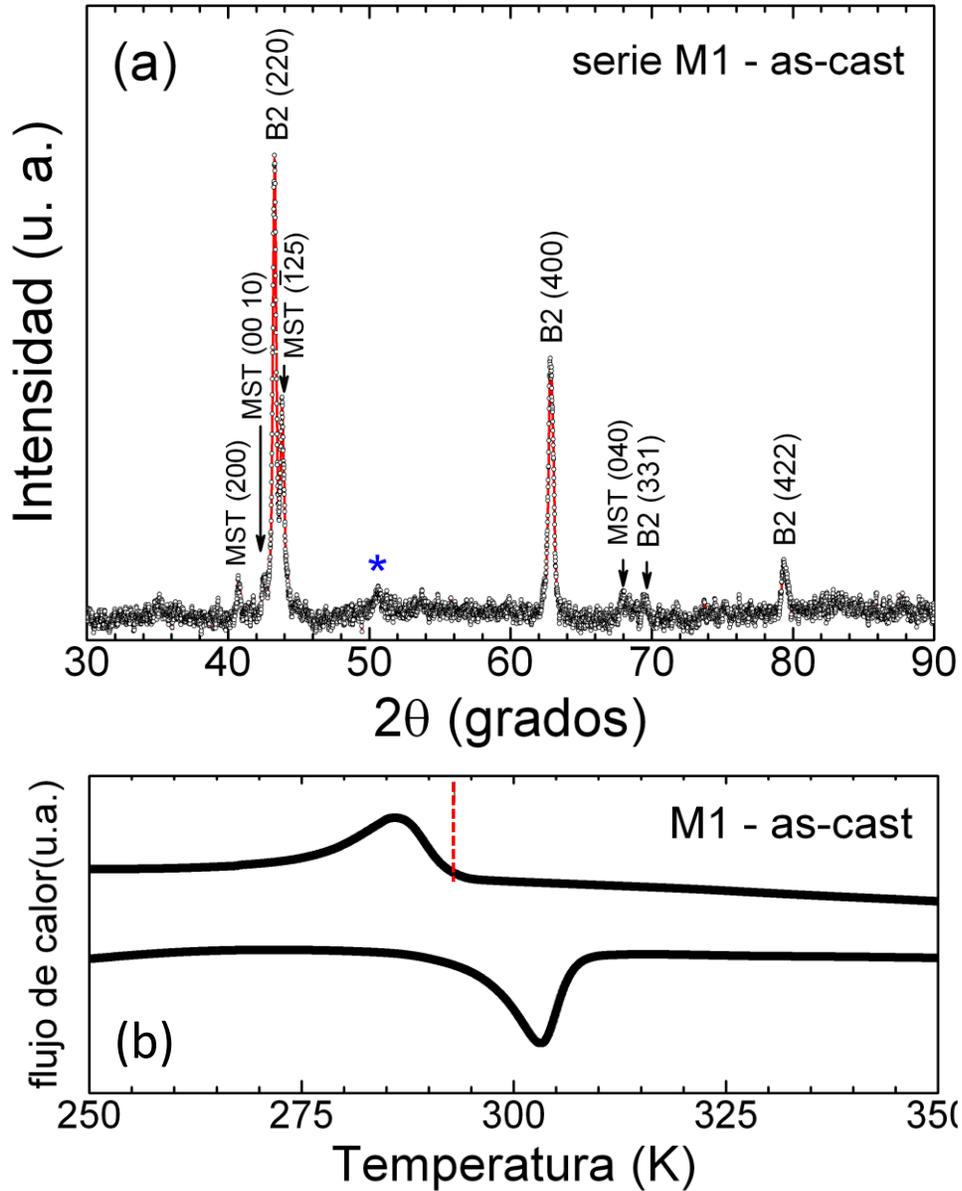


Figura 3.4. Patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente para una muestra en polvo de cintas recién solidificadas de la serie M1 (a), y curva DSC (b). La línea vertical punteada en (b) indica la temperatura a la que aproximadamente se determinó el patrón de difracción.

En la [Figura 3.5](#) se muestran, las curvas de magnetización en función de la temperatura $M(T)$ medidas a 5 mT y a 2 T y las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para las cintas recién solidificadas de las series M1 y M3. La [Figura 3.5\(a\)](#), compara la curva $M(T)$ a 5 mT y la curva DSC entre la aleación M1 y M3, donde se puede apreciar que, al disminuir la velocidad tangencial durante la fabricación de las cintas, esta repercute en el inicio de la transformación austenítica (A_s) que se recorre hasta sobrepasar el valor de la temperatura de Curie de la austenita T_C^A que es de 328 K (determinada a partir de la curva $dM/dT(T)$ a 5 mT). Nótese que la variación de magnetización ΔM es mucho mayor ($> 40 \text{ Am}^2\cdot\text{kg}^{-1}$) en la aleación M1 con respecto a M3. La [Figura 3.5\(b\)](#) magnifica las curvas $M(T)^{5\text{mT}}$ y la compara con el DSC para la aleación M3, para mostrar mejor el inicio y final de la transición estructural y su efecto en la transición magnética.

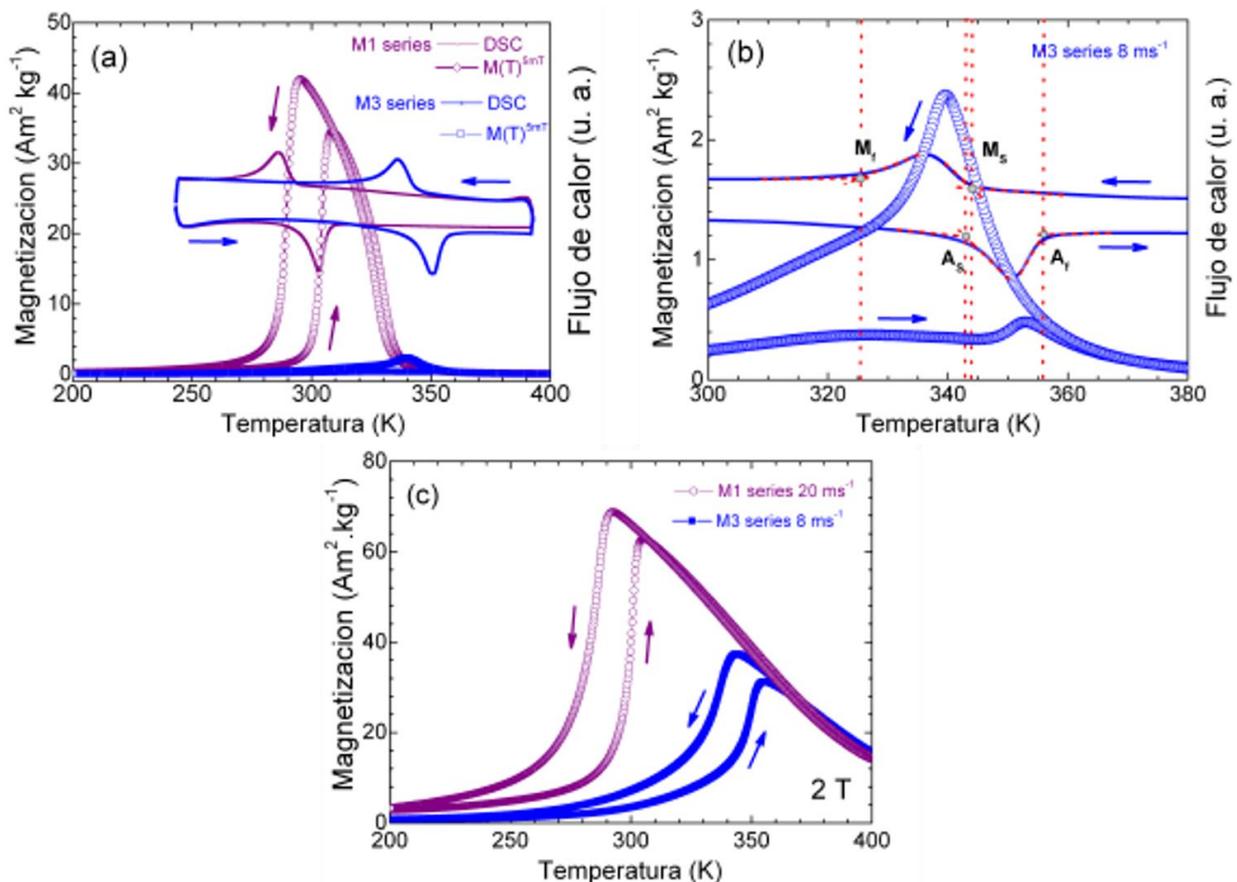


Figura 3.5. Comparación de las curvas $M(T)$ y DSC en régimen de enfriamiento y calentamiento para las muestras recién solidificadas, (a); M1 y M3, (b); M3 a 5 mT y, (c) M2 y M3 a 2T.

Por último, la [Figura 3.5\(c\)](#) muestra las curvas $M(T)$ a 2 T, para mostrar la diferencia en ΔM con la transición del estado antiferromagnético (AFM) al estado ferromagnético (FM); este es mayor y más abrupto en la aleación M1 respecto a la M3.

Teniendo en cuenta que nuestras cintas fueron hechas en las mismas condiciones que Neves Bez y colaboradores [7], en la [Figura 3.6](#) se comparan las curvas $M(T)$ obtenidas a 0.1 T de estos autores con las medidas para la cinta M1 a 5 mT y versus la curva $M(T)$ a 0.1 T. La diferencia estimada de la T_C^A entre ambas muestras es de ~ 6 K, mientras que la temperatura de la transición estructural, comparando los puntos de inflexión de las curvas MST-AST y viceversa, se recorre en ~ 16 K. Esto indica que, si bien la composición de ambas es muy similar, las condiciones de síntesis son algo diferentes. Esto último repercute en que el salto de magnetización ΔM según la transformación magnetoestructural para nuestras cintas sea menor.²

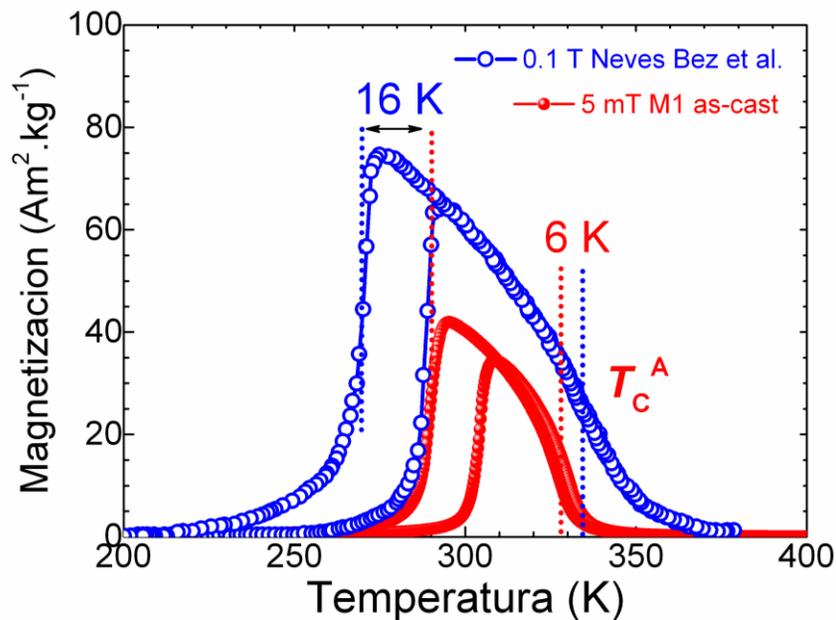


Figura 3.6. Comparación de las curvas $M(T)$ para las cintas recién solidificadas serie M1 (círculos cerrados) a 5 mT y la reportada a 0.1 T en [7] (círculos abiertos). Las dos líneas punteadas verticales a la derecha señalan, aproximadamente, la temperatura de Curie de la austenita T_C^A , que es de 328 K y 334 K, respectivamente ($\Delta T_C^A \approx 6$ K), mientras que las de la izquierda la diferencia en la temperatura de transición magnetoestructural (≈ 16 K).

² Desafortunadamente, no es posible comparar el ΔM asociado a la transformación magneto-estructural con la reportada por estos autores ya que sólo reportan las curvas $M(T)$ a 0.1 T y debido a la contingencia sanitaria por el COVID-19 no fue posible medir las curvas $M(T)$ para las cintas reportadas en este trabajo de tesis en las mismas condiciones.

En la [Figura 3.7](#) se muestran las curvas DSC de las cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente a distintas temperaturas. La [Figura 3.7\(a\)](#) corresponde a la serie etiquetada como M1, mientras la [Figura 3.7\(b\)](#) corresponde a la serie M3. Para ambos casos, se muestran las curvas de las cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente a distintas temperaturas (de 973 K a 1173 K, con aumentos de 50 K).

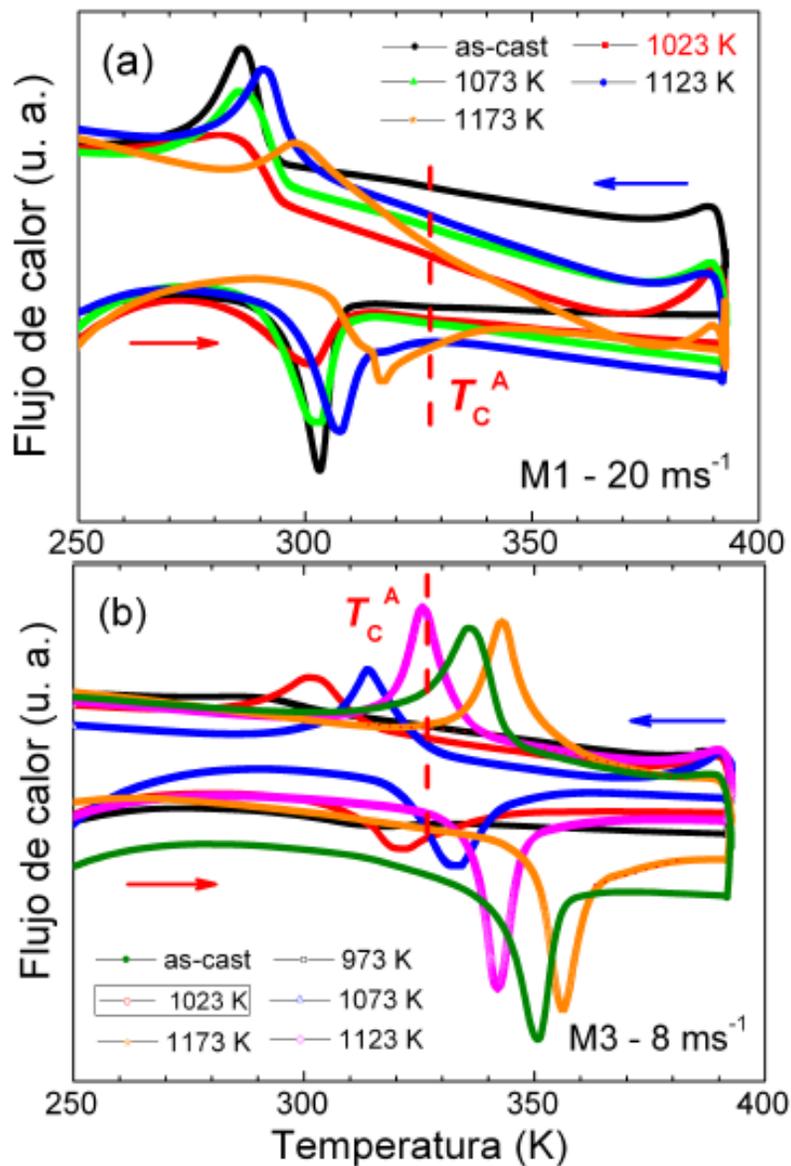


Figura 3.7. Curvas DSC de las cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente a distintas temperaturas: (a) serie M1, y; (b) serie M3. La línea vertical punteada en ambas figuras señala la temperatura de Curie T_c^A de la fase austenita.

Para el caso de las cintas M1 recién solidificadas (Fig. 3.7(a) curva negra) se observa que el inicio de la transformación de la fase austenita a una fase martensita (A_s) ocurre a 294 K, en cambio, las tratadas térmicamente (1023 K, 30 minutos), presentan dicha transición a una $T = 283$ K y a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, la temperatura de transición A_s también incrementa. Como se aprecia en la Figura 3.7(b), este mismo comportamiento lo presenta la serie M3. Las temperaturas de inicio y final de la transición MST-AST y AST-MST, para ambas series se recogen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Temperaturas de inicio y final de la transición MST-AST y AST-MST para las muestras de las series M1 y M3 recién solidificadas y tratadas térmicamente a distintas temperaturas.

serie M1				
Temperatura de tratamiento térmico	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)
Recién solidificada	294	308	293	276
1023 K	283	310	296	273
1073 K	290	309	296	273
1123 K	297	316	299	280
1173 K	303	340	-	286
serie M3				
Recién solidificada	341	356	344	325
973 K	290	-	-	-
1023 K	312	330	311	288
1073 K	320	344	327	303
1123 K	346	349	335	318
1173 K	350	363	352	335

La dependencia de A_s para las series M1 y M3 se presentan en la Figura 3.8. Aunque la pendiente es menor en la aleación M1 con respecto a la aleación M3, la tendencia en ambas muestras es lineal.

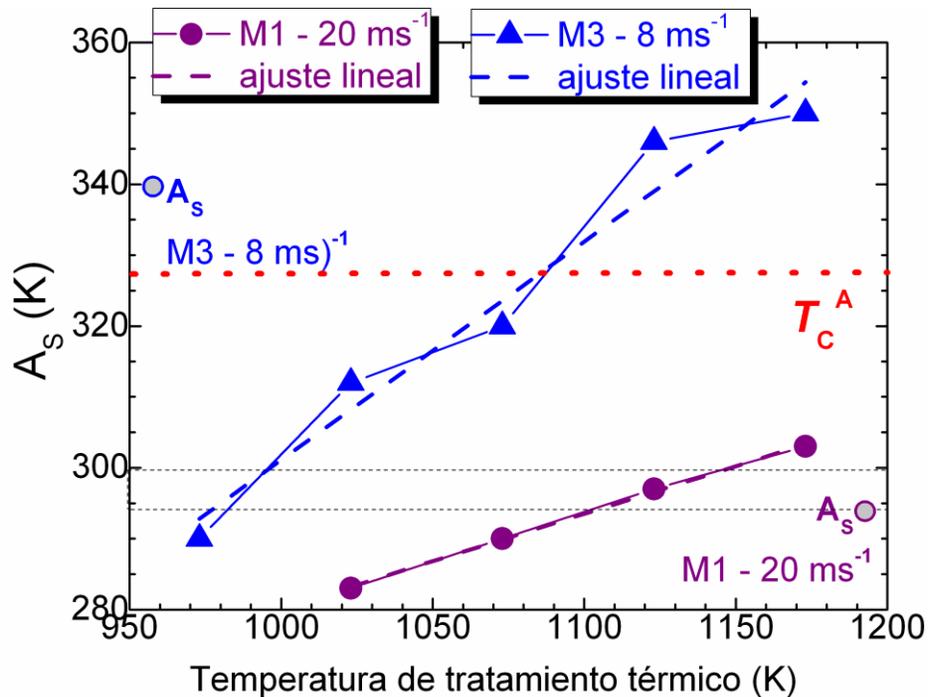


Figura 3.8. Dependencia de A_s en función de la temperatura de tratamiento térmico para la serie M1 (20 ms⁻¹ – círculos morados) y M3 (8 ms⁻¹ – triángulos azules).

Las Figuras 3.9(a) y (b), compara, respectivamente, las curvas $M(T)$ a 5 mT y 2 T, para recién solidificadas y tratadas térmicamente de las series M1 y M3 (a dos temperaturas diferentes). Como es de esperar, la variación de magnetización (ΔM) es mayor a 2 T, ya que el campo magnético ayuda a alcanzar la saturación del material. El efecto del tratamiento térmico en la transición es de moderado a leve.

No obstante, la temperatura de transición magnética de la aleación M3, tanto recién solidificada como tratada térmicamente, no coincide con los datos que se reportan en la referencia [4], para aleaciones en bulto. Sin embargo, es congruente con lo que reportan *Ma y colaboradores* [1] para su aleación en cinta, Mn₅₀Ni_{31.5}Co_{8.5}Ti₁₀; estos autores demuestran que la temperatura de transición incrementa a medida que disminuye la velocidad tangencial de la rueda de Cu, como es el caso de lo obtenido para la serie M3 (que se obtuvo a 8 m/s). Los valores para el inicio y final de transformación austenítica y martensítica se recogen en la Tabla 3.3. Como se puede observar, la aleación que tiene un mejor comportamiento, para los objetivos planteados en esta tesis, es la M1 recién solidificada; esta presenta su transición magneto-estructural alrededor de la temperatura

ambiente y su ΔM es elevado. Por esta razón, fue seleccionada para caracterizar sus propiedades magnetocalóricas, resultados que se presentan en el próximo epígrafe.

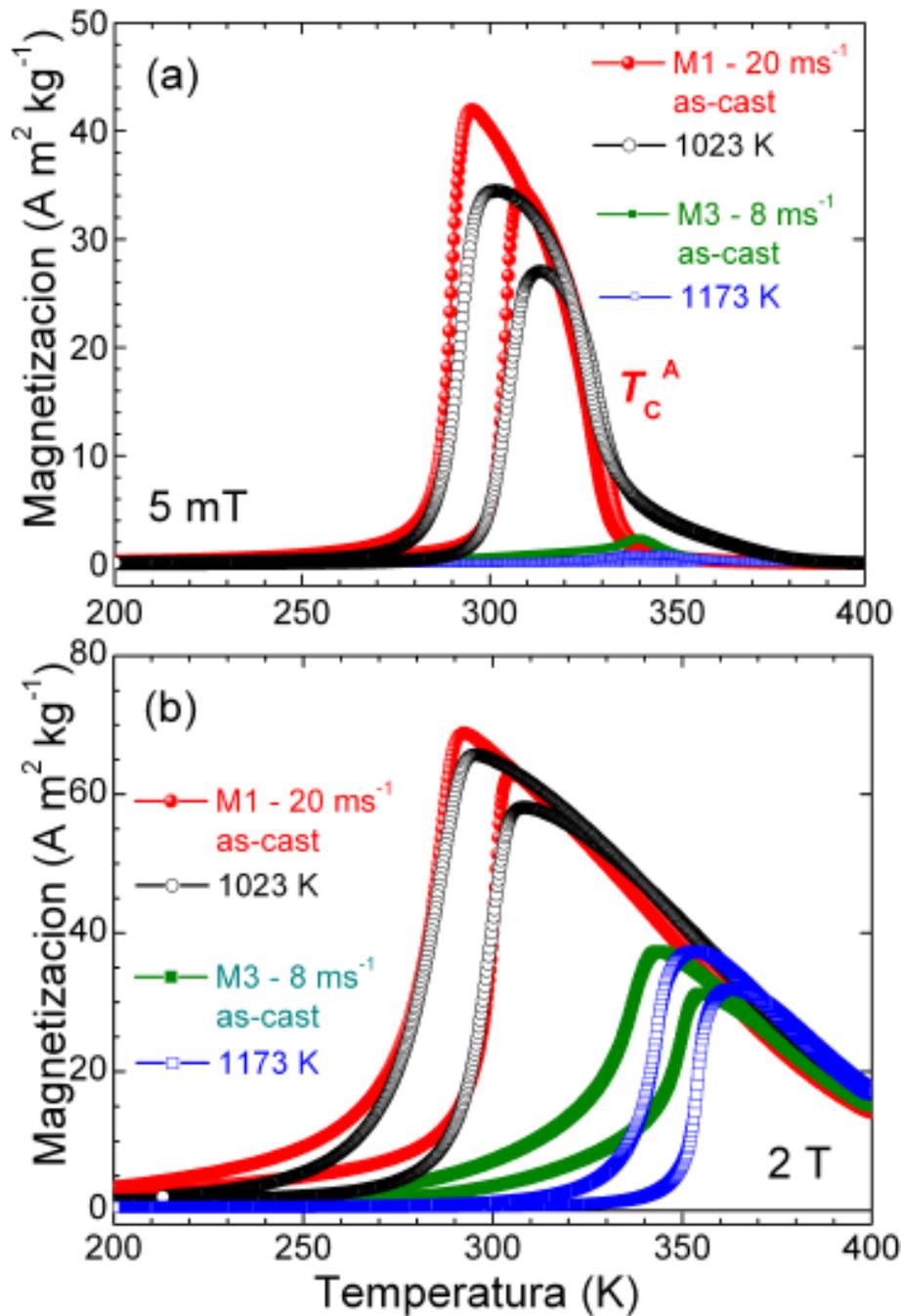


Figura 3.9. Comparación de las curvas de magnetización en función de la temperatura a 5 mT (a) y 2 T (b) para las muestras recién solidificadas y tratadas térmicamente de las series M1 y M3.

Tabla 3.3. Temperatura de inicio y fin de las transformaciones MST-AST y AST-MST para las aleaciones M1 y M3 recién solidificadas y tratadas térmicamente.

Temperatura de tratamiento térmico	serie M1								
	As (K)		Af (K)		Ms (K)		Mf (K)		
	5 mT	2 T	5 mT	2 T	5 mT	2 T	5 mT	2 T	
Recién solidificada	300	294	308	304	294	290	384	266	
1073 K	299	287	309	306	298	293	283	270	
Temperatura de tratamiento térmico	serie M3								
	Recién solidificada	-	343	-	356	-	342	-	329
	1023 K	316	305	343	328	310	307	300	281
	1173 K	-	349	-	358	-	348	-	333

3.2 Propiedades magnetocalóricas.

En la [Figura 3.10](#) se presentan las isotermas de magnetización hasta 2 T para ambas transiciones para cintas recién solidificadas de la serie M1. Para medir cada curva se siguió el un protocolo térmico adecuado dado que la transición es de primer orden. Según la transición MST-AST (AST-MST): en ausencia de campo magnético se calentó (enfrió) hasta 400 K (200 K), se enfrió (calentó) hasta 200 K (400 K) y se calentó (enfrió) hasta la temperatura de medición.

Cabe mencionar que los valores de magnetización alrededor de la temperatura ambiente alcanzan la saturación a valores bajos de campo magnético. Por ejemplo, para la isoterma a $T = 310.3$ K a 2 T durante la transición MST-AST la magnetización esta próxima a saturar.

En las [Figuras 3.11\(a\) y \(b\)](#) se puede observar las curvas de Arrott (también conocidas como gráficos de Arrott o, en inglés, “*Arrott plots*” o). Las mismas se obtuvieron a partir de las isotermas de la [Figura 3.9](#). Este tipo de curvas se obtienen con el objetivo de determinar de manera cualitativa el tipo y orden de la transición magnética [8]. La forma de las curvas M^2 vs. $\mu_0 H/M$ de los materiales ferromagnéticos poseen concavidad negativa y positiva por debajo y por encima de T_c , respectivamente. En cambio, su comportamiento para materiales que tienen transición de primer orden se aparta de esto;

lo más común es que muestren una forma de “S” deformada, es decir, hay un cambio de signo en la pendiente. Nótese que en ambos casos los gráficos de Arrott se apartan del comportamiento para un ferromagnético lo que corrobora que la transición es de primer orden.

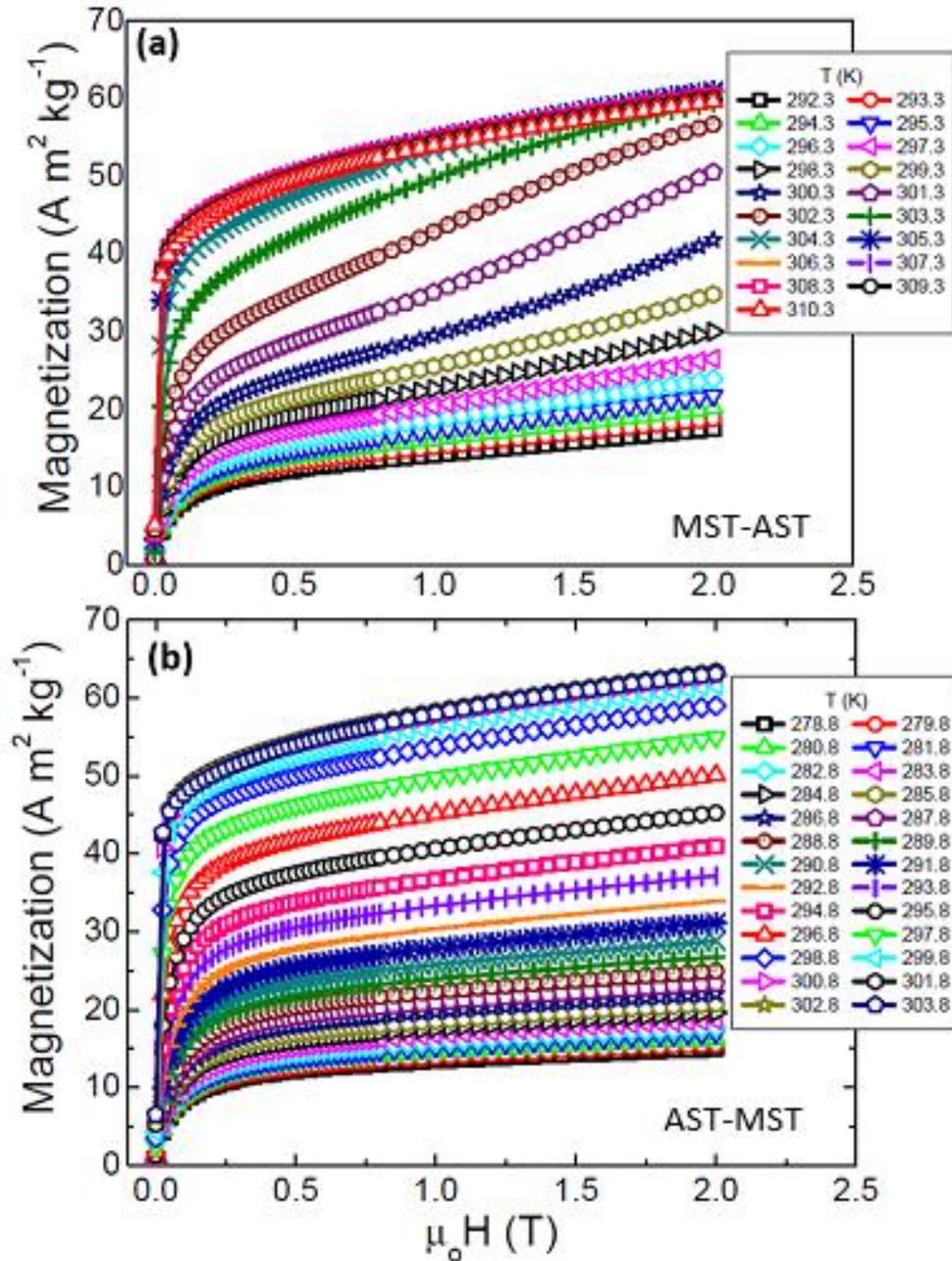


Figura 3.10. Isothermas de magnetización para las cintas recién solidificadas de la serie M1 para la transición: (a) MST-AST y; (b) AST-MST. El intervalo de temperatura entre una isoterma y la subsiguiente fue de 1.0 K.

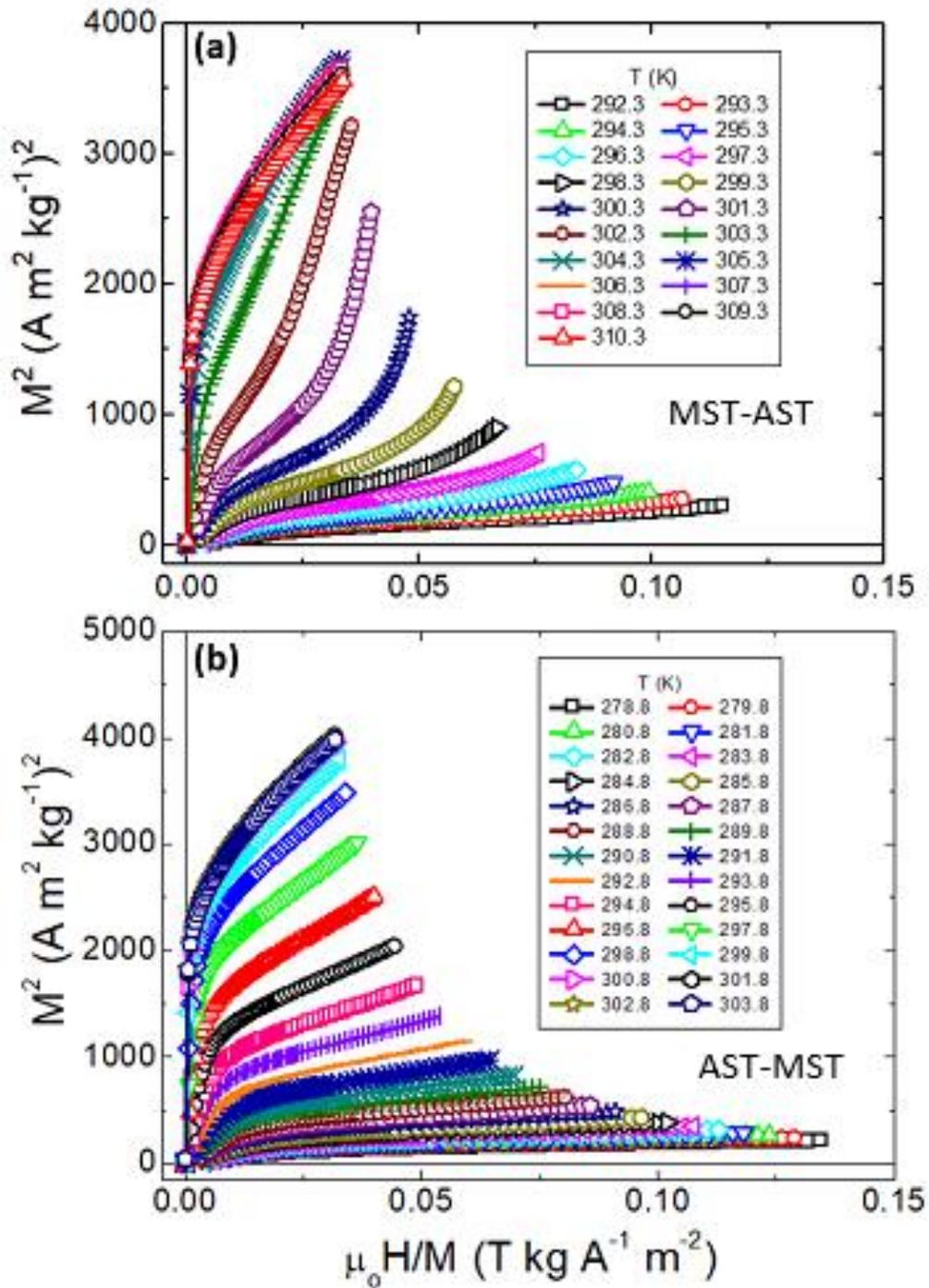


Figura 3.11. Gráficos de Arrott para las cintas recién solidificadas de la serie M1 para la transición: (a) MST-AST ($292.3 \leq T \leq 310.3$ K; calentamiento) y; (b) AST-MST ($278.8 \leq T \leq 303.8$ K; enfriamiento).

En la [Figura 3.12](#) se reportan las curvas $\Delta S_M(T)$ en el intervalo de la transición MST \rightarrow AST (martensítica inversa) y AST \rightarrow MST (martensítica) para valores de $\mu_0\Delta H$ entre 0.5 T y 2 T; las mismas se obtuvieron a partir de las isotermas de magnetización de la [Figura 3.10](#). Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos con lo reportado en la literatura, se presentan las curvas reportadas por *Neves Bez y colaboradores* a $\mu_0\Delta H$ entre 0.5 T y 2 T para la transición MST \rightarrow AST [7]. El valor máximo a $\mu_0\Delta H = 2$ T que muestran las cintas obtenidas en este trabajo de tesis es $|\Delta S_M|^{max} = 13.7 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ y $9.5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, para las transiciones MST \rightarrow AST y AST \rightarrow MST, respectivamente, mientras que el valor $|\Delta S_M|^{max}$ reportado por Neves es de $27.2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [7], lo cual indica que el valor que se obtuvo es tan sólo de $\sim 50 \%$. Sin embargo, el valor que se alcanzó para la transición en calentamiento es superior al reportado por *Wei y colaboradores* para la aleación $\text{Ni}_{35}\text{Co}_{15}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ [4], *Liu y colaboradores* para las aleaciones $\text{Ni}_{36}\text{Co}_{14}\text{Mn}_{35.7}\text{Ti}_{14.3}$ [6] y $\text{Ni}_{36.5}\text{Co}_{13.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ [2]. Estos valores se recogen en la [Tabla 3.5](#), donde se pueden comparar de manera más detallada.

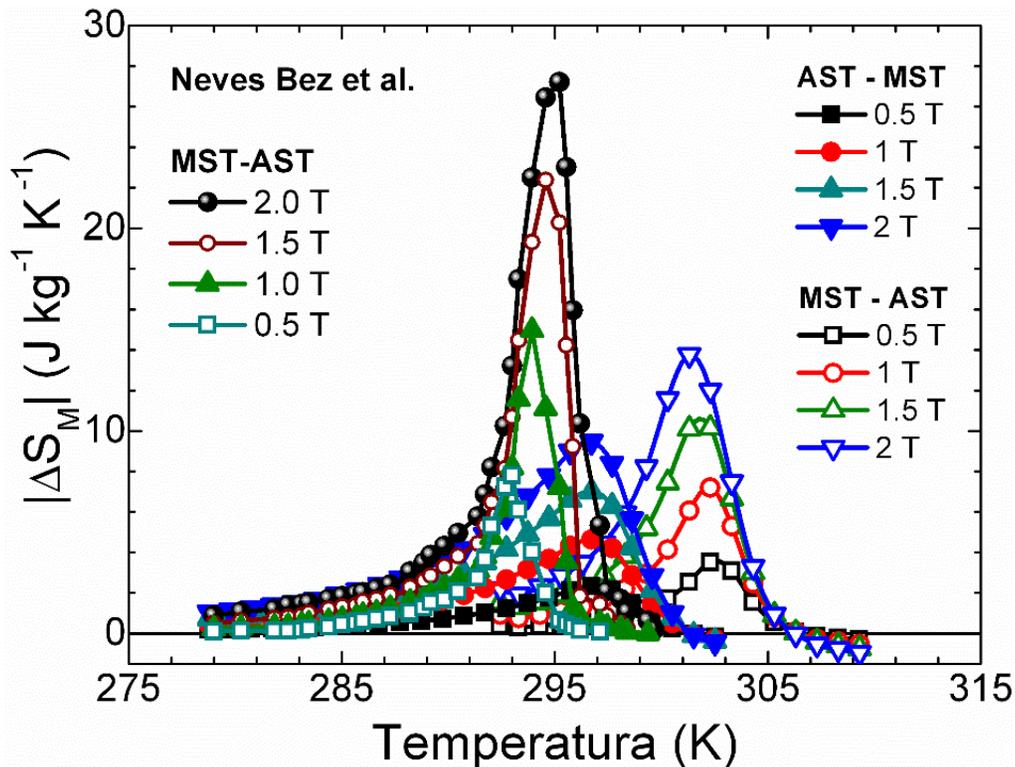


Figura 3.12. Curvas $\Delta S_M(T)$ para cintas recién solidificadas de la serie M1 tanto para la transición MST-AST como AST-MST para $0.5 \text{ T} \leq \mu_0\Delta H \leq 2 \text{ T}$. Las mismas se comparan con la curva reportada por *Neves Bez y colaboradores* para la transición MST-AST [7].

La [Figura 3.13](#) muestra la dependencia de la capacidad de refrigeración $RC-1$, $RC-2$, y $RC-3$ en función del campo magnético aplicado. El procedimiento que se emplea para determinar cada una de las magnitudes fue descrita en el epígrafe 1.1.2 [9]–[12]. Para $\mu_0\Delta H = 2$ T, las cintas mostraron, durante el calentamiento, un valor $RC-1$, $RC-2$, y $RC-3$ de 64 J kg^{-1} , 51 J kg^{-1} y 33 J kg^{-1} , respectivamente, mientras que durante el enfriamiento mostraron valores de $RC-1 = 70 \text{ J kg}^{-1}$, $RC-2 = 56 \text{ J kg}^{-1}$ y $RC-3 = 35 \text{ J kg}^{-1}$. Cabe destacar que los valores de esta magnitud no han sido reportados hasta el momento en aleaciones $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$. Sin embargo, si se han reportado valores superiores (por ejemplo; 75 J kg^{-1}) en aleaciones $\text{Ni}_{35}\text{Co}_{15}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ en forma de bulto [4], $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{13}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ y $\text{Ni}_{36.5}\text{Co}_{13.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$, ambas en forma de cinta [2].

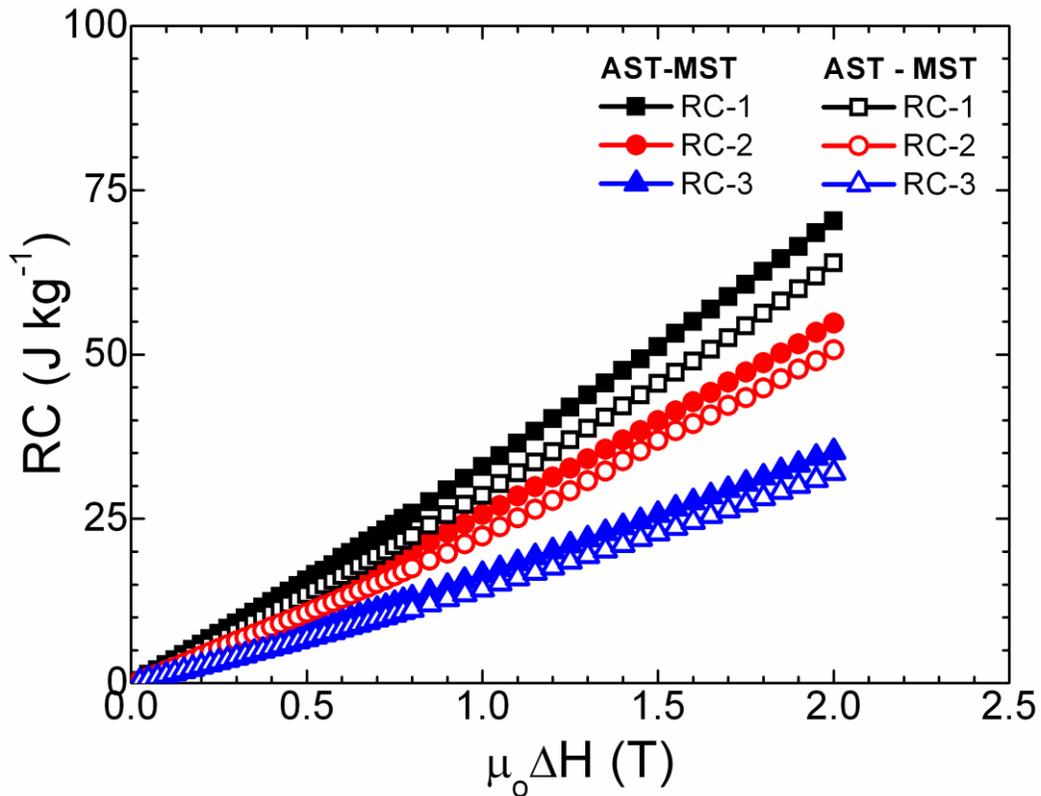


Figura 3.13. Capacidad de refrigeración $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$ en función de la variación de campo magnético para las cintas M1 recién solidificadas. Para la transición MST \rightarrow AST los símbolos son cerrados y abiertos para la AST \rightarrow MST.

En la [Figura 3.14\(a\)](#) se muestra la dependencia de las temperaturas T_{hot} y T_{cold} , las cuales están definidas por el semi-ancho δT_{FWHM} de la curva $\Delta S_M(T)$ y están relacionadas con $RC-1$ y $RC-2$. Como se puede observar, la variación de ambas temperaturas T_{hot} y T_{cold} es mínima a medida que aumenta $\mu_o\Delta H$, aunque T_{hot} tiende a ser más estable (casi constante), mientras que la T_{cold} presenta mayor variación de temperatura, esto es congruente por la forma de las curvas. El valor en calentamiento de δT_{FWHM} a 2 T es de 4.7 K y 7.4 K para las transiciones en enfriamiento y calentamiento, respectivamente. Es claro que δT_{FWHM} es mayor para la cinta M1 que para lo reportado por Neves Bez y colaboradores [6]. Esto último, indica que las diferencias en $|\Delta S_M|^{max}$ entre nuestras muestras y la de estos autores radica, sobre todo, en que su transición es más abrupta. En la [Figura 3.14\(b\)](#) se muestra la tendencia de las temperaturas T_{hot}^{RC3} y T_{cold}^{RC3} relacionadas con $RC-3$, el comportamiento de estas, son muy similares a las relacionadas con $RC-1$ y $RC-2$.

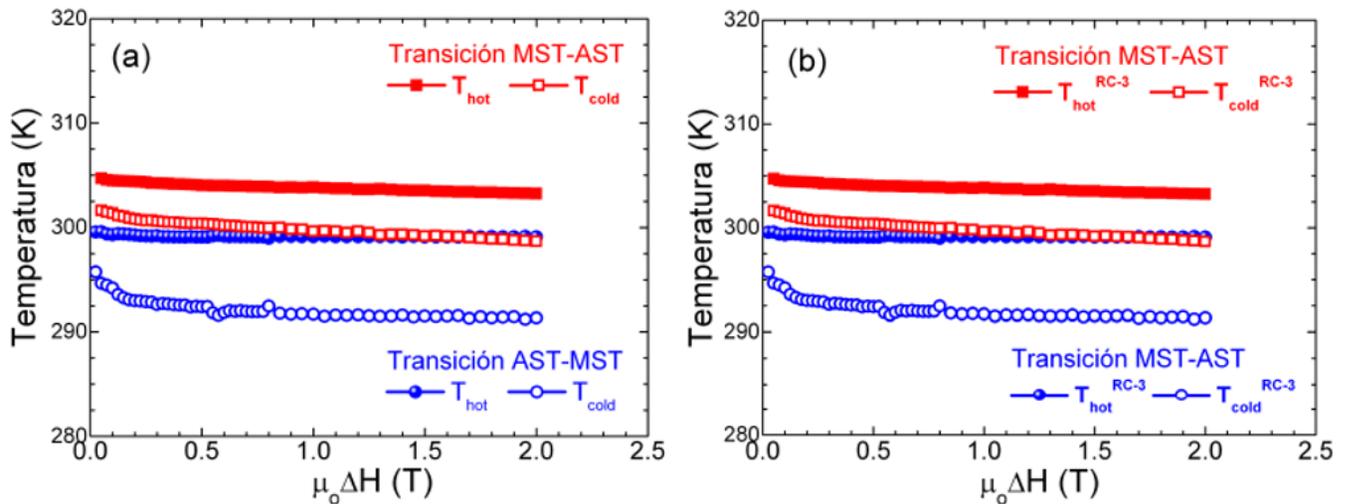


Figura 3.14. Variación de las temperaturas T_{hot} y T_{cold} que definen el δT_{FWHM} de la curva $\Delta S_M(T)$ hasta $\mu_o\Delta H = 2$ T: (a) relacionadas a $RC-1$ y $RC-2$, y; (b) relacionadas a $RC-3$.

Los valores de las propiedades magnetocalóricas para la muestra estudiada de la serie M1 se resumen en la [Tabla 3.4](#), la cual contiene el valor máximo de variación de entropía magnética ($|\Delta S_M|^{max}$), la capacidad de refrigeración ($RC-1$, $RC-2$, y $RC-3$), el semi-ancho de la curva $\Delta S_M(T)$ (δT_{FWHM}) y la temperatura del foco caliente y el foco frío. Todos ellos se reportan a valores de $0.5 \text{ T} \leq \mu_o\Delta H \leq 2 \text{ T}$.

Tabla 3.4. Variación de entropía magnética máxima $|\Delta S_M|^{max}$, capacidad de refrigeración $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$, semi-ancho de la curva $\Delta S_M(T)$ (δT_{FWHM}), y valores del intervalo de operación en temperatura δT^{RC-3} , T_{hot}^{RC-3} y T_{cold}^{RC-3} determinados para $RC-3$, para las cintas M1 recién solidificadas.

		$\mu_0 \Delta H$			
		0.5 T	1 T	1.5 T	2 T
$ \Delta S_M ^{max}$ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	MST → AST	3.6	7.2	10.5	13.8
	AST → MST	2.4	4.7	7	9.5
$RC-1$ (Jkg ⁻¹)	MST → AST	14	29	46	64
	AST → MST	16	33	51	70
$RC-2$ (Jkg ⁻¹)	MST → AST	11	22	37	51
	AST → MST	13	26	40	55
δT_{FWHM} (K)	MST → AST	4	4	5	5
	AST → MST	7	7	7	7
T_{hot} (K)	MST → AST	304	304	304	303
	AST → MST	299	299	299	299
T_{cold} (K)	MST → AST	300	300	299	299
	AST → MST	292	292	292	292
$RC-3$ (Jkg ⁻¹)	MST → AST	7	14	23	33
	AST → MST	8	16	26	35
δT^{RC-3} (K)	MST → AST	4	4	4	4
	AST → MST	7	8	8	8
T_{hot}^{RC-3} (K)	MST → AST	304	304	304	303
	AST → MST	299	299	299	299
T_{cold}^{RC-3} (K)	MST → AST	300	300	299	299
	AST → MST	292	292	291	291

A continuación, en la [Tabla 3.5](#) se presentan a manera de comparación los valores de ΔS_M^{max} y de $RC-2$ para las transiciones MST→AST (calentamiento) y AST→MST (enfriamiento) obtenidos en este trabajo de tesis junto con los reportados en la literatura.

Tabla 3.5. Valores $|\Delta S_M|_{\max}$ y RC , para cintas $Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$ M1 recién solidificadas obtenidas en el presente trabajo y su comparación con lo reportado en la literatura para diversas aleaciones cuaternarias Ni-Co-Mn-Ti a 2 T. En cada caso se indica la referencia.

Aleación	$ \Delta S_M _{\max}$	$RC-2$	Referencia
	($Jkg^{-1}K^{-1}$)	(Jkg^{-1})	
	2 T	2 T	
$Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$	13.8	64	Presente trabajo
$Ni_{35}Co_{15}Mn_{35}Ti_{15}^{**}$	~ 10	~ 75	[4]
$Ni_{36}Co_{14}Mn_{35.7}Ti_{14.3}$ Recién solidificada	10	62	[6]
$Ni_{36}Co_{14}Mn_{35.7}Ti_{14.3}$ 850°C – 10 min.	13	63	
$Ni_{37}Co_{13}Mn_{35}Ti_{15}$ Recién solidificada	~ 4.1	~ 80	
$Ni_{37}Co_{13}Mn_{35}Ti_{15}$ 850°C – 10 min.	~ 8	~ 42	[2]
$Ni_{36.5}Co_{13.5}Mn_{35}Ti_{15}$ Recién solidificada	~ 4.3	~ 70	
$Ni_{36.5}Co_{13.5}Mn_{35}Ti_{15}$ 850°C – 10 min.	~ 12	~ 75	
$Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$	~ 27	-	
$Ni_{36.3}Co_{13.7}Mn_{35}Ti_{15}$	~ 18	-	[7]
$Ni_{35}Co_{15}Mn_{35}Ti_{15}$	~ 5	-	
$Ni_{31.5}Co_{8.5}Mn_{50}Ti_{10}$ WS* = 15 m/s	~ 4.4	-	
$Ni_{31.5}Co_{8.5}Mn_{50}Ti_{10}$ WS* = 20 m/s	~ 3.7	-	[1]
$Ni_{31.5}Co_{8.5}Mn_{50}Ti_{10}$ WS* = 25 m/s	~ 4	-	

* WS: por sus siglas en ingles *weel speed* (velocidad de la rueda)

** Aleaciones en forma de bulto

Bibliografía del capítulo 3

- [1] C. Ma, K. Liu, X. Han, S. Yang, N. Ye, and J. Tang, “Martensitic transformation and magnetocaloric effect in melt-spun $Mn_{50}Ni_{31.5}Co_{8.5}Ti_{10}$ all-3d-metal alloy ribbons,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 493, p. 165733, Jan. 2020.
- [2] K. Liu *et al.*, “Martensitic transformation and giant magneto-functional properties in all-d-metal Ni-Co-Mn-Ti alloy ribbons,” *J. Alloys Compd.*, pp. 78–92, Jun. 2019.
- [3] 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, 1982.
- [4] Z. Y. Wei *et al.*, “Realization of multifunctional shape-memory ferromagnets in all-d-metal Heusler phases,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 2, 2015.
- [5] Z. Y. Wei *et al.*, “Magnetostructural martensitic transformations with large volume changes and magneto-strains in all-d-metal Heusler alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 7, Aug. 2016.
- [6] K. Liu *et al.*, “Magnetic-field-induced metamagnetic reverse martensitic transformation and magnetocaloric effect in all-d-metal $Ni_{36.0}Co_{14.0}Mn_{35.7}Ti_{14.3}$ alloy ribbons,” *Intermetallics*, vol. 110, Jul. 2019.
- [7] H. Neves Bez *et al.*, “Giant enhancement of the magnetocaloric response in Ni–Co–Mn–Ti by rapid solidification,” *Acta Mater.*, vol. 173, pp. 225–230, Jul. 2019.
- [8] A. Arrot, “Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms,” *Phys. Rev.*, vol. 261, no. 1956, pp. 2–4, 1957.
- [9] A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, “Magnetic phase transitions and magnetothermal properties of gadolinium,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 6, pp. 3478–3490, 1998.
- [10] P. Gorria, J. L. Sánchez Llamazares, P. Álvarez, M. J. Pérez, J. Sánchez Marcos, and J. A. Blanco, “Relative cooling power enhancement in magneto-caloric nanostructured Pr_2Fe_{17} ,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 19, pp. 0–5, 2008.
- [11] C. Omar and A. Ortiz, “Propiedades mecánicas y calóricas de cintas elaboradas por solidificación rápida de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma base Níquel,” 2017.
- [12] P. Ibarra Gaytan, “Efecto magnetocalórico en cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido del compuesto intermetálico $DyNi_2$,” 2013.

CONCLUSIONES

A partir del estudio realizado para dos series de aleaciones de composición nominal $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ obtenidas por solidificación rápida en forma de cinta con velocidades lineales de rotación de la rueda de 20 ms^{-1} y 8 ms^{-1} (referidas como serie M1 y M3, respectivamente), tanto en estado recién solidificado (as-cast) como después de un tratamiento térmico corto (30 min.) a temperaturas entre 973 K y 1173 K, se llegó a las siguientes conclusiones:

- (a) La técnica de temple rotatorio resulta es un método efectivo para obtener directamente desde el fundido cintas policristalinas monofásicas de la aleación $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$, que muestran transición martensítica en estado recién solidificado (es decir, sin que requieran ser tratadas térmicamente).
- (b) El patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente para cintas recién solidificadas de la serie M1, corroboró la coexistencia de fase martensita con fase austenita con estructura cúbica tipo B2 mayoritaria y estructura monoclinica y modulación 5M minoritaria.
- (c) La microestructura de las cintas está mayormente formada por granos alargados (semejantes a fibras) que, como tendencia, crecen con su eje mayor según el gradiente de temperatura durante el proceso de solidificación. En ocasiones, estos granos crecen en forma de abanico desde un punto cercano a la superficie de la cinta en contacto con la rueda de cobre y, en algunas regiones su eje mayor es perpendicular al plano de las mismas.
- (d) En concordancia con lo reportado en la literatura, se observó que la reducción de la velocidad de la rueda produce un aumento en la temperatura de la transición estructural martensítica debido a lo cual ocurre una reducción en el salto de magnetización asociado a la transformación entre la fase martensita antiferromagnética y austenita ferromagnética ya que la temperatura de Curie T_c^A de esta última queda determinada por la composición química y en nuestro caso fue de 328 K. Como es de esperar, las curvas que caracterizan el efecto magnetocalórico asociado a la transformación magneto-estructural se modificarán con el ancho en temperatura y el salto de magnetización asociado a la misma.

- (e) Con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico entre 973 K y 1173 K (700 y 900 °C) la temperatura de inicio de la transformación martensita-austenita (A_s) para ambas series crece linealmente; sin embargo, la pendiente de ambas dependencias lineales es diferente. Para ambas series la temperatura A_s para las cintas recién solidificadas es superior a la temperatura inferior de tratamiento utilizada (973 K).
- (f) Las curvas $\Delta S_M(T)$ determinadas para ambas transiciones para las cintas en estado recién solidificado obtenidas a 20 m/s muestran una reducción en $|\Delta S_M|^{\max}$ (de ~ 50.4 %) y un aumento en su semiancho δT_{FWHM} (de ~ 56.7 %) en comparación con lo reportado por Neves Bez y colaboradores³ para cintas de la misma composición obtenidas en similares condiciones [1]. Para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 2 T $|\Delta S_M|^{\max} = 13.8$ (9.5) $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para la transformación MST-AST (AST-MST), mientras que estos autores reportan $|\Delta S_M|^{\max} = 27$ $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Esto se explica, sobre todo, porque en nuestro caso la transición es menos abrupta (y el salto de magnetización es menor).

³ H. Neves Bez, A. K. Pathak, A. Biswas, N. Zarkevich, V. Balema, Y. Mudryk, D. D. Johnson, V. K. Pecharsky "Giant enhancement of the magnetocaloric response in Ni–Co–Mn–Ti by rapid solidification," *Acta Mater.*, vol. 173, pp. 225–230, Jul. 2019.