

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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

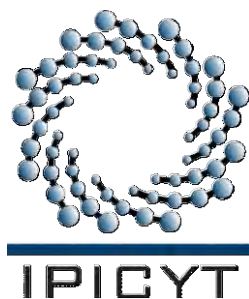
**“Estudio del efecto de Fe en cintas de aleaciones
ferromagnéticas Ni-Mn-Sn”**

Tesis que presenta
Christian Omar Aguilar Ortiz

Para obtener el grado de
Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:
Dr. Horacio Flores Zúñiga

San Luis Potosí, S.L.P., Agosto del 2013



Constancia de aprobación de la tesis

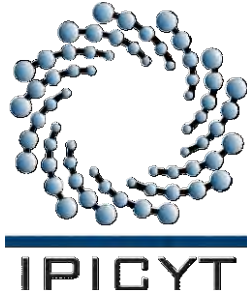
La tesis “**Estudio del efecto de Fe en cintas de aleaciones ferromagnéticas Ni-Mn-Sn**” presentada para obtener el Grado de de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Christian Omar Aguilar Ortiz** y aprobada el 22 de Agosto de 2013 por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Horacio Flores Zúñiga
(Director de la tesis)

Dr. José Luis Sánchez Llamazares
(Miembro del Comité Tutorial)

Dr. Armando Encinas Oropeza
(Miembro del Comité Tutorial)

Dr. Francisco Alvarado Hernández
(Miembro del Comité Tutorial)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de (Nombre del Laboratorio) de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Dr. Horacio Flores Zúñiga

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 423703 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



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

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 003 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 22 días del mes de agosto del año 2013, se reunió a las 17:07 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. José Luis Sánchez Llamazares	Presidente	IPICYT
Dr. Armando Encinas Oropeza	Secretario	UASLP
Dr. Daniel Enrique Soto Parra	Sinodal externo	CIMAV
Dr. Horacio Flores Zuñiga	Sinodal	IPICYT

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

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Christian Omar Aguilar Ortiz

sobre la Tesis intitulada:

Estudio del efecto de Fe en cintas de aleaciones ferromagnéticas Ni-Mn-Sn

que se desarrolló bajo la dirección de


Dr. Horacio Flores Zuñiga

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 18:09 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 22 días del mes de agosto de 2013.


Dr. Marcial Bonilla Marin
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatorias

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. (IPICYT) y Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por las facilidades prestadas en instalaciones e infraestructura para el desarrollo de esta investigación.

A CONACYT por la beca N° 423703 otorgada para mi formación de maestro.

Al Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez del Instituto de Investigación en Materiales que pertenece a la Universidad Nacional Autónoma de México, por su colaboración en el proyecto y facilidades de los equipos a su cargo.

A las técnico de LINAN: M. en I. Gladis Judith Labrada Delgado y M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto.

Al Dr. Horacio Flores por su apoyo y dirección del proyecto de tesis.

Al Dr. Daniel Soto por su apoyo, capacitación y colaboración en el proyecto de tesis.

Agradecimiento especial a amigos y especialmente a mi Familia, por su apoyo.

Lista de figuras Capítulo I

<i>Figura 1.1 Representación esquemática de las estructuras A2, B2 y L2₁.</i>	1
<i>Figura 1.2. Funciones de la energía libre de las fases austenita y martensita.</i>	3
<i>Figura 1.3. Temperaturas de transformación martensítica.</i>	4
<i>Figura 1.4. a) Relieve producido por la formación de una variante de martensita, b) formación de variantes autoacomodantes.</i>	5
<i>Figura 1.5. Variación de la temperatura MS en función del Esfuerzo</i>	9
<i>Figura 1.6. Ilustración del efecto memoria de forma simple [6].</i>	
<i>Figura 1.7. Reorientación de las variantes de martensita por campo aplicado H, que explica el mecanismo del efecto memoria de forma magnético. [8]</i>	11
<i>Figura 1.8. Cambio de entropía en función de la temperatura [12].</i>	12
<i>Figura 1.9. Curva típicas de M(H) (inciso a y b) y M(T) (inciso c)[11].</i>	17
<i>Figura 1.10. Curva típica de EMC para Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ [11].</i>	18
<i>Figura 1.11. Curvas típicas de Efecto Magnetocalórico inverso y directo [16].</i>	19
<i>Figura 1.12. Representación gráfica del cálculo de RCP 1, 2 y 3.</i>	21
<i>Figura 1.13. Representación esquemática del ciclo Ericsson [13].</i>	21

Capítulo II

<i>Figura 2.1 Horno de arco eléctrico</i>	27
<i>Figura 2.2. Esquema del enfriamiento con bloque tipo Melt Spinning</i>	28
<i>Figura 2.3 Calorímetro diferencial de Barrido</i>	30
<i>Figura 2.4 Difractómetro de Rayos X</i>	31
<i>Figura 2.5 Microscopio electrónico de barrido FEI SEM Quanta 200</i>	32
<i>Figura 2.6 Microscopio electrónico de barrido FEI Helios Nanolab 600</i>	33
<i>Figura 2.7 Sistema de medición de propiedades físicas (PPMS).</i>	34

Capítulo III

Figura 3.1. Curvas de DSC para diferentes contenidos de Fe en $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$.	36
Figura 3.2. Temperaturas de transformación Vs contenido de Fe.	37
Figura 3.3. Entalpía de Transformación en función del contenido de Fe.	38
Figura 3.4. Entropía en función del contenido de Fe.	39
Figura 3.5. Difractograma de $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$.	40
Figura 3.6. Difractograma de $Ni_{48}Mn_{40}Sn_{10}Fe_2$ % at.	40
Figura 3.7. Difractograma de $Ni_{46}Mn_{40}Sn_{10}Fe_4$ % at	41
Figura 3.8. Difractograma de $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$ % at.	41
Figura 3.9. Difractograma de $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ % at.	42
Figura 3.10. Comparación de patrones de difracción para tres composiciones.	43
Figura 3.11. Microestructura de las aleaciones $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$	45
Figura 3.12. Microestructura tomada con electrones retrodispersados para $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$	46
Figura 3.13. Magnetización en función de la temperatura para $Ni_{48}Mn_{40}Sn_{10}Fe_2$ % at.	47
Figura 3.14. Magnetización en función de la temperatura para $Ni_{46}Mn_{40}Sn_{10}Fe_4$ % at.	48
Figura 3.15. Magnetización en función de la temperatura para $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$ % at.	5
Figura 3.16. Magnetización en función de la temperatura para $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ % at.	50
Figura 3.17. Magnetización durante el calentamiento para $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ % at.	50
Figura 3.18. Temperatura de Curie para la fase austenita en función del contenido de Fe.	51
Figura 3.19. Magnetización Vs H para $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$ %at.	52
Figura 3.20. Variación de entropía magnética ΔSM (T) para $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$	53

%at.	
Figura 3.21 Capacidad de refrigeración (RCP1) para $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_6$ %at.	54
Figura 3.21 Capacidad de refrigeración (RCP1) para $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_6$ %at.	54
Figura 3.22 Capacidad de refrigeración (RCP2) para $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_6$ %at	55
Figura 3.23. Variación de entropía magnética ΔSM (T) para $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_8$ %at	56
Figura 3.24 Capacidad de refrigeración (RCP ₁) para $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_8$ %at	57
Figura 3.25 Capacidad de refrigeración (RCP ₂) para $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_8$ %at	57
<i>Figura 3.26. Variación de entropía magnética ΔSM (T) para 6 y 8 % at. de Fe.</i>	58

“Estudio del efecto de Fe en cintas de aleaciones ferromagnéticas Ni-Mn-Sn”

Resumen

Se analizó el efecto que tiene la adición de pequeñas cantidades de Fe en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ en forma de cintas (o listones) que se fabricaron mediante Solidificación Rápida (Melt Spinning). La adición se llevó a cabo usando porcentajes atómicos de 2, 4, 6 y 8 de Fe sustituyendo al Ni, es decir $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_x$. Para caracterizar las aleaciones se emplearon las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía por dispersión de energía (EDS), Difracción de Rayos X (DRX) y Magnetometría vibracional (VSM). Las cintas obtenidas tienen un espesor cercano a los $10\ \mu\text{m}$, y en general, la microestructura obtenida en las cintas está constituida por granos tipo columna que van en su mayoría de una a otra cara del listón. Las temperaturas de transformación disminuyen en general con el contenido del cuarto elemento, igualmente bajan la entalpía, mientras que la entropía de transformación aumenta. Se determinó que la estructura cristalina a temperatura ambiente para 2, 4, 6 % at. Fe es una martensita modulada tipo 14 M, mientras que 8% at. de Fe se presentó una estructura cúbica tipo L2_1 (es decir, austenita), con indicios de martensita remanente, lo cual muestra que las temperaturas de transformación están muy cercanas a la temperatura ambiente. Mediante las curvas de magnetización a bajo campo se determinó que la temperatura de Curie disminuye al aumentar el cuarto elemento. Las propiedades magnéticas de las aleaciones con contenidos de Fe 6 y 8, muestran que las transiciones estructurales y magnéticas están cercanas la una de la otra, generando cambios positivos y negativos de entropía magnética. Lo que representa que se tiene efecto magnetocalórico inverso y directo, respectivamente. Los cálculos de la capacidad de refrigeración RCP2 para la transición estructural son mayores que para la magnética.

Palabras Clave: Aleaciones Ferromagnéticas con Memoria de Forma, Ni-Mn-Sn, Melt Spinning, Transformación de Fase, Efecto Magnetocalórico.

Abstract

Study of the effect of Fe in ferromagnetic alloys ribbons Ni-Mn-Sn

The effect of Fe addition on martensitic transformation temperatures, microstructure and structure was studied in $\text{Ni}_{50-X}\text{-Mn}_{40}\text{-Sn}_{10}\text{Fe}_X$ ($X=0, 2, 4, 6, 8$) alloys fabricated by means melt spinning. The characterizations were performed by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction, scanning electron microscopy, vibrating sample magnetometer. The addition of Fe generates an decrease in martensitic transformation temperatures and transformation enthalpy change. The Curie temperature of parent phase T_C^A decreases with increasing Fe addition. On the other hand, the magnetocaloric effect in the alloy with 6 and 8 at % Fe leads to an increase in the value of the entropy change ΔS_M . In these materials, the magnetic entropy change has a minimum could be adjusted by the Fe content in the alloy but it is affecting by inverse magnetocaloric effect (IMCE) originated by the martensitic transition. In addition, the IMCE generated positive peak was associated with structural transition from austenite to martensite.

Keywords: Shape memory alloys; Martensitic transformation. Ni-Mn-Sn alloys, inverse magnetocaloric effect.

Justificación

La comparación de la adición de Fe intercambiado por Ni al sistema $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$ (0, 2, 4, 6 y 8) no han sido reportados en la literatura para las anteriores composiciones fabricadas por solidificación rápida.

Motivación

Obtener la comparación sobre el efecto en las temperaturas de transformación al agregar a un sistema ternario un cuarto elemento y procesadas por solidificación rápida en la aleación $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$ (X= 0, 2, 4, 6 y 8 % at)

Objetivo General

Encontrar qué efecto tiene agregar pequeñas cantidades de un cuarto elemento en la aleación ternaria $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$ elaborada en forma de cintas. Particularmente el efecto sobre las temperaturas de transformación, la estructura cristalina y algunas propiedades magnéticas.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	I
Créditos institucionales	II
Acta de examen	III
Dedicatorias	IV
Agradecimientos	V
Lista de Figuras	VI
Resumen	IX
Abstract	X
Justificación	XI
Objetivos generales	XI
Capítulo I: Antecedentes	1
1.1 Aleaciones tipo Heusler	1
1.2 Transformación martensítica	2
1.3 Efecto superelástico	6
1.4 Transformaciones termoelásticas	8
1.5 Efecto de memoria de forma simple	8
1.6 Efecto memoria de forma doble	10
1.7 Efecto memoria de forma magnético	11
1.8 Efecto magnetocalórico (MCE)	13
1.9 Ciclo de refrigeración magnética	22
1.10 Aleaciones Ni-Mn-X	23
Capítulo 2	27
2.1 Desarrollo experimental	27
2.1 Síntesis de las Aleaciones	27
2.2 Fabricación de cintas por medio de Melt Spinning. (Proceso de Solidificación Rápida)	29
2.3. Microestructura y Análisis Químico Elemental	30
2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	30

2.5 Difracción de rayos X	32
2.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	33
2.7 Magnetometría	35
Capítulo III.	37
3.0 Resultados y discusión	37
3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	37
3.2 Difracción de Rayos X (DRX)	40
3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	45
3.4 Magnetometría	47
IV. Conclusiones	60
Bibliografía.	61

Capítulo I

Antecedentes

1.1 Aleaciones tipo Heusler

En 1903 Friedrich Heusler descubrió que al agregar a una aleación Cu-Mn un tercer elemento como Sn, Al, Sb, Bi o B se formaban aleaciones ferromagnéticas [1].

Después de este descubrimiento, diversos autores han realizado diferentes estudios en este sistema de aleaciones. Entre los cuales, Bradley y Rogers al estudiar el sistema de Cu-Mn-Al encontraron que existe una relación entre la composición estequiométrica X_2YZ , la estructura cristalina con orden químico bien definido y las propiedades magnéticas [2].

Durante el proceso de solidificación dichas aleaciones no cristalizan directamente en una estructura ordenada, debido a que durante el proceso de solidificación comienza a formarse una estructura desordenada tipo A2, (bcc) y ésta al enfriarse se transforma en una estructura tipo B2 (CsCl) y finalmente se alcanza la estructura ordenada tipo L2₁. La Figura 1.1 muestra la representación esquemática de las tres estructuras mencionadas, donde A, B y C corresponden a átomos de diferentes especies químicas. En la cual la especie B forma una estructura tipo FCC, donde las especies A y C toman sitios intersticiales tetrahedral y octahedral respectivamente.

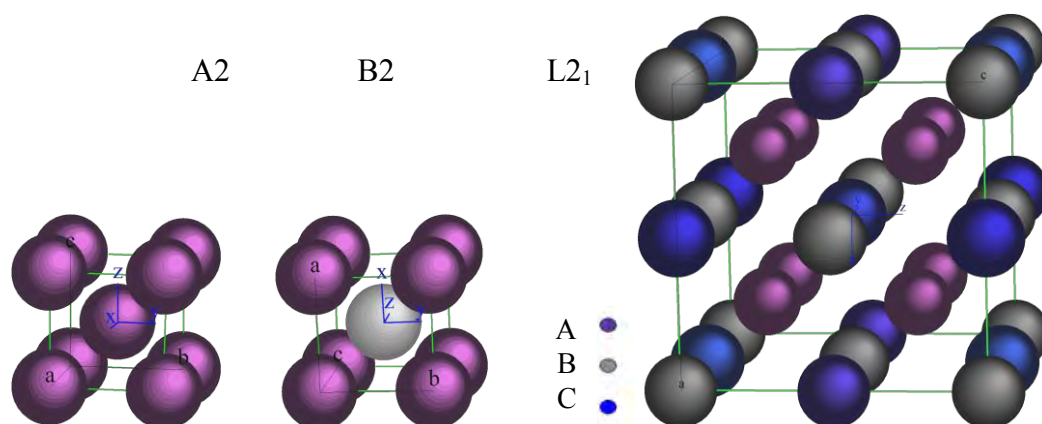


Figura 1.1 Representación esquemática de las estructuras A2, B2 y L2₁.

Actualmente el término de Estructura Heusler se usa para todos aquellos compuestos intermetálicos con una composición X_2YZ y que además presentan una estructura cristalina ordenada tipo $L2_1$ (tipo fcc).

1.2 Transformación martensítica

En el año 1895 Osmond propuso el término de “martensita” a un duro microconstituyente encontrado en los aceros tras un proceso de templado de la fase Austenita en honor al metalúrgico alemán Adolf Martens [3]. Esta transformación de fase en estado sólido entre la austenita (bcc) y la martensita (bct) se denominó transformación martensítica, término que se generalizó para incluir todas aquellas transformaciones de fase obtenidas en forma similar. Diversos materiales presentan transformación y entre ellos están las *aleaciones con memoria de forma (AMF)*.

La definición de Aleaciones con Memoria de Forma según la norma AFNOR NF A 51-080 es “Una aleación metálica posee memoria de forma sí, después de sufrir una deformación plástica, a baja temperatura, recupera su forma inicial al someterse a un calentamiento” [4]. Asimismo este efecto es llamado “Efecto de Memoria de Forma” (EMF).

Dicha transformación martensítica se caracteriza por ser displaciva (sin difusión), de primer orden, producido por una deformación homogénea de la red que conduce a un cambio en la estructura cristalina. La deformación homogénea es en general de tipo cortante y la energía de ésta domina la cinética de la transformación. La deformación de la red produce cambios tanto en el tamaño y la forma de la celda unitaria, generando un nuevo arreglo de las posiciones atómicas de ésta [5].

En la transformación martensítica tiene un carácter displacivo, dicha transformación implica un desplazamiento coordinado de los átomos en distancias menores a las interatómicas, suficiente para producir una nueva estructura. Este movimiento no sólo se puede presentar a altas temperaturas sino también a bajas, de manera casi instantánea, donde los movimientos difusivos de los átomos son insignificantes. Además, debido al carácter displacivo, los átomos que inicialmente son vecinos en la fase madre, después de la transformación siguen siéndolo, de manera que la nueva fase mantiene el mismo orden atómico y la misma composición.

La transformación se produce mediante un proceso de nucleación heterogénea, debido a que ésta se inicia preferentemente en los defectos cristalinos, dislocaciones y en la fase previamente nucleada.

Dado que la transformación no es difusiva, puede considerarse como la transformación de un componente puro. La Figura 1.2 muestra un esquema con las funciones de energía libre de la austenita (G_A) y de la martensita (G_M). En principio la transformación martensítica debería darse a la temperatura T_0 donde ambas funciones se tienen el mismo valor.

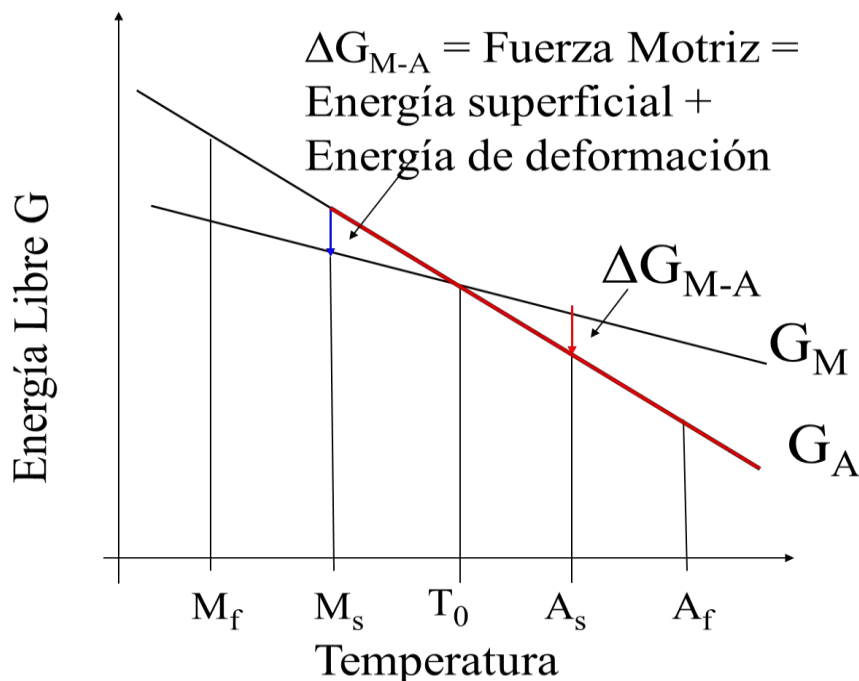


Figura 1.2. Funciones de la energía libre de las fases austenita y martensita.

La fase de alta temperatura generalmente cúbica, tiene una mayor simetría que la fase de baja temperatura. Además del cambio de la simetría del cristal, la transformación lleva consigo una deformación del material, la cual produce un almacenamiento de energía elástica en la zona transformada, requiriéndose un enfriamiento adicional por debajo de la temperatura T_0 para que se pueda llevar a cabo la transformación. Dicho sobre-enfriamiento es la fuerza motriz (ΔG_{M-A}) necesaria para vencer dicha barrera energética para que inicie la transformación martensítica a la temperatura M_s , la cual es función tanto de la energía superficial y la energía de deformación. Debido a que la transformación es de primer orden, esto implica un cambio en la entalpía, sin embargo no se lleva a cabo en una

temperatura fija de equilibrio. Ejemplos de dicha transformación son la fusión, vaporización [8].

La transformación se lleva a cabo en un intervalo finito de temperaturas durante las cuales se puede tener la presencia de una coexistencia de Austenita y de Martensita. Al enfriar por debajo de T_0 la transformación martensítica ocurre a una temperatura llamada M_S (*martensite start*) y termina a una temperatura M_f (*martensite finish*). Durante el calentamiento, se produce la transformación inversa que inicia a una temperatura A_S (*austenite start*) y termina en A_f (*austenite finish*). Existe además una histéresis térmica entre la transformación martensítica y la inversa, las temperaturas se muestran la Figura 1.3.

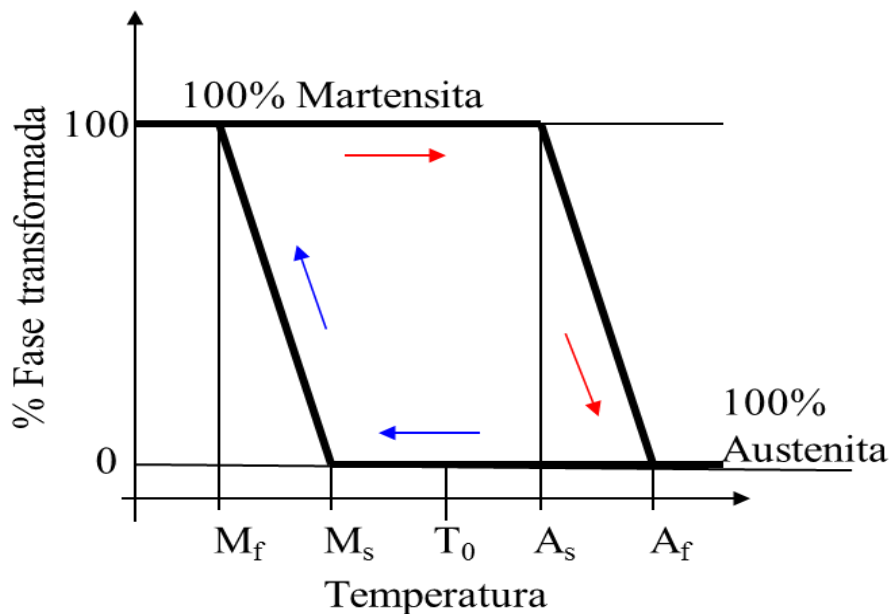


Figura 1.3. Temperaturas de transformación martensítica.

Durante la transformación coexisten ambas fases, y están separadas por una interfase llamada plano de hábito [8]. La formación de una plaqueta de martensita está representada en el esquema de la Figura 1.4 en donde se aprecia la deformación homogénea de red. En general un cristal de austenita puede generar 24 posibles variantes de martensita. Sin embargo, en general se forman las variantes en forma autoacomodante, es decir, que se forman en grupos de cuatro, de manera que la deformación global se minimiza. Esto explica porque durante la transformación no hay un cambio macroscópico del sólido [8].

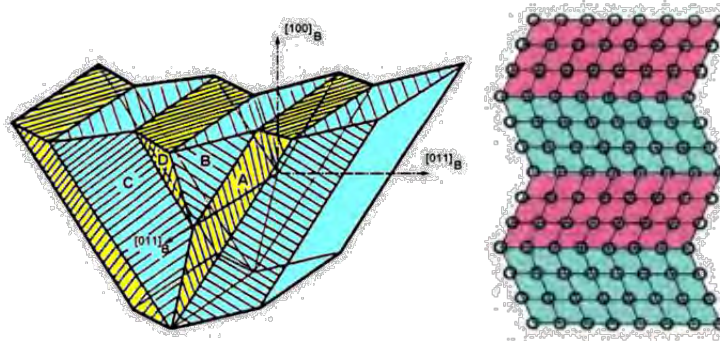


Figura 1.4. a) Relieve producido por la formación de una variante de martensita, b) formación de variantes autoacomodantes [8]

1.3 Efecto superelástico

Hasta el momento se ha hablado de la inducción de la Martensita a partir de la austenita mediante un enfriamiento. Sin embargo, es posible obtener la martensita mediante la aplicación de un esfuerzo externo (σ_c) a una temperatura desde luego mayor a A_F . Entre más alta sea temperatura, mayor será el esfuerzo necesario para inducir la transformación, pero esto está limitado en la temperatura M_d por encima de la cual el comportamiento será convencional y habrá deformación plástica. Este comportamiento está esquematizado en una gráfica esfuerzo contra temperatura mostrada en la Figura 1.5 que muestra la estabilidad de las fases con el esfuerzo aplicado y la flecha vertical representa la aplicación del esfuerzo en la austenita que produce la formación de la martensita: *efecto superelástico*.

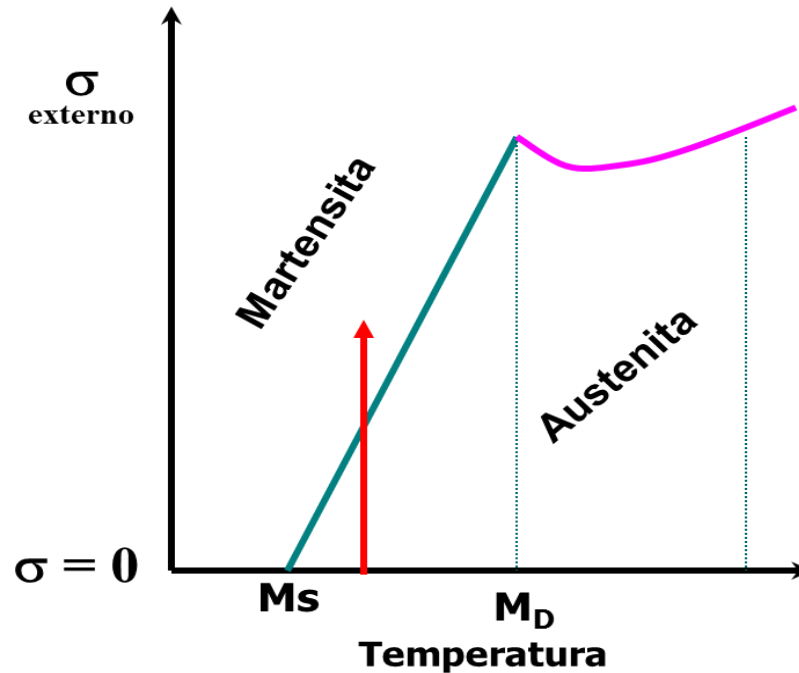


Figura 1.5. Variación de la temperatura M_s en función del Esfuerzo

La variación del esfuerzo es lineal para producir martensita en función de la temperatura, lo cual obedece la ecuación de Clausius-Clapeyron [8], La cual puede ser expresada como:

$$\frac{d\sigma}{dM_s} = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M}}{\epsilon_0}$$

Ecuación 1.1

Donde P es la presión, T es la temperatura, ΔH es el calor latente de transformación, ΔV es el cambio de volumen durante la transformación, mientras que σ , M_s y ϵ_0 son respectivamente, el esfuerzo aplicado, temperatura de transformación del inicio de la fase martensita y la deformación de transformación producida por el esfuerzo aplicado.

1.4 Transformaciones termoelásticas.

Las transformaciones martensíticas pueden clasificarse según su histéresis térmica en termoelásticas y no termoelásticas [6]. El ancho del ciclo de histéresis es producto de la barrera energética que se tiene que vencer para iniciar la transformación. Las transformaciones no-termoelásticas (tipo Burst) generalmente son de histéresis muy grande y ocurren en forma más rápida y producen más deformación. Las transformaciones termoelásticas son aquellas que tienen una histéresis pequeña de algunas decenas de grados. Algunos sistemas que se han desarrollado en los últimos años con transformación martensítica termoelástica son: Ti-Ni, Cu-Al, Au-Cd, Ni-Mn-Ga, Fe Pd y Fe-Pt.

1.5 Efecto de memoria de forma simple

El efecto memoria de forma o efecto memoria de forma simple es la capacidad que tiene un material en deformarse mediante un esfuerzo aplicado, aparentemente de manera plástica y recuperar posteriormente su forma original mediante un simple calentamiento. Esto es debido a la transformación martensítica termoelástica.

Para explicar este efecto se consideran las siguientes etapas que se muestran en el esquema de la Figura 1.6, en donde sólo se consideran dos variantes de martensita:

- a) El material se enfría sin esfuerzo aplicado hasta producir la transformación martensítica por debajo de M_F (de 1 a 2). Lo que produce que aparezcan variantes con todas las orientaciones posibles, de tal forma que éstas se auto acomodan para minimizar la energía del sistema, formando una estructura de variantes relacionadas (tipo maclas), de manera que la forma macroscópica del material no cambia.

- b) Posteriormente se aplica un esfuerzo externo creciente de manera que la aleación se deforma. Esta deformación más que el resultado de la deformación elástica de la martensita, se debe a la reorientación de las variantes formadas durante el enfriamiento. La deformación obtenida se debe a la reorientación de variantes de martensita en la dirección del esfuerzo. Esto último un decremento del resto de las variantes con orientación desfavorable. Esta deformación continúa hasta que se reorientan todas las variantes.
- c) Al quitar el esfuerzo aplicado, el material no recupera completamente su forma inicial debido a que mantiene la nueva distribución de variantes, conservando una deformación residual.
- d) La deformación remanente puede eliminarse calentando el material por encima de la temperatura de transformación austenítica o inversa.

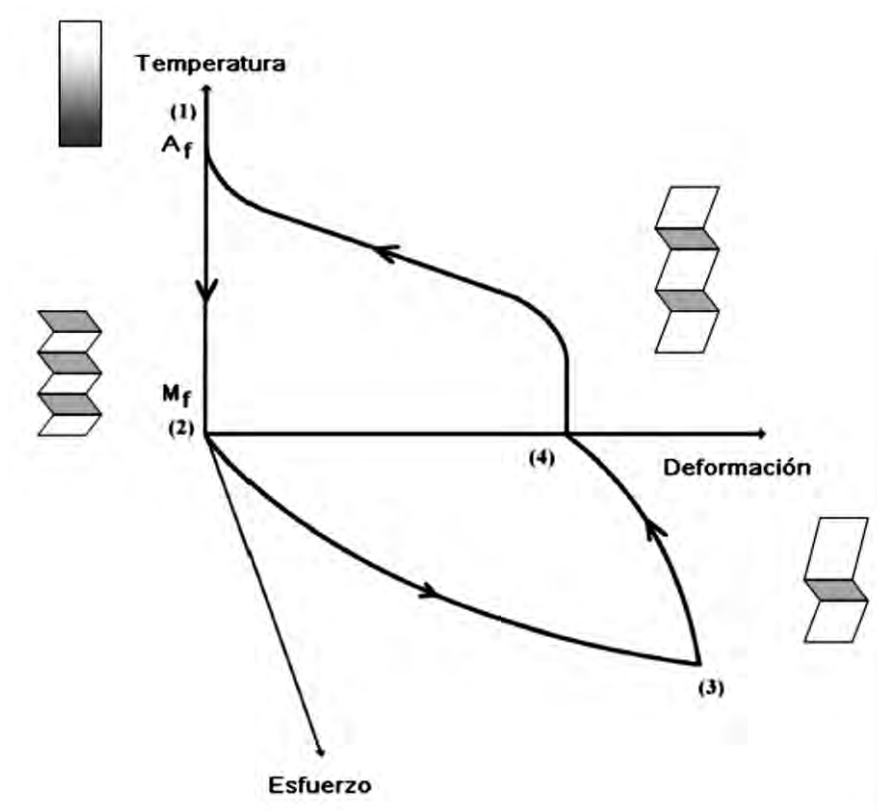


Figura 1.6. Ilustración del efecto memoria de forma simple [6].

1.6 Doble efecto memoria de forma

El efecto memoria de forma doble consiste en que el material “recuerda” tanto la forma fría (en fase martensítica) como la forma caliente (en fase austenítica). Este efecto se logra a través de un tratamiento termo-mecánico que se denomina con frecuencia “entrenamiento” o “educación”. Este tratamiento puede ser de diferentes formas, pero el más utilizado es el de realizar ciclos de temperatura con un esfuerzo constante. El intervalo de temperaturas utilizado debe ser desde una temperatura menor a M_F hasta una temperatura superior a A_F . La razón por la que se adquiere el efecto memoria de forma doble es porque durante el entrenamiento se producen grupos de dislocaciones que inducen micro tensiones en el material que limitan la nucleación y el crecimiento de la

martensita, causando que algunas variantes se formen preferentemente frente a otras que quedan impedidas.

1.7 Efecto Memoria de Forma Magnético

Como ya se ha mencionado, las aleaciones con memoria de forma son materiales que exhiben la habilidad de recuperar una forma predeterminada cuando se calientan por encima de cierta temperatura. Sin embargo la aplicación de estos materiales se ve limitada por la velocidad de los procesos de calentamiento y enfriamiento. Una forma de superar esta limitación es a través de la aplicación de un campo magnético externo.

A este fenómeno es mejor conocido como efecto memoria de forma magnético (MSME) por sus siglas en inglés, Magnetic Shape Memory Effect. Entre los sistemas de aleación que se han estudiado más ampliamente con esta característica son Co-Mn-Ga, Fe-Pt, Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Ga.

El efecto memoria de forma magnético ocurre cuando un material en estado sólido se encuentra a una temperatura a la cual su estructura cristalina es martensita. Al aplicar un campo magnético externo, el material sufre una deformación, en la dirección del campo magnético manteniendo su volumen. Este proceso ocurre por el reacomodo de las maclas de la martensita durante la aplicación del campo magnético creciendo unas a expensas de otras, donde la deformación es debido al movimiento de las fronteras de macla, las cuales están relacionadas con los dominios magnéticos.

Para que se lleve a cabo la reorientación de las variantes mediante campo H , es necesario que la magnitud de campo magnético sea suficiente para desplazar las maclas entre las variantes [7]. Esto será posible sólo en materiales donde la energía de anisotropía magnetocristalina sea comparable o mayor a la

energía necesaria para reorientar las variantes, esto es $K_1 > M_{Sat}H$, donde K_1 es la constante de anisotropía y M_{Sat} es la magnetización de saturación.

Se han podido establecer algunos requerimientos para que se presente el efecto memoria de forma magnético [7,8], los cuales son:

El material debe presentar transformación martensítica.

- Que sea ferromagnético.
- Poseer una fuerte anisotropía magnética para orientar las variantes.
- Alta movilidad de variantes.

El mecanismo de reorientación de una variante de martensita por efecto de un campo magnético se observa en la Figura 1.7.

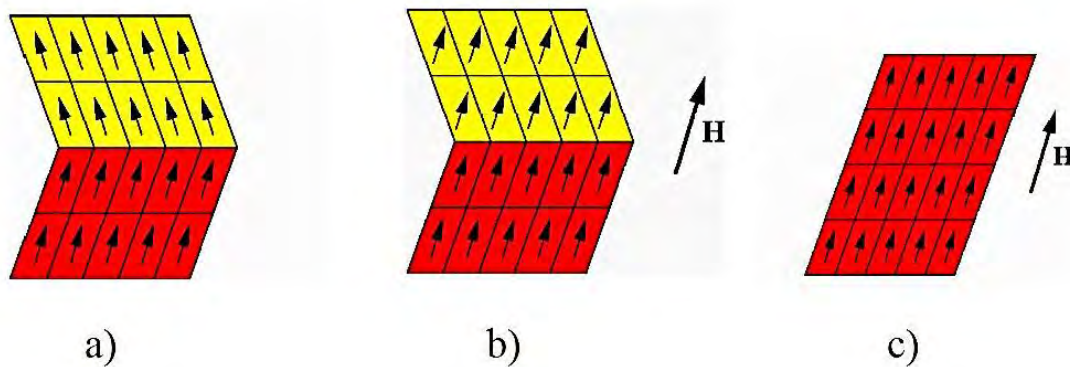


Figura 1.7. Reorientación de las variantes de martensita por campo aplicado H, que explica el mecanismo del efecto memoria de forma magnético. [8]

En la Figura 1.7 a) se muestran dos maclas con diferente orientación cristalográfica y diferente dirección de dominios magnéticos. Al aplicar un campo magnético los dominios se alinean con éste (ver inciso b)) lo cual produce un cambio en la orientación de las maclas hasta tener una sola macla y dominio magnético.

1.8 Efecto magnetocalórico (MCE)

Se ha descubierto que los materiales magnéticos aislados térmicamente al aplicarles un campo magnético se calientan y que al quitar éste se enfrían. A este fenómeno se le conoce como Efecto Magnetocalórico. Este fenómeno fue descubierto por el alemán Emil Warburg en 1881 en una muestra de hierro puro demostrando que ocurría una emisión y una absorción de calor al aplicar y al retirar un campo magnético [10]. Este material (Fe) produce un cambio de la temperatura de 3 a 4 grados Kelvin por Tesla.

El MCE de un material magnético en términos energéticos se caracteriza por el cambio de entropía magnética en un proceso isotérmico o bien por el cambio de temperatura bajo condiciones adiabáticas en presencia de un campo magnético. Dichos procesos se observan en la Figura 1.8. En general, al aplicar isotérmicamente un campo magnético (H) disminuye la entropía magnética, relacionada con la orientación de espín que se ordena en dirección del campo aplicado. Una desmagnetización subsecuente permite que el momento magnético de espín se desordene nuevamente, y esto requiere energía. Dicha energía es proveida por la energía de la red (la energía térmica: fonones) causando un enfriamiento [11].

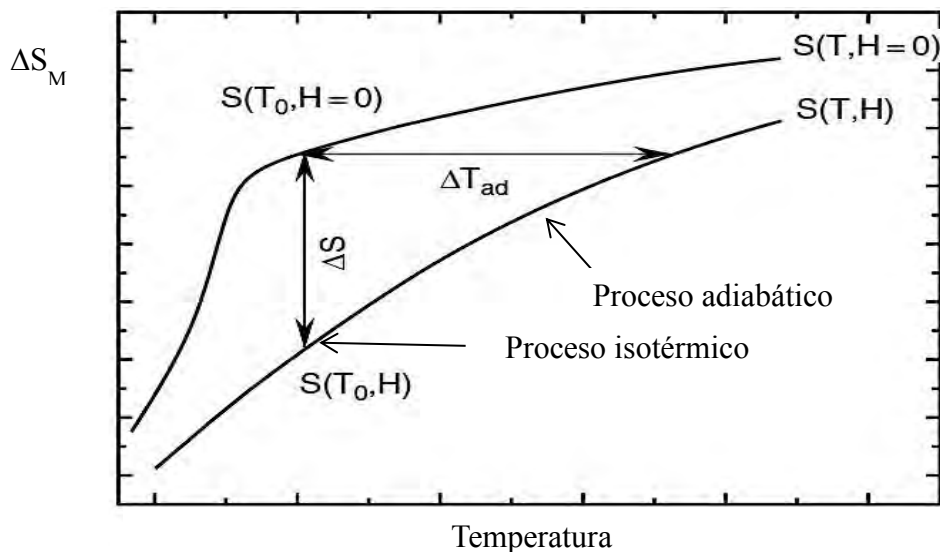


Figura 1.8. Cambio de entropía en función de la temperatura [12].

El cambio de entropía total de un material considerando la presión (p), temperatura absoluta (T) y el campo magnético (H) como variables termodinámicas independientes se pueden escribir de la siguiente manera [13]:

$$S(p, T, H) = S_m(p, T, H) + S_{lat}(p, T) + S_e(p, T)$$

Ecuación 1.2

Donde S_m es la entropía magnética, S_{lat} es la entropía de red y S_e es la entropía electrónica. S_m depende fuertemente dependiente del campo H , mientras que S_{lat} y S_e son independientes del mismo.

La entropía total de un sistema cerrado está dada por:

$$dS(p, T, H) = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p, T} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, H} dT$$

Ecuación 1.3

A presión y temperatura constantes, el cambio de entropía está dado por el campo H :

$$dS(H) = \mu_0 \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p, T} dH$$

Ecuación 1.4

La relación entre la derivada de la temperatura de la magnetización y la derivada del campo para la entropía está dada por la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S(p, T, H)}{\partial T} \right)_{p, H} = \left(\frac{\partial S(p, T, H)}{\partial H} \right)_{p, T}$$

Ecuación 1.5

Resolviendo la integral para un proceso isotérmico e isobárico queda.

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{p, H} dH$$

Ecuación 1.6

Donde el campo externo H varía desde H_1 hasta H_2 [8].

En la mayoría de las aleaciones Heusler que presentan MCE, este efecto se desarrolla durante la transición de segundo orden, es decir, alrededor de la temperatura de Curie para la fase austenita (T_C^A) y durante una transición estructural de primer orden. En consecuencia, se muestran dos tipos de MCE, el convencional (MCE) alrededor de T_C^A y el efecto magnetocalórico inverso (IMCE) alrededor de M_s ya que el cambio de entropía en este caso es positivo [14].

El MCE directo se manifestará en un material al aplicar un campo magnético como un aumento en la temperatura del material, mientras que el IMCE se manifiesta como una disminución de la temperatura del material magnético.

En el MCE convencional el cambio de entropía total está considerado como la contribución de la entropía relacionada con el orden magnético y la relacionada con las vibraciones de red [9]. En donde los momentos magnéticos a T_i están alineados al azar debido a la agitación térmica en la ausencia de un campo H . Cuando el campo H es aplicado isotérmicamente, la magnetización se incrementa preferentemente con orientación de los momentos magnéticos a lo largo del campo aplicado y la entropía disminuye a temperatura constante. Subsecuentemente al remover el campo H en condiciones adiabáticas genera que se incremente el desorden magnético y para preservar la entropía total del sistema, la entropía vibracional disminuye causando que la temperatura del sistema disminuya hasta T_f .

En las transformaciones de segundo orden, se presenta el MCE, donde la primera derivada del potencial termodinámico como la entalpía, con respecto a la

temperatura o al campo magnético, está dada por funciones continuas, por lo que no existe un calor latente relacionado con esta transición [14].

Un ejemplo de transformación de segundo orden es donde se pasa de forma continua de una fase a otra sin que las dos coexistan en equilibrio. Un ejemplo es el cambio de estado magnético ferro a paramagnético. Donde el cambio de entropía magnética tendrá signo negativo, esto quiere decir que el grado de desorden del material (magnéticamente hablando) está disminuyendo. Sin embargo existe un cambio de temperatura adiabática, la cual aumenta; esto es originado debido a que la entropía total se conserva, por lo cual se genera un cambio de entropía relacionado con la red manifestándose como un aumento en la temperatura del sistema. En otras palabras, se tiene un $\Delta S < 0$ y $\Delta T_{ad} > 0$. Este comportamiento corresponde al *efecto magnetocalórico directo*. Tal comportamiento se ha estudiado en los sistemas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ [14].

Mientras que en las transformaciones de fase de primer orden se presenta el efecto inverso (IMCE), donde la primera derivada del potencial termodinámico tiene discontinuidades, en las que coexisten dos fases en equilibrio y presentan una discontinuidad en el volumen y por tanto en la imanación M . Esto es un salto en la transición de temperatura en la entropía o en la magnetización debido a la presencia de un calor latente. Esto se presenta en la transformación austenita→martensita, donde un campo H aplicado en condiciones adiabáticas a T_i , la temperatura disminuye de T_i a T_f . Esto significa que el campo aplicado causa en el material una liberación de calor, así que $\Delta S > 0$ y $\Delta T_{ad} < 0$. Este comportamiento es llamado *efecto magnetocalórico inverso*.

Existen dos maneras de calcular dicho efecto: directa o indirectamente; el primero cuantificando el cambio de temperatura adiabática ΔT_{ad} y el cambio de entropía en un proceso isotérmico ΔS_{iso} respectivamente [11].

La medición directa del cambio de temperatura adiabática al aplicar un campo de 0 hasta H , siendo T_i la temperatura inicial y T_f la final, el cambio de temperatura adiabática es

$$\Delta T_{ad} = T_f(H) - T_i(0)$$

Ecuación 1.7

La propiedad adiabática es obtenida mediante el contacto térmico entre la muestra y los sensores de temperatura, la sensibilidad de medición es influenciada por factores cruciales tales como: la influencia del campo sobre el sensor de temperatura, la histéresis térmica o magnética del material. Existe un error en la medición del cambio de temperatura adiabático medido, el cual es por lo general más pequeño que el valor real, con un error alrededor del 10% esto es debido a la existencia de una fuga térmica. Para minimizar dicho error, el campo aplicado debe ser lo más rápido posible para medir directamente el ΔT_{ad} , sin embargo como no es posible cambiar el campo aplicado, la alternativa es mover rápidamente la muestra dentro y fuera del campo H .

Por otra parte, también puede ser estimado indirectamente mediante curvas isotermas de magnetización bajo diferentes campos aplicados, la fórmula que comúnmente es empleada es [9]:

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH$$

Ecuación 1.8

Donde el cambio de entropía se obtiene a partir del cambio del momento magnético a diferentes temperaturas manteniendo el campo constante. El producto de ese cálculo queda en función del cambio de temperatura para diferentes campos; para realizar la integración se hace una transpuesta para hacer el cambio de variable, en donde se tendrá el producto del cálculo en función del campo magnético H para diferentes temperaturas.

Visto en términos de incrementos se tiene:

$$\Delta S = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i$$

Ecuación 1.9

Donde M_i y M_{i+1} es la magnetización a temperaturas T_i y T_{i+1} , respectivamente. Esta es la forma se estima un error del 3-10 %.

En la Figura 1.9 para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ las curvas magnetización en función del campo magnético (a), donde el intervalo de temperatura va de 284 K a 304 K y (b) dentro del intervalo de 308 K a 326 K. Dichas curvas se emplean para obtener el cambio de entropía magnética, la cual es medida alrededor de la transformación martensítica. En el inciso c) se muestra la curva $M(T)$ obtenida a partir de $M(H)$ del inciso a y b.

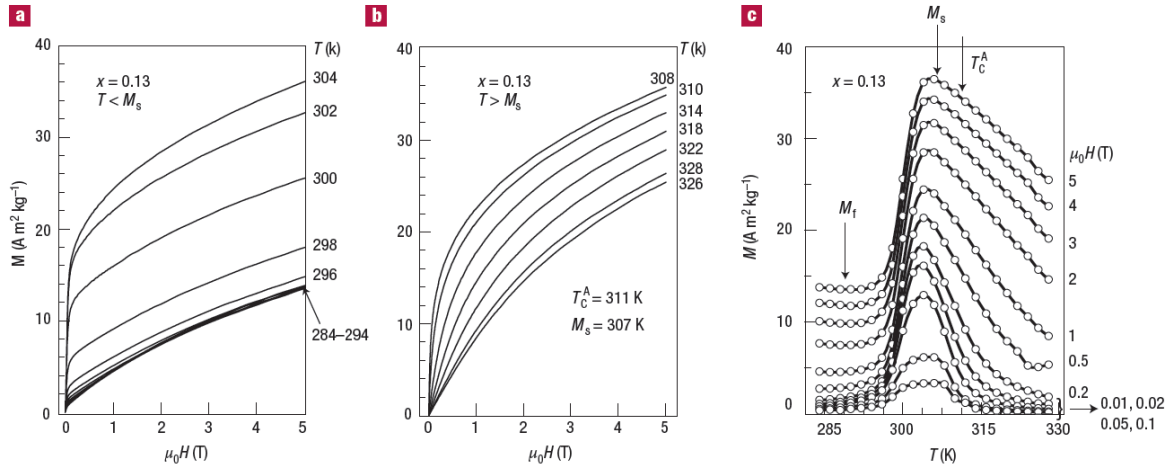


Figura 1.9. Curva típicas de $M(H)$ (inciso a y b) y $M(T)$ (inciso c)[11].

A partir de las anteriores isothermas, y aplicando la ecuación [9]

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH$$

Ecuación 1.10

Es posible calcular el efecto magnetocalórico expresado como el cambio de entropía. Dicho resultado se puede observar en la Figura 1.10.

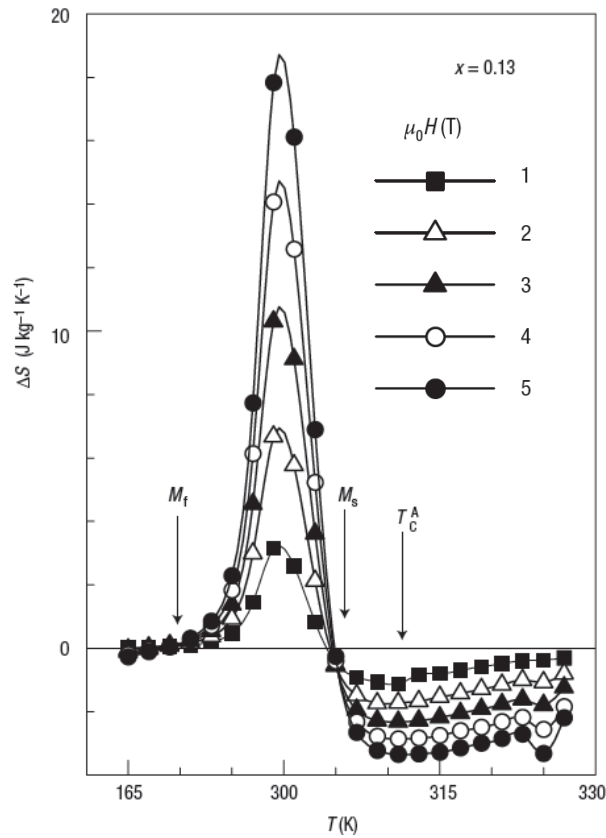


Figura 1.10. Curva típica de EMC para Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ [11].

Como se puede observar en la Figura 1.10 el cambio de entropía presenta valores positivos y negativos, presentándose efectos tanto directo como inverso. Para dar más explicación sobre la comparación de dichos efectos, en la Figura 1.11 se muestra una gráfica típica de *efecto magnetocalórico inverso* en una temperatura menor a 245 K en Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ en la cual se mide a partir del cambio de temperatura adiabática (a) y el cambio de entropía obtenida isotérmicamente. En la cual se observa que $\Delta S > 0$ y $\Delta T_{ad} < 0$ generado a partir de una transformación de primer orden. Por encima de 245 K se presenta el *efecto magnetocalórico directo* el cual es representado por un $\Delta S < 0$ y $\Delta T_{ad} > 0$ generado a partir de una transición de segundo orden.

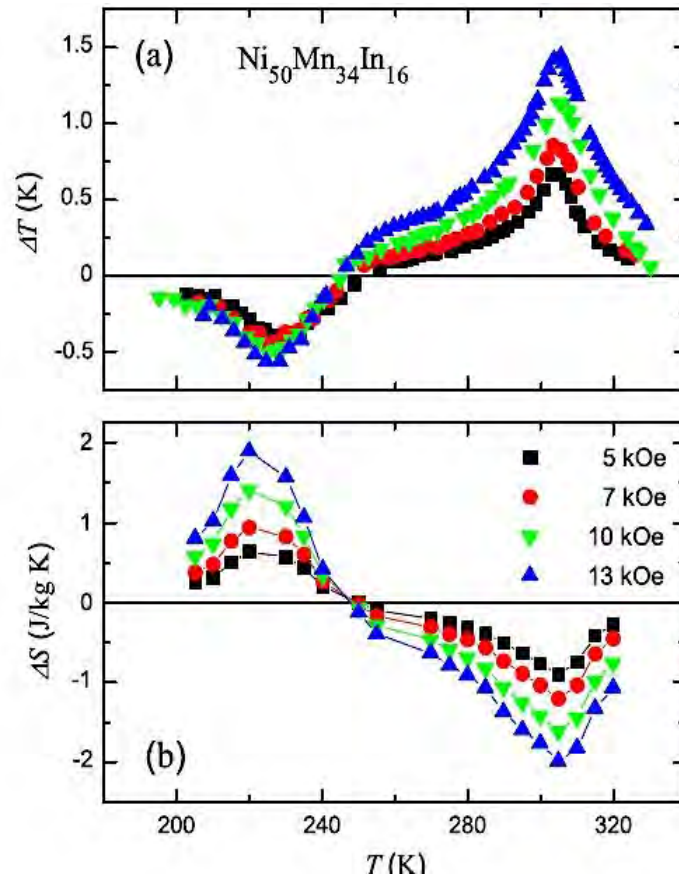


Figura 1.11. Curvas típicas de Efecto Magnetocalórico inverso y directo [15].

Gscheneider y Pecharsky sugieren el “poder relativo de enfriamiento” (relative cooling power ó RCP) o también capacidad de refrigeración (RC) como un parámetro de caracterización de propiedades magnetocalóricas y de la idealidad de un material magnético para utilizarse en refrigeración magnética [16]. Este parámetro no sólo toma en cuenta el valor del efecto magnetocalórico (ΔT y ΔS_M), sino también el ancho de las curvas de los mismos. Finalmente este parámetro se determina con el producto del pico ΔT o ΔS_M y al valor del ancho medio de la curva (δT_{FWHM}).

$$RCP(S) = -\Delta S_M(\max) \times \delta T_{FWHM}$$

Ecuación 1.11

El RCP está basado en el cambio de temperatura adiabática, en la forma:

$$RCP(T) = \Delta T(\max) \times \delta T_{FWHM}$$

Ecuación 1.12

El cual se puede definir como la cantidad de calor que se transfiere del foco caliente al foco frío por un material magnético si se considera un ciclo de refrigeración ideal. Donde los valores altos de RCP serían mejores materiales magnetocalóricos.

Sin embargo existen otras propuestas para calcular RCP, Potter propone un cálculo aproximado que es conocido como RCP_1 [18]:

$$RCP_1(T) = \left| \Delta S_M^{peak} \right| \times \delta T_{FWHM}$$

Ecuación 1.13

En la cual se contempla toda el área encerrada bajo el rectángulo, de la cual se puede deducir que existe una zona energéticamente hablando que no contribuye al cálculo, sin embargo si muestra un valor rápido y aproximado de dicho valor. El valor de RCP_2 da un valor más aproximado, al solo contemplar al área bajo la curva a la altura media.

$$RCP_2(T) = \int_{T_{hot}}^{T_{cold}} \left| \Delta S_M(T) \right|_{\Delta H} dT$$

Ecuación 1.14

Estos métodos así como un tercero RCP_3 se muestran en la Figura 1.12. El cálculo de RCP_3 es obtiene con el área máxima del rectángulo bajo la curva como se muestra en la Figura.

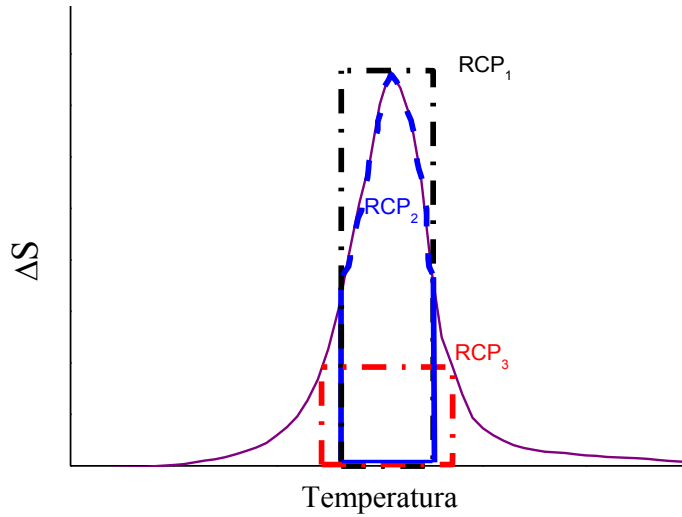


Figura 1.12. Representación gráfica del cálculo de RCP 1, 2 y 3.

1.9. Ciclo de refrigeración magnética.

En general un ciclo de refrigeración magnética consiste en la magnetización y desmagnetización en el cual el calor es cedido o absorbido respectivamente, además de otros dos procesos intermedios.

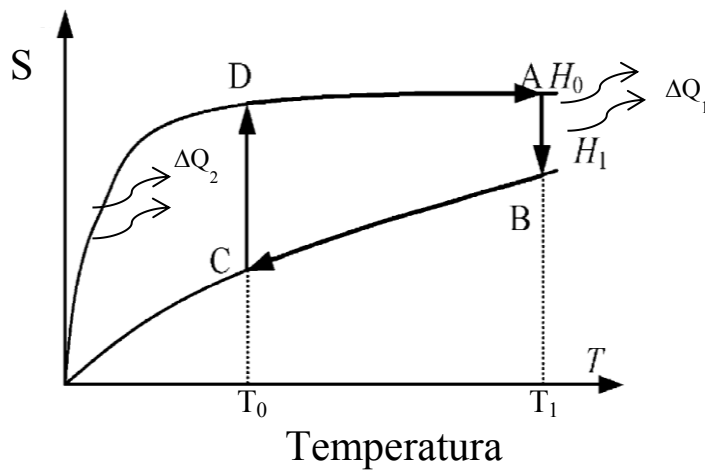


Figura 1.13. Representación esquemática del ciclo Ericsson [13].

Con la finalidad de aplicar estos sistemas en la refrigeración magnética, se

puede considerar el ciclo Ericsson, el cual es aplicable a temperatura ambiente. Éste consiste en dos procesos isotérmicos y dos procesos a campo constante y se muestra en la Figura 1.13. El proceso se divide en las cuatro etapas siguientes:

- I. El paso de A→B ocurre cuando el material se magnetiza isotérmicamente. Cuando el campo aplicado H se pasa de H_0 a H_1 , el calor transferido del material ferromagnético al fluido refrigerante es: $Q_{ab} = T_1(S_a - S_b)$, generando que el fluido refrigerante aumente su temperatura.
- II. Etapa donde ocurre un enfriamiento a campo constante (H_1) de B→C. Por lo tanto el calor $Q_{bc} = \int_{S_c}^{S_b} TdS$ es transferido desde el material magnético al fluido refrigerante, generándose un gradiente de temperatura en el fluido.
- III. Proceso de desmagnetización isotérmica de C→D. Cuando el campo magnético disminuye de H_1 a H_0 , el material magnético absorbe calor $Q_{cd} = T_0(S_d - S_c)$ desde el fluido, ocasionando que éste último se enfríe.
- IV. A campo constante D→A, el material ferromagnético se calienta pasando de T_0 a T_1 en ausencia de campo magnético ($H = H_0$), y el fluido refrigerante absorbe $Q_{da} = \int_{S_d}^{S_a} TdS$.

Para hacer que la eficiencia del ciclo Ericsson sea igual a la de un ciclo Carnot, se requiere que el calor transferido en los procesos a campo constante sean iguales ($Q_{bc}=Q_{da}$). En un proceso ideal, ΔM_S debe mantenerse constante en el intervalo de enfriamiento. Sin embargo, los elementos puros magnéticos individuales no pueden mantener dicho requerimiento y sólo por materiales aleados.

1.10 Aleaciones Ni-Mn-X

Resultan particularmente interesantes los sistemas de aleaciones basados en Ni-Mn-X, donde X puede ser Ga, Sn, In, Co, Cr, Cu y Sb debido a que además de presentar transformación martensítica, presentan propiedades calóricas que pueden aprovecharse para sistemas de refrigeración [11,13,16,18-23]. Las aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga han sido de las más estudiadas por presentar el efecto memoria de forma magnético y el efecto magnetocalórico [25]. Las aleaciones Heusler $Ni_{50}Mn_{50-X}Sn_X$ ($13 \leq X \leq 15$) presentan transformación estructural y transición magnética, además se ha reportado que el aumento en el contenido de Sn incrementa los valores de magnetización. En especial la aleación con 13% at. de Sn presenta la transición estructural muy cercana a la transición magnética ferro-paramagnética [26].

Han et al, reportaron un estudio en aleaciones $Ni_{50-X}Mn_{39+X}Sn_{11}$ donde X=5, 6 y 7% y muestran el efecto de la sustitución de Ni por Mn, donde encontraron que al aumentar Mn disminuyen las temperaturas de transformación martensítica y se aumenta el valor de la entropía magnética [27].

Krenke et al. reportan un estudio para las aleaciones policristalinas $Ni_{0.5}Mn_{0.5-X}Sn_X$ ($0.05 \leq X \leq 0.25$) obtenidas por fusión en horno de arco eléctrico y tratadas a 1273 K durante 2 h. En dicho estudio se encontró que las temperaturas de transformación disminuyen con el contenido de Sn. Las estructuras cristalinas que se reportan son en % atómico: L1 (5% Sn), $L2_1$ (15-25 %Sn), 10M (13 %Sn), 14M (10%Sn). Para 10% de Sn las temperaturas de transformación son $M_S = 444$ K, $M_F = 437$ K, $A_S = 445$ K y $A_F = 453$ K, la histéresis es 10 K, la estructura cristalina es una martensita modulada 14 M, la entalpía y entropía de transformación reportadas son $\Delta H = 25.98$ J/g y $\Delta S = 0.0588$ J/g-K. Así mismo se encontró que al sustituir Mn por Sn de 5 a 15% las temperaturas de transformación bajan 500 K (de 700 K a 200 K) [30].

Wang et al. reportan que la sustitución de Mn por Sn en Ni-Mn-Sn_x donde $8 \leq x \leq 12$ corroboraron la disminución de las temperaturas de transformación con el contenido de Sn, así mismo, obtienen la estructura 14M para la martensita en estas composiciones [20].

Estudios realizados por Zhigang, donde estudian el efecto de la adición de Fe en la transformación martensítica y la transformación magnética en la aleación Ni₅₀Mn_{40-x}Sn₁₀Fe_x. Ellos reportan que para 3% at. de Fe una mezcla de fases: martensita ortorrómbica y fase gamma (γ). Esta fase de estructura cristalina fcc contiene Ni, Mn, Fe y una pequeña cantidad de Sn ($\cong 1.4$ % at). La adición de Fe genera un aumento de la proporción de fase γ . Por otra parte la austenita tiene una solubilidad del 3% de Fe [29].

Estudios realizados por Passamani muestran que la adición de Fe en la aleación Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄, intercambiando Mn por Fe genera una disminución de las interacciones antiferromagnéticas Mn-Mn, además de la disminución en las temperaturas de transformación martensítica y un aumento en la T_C . Esto se obtuvo en una muestra elaborada mediante horno de arco eléctrico tratada a 1173 K por 48 h y templada en agua con hielo [30]. La microestructura para 7 % de Fe presenta pequeños precipitados ricos en Mn, y es igual a la reportada por Krenke et al [28]. Asimismo, al aumentar el contenido de hierro por encima del 10 % atómico disminuye la fracción de fase martensítica [30].

Se ha reportado también que en la aleación Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ un cambio de entropía (ΔS) de 20 J/kg-K para un campo de 5 T; asimismo, la adición de Co o Fe sustituyendo el Ni por Fe (3 %) presenta un cambio de entropía máxima alrededor de 30 J/kg-K a 5 T a una temperatura cercana a 177 K; la aleación fue recocida a 1273 K por 2 h y templada en agua con hielo [15].

En estudios realizados en cintas de la aleación Ni_{50.3}Mn_{35.5}Sn_{14.4}, se reporta un cambio de entropía máximo de ΔS 4.1 J/kg-K en la transición estructural para un campo magnético aplicado de 2 T [31].

Capítulo 2

2.1 Desarrollo experimental

La presente investigación consiste en estudiar el efecto que produce agregar el hierro como un cuarto elemento a la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ en diferentes porcentajes: 2, 4, 6 y 8 % at., en la síntesis de estas aleaciones mediante solidificación rápida.

La parte medular del presente trabajo es el estudio de la transformación martensítica. Para la cual, se han empleado diferentes técnicas de caracterización que permitan obtener información sobre las temperaturas de transformación, entre otras. Las técnicas que se utilizaron son difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido, microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis químico en SEM-EDS y magnetometría. Esta última se emplea para la determinación del efecto magnetocalórico.

2.1 Síntesis de las Aleaciones

Para la fabricación de las aleaciones, se realizaron los cálculos para obtener el peso de cada elemento a partir de la composición nominal. La pureza de los elementos es Mn electrolítico 99.5 %-99.8 %, Ni electrolítico 99.9 %, Sn de 99.49 % y Fe 99.98 %. Una vez pesados los elementos puros, pasan por un proceso de limpieza por ultrasonido en acetona.

Las aleaciones fueron sintetizadas mediante fusión en arco eléctrico marca Materials Research Furnance Inc. El sistema del horno de arco se puede dividir en tres partes: fuente, sistema de enfriamiento y cámara de fundición. La primera, proporciona la corriente eléctrica necesaria para generar el arco eléctrico. El sistema de enfriamiento que está formado por una bomba de agua, un intercambiador de calor y mangueras conectadas a la fuente y la cámara de fundición. La figura 2.1 presenta el horno utilizado.



Figura 2.1 Horno de arco eléctrico

Los elementos puros se introducen en la cámara, ésta se cierra y se aplica vacío durante 5 minutos. Posteriormente se inyecta argón hasta presión atmosférica y nuevamente se aplica vacío, repitiendo este proceso dos veces más, y luego se llena con argón hasta presión manométrica de 50 kPa

Utilizando una corriente de 150 A, se genera el arco tocando el electrodo con la punta de Tungsteno con Torio, Una vez generado el arco, se procede a fundir una pequeña esfera de Titanio con el fin de atrapar oxígeno que haya quedado en la cámara. Posteriormente se funden los elementos puros para que se unan en el estado líquido. En la primera fusión quedan unidos los elementos, pero es necesario refundir tres veces para asegurar que se forme la aleación. Entre una fundición y otra tanto el crisol como la cámara se limpian, y la pieza de aleación se voltea antes de refundir.

2.2 Fabricación de cintas por medio de Melt Spinning (Proceso de Solidificación Rápida).

Una vez sintetizadas las aleaciones se introducen en un equipo de solidificación rápida “Melt Spinning”. En este equipo se utiliza un crisol de cuarzo para contener la aleación, y mediante un horno de inducción se funde, todo dentro de una cámara con atmósfera de argón. Una vez fundida, se aplica una sobrepresión de argón en la parte superior del crisol, que provoca que la aleación salga por el orificio inferior en estado líquido. El chorro de aleación líquida sale hacia una rueda de cobre que está girando, de manera que al tocar la superficie de éste, solidifica muy rápidamente formando una cinta. La Figura 2.2 muestra el sistema de “Melt Spinning”. En la Figura 2.2 se muestra la representación esquemática del Melt Spinning.

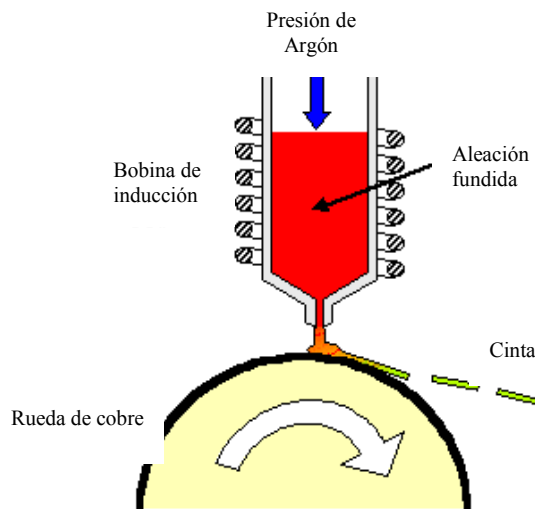


Figura 2.2. Esquema del enfriamiento con bloque tipo Melt Spinning.

Los parámetros utilizados para obtener las cintas son: la velocidad tangencial de la rueda fue 35 m/s a una presión de 5 psi.

2.3. Microestructura y Análisis Químico Elemental

Una vez fabricadas las aleaciones en forma de cintas se hace apoyo del microscopio electrónico de barrido a través del sistema de microanálisis para determinar la composición real del material. La preparación de la aleación consiste en sonicación en acetona, a continuación para montar la cinta en un pin de aluminio, se sumerge la cinta en un baño de nitrógeno líquido y se fractura el material con la finalidad de obtener una fractura frágil y poder tener una fractura intergranular para observar mejor los límites de grano de la cinta.

Se realizaron cinco mediciones por aleación en diferentes zonas para asegurar la representatividad y fueron realizadas en un sistema de microanálisis EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) de EDAX instalado en un microscopio electrónico FEI QUANTA 200. Los parámetros de medición en el microscopio fueron: 25 kV, distancia de trabajo de 10 mm, "spot size" 4.5.

2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El uso de dicha técnica permite determinar las temperaturas de transformación tanto de primer orden (transformación martensítica) como de segundo orden (temperatura de Curie). Además de que se puede determinar la entalpía y entropía de transformación. Dicha experimentación se realizó con el equipo DSC Q 200 DE TA INSTRUMENT (ver Figura 2.3). En dicha técnica se requiere una masa de muestra entre 10-15 mg, las mediciones se realizarán en ciclo de enfriamiento y calentamiento entre -100°C y 500°C donde se creó que puedan estas dichas transformaciones.



Figura 2.3 Calorímetro diferencial de Barrido.

El Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) determina la temperatura y flujo de calor asociados con transmisiones en materiales, en función del tiempo y de la temperatura, así mismo proporciona datos cuantitativos y cualitativos en procesos endotérmicos y exotérmicos durante transformaciones de fase, fusión, oxidación u otros.

2.5 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X permite determinar de forma experimental el arreglo de una estructura cristalina, mediante su análisis podemos determinar el parámetro de red, en caso de tener más de una fase cuantificar su concentración en volumen, tamaño de cristalito. Las mediciones se realizaron en un Difractómetro de polvos Bruker AXS D8 Advance, las condiciones para las mediciones son de 20° a 100° de 2θ , en paso es SZ 0.03 con una duración (ST) por paso de 2 segundos. La Figura 2.4 muestra el difractómetro de polvos Bruker AXS D8 Advance.



Figura 2.4 Difractómetro de Rayos X.

2.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La preparación de las muestras se discute en el apartado de análisis elemental, mediante dicha técnica se tomaron imágenes de la sección transversal a 5000 X, 10,000X Y 20,000 X empleando electrones secundarios en los equipos FEI SEM Quanta 200 (Figura 2.5) y FEI Helios Nanolab 600 (Figura 2.6). Para hacer un análisis más profundo se tomaron imágenes con el detector DualBSD (Dual Backscattered Detector) para la detección de electrones retrodispersados, que permite observar contraste por la presencia de fases e inhomogeneidad del material.



Figura 2.5 Microscopio electrónico de barrido FEI SEM Quanta 200.

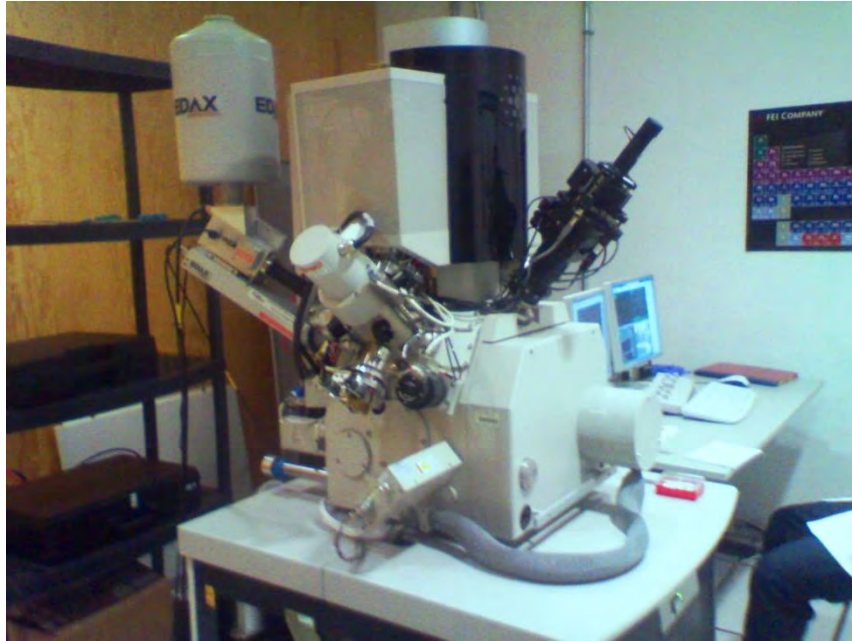


Figura 2.6 Microscopio electrónico de barrido FEI Helios Nanolab 600.

2.7 Magnetometría

Los estudios de magnetometría se realizaron en una plataforma de PPMS (Physical Property Measurement System) de la firma Quantum Design, Figura 2.7 que es un magnetómetro vibracional donde se puede variar campo y temperatura. Los estudios realizados para medir propiedades magnéticas se emplea para la determinación del Efecto Magnetocalórico para ampliar la caracterización. Las cuales consisten en la medición del momento magnético en isothermas en el rango de los 200 a 400 K a $5 \cdot 10^{-4}$, 0.1, 0.5, 1, 2, 3, y 5 T.



Figura 2.7 Sistema de medición de propiedades físicas (PPMS).

Capítulo III.

Resultados y discusión

3.1 Calorimetría diferencial de barrido

Las curvas obtenidas en calorimetría para las cintas con diferentes composiciones se muestran en la gráfica de flujo de calor versus temperatura presentada en la Figura 3.1 en la cual se observa cómo tanto la transformación martensítica como la transformación inversa bajan paulatinamente con el contenido de hierro desde 440 K para la aleación sin Fe, hasta temperatura ambiente para 8 % atómico de Fe.

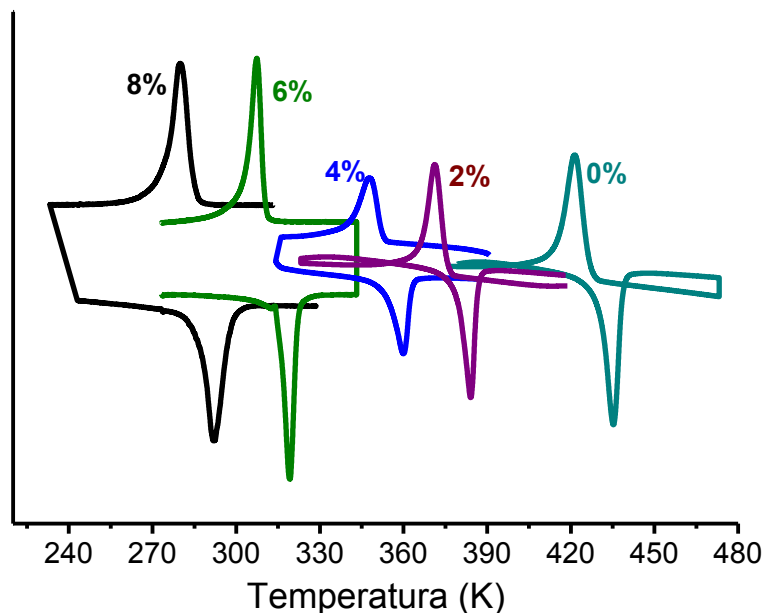


Figura 3.1. Curvas de DSC para diferentes contenidos de Fe en $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$.

A partir de los resultados de DSC, se integró el pico de transformación y posteriormente se determinó el cambio de la energía disipada o absorbida en función de la temperatura. Considerando que la fracción de la energía transferida es proporcional a la fracción transformada para cada temperatura, se tomaron las temperaturas de inicio y fin de la transformación M_s y M_f como aquellas correspondientes al 0.05 y 0.95. Las temperaturas A_s y A_f fueron determinadas similarmente utilizando el pico obtenido durante el calentamiento.

A manera de resumen y para apreciar una mejor tendencia de dichas temperaturas en la Figura 3.2 se muestran las temperaturas de transformación en función del contenido de Fe. En general se observa que al aumentar el contenido de Fe disminuyen las temperaturas de transformación.

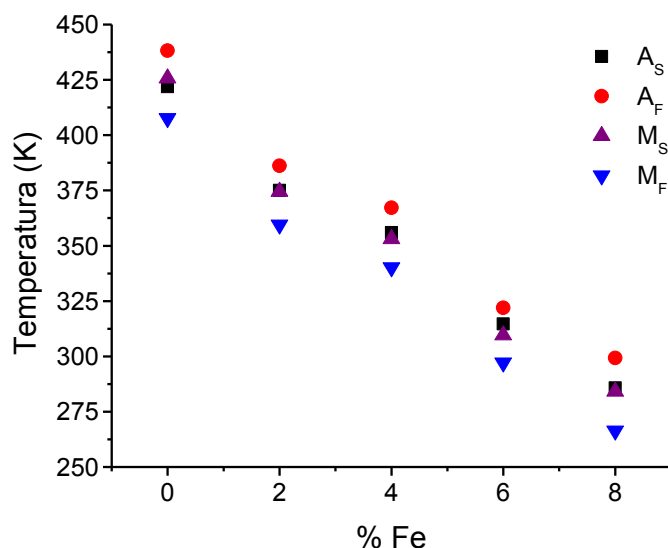


Figura 3.2. Temperaturas de transformación Vs contenido de Fe.

A partir de los resultados de calorimetría se determinaron también la entalpía (H) y entropía (S) de la transformación. Además de $T_M = (M_F + A_F)/2$, la cual son valores representativos de las temperaturas M_F y A_F . Estas magnitudes se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultados de DSC para el sistema $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$									
Aleación	Calentamiento				Enfriamiento				T_M
	ΔH_A	ΔS_A	A_S	A_F	ΔH_M	ΔS_M	M_S	M_F	
	J/g	J/kg-K	K	K	J/g	J/kg-K	K	K	
$Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$	16.13	37.28	422	438	16.42	39.18	426	408	423
$Ni_{48}Mn_{40}Sn_{10}Fe_2$	13.94	36.48	375	386	14.98	40.56	374	359	373
$Ni_{46}Mn_{40}Sn_{10}Fe_4$	13.25	36.52	356	367	14.11	40.30	353	340	354
$Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$	12.41	38.80	315	322	13.66	44.73	310	297	310
$Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$	11.88	40.53	286	299	13.42	48.38	284	266	283

Los resultados de calorimetría reportados en una aleación masiva de $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ son $M_S = 444$ K, $M_F = 437$ K, $A_S = 445$ K y $A_F = 453$ K [25]. Dichos valores son cercanos a los obtenidos por melt spinning en este trabajo.

En la Figura 3.3 se observan los resultados de entalpía de transformación en función del contenido de % at Fe. La entalpía de transformación representa la energía necesaria para que se lleve a cabo la transformación martensítica, la cual crece con la temperatura de transformación. Los resultados de entalpía muestran en general una disminución conforme aumenta el contenido de Fe. El mismo comportamiento fue reportado para la aleación ternaria Ni-Mn-Sn [25].

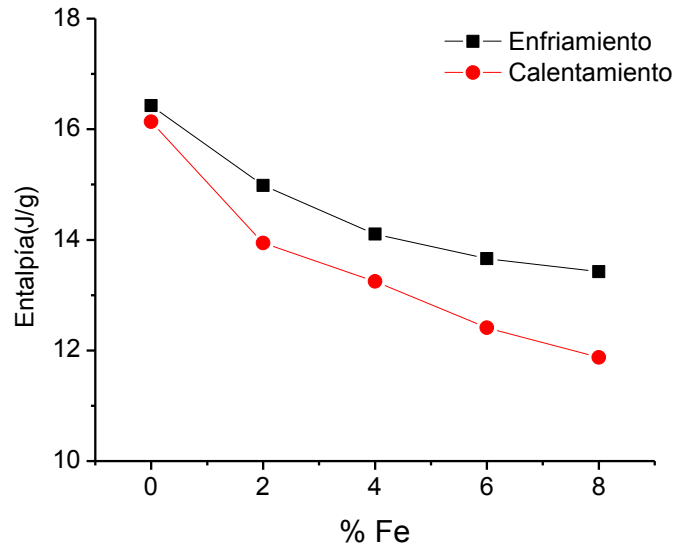


Figura 3.3. Entalpía de Transformación en función del contenido de Fe.

El cálculo de entalpía de transformación se hizo mediante la siguiente ecuación [25]:

$$\Delta H = \frac{1}{m} \int_{T_i}^{T_m} \left(\frac{dQ}{dt} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT$$

Ecuación 1.15

En la Figura 3.4 se muestran los valores graficados de la entropía obtenida para cada composición. Se puede apreciar que la entropía crece con el contenido de hierro a partir de 4 % atómico.

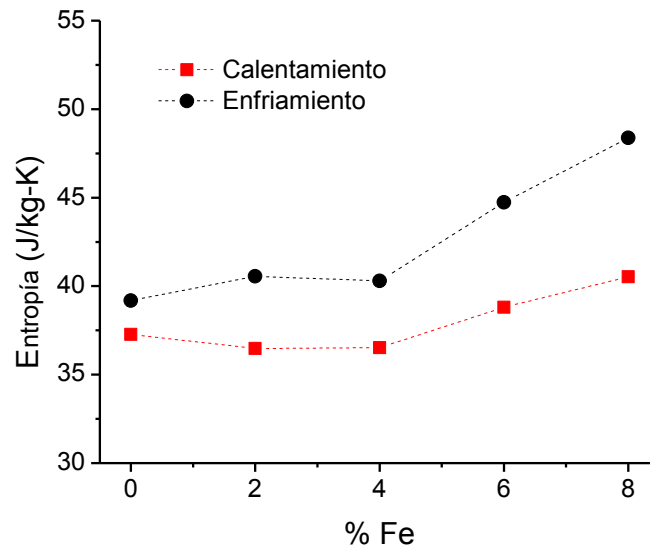


Figura 3.4. Entropía en función del contenido de Fe.

El cálculo de la entropía es definido como:

$$\Delta S = \frac{1}{m} \int_{T_i}^{T_m} \frac{1}{T_M} \left(\frac{dQ}{dt} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT$$

Ecuación 1.16

$$\Delta S = \frac{1}{m} \int \frac{dH}{T_M} dT$$

Ecuación 1.17

El cambio de la temperatura de transformación T_M entre las cintas de 0 y 8 % de Fe es de - 33 %, mientras que la entalpía disminuye un 26.4%. Esto implica que la entropía aumenta, como podemos verificar con la ecuación 1.17.

3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 3.5 se muestra el difractograma para la aleación ternaria, la cual pertenece a una martensita modulada 14M, cuya estructura cristalina tiene los siguientes parámetros de red: $a = 0.432 \text{ nm}$ $b = 0.556 \text{ nm}$ $c = 3.001 \text{ nm}$ y $\beta = 93.81^\circ$. Los parámetros de celda obtenidos se hicieron mediante el uso del

programa *FullProf* en la modalidad de *Profile Matching*.

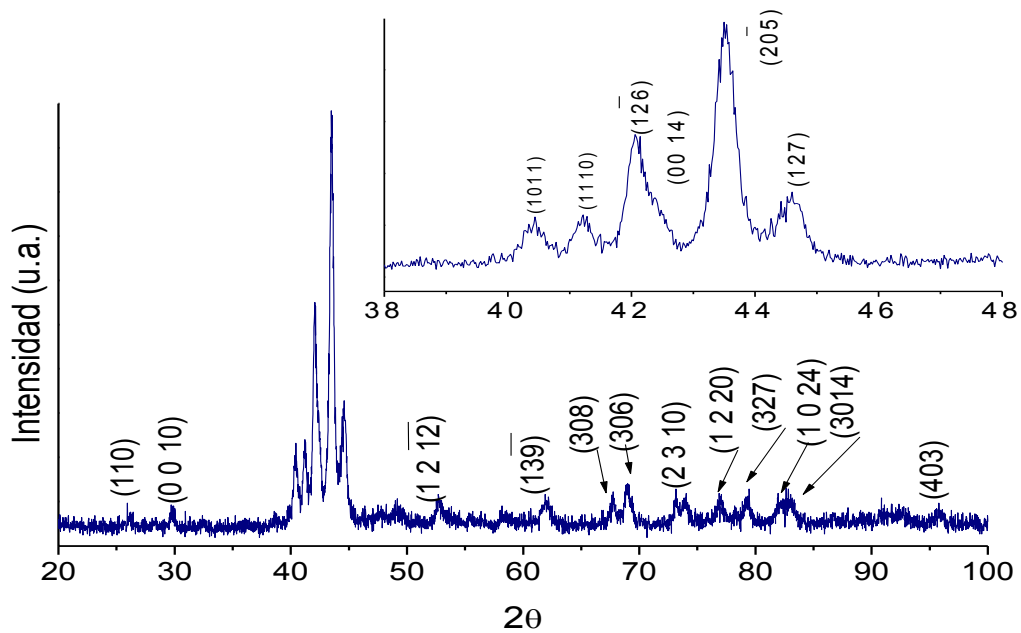


Figura 3.5. Difractograma de $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$.

En la Figura 3.6 se muestra el patrón de difracción para la aleación $Ni_{48}Mn_{40}Sn_{10}Fe_2$ (%at), la estructura correspondiente es una martensita 14M monoclinica con los siguientes parámetros de red: $a = 0.433$ nm $b = 0.556$ nm $c = 3.011$ nm y $\beta = 93.79^\circ$.

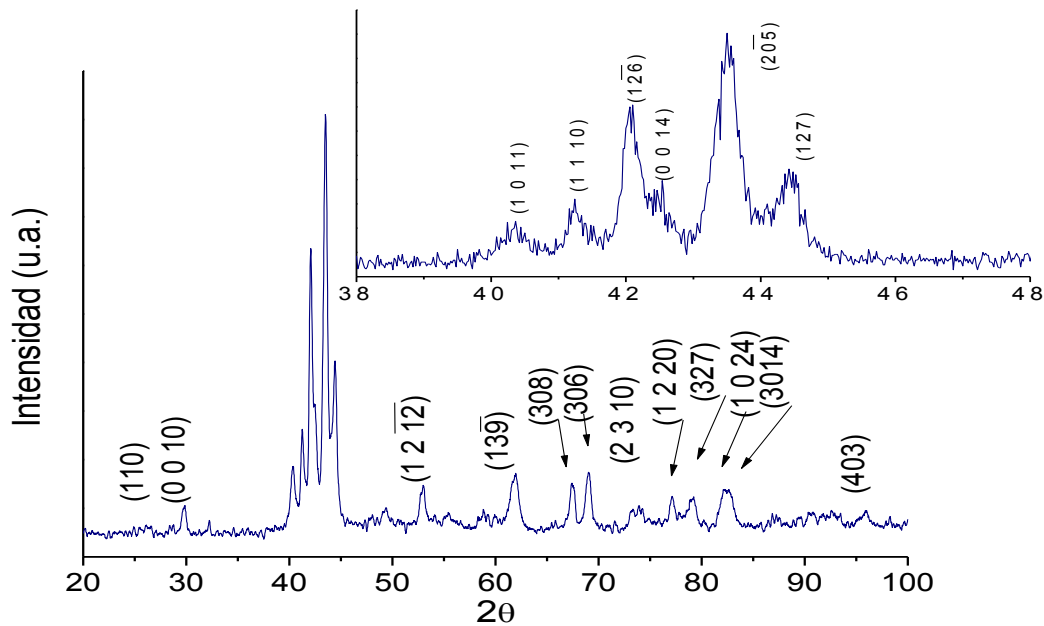


Figura 3.6. Difractograma de $Ni_{48}Mn_{40}Sn_{10}Fe_2$ % at.

En la Figura 3.7 se muestra el difractograma para la aleación $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_2$ % at, en cual tiene los siguientes parámetros de celda: $a = 0.433 \text{ nm}$ $b = 0.550 \text{ nm}$ $c = 2.988 \text{ nm}$ y $\beta = 93.72^\circ$.

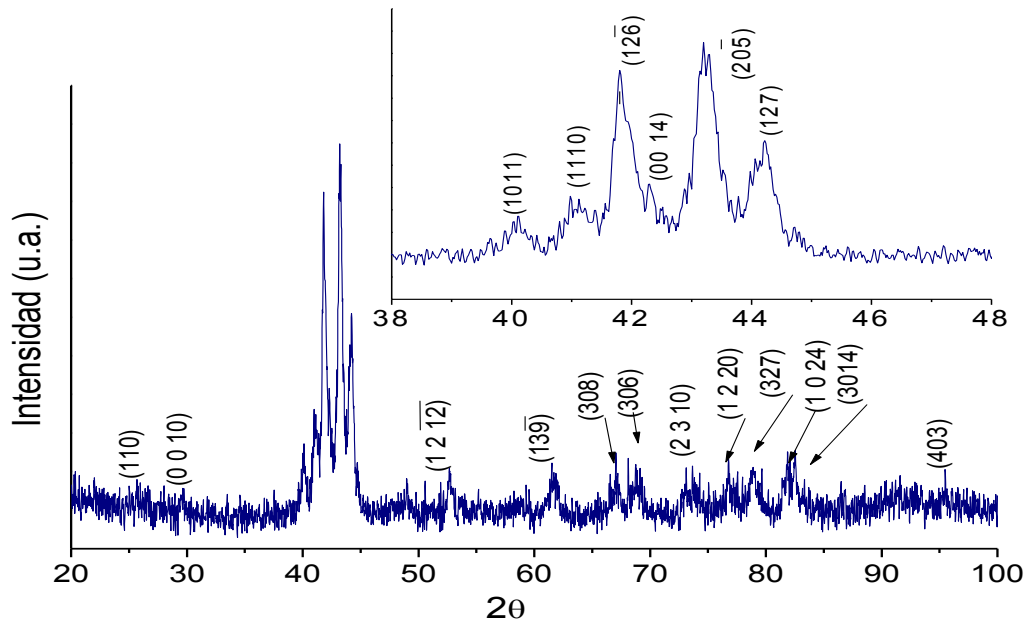


Figura 3.7. Difractograma de $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_2$ % at

En la Figura 3.8 se muestra el difractograma el difractograma de la aleación $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_6$ % at, el cual tiene como parámetros de celda: $a = 0.431 \text{ nm}$ $b = 0.557 \text{ nm}$ $c = 2.983 \text{ nm}$ y $\beta = 93.39^\circ$.

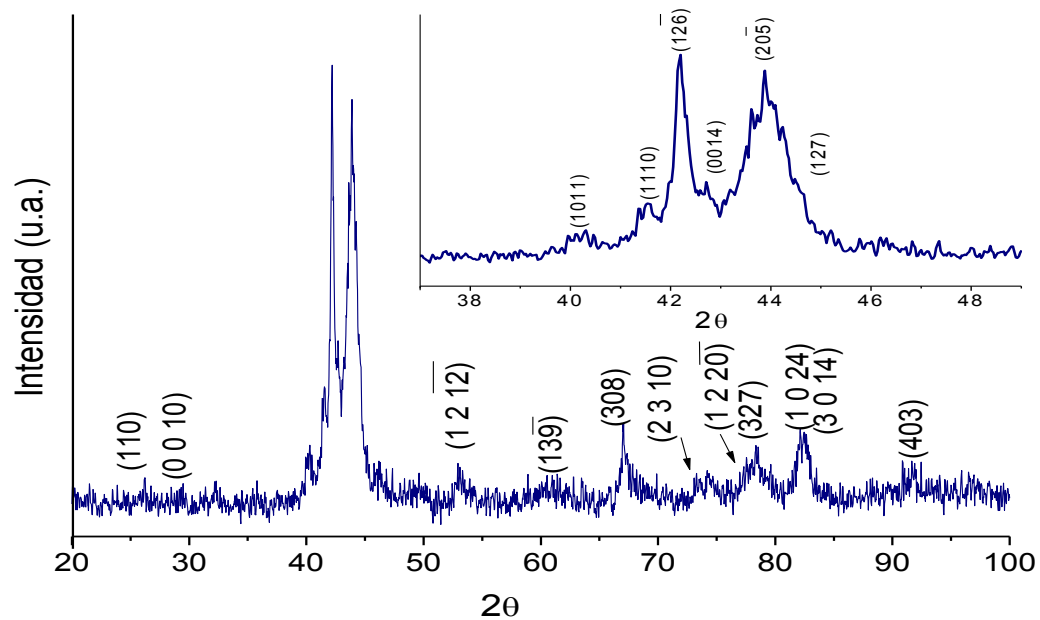


Figura 3.8. Difractograma de $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_6$ % at.

Los resultados anteriores medidos a temperatura ambiente para las aleaciones con 0, 2, 4 y 6 % de Fe, sólo existe la fase martensita. Esto se corrobora con los resultados obtenidos en DSC, donde las temperaturas de transformación están por encima de temperatura ambiente.

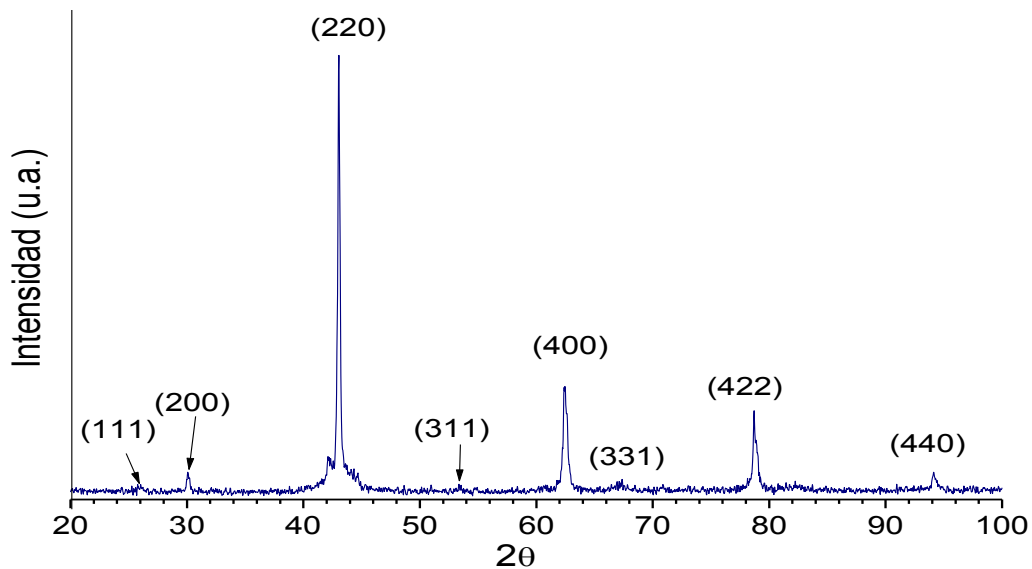


Figura 3.9. Difractograma de $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ % at.

En la Figura 3.9 se muestra el difractograma de la aleación $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ % at. La estructura cristalina correspondiente coincide con una cúbica tipo $L2_1$, la cual pertenece al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225) con parámetro de red $a = 5.95\text{\AA}$. Asimismo aparece un poco de martensita, lo cual sugiere que la transformación martensítica M_S está ligeramente por debajo de la temperatura ambiente.

En la Figura 3.10 se comparan los patrones de difracción obtenidos en las aleaciones de 2, 6 y 8 % de Fe para el intervalo de 2θ de 40 a 47 °. Se puede observar que para 2 y 6 % se obtiene los picos de martensita y para 8 % puede notarse la aparición de los picos correspondientes a la austenita $L2_1$ con un pequeño pico de martensita cerca de 42°.

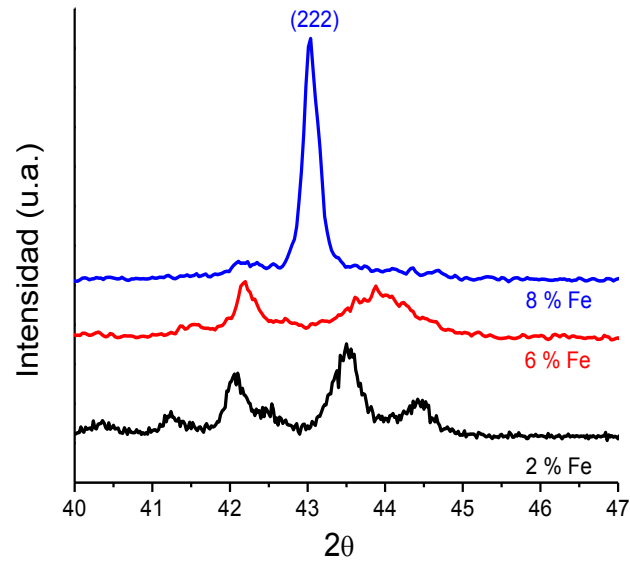
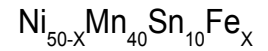


Figura 3.10. Comparación de patrones de difracción para tres composiciones.

En el difractograma de la aleación de 8 % de Fe se puede observar la coexistencia de la fase martensita remanente, caracterizada por los planos que difractan alrededor entre 40 y 45° de 2θ , los cuales fueron indexados previamente. En la Tabla 3.2 se tiene el resumen de los parámetros de red.

Tabla 3.2. Parámetros de celda para $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_x$ (% at)				
Aleación:	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$	4.32	5.56	30.01	93.81
$\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_2$	4.33	5.56	30.11	93.79
$\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_4$	4.33	5.55	29.88	93.72
$\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_6$	4.31	5.57	29.83	93.39
$\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_8$	5.95*	5.95*	5.95*	90.00*
	3.95	5.60	29.85	93.71

*Parámetros de la austenita

No se observa alguna tendencia en los parámetros de red debida de la adición del cuarto elemento.

3.2 Microscopia electrónica de barrido.

Las composiciones obtenidas en el análisis químico elemental por la técnica de EDS en las cintas se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Composición Química (%at)				
	Ni	Mn	Sn	Fe
Ni₅₀Mn₄₀Sn₁₀				
\bar{X}	49.9	37.6	12.5	0.0
σ	0.44	0.16	0.31	0.0
Ni₄₈Mn₄₀Sn₁₀Fe₂				
\bar{X}	46.9	37.6	12.9	2.6
σ	0.56	0.50	0.15	0.15
Ni₄₆Mn₄₀Sn₁₀Fe₄				
\bar{X}	45.5	37.3	12.8	4.4
σ	0.18	0.33	0.42	0.25
Ni₄₄Mn₄₀Sn₁₀Fe₆				
\bar{X}	43.9	36.9	12.8	6.4
σ	0.34	0.65	0.52	0.11
Ni₄₂Mn₄₀Sn₁₀Fe₈				
\bar{X}	41.4	37.6	12.5	8.4
σ	0.22	0.32	0.54	0.23

En la Tabla 3.3 se puede apreciar que tanto el contenido de Mn como de Sn se mantienen cercanos al 37 y 12% respectivamente, mientras que el valor de Ni y Fe varían muy poco ($\pm 0.5\%$) respecto a la composición nominal.

Al observar los valores de concentración para Ni₅₀Mn₄₀Sn₁₀ obtenidos mediante EDS y la concentración nominal existe una ligera discrepancia con la composición, lo cual generaría un cambio en las temperaturas de transformación. Sin embargo en los resultados de calorimetría se comprobó que dicha aleación nominal tiene valores aproximados para una transformación con esa concentración reportada en la literatura [25].

La microestructura de las cintas se observa en la Figura 3.11 para las diferentes concentraciones, las cuales fueron tomadas con electrones secundarios, en las cuales se muestra la topografía de la superficie.

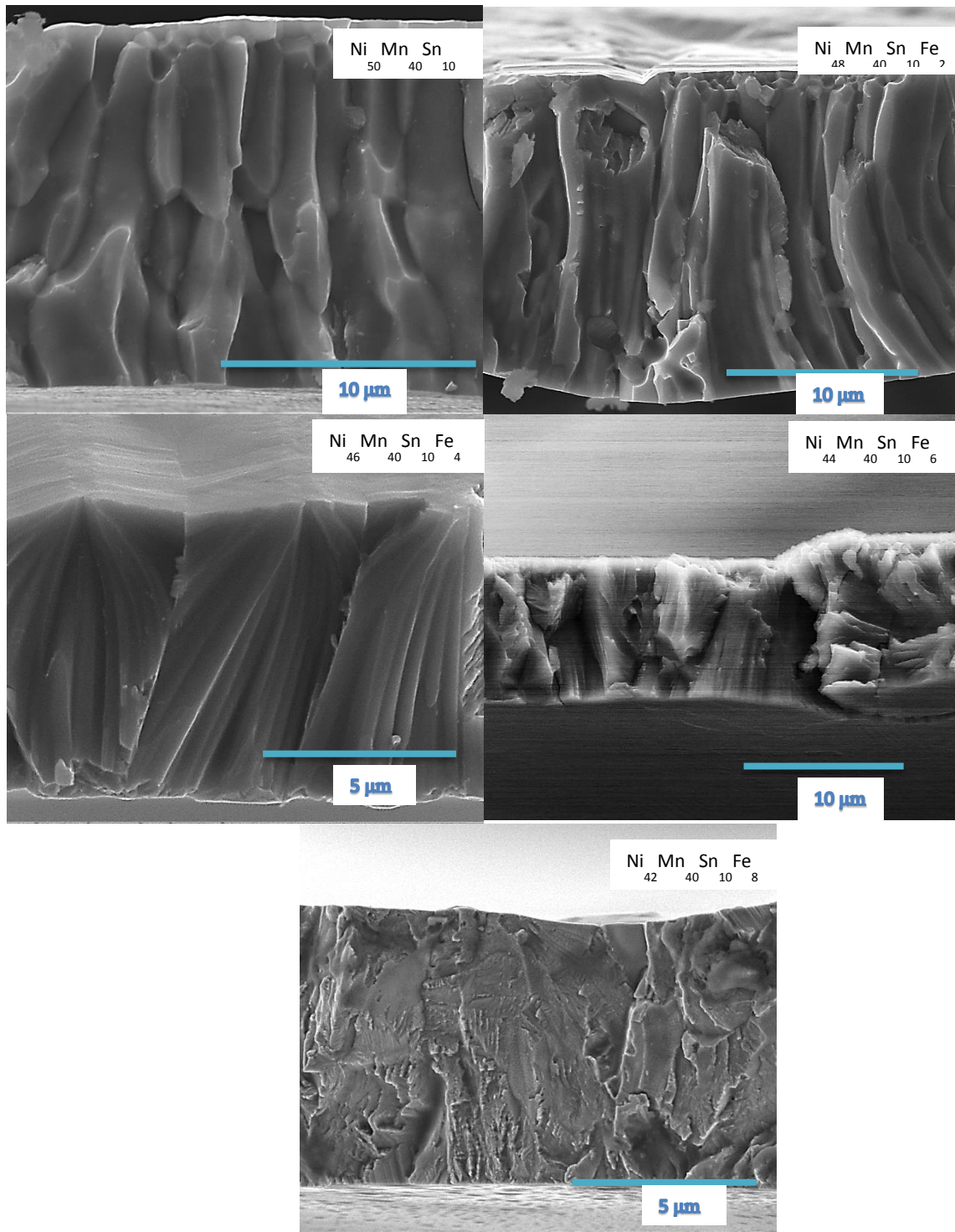


Figura 3.11. Microestructuras de las aleaciones $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$

Se observa en general un espesor de la cinta entre 8 μm a 12 μm . En la aleación $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ se observa grano tipo columnar, el cual se origina desde la

parte superior a la inferior de la imagen, la base superior presenta crecimiento de grano pequeño debido al sobre enfriamiento más alto por el contacto la rueda de cobre durante la solidificación. Donde dichos granos crecen hasta la parte inferior de la cinta en forma de columna. Este tipo de microestructura es típica de cintas obtenidas por melt spinning. En las otras aleaciones la microestructura presentada es similar a ésta, excepto por la aleación con 8 % de Fe, en la cual no está claro en la fractografía si los granos son columnares.

En la Figura 3.12 se muestra las microestructuras de las aleaciones para las composiciones de 2 y 8 % de Fe, obtenidas en el microscopio electrónico de barrido usando electrones retrodispersados. Este modo permite obtener contraste debido a la diferencia de número atómico, es decir que composiciones producen cambios en la brillantez.

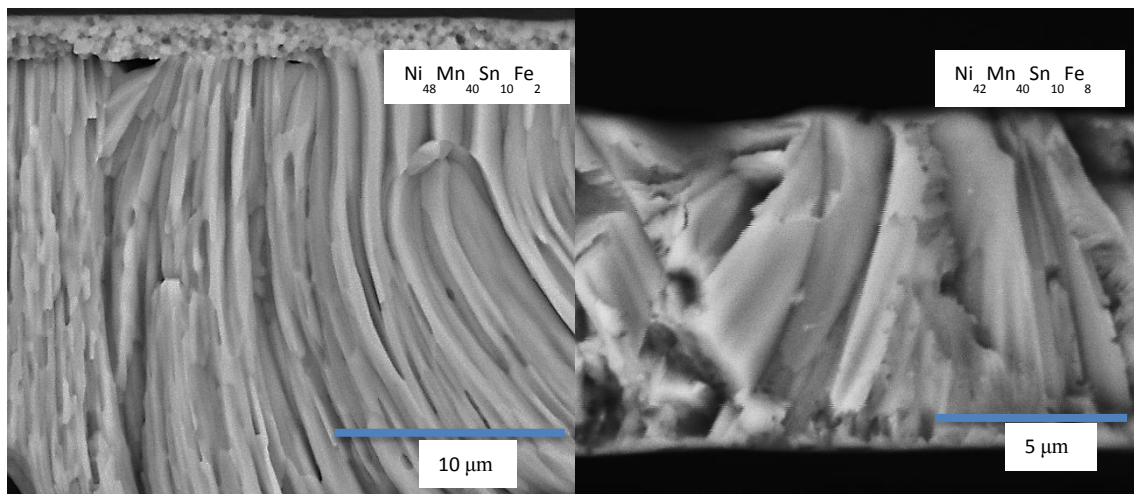


Figura 3.12. Microestructuras tomadas con electrones retrodispersados para $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$.

La microestructura mostrada de la sección transversal de la Figura 3.12 no muestra variación por contraste, lo que implica que el material es homogéneo y no tiene segundas fases. La microestructura de la aleación para la composición de 8 % de Fe mostró tanto austenita como martensita en difracción de rayos X.

3.3 Magnetometría

Los resultados de magnetización se muestran para las aleaciones con contenido de Fe 2, 4 y 8. Las cuales se realizaron alrededor de la transformación martensítica a un campo de 50 Oe o 5 mT. La aleación $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ quedó fuera del intervalo de medición permitido por el equipo.

En la Figura 3.13 se muestra la gráfica de calorimetría diferencial de barrido, y momento magnético en función de la temperatura para $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_2$ % at. Esto permite identificar cual es la transformación estructural en la gráfica de magnetización en función de la temperatura.

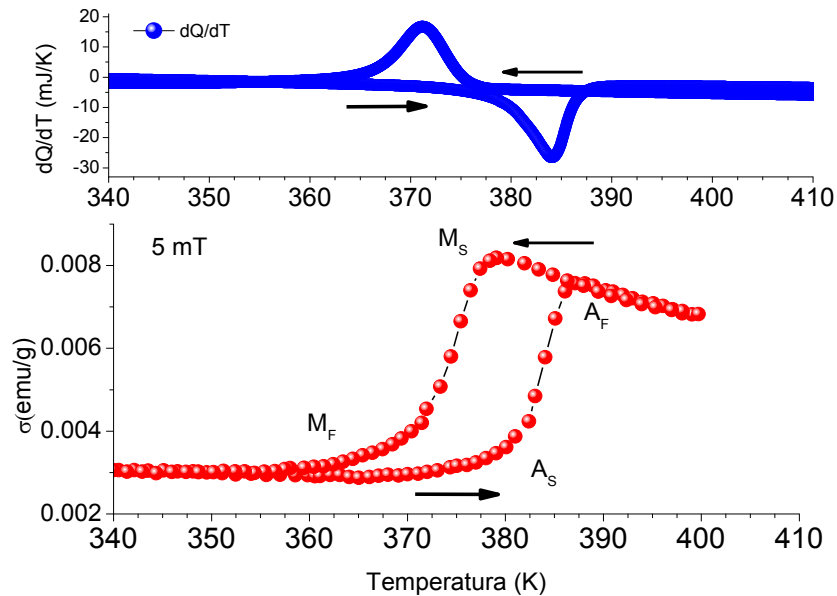


Figura 3.13. Magnetización en función de la temperatura para $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_2$ % at.

El valor máximo de momento magnético para $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_2$ es de $M_{\text{max}}=0.0081$ emu/g a 379 K, el cual es obtenido en el inicio de la transformación de austenita a martensita durante el enfriamiento.

Los resultados magnetización para $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_4$ % at obtenidos a 5 mT se observan en la Figura 3.14, en la cual se puede observar el aumento en la magnetización originado por la transformación martensítica, el valor máximo de magnetización es $M_{\text{max}}=0.016$ emu/g a 355 K. Respecto a la aleación con 2% de Fe se puede observar, para el mismo valor de campo magnético aplicado el valor máximo de magnetización aumenta para Fe 4%at.

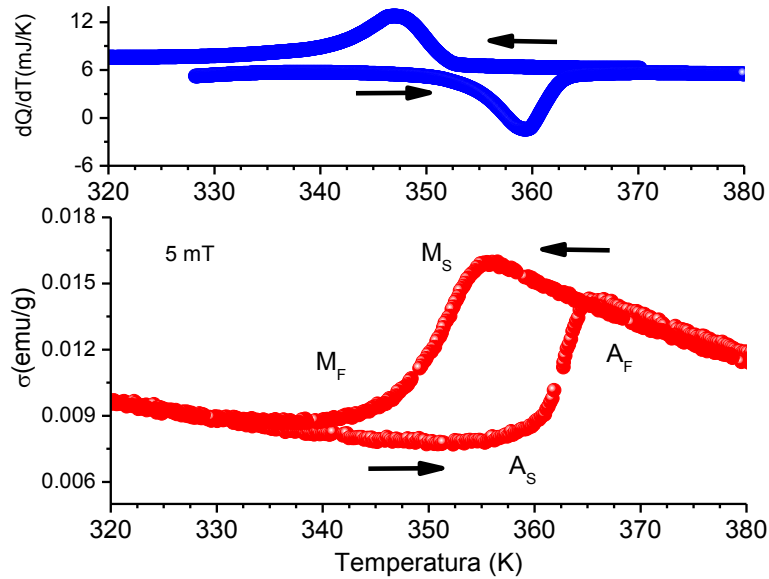


Figura 3.14. Magnetización en función de la temperatura para $Ni_{46}Mn_{40}Sn_{10}Fe_4$ % at.

La medición de la magnetización en función de la temperatura obtenida en la aleación de $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$ % at se muestra en la Figura 3.15. Se puede observar que antes del inicio de la transformación martensítica existe un aumento de la magnetización. Ésta es interrumpida por la temperatura de Curie de dicha fase a $T_C^M = 283K$ (obtenida en el ciclo de enfriamiento). Al seguir aumentando la temperatura se genera un aumento de la magnetización, esto es debido al movimiento de los átomos durante la transformación. El cual tiene un valor máximo de magnetización $M_{max}=0.064$ emu/g a 308 K. Sin embargo, conforme aumenta la temperatura por encima de A_f la magnetización disminuye por la transición de ferro a paramagnética después de la transformación de fase estructural, dicha temperatura se encuentra $T_C^A = 314K$ para la fase austenita.

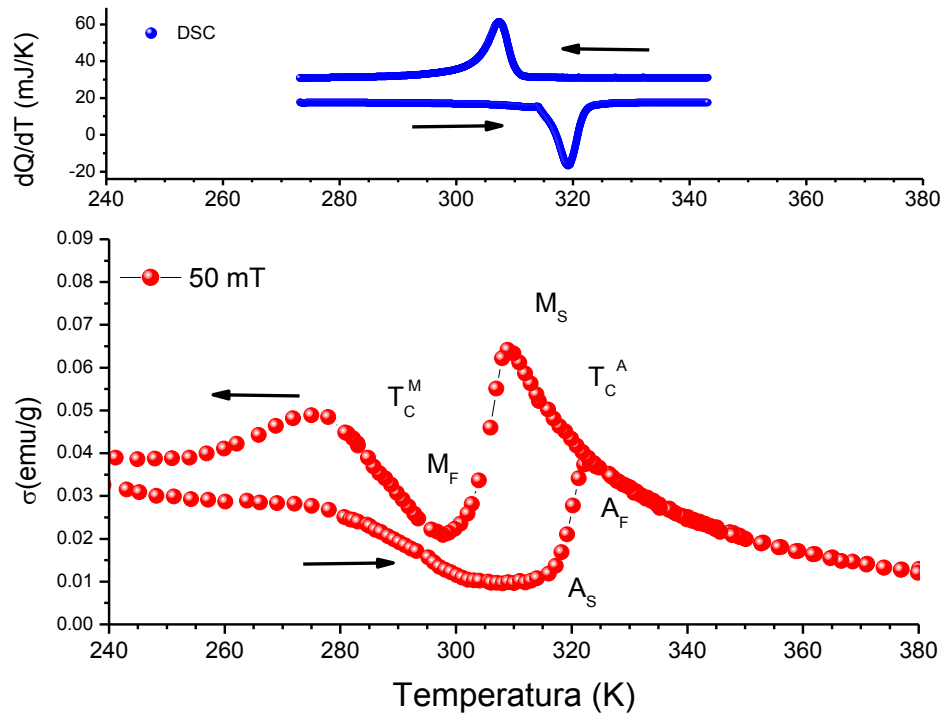


Figura 3.15. Magnetización en función de la temperatura para $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$ % at.

Figura 3.16 muestra la curva de $M(T)$ para $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ % at, en la cual solamente se observa un pico característico de la transformación de austenita a martensita con un valor M_{max} 4.52 emu/g a 281 K. El inicio y final de la transformación se indican en la misma. Además el valor de magnetización es pequeño debido a la cercanía con la temperatura de Curie. Se determinó la temperatura de Curie a $T_C^A = 281K$.

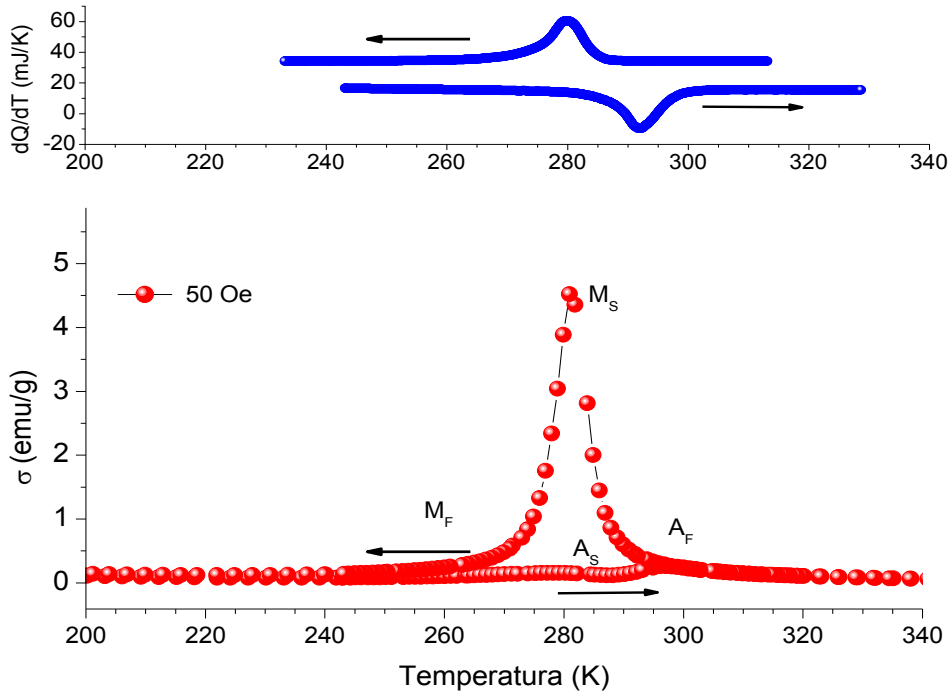


Figura 3.16. Magnetización en función de la temperatura para $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ % at.

La curva correspondiente a la transformación de martensita a austenita se puede observar mejor en la Figura 3.17. Puede apreciarse que la curva en calentamiento se ve interrumpida por la temperatura de Curie de la Martensita T_C^M y como transforma a austenita aumenta la magnetización para después caer debido a la temperatura de Curie de la austenita.

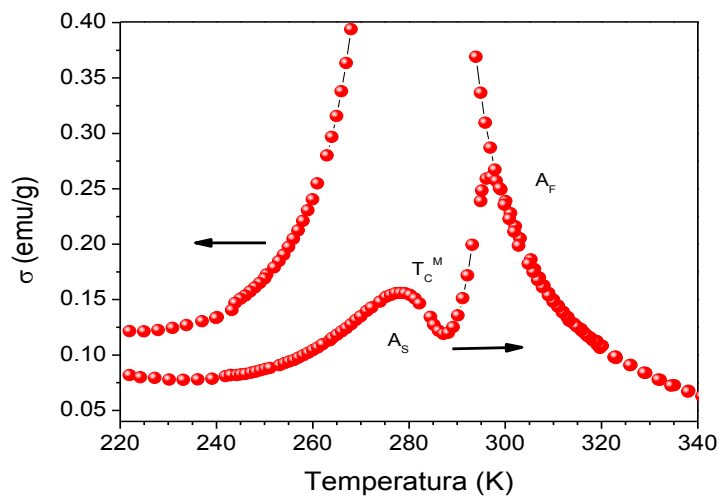


Figura 3.17. Magnetización durante el calentamiento para $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ % at.

El análisis de dichos resultados muestra que conforme aumenta el contenido de Fe, el valor del momento magnético también aumenta. Sin embargo las temperaturas de transformación disminuyen, lo cual puede deberse a la interacción ferromagnética generada por la distancia entre átomos de Mn-Mn, la cual podría verse favorecida en la transformación martensítica, conduciendo a un aumento de la magnetización alrededor de T_M .

Además observa en las curvas $M(T)$ durante la transformación martensítica un valor alto de ΔM en la transformación martensítica directa ($A \rightarrow M$) con respecto a la transformación inversa, lo cual es debido a la cercanía de la T_C^A , ya que la magnetización de la fase austenita depende de la temperatura en el intervalo cercano a la temperatura de Curie. [31]

A partir de las mediciones anteriores de $M(T)$ a 5 mT se realizó el cálculo de la temperatura de Curie, mediante el cambio de pendiente dM/dT determinado a partir de la curva de enfriamiento en la transformación de austenita a martensita. En donde se observan los resultados en la Figura 3.18.

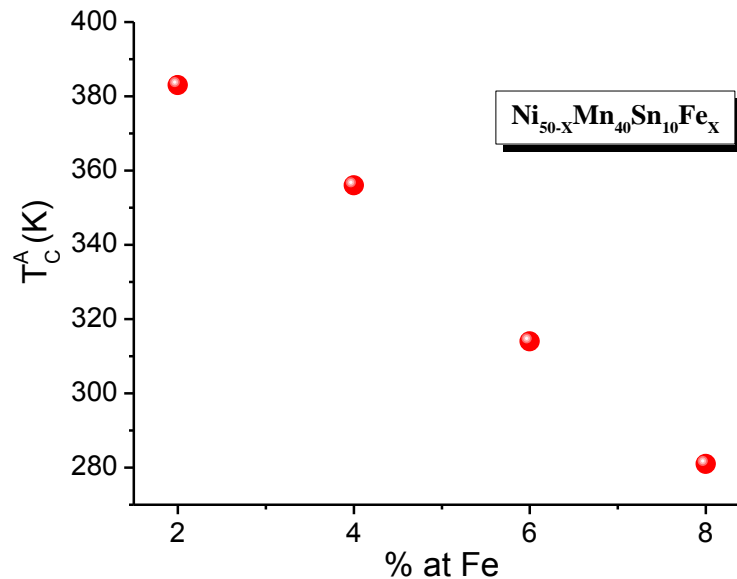


Figura 3.18. Temperatura de Curie para la fase austenita en función del contenido de Fe.

En la Figura 3.18 se muestra una clara tendencia de la temperatura de Curie encontrada durante el enfriamiento, la cual disminuye conforme aumenta el contenido de Fe.

Además se realizaron curvas de magnetización en función del campo

aplicado (H) a diferentes temperaturas tanto para la adición de 6 y 8 % Fe, ya que se encuentran cercanas a temperatura ambiente. En la Figura 3.19 se muestran los resultados pertenecientes a $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$ %at de las curvas isotermas de magnetización en función del campo. En la cual se observa que para la temperatura de 200 K la muestra no satura a 5 T. La isoterma a 310 K pertenece al valor máximo de magnetización, la cual está cercana a la T_M no llega hasta una saturación. Esto puede ser debido a las fases no ferromagnéticas que estén en el material.

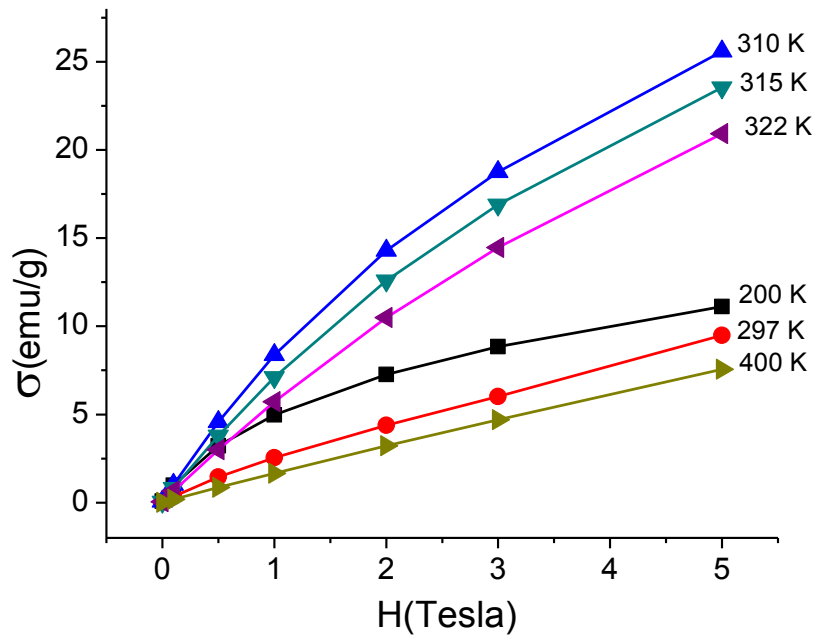


Figura 3.19. Magnetización Vs H para $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$ %at.

Este tipo de comportamiento de no saturación se ha observado igualmente en la aleación $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$, la cual es generada por la reorganización de los momentos magnéticos de los átomos de Mn en sustitución de los sitios ocupados por Sn, los cuales se alinean antiparalelamente respecto a los sitios de Mn. Manifestándose como una reducción en la magnetización de saturación con el incremento de Mn sustituyendo a Sn. [25]

En estudios recientes, se ha determinado mediante estudios de resonancia magnética (FMR) en la aleación $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$, la existencia, acoplamiento antiferromagnético (AF) por encima de M_s que explica la caída de la magnetización debajo de la transformación martensítica. Mostrando con ello la existencia de una mezcla de fases magnéticas en fase martensítica similar a $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ [12]. Los estudios anteriores se realizaron mediante análisis de polarización de neutrones y resonancia ferromagnética. Esta última medición

proporcionan información sobre la naturaleza de largo alcance del ordenamiento magnético. Mientras que el análisis de polarización de neutrones proporciona información de las interacciones magnéticas de corto alcance, esencialmente estados paramagnéticos.

A partir de dichas isotermas a diferentes temperaturas de M vs T para diferentes valores de campo (0.1, 0.5, 1, 2, 3 y 5 H) se calculó el cambio de entropía empleando la integral $\Delta S = \int \frac{\partial M}{\partial T_H} dH$. En la Figura 3.20 se muestra el valor del cambio de entropía magnético para $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_6$ %at.

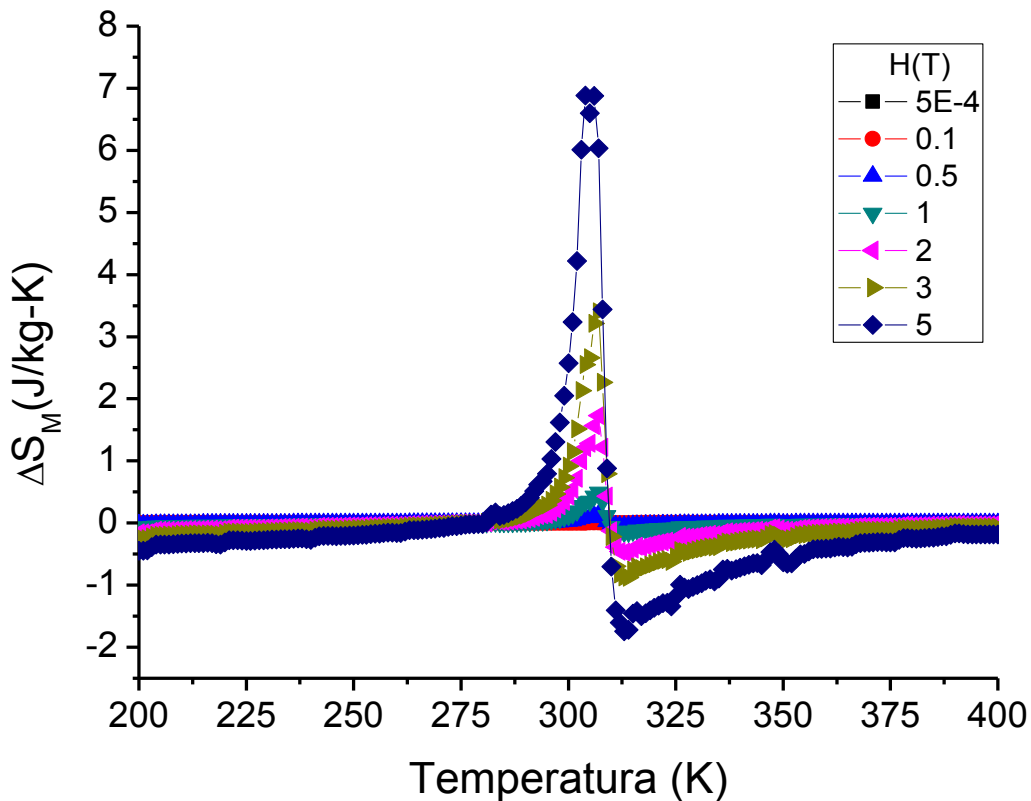


Figura 3.20. Variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ para $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_6$ %at.

Se observa en la Figura 3.20 el cambio de entropía magnética (ΔS_M) en el ciclo de enfriamiento para 6 % at. de Fe, la cual tiene una disminución de la variación de entropía de $\Delta S_M = -1.7 \text{ J/kg K}$ originada por el cambio de orden magnético al pasar de una fase ferromagnética a una paramagnética, dicha transición se presenta a $T_C^A = 308 \text{ K}$, calculado a partir de dM/dT . Dicha transición magnética es interrumpida por la transformación estructural, la cual tiene un cambio positivo de 6.8 J/kg-K .

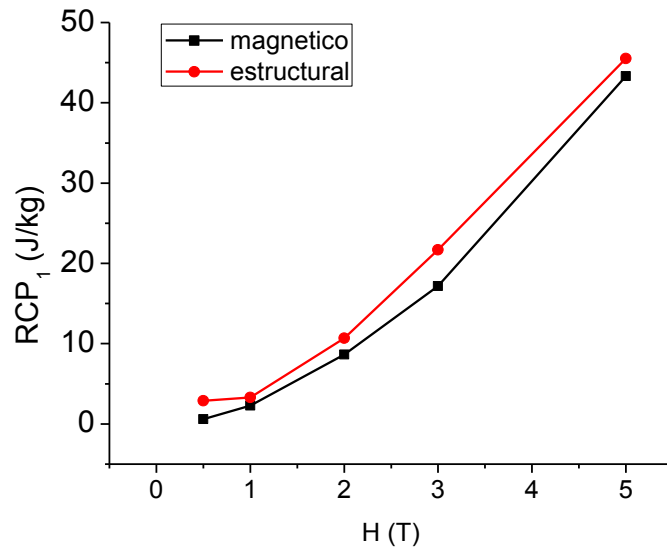


Figura 3.21 Capacidad de refrigeración (RCP_1) para $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$ %at.

En la Figura 3.21 se muestra la capacidad refrigerativa (RCP_1) para 6 % at. de Fe, la transición estructural tiene valores de RCP_1 cercanos a la magnética, el valor para la transición de primer orden es $RCP_1=45.5$ J/kg.

En la Figura 3.22 se observa la variación de la capacidad de refrigeración (RCP_2) para $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$ debido a la transición magnética y a la transición estructural, la cual permite observar que el valor de RCP_2 para la transformación estructural es mayor que la magnética a cualquier campo aplicado.

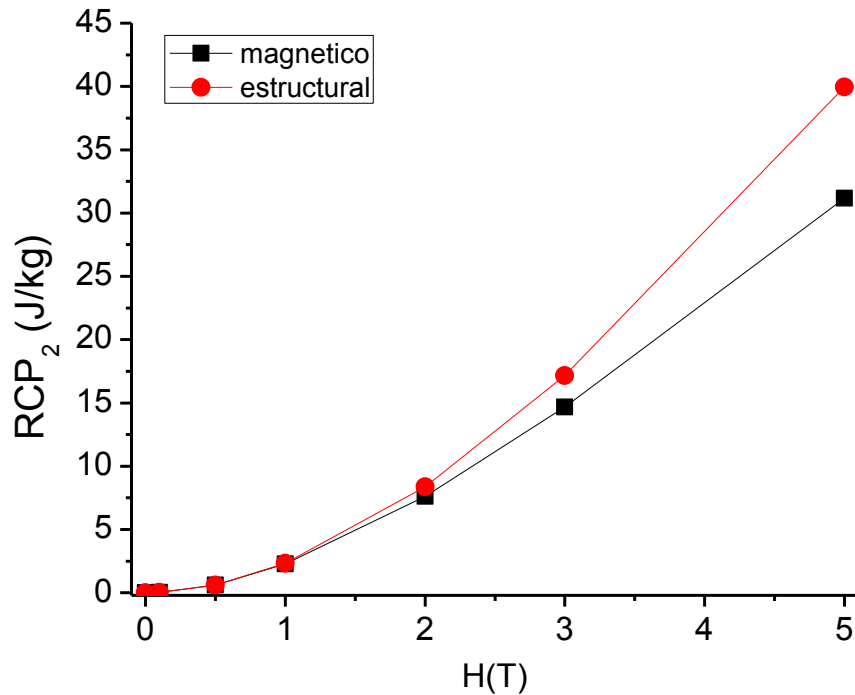
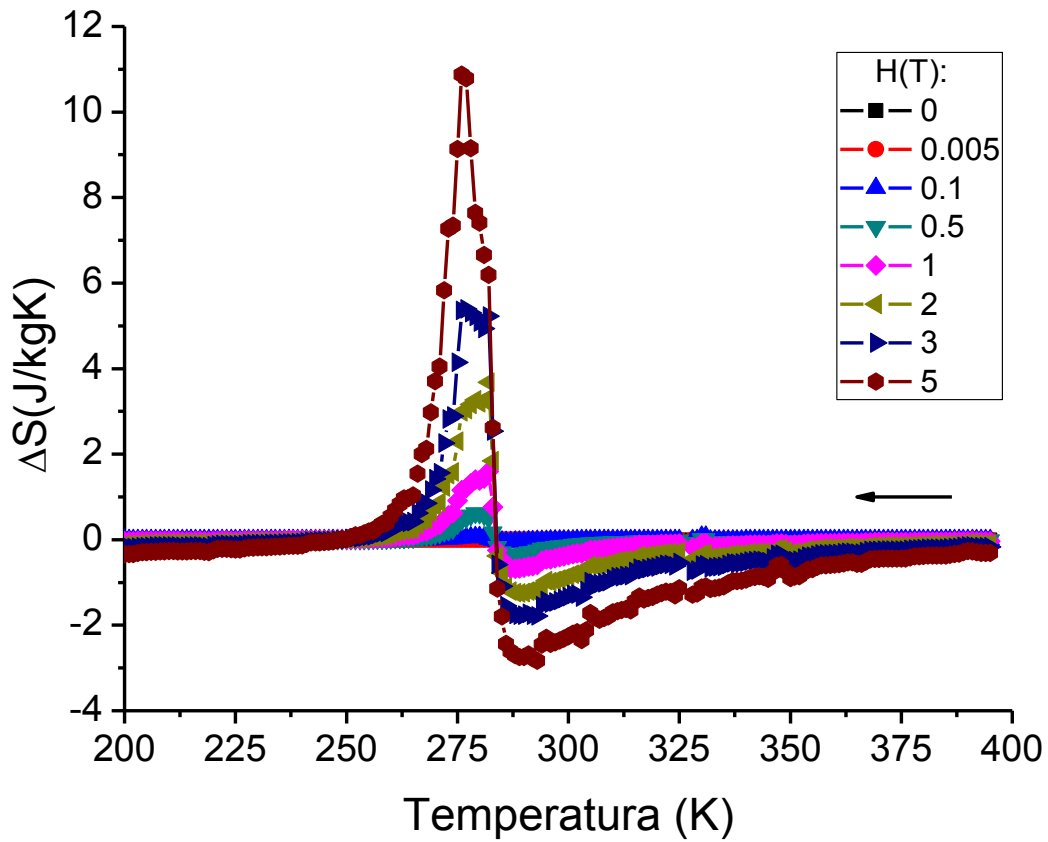


Figura 3.22 Capacidad de refrigeración (RCP_2) para $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$ %at.

La variación de entropía máxima para la aleación con 8 %at de Fe se muestra en la Figura 3.23, la transición ferro-paramagnética en el ciclo de enfriamiento ocurre a $T_C^A = 281$ K, calculado a partir de dM/dT . La cual es interrumpida por la transformación estructural, la cual tiene un valor de $\Delta S_M = 11$ J/kg-K. Dicho valor es superior al obtenido para Fe 6%, que es de 7 J/kg-K aproximadamente.



120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0

Figura 3.23. Variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ para $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ %at

En la Figura 3.24 se muestra la capacidad refrigerativa (RCP_1), la transición estructural es mayor que la magnética para 8% at de Fe, cuyo valor es $RCP_1=122$ J/kg para la transición de primer orden.

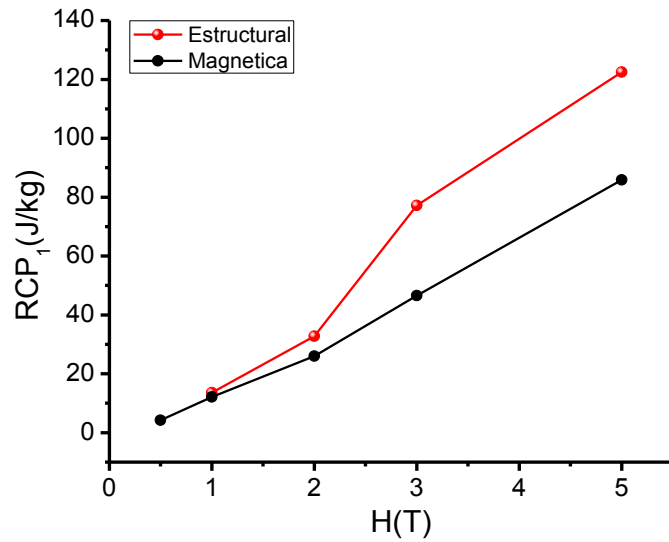


Figura 3.24 Capacidad de refrigeración (RCP_1) para $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ %at

En la Figura 3.25 se muestra la capacidad refrigerativa (RCP_2), que es mayor en la transición estructural que la magnética para Fe 8% at, cuyo valor es $RCP_2=113$ J/kg para la transición de primer orden.

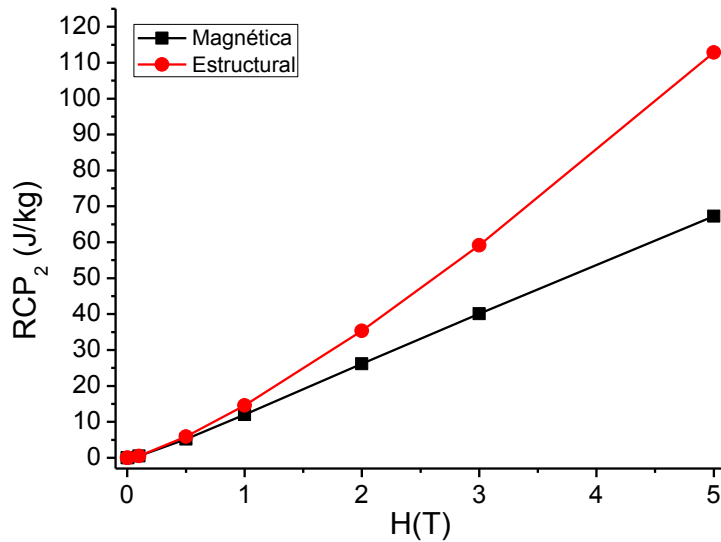


Figura 3.25 Capacidad de refrigeración (RCP_2) para $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ %at

La comparación del cambio de entropía para las aleaciones con 6 y 8 % atómico de Fe se puede ver en la Figura 3.26. Donde se observa el cambio de entropía es mayor al aumentar en contenido de Fe. Además de un desplazamiento de la transformación martensítica y de la temperatura de Curie para la fase austenita.

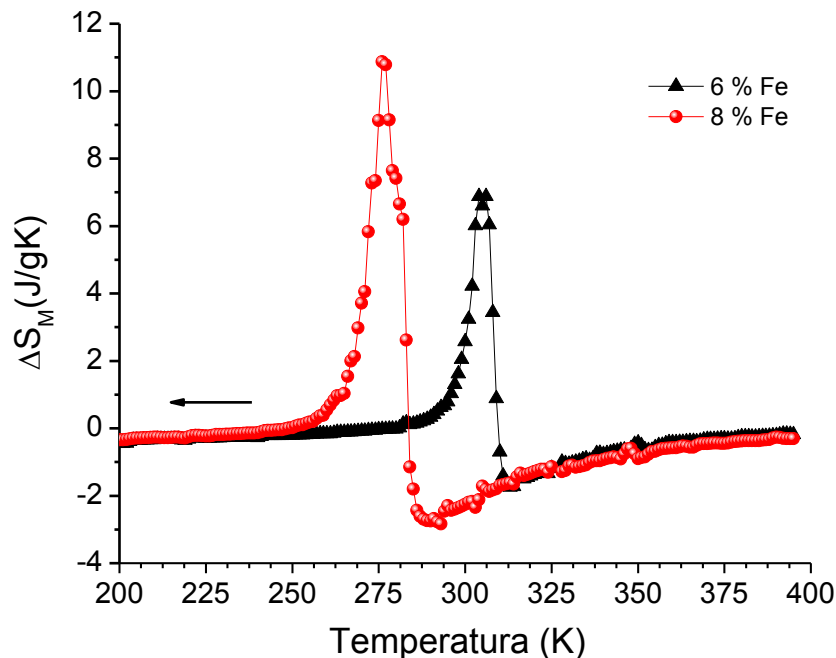


Figura 3.26. Variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ para 6 y 8 % at. de Fe para un campo aplicado de 5 T.

En la Figura 3.26 se puede observar que la transición magnética se ve interrumpida por la estructural, lo cual genera una disminución en la transición de primer orden y disminuyendo el efecto magnetocalórico inverso. En comparación con la aleación $\text{Ni}_{46.9}\text{Mn}_{36.8}\text{Sn}_{13.3}\text{Fe}_3$ en bulk el valor de cuyo cambio de es $\Delta S_M = 30 \text{ J/kg-K}$ a una temperatura de transición de 175 K a 5T. Por otro lado la temperatura de Curie se mantiene casi fija alrededor de $T_C^A = 315\text{K}$ al adicionar Fe 1 y 3 % at al sustituirlo por Ni [28].

Por otra parte al sustituir Mn por Fe en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ obtenidas por bulk al adicionar de 7% se reporta un $\Delta S_M \approx 12 \text{ J/kg-K}$ a 5 T, además del aumento del contenido de 3 a 15 % at de Fe genera un pequeño aumento en la temperatura de Curie de 318-325 K [27].

Los estudios realizados en este trabajo nos permiten observar que para el sistema de aleaciones obtenidas por solidificación rápida al agregar Fe modifica

la temperatura de Curie. Asimismo para 8 % de Fe el cambio de entropía es mayor que para 6% at. Y las temperaturas de transformación martensítica se encuentran cercanas a la temperatura ambiente.

En general, el MCE en la vecindad de la transformación martensítica se origina por dos contribuciones, una de ellas es debido al acoplamiento magnetoestructural a escala mesoscópica entre los momentos magnéticos y las variantes de martensita, lo que a su vez es responsable del efecto de memoria magnético [32].

IV. Conclusiones

Respecto a la microestructura obtenida en las cintas:

1. El método de síntesis permite obtener una microestructura constituida por una sola fase.
2. Las cintas presentan granos tipo columnar orientados en la dirección perpendicular al plano de las cintas, por la dirección del enfriamiento.

Respecto a las propiedades térmicas:

3. Las temperaturas de transformación disminuyen en forma general al agregar Fe.
4. La entalpía de transformación disminuye al sustituir el Ni por Fe.
5. La entropía de la transformación crece al aumentar el contenido de hierro básicamente debido a que la temperatura de transformación disminuye.
6. Al agregar Fe se observa que las estructuras cristalinas obtenidas son similares a la aleación ternaria, que coincide con la reportada.

Considerando los resultados de magnetometría:

7. Los resultados de $M(T)$ a bajo campo muestran que la temperatura de Curie de la austenita disminuye al sustituir el Fe por Ni.
8. El cambio de entropía magnética ΔS_M durante el enfriamiento es negativo hasta una temperatura cercana a la de Curie, y cambia de signo al ocurrir la transformación estructural.
9. La variación de entropía magnética aumenta con contenido de hierro.
10. La capacidad de refrigeración (RCP_2) también aumenta para 8%at. de Fe.
11. La capacidad de refrigeración RCP_2 estructural es mayor que la originada por la transición magnética.
12. La capacidad de refrigeración casi se duplica en 8 respecto a 6 %at de Fe.

13. Los valores bajos de momento magnético total sugieren la existencia de fases no ferromagnéticas, aunque sólo se pudo identificar una fase estructural.

Perspectivas

- Realizar medidas de efecto magnetocalórico para 0, 2 y 4 % de Fe para completar el estudio de MCE.
- Realizar otras composiciones más altas en Fe para separar más las transiciones martensítica y magnética.
- Realizar un estudio más detallado del efecto del Fe en los parámetros de red.

Bibliografía.

- [1] F. Heusler, Verh. Deutsch Physics. Ges. 5, 219 (1903)
- [2] J. A. and Rodgers, J. W. Proceedings of the Royal Society of London. 144, 340-359 (1934).
- [3] Osmond, M. F. Arts Chimiques, Vol. 94 1895
- [4] NORME FRANÇAISE. *Alliage à mémoire de forme (AMF)* - Vocabulaire et mesures. NF A 51-080 (1991)
- [5] J.W. Christian, G.B. Olson, M. Cohen. Journal Physical IV 5 C8 ICOMAT (1995)
- [6] Flores Zúñiga H. Stabilité Thermique de la Phase β et de l'Effet Mémoire double Sens d'un Alliage à Mémoire de Forme de Type CuAlBe. Thèse de doctorat: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 1993, 150p.
- [7] K. Ullakko, J.K. Huang. V.V: Kokorin and R. C. O'Handley. Scripta Materialia, Vol. 36, 1133-1138 (1997).
- [8] P. Castillo-Villa et al., Physical Review B, vol. 83, no. 17, pp. 1-6, May. 2011.
- [9] T. H. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes. Nature materials 1395, 4 (2005).
- [10] J. Ping Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch and D. J. Sellmyer. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*. Springer. USA.. J.R. Sun, B.G. Shen, F.X. Hu. Magnetocaloric Effect and Materials 441-485 (2009)
- [11] B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen. International Journal of Refrigeration 26 622-636 (2003)
- [12] Seda Aksoy. Tesis: Magnetic interactions in martensitic Ni-Mn based Heusler systems. Faculty of Physics University of Duisburg-Essen, Campus Duisburg, Germany.
- [13] Gschneidner K A Jr, Pecharsky V. K. Annual Review of Materials Science. 30. 387-429 (2000)

- [14] M.E. Wood, W.H. Potter *Cryogenics* Volume 25, 667–683 (1985).
- [15] Antoni Planes, Lluís Mañosa and Mehmet Acet, *Journal Physics Condensed Matter* 21 233201 (2009)
- [16] B. Hernando, J.L. Sánchez Llamazares, J.D. Santos, M.L. Sánchez, Ll. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga, C. García, J. González, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 763–768 (2009)
- [17] B. M. Wang, Y. Liu, B. Xia, P. Ren, and L. Wang. *Journal Applied Physics* 111, 043912 (2012)
- [18] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, and N. Ali, *Journal Applied Physics*. 102, 113914 (2007)
- [19] Vittorio Basso and Carlo P. Sasso, Konstantin P. Skokov and Oliver Gutfleisch, Vladimir V. Khovaylo, *Physical Review B* 85, 014430 (2012)
- [20] Rahul Das, S. Sarma, A. Perumal, and A. Srinivasan. *Journal Applied Physics* 109, 07A901 (2011);
- [21] H. C. Xuan, D. H. Wang, C. L. Zhang, Z. D. Han, B. X. Gu, and Y. W. Du. *Applied Physics Letters*. 92, 102503 (2008)
- [22] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alárcos, V. A. Chernenko, M. Ohtsuka. *Applied Physics Letters* 95, 141908 (2009)
- [23] T. H. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes. *Nature materials* 1395, 4 (2005).
- [24] Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, H. C. Xuan, B. X. Gu, Y. W. Du. *Applied Physics Letters* 90, 042507 (2007)
- [25] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes. *Physical Review B* 72, 014412 (2005)
- [26] Zhigang Wu, Zhuhong Liu, Hong Yang, Yinong Liu, Guangheng Wu, Robert C. Woodward. *Intermetallics* 19 445-452 (2011)
- [27] E. C. Passamani, F. Xavier, E. Favre-Nicolin, C. Larica, A. Y. Takeuchi, I. L. Castro, J. R. Proveti. *Journal of applied physics* 105, 033919 (2009)
- [28] Thorsten Krenke, Eyüp Duman, Mehmet Acet, Xavier Moya, Lluís Mañosa, Antoni Planes, *Journal of applied physics* 102, 033903 (2007)

- [29] B. Hernando, J. L. Sánchez Llamazares, J. D. Santos, V. M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, R. Varga y J. González. *Applied Physics Letters* 92, 132507 (2008).
- [30] P J Brown, A P Gandy, K Ishida, R Kainuma, T Kanomata, K-U Neumann, K Oikawa, B Ouladdiaf, K R A Ziebeck. *Journal Physics Condensed Matter* 18 2249-2259 (2006)
- [31] V. V. Khovaylo, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, T. Takagi, T. Kanomata, V. V. Koledov, *Physical Review B* 81, 214406 (2010)
- [32] Jordi Marcos, Lluís Mañosa, Antoni Planes. Félix Casanova, Xavier Batlle, Amílcar Labarta. *Physical Review B* 68, 094401 (2003).