



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Estudio de propiedades térmicas y magnéticas en
aleaciones Ni-Fe-Ga-X (X= Al, Sn).**

Tesis que presenta

Fernando Hernández Navarro

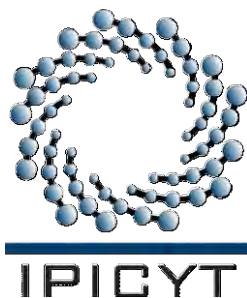
Para obtener el grado de:

Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de Tesis:

Dr. Horacio Flores Zúñiga

San Luis Potosí, S.L.P., Noviembre de 2015



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Estudio de las propiedades térmicas y magnéticas en el sistema Ni-Fe-Ga-X (X= Al, Sn).**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Fernando Hernández Navarro** y aprobada el **12 de octubre de 2015** 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/Codirectores de la tesis)

Dr. Miguel Ávalos Borja

(Miembro del Comité Tutorial)

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

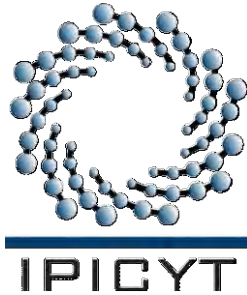
(Miembro del Comité Tutorial)

Dr. Jorge García Rocha

(Miembro del Comité Tutorial)

Dr. Armando Encinas Oropesa

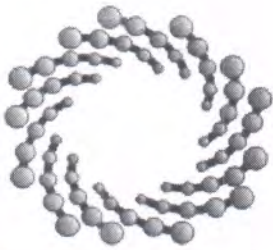
(Miembro del Comité Tutorial)



Créditos Institucionales

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

Durante la realización del trabajo el C. Fernando Hernández Navarro recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 298347 de registro) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

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

Acta de Examen de Grado

Fotografía

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 015 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 5 días del mes de noviembre del año 2015, se reunió a las 17:00 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 Oropesa	Secretario	IPICYT
Dr. Jorge García Rocha	Sinodal externo	UASLP

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

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Fernando Hernández Navarro

sobre la Tesis intitulada:

Estudio de propiedades térmicas y magnéticas en aleaciones Ni-Fe-Ga-X (X= Al, 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 18:03 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 5 días del mes de noviembre de 2015.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatorias

Dedico este trabajo a mi familia, mi madre Bertha Alicia Navarro Rojas, mi padre Santiago Hernández Gomes, mi hermano Santiago Hernández Navarro y mi hermana Ana Bertha Hernández Navarro. Porque gracias a ellos con su ejemplo, su comprensión, sus consejos, su confianza y su apoyo incondicional he podido dar este gran paso en mi vida superando miedos y adversidades que se me presentaban en el camino, siempre recibiendo un cariño y motivación especial para que siguiera adelante en este proyecto.

Dedico este trabajo a mi asesor el Dr. Horacio Flores Zúñiga que me ayudo durante todo este tiempo y depositó su confianza en mí para realizar este trabajo. Aun cuando en el camino cometí errores, él estaba ahí para hacérmelos ver y para hacerme mejorar día a día aprendiendo de mis errores y brindándome su experiencia.

Agradecimientos

Los autores agradecen a: Beatriz Adriana Rivera Escoto y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.

Los autores agradecen a: Ana Iris Pena Maldonado y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.

Los autores agradecen a: José Luis Sánchez Llamazares y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.

Los autores agradecen a: Horacio Flores Zúñiga y al Laboratorio de Tratamientos Térmicos, IPICYT, por facilitar permitirme realizar este trabajo en sus instalaciones.

Agradezco al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica así como También al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca proporcionada con número de registro No. 298347.

Agradezco a mis compañeros de la división de materiales avanzados, que estuvieron conmigo durante este tiempo, junto a los cuales viví gratas experiencias.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio: Juan Pablo Ramón Camarillo García, Christian Omar Aguilar Ortiz y Ana Claudia González Castillo, de los cuales recibí todo el apoyo en base a su experiencia y compartí momentos muy agradables.

Agradezco al departamento de posgrado del IPICYT, en especial a Ivonne Lizette Cuevas Vélez y Juana Edith Rodríguez Delgadillo que fueron de gran apoyo para resolver cualquier duda administrativa.

Agradezco a mi comité tutorial, por el apoyo brindado durante la escritura de este trabajo, así como la disposición a resolver las dudas y las sugerencias realizadas para que este trabajo fuera lo mejor posible.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos Institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Contenido	vii
Lista de Tablas	ix
Lista de Figuras	x
Resumen	xiv
Abstract	xv
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Sistema Ni-Fe-Ga	1
Capítulo 2. ANTECEDENTES	3
2.1 Transformación martensítica	3
2.2 Materiales magnéticos	8
2.3 Aleaciones con memoria de forma	12
2.4 Efecto memoria de forma (EMF)	12
2.5 Efecto memoria de forma doble	14
2.6 Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma.	16
2.7 Aleaciones Heusler y su estructura cristalina	18
2.8 Martensita 14M	19
2.9 Diagrama de fases del sistema Ni-Fe-Ga	20
2.10 Hipótesis	22
2.11 Objetivo	22
Capítulo 3. Metodología y caracterización	23
3.1 Aleaciones de estudio	23
3.2 Síntesis por fusión en horno de arco eléctrico	25
3.3 Tratamiento térmico	27
3.4 Caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)	28
3.5 Caracterización mediante microscopía óptica (MO)	30
3.6 Caracterización mediante magnetización de muestra vibrante (MVS)	30
3.7 Caracterización mediante difracción de rayos-X (DRX)	33
3.8 Caracterización mediante análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS)	35

Capítulo 4 Análisis de resultados y discusión	37
4.1 Composición química	37
4.2 Análisis microestructural	41
4.5 Difracción de rayos-X	58
4.3 Análisis térmico	61
4.4 Análisis magnético	70
Capítulo 5 Conclusiones y Perspectivas	82
5.1 Conclusiones	82
5.2 Perspectivas	83
Bibliografía	84

Lista de tablas

Tabla 1. Aleaciones de Estudio.	24
Tabla 2. Características de los elementos empleados.	24
Tabla 3. Tratamiento térmico para cada aleación.	27
Tabla 4. Masa de muestras para PPMS.	33
Tabla 5. Condiciones de operación para Análisis de Rayos X.	35
Tabla 6. Condiciones de operación para análisis de energía dispersiva de rayos X.	36
Tabla 7. Composición final para cada aleación con Sn.	41
Tabla 8. Composición final para cada aleación con Al.	41
Tabla 9. Porcentaje de fases para las aleaciones $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$, (1 at. % Al) y (3 at. % de Al).	60
Tabla 10. Características térmicas para aleaciones con Sn.	65
Tabla 11. Características térmicas para aleaciones con Al.	65
Tabla 12. T_c para cada muestra.	71
Tabla 13. Comparación de T_c y temperaturas características.	72
Tabla 14. Valores característicos del ciclo de histéresis a 5K.	76
Tabla 15. Relación e/a para cada aleación.	78
Tabla 16. Comparación de algunos estudios en el sistema Ni-Mn-Ga con los resultados obtenidos en este trabajo.	81

Lista de figuras

<i>Figura 1. Deformación homogénea de la red durante la transformación martensítica.</i>	4
<i>Figura 2. Transformación martensítica por maclado.</i>	4
<i>Figura 3. Temperaturas características de la transformación martensítica.</i>	5
<i>Figura 4. Representación de variantes de martensita autoacomodadas.</i>	6
<i>Figura 5. Curvas de energía libre en función de la temperatura G(T) para las fases martensita y austenita.</i>	7
<i>Figura 6. Tipos de transformación a) No termoelástica "Burst", b) Termoelástica.</i>	8
<i>Figura 7. Ciclo de histéresis para materiales a) magnéticamente blandos y b) magnéticamente duros.</i>	9
<i>Figura 8. Curvas de magnetización para un cristal de Hierro.</i>	10
<i>Figura 9. Esquema de movimiento de paredes y rotación de dominios magnéticos.</i>	11
<i>Figura 10. Procesos que dominan el ciclo de histéresis.</i>	11
<i>Figura 11. Representación del efecto memoria de forma.</i>	13
<i>Figura 12. Efecto superelástico.</i>	14
<i>Figura 13. Efecto memoria de forma doble.</i>	14
<i>Figura 14. Efecto memoria de forma doble inducido por esfuerzo (educación).</i>	15
<i>Figura 15. Representación del efecto memoria de forma magnético.</i>	17
<i>Figura 16. Reorientación de las variantes provocada por el campo magnético aplicado. .</i>	17
<i>Figura 17. Celda unitaria de una aleación Heusler (L2₁).</i>	18
<i>Figura 18. Estructura tipo CsCl (B2).</i>	19
<i>Figura 19. Proyección en dos dimensiones de la martensita 10M y 14M.</i>	20
<i>Figura 20. a) Isotherma del sistema Ni-Fe-Ga 850 °C.</i>	20
<i>Figura 21. b) Isotherma del sistema Ni-Fe-Ga 900 °C.</i>	21
<i>Figura 22. c) Isotherma del sistema Ni-Fe-Ga 1000 °C.</i>	21
<i>Figura 23. Horno de Arco Eléctrico (MRF).</i>	25
<i>Figura 24. Crisol del horno de arco eléctrico.</i>	26
<i>Figura 25. Esquema del sistema del calorímetro diferencial de barrido.</i>	29
<i>Figura 26. Equipo Q200 de TA Instrument.</i>	29
<i>Figura 27. Microscopio óptico MA-200.</i>	30
<i>Figura 28. Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante.</i>	31
<i>Figura 29. PPMS marca Quantum Design modelo Evercool.</i>	32
<i>Figura 30. Dimensiones de la muestra para MVS.</i>	32
<i>Figura 31. Esquema de rayos X difractados.</i>	33
<i>Figura 32. Difractómetro de polvos Rigaku.</i>	34
<i>Figura 33. Espectro característico de EDS para la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇.</i>	37
<i>Figura 34. Espectro característico de EDS para la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₆Sn₁.</i>	37
<i>Figura 35. Espectro característico de EDS para la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga_{25.5}Sn_{1.5}.</i>	38
<i>Figura 36. Espectro característico de EDS para la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₄Sn₃.</i>	38

<i>Figura 37. Espectro característico de EDS para la aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇</i>	<i>39</i>
<i>Figura 38. Espectro característico de EDS para la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₆Al₁</i>	<i>39</i>
<i>Figura 39. Espectro característico de EDS para la aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga_{25.5}Al_{1.5}</i>	<i>40</i>
<i>Figura 40. Espectro característico de EDS para la aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₄Al₃</i>	<i>40</i>
<i>Figura 41. Micrografías de las aleaciones dopadas con Sn.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 42. Aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇ (MEB-Quanta 200- Modo BSD).</i>	<i>43</i>
<i>Figura 43. Espectros EDS zona a y b de la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇</i>	<i>44</i>
<i>Figura 44. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇</i>	<i>44</i>
<i>Figura 45. Aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₆Sn₁ (MEB-Quanta 200- Modo BSD).</i>	<i>45</i>
<i>Figura 46. Espectros EDS zona a y b de la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₆Sn₁</i>	<i>45</i>
<i>Figura 47. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₆Sn₁</i>	<i>46</i>
<i>Figura 48. Aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga_{25.5}Sn_{1.5} (MEB-Quanta 200- Modo BSD).</i>	<i>46</i>
<i>Figura 49. Espectros EDS zona a y b de la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga_{25.5}Sn_{1.5}</i>	<i>47</i>
<i>Figura 50. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga_{25.5}Sn_{1.5}</i>	<i>47</i>
<i>Figura 51. Aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₄Sn₃ (MEB-Quanta 200- Modo BSD).</i>	<i>48</i>
<i>Figura 52. Espectros EDS zona a y b de la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₄Sn₃</i>	<i>48</i>
<i>Figura 53. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₄Sn₃</i>	<i>49</i>
<i>Figura 54. Micrografías de las aleaciones dopadas con Al.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 55. Aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ (MEB-Quanta 200- Modo BSD).</i>	<i>51</i>
<i>Figura 56. Espectros EDS zona a y b de la aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇</i>	<i>52</i>
<i>Figura 57. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇</i>	<i>52</i>
<i>Figura 58. Aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₆Al₁ (MEB-Quanta 200- Modo BSD).</i>	<i>53</i>
<i>Figura 59. Espectros EDS zona a y b de la aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₆Al₁</i>	<i>53</i>
<i>Figura 60. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₆Al₁</i>	<i>54</i>
<i>Figura 61. Aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga_{25.5}Al_{1.5} (MEB-Quanta 200- Modo BSD).</i>	<i>54</i>
<i>Figura 62. Espectros EDS zona a y b de la aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga_{25.5}Al_{1.5}</i>	<i>55</i>
<i>Figura 63. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga_{25.5}Al_{1.5}</i>	<i>55</i>
<i>Figura 64. Aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₆Al₃ (MEB-Quanta 200- Modo BSD).</i>	<i>56</i>
<i>Figura 65. Espectros EDS zona a y b de la aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₆Al₃</i>	<i>56</i>
<i>Figura 66. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₆Al₃</i>	<i>57</i>
<i>Figura 67. Patrón de difracción martensita 14M [41].</i>	<i>58</i>
<i>Figura 68. Patrón de difracción para aleaciones con Sn.</i>	<i>59</i>

<i>Figura 69. Patrón de difracción para aleaciones con Al.</i>	60
<i>Figura 70. Propiedades térmicas: Análisis DSC, ciclos de transformación y temperaturas características para aleaciones dopadas con Sn.</i>	62
<i>Figura 71. Propiedades térmicas: Análisis DSC, ciclos de transformación y temperaturas características para aleaciones dopadas con Al.</i>	63
<i>Figura 72. Temperaturas de transformación respecto al contenido de Sn a) y Al b).</i>	66
<i>Figura 73. Histéresis de transformación respecto al contenido de Sn a) y Al b).</i>	67
<i>Figura 74. Entalpía de transformación respecto al contenido de Sn a) y Al b).</i>	68
<i>Figura 75. Entropía de transformación respecto al contenido de Sn a) y Al b).</i>	69
<i>Figura 76. Curvas M(T) a 5 mT.</i>	70
<i>Figura 77. T_C en función del contenido de Sn y Al.</i>	72
<i>Figura 78. Curvas de DSC y M(T) a (5 mT y 2 T).</i>	74
<i>Figura 79. Ciclos de histéresis a 5K para (Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇), (1.5 at. % Sn) y (3 at. %Sn).</i>	75
<i>Figura 80. Ciclos de histéresis a 5K para (Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇), (1 at. % Al) y (3 at. % Al).</i>	75
<i>Figura 81. Magnetización de saturación.</i>	76
<i>Figura 82. Temperaturas características y T_c para aleaciones con Sn.</i>	77
<i>Figura 83. Temperaturas características y T_c para aleaciones con Al.</i>	78
<i>Figura 84. Temperaturas características y T_c en función del e/a para las aleaciones con Sn.</i>	79
<i>Figura 85. Comparación de M_s en función del e/a para las aleaciones con Sn y algunas aleaciones del sistema Ni-Fe-Ga.</i>	80

Resumen

Estudio de propiedades térmicas y magnéticas en aleaciones Ni-Fe-Ga-X (X= Al, Sn).

Algunas aleaciones ferromagnéticas del sistema Ni-Fe-Ga tienen temperatura de Curie por encima de la ambiente y además presentan transformación martensítica a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente. Se ha reportado que el aumento en el contenido de Fe en estas aleaciones aumenta la temperatura de Curie y por otro lado, las temperaturas de transformación martensítica bajan.

Con el objeto de obtener aleaciones con transición de fase martensítica en estado ferromagnético se realizó el presente estudio en las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma del Sistema Ni-Fe-Ga dopado con Sn y con Al sustituyendo Ga. Se sintetizaron aleaciones con diferentes contenidos de Sn a partir de la aleación ternaria $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$: $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27-X}\text{Sn}_X$ (X= 1, 1.5, 3). Asimismo se prepararon aleaciones variando contenido de Al a partir de la ternaria $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$: $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27-Y}\text{Al}_Y$ (Y= 1, 1.5, 3).

Se encontró que el contenido de estaño a la aleación ternaria hace que las temperaturas de transformación martensítica bajen considerablemente (> 100K), con un descenso menos rápido en la temperatura de Curie. Lo cual permitió obtener aleaciones con la transformación de primer orden en el estado ferromagnético. Sin embargo se presentan decrementos tanto de la magnetización de saturación como de la entalpía y entropía de transformación.

Se encontró que el contenido de aluminio a la aleación ternaria hace que la temperatura de transformación martensítica y la temperatura de Curie disminuyan (≤ 30 K), acompañadas de un aumento de la magnetización remanente. Además la magnetización de saturación aumentó ligeramente y la entalpía y la entropía de transformación se mantienen con poca variación.

La microestructura presenta pequeños precipitados de fase gamma la cual varió ligeramente entre las aleaciones ternarias y las cuaternarias, principalmente localizada en la frontera de grano.

Los resultados de Difracción de Rayos X mostraron que el tratamiento térmico permite obtener una estructura cristalina ordenada (Heusler) tipo L2_1 .

PALABRAS CLAVE. Transformación martensítica, Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma, Aleaciones Ni-Fe-Ga.

Abstract

Study of thermal and magnetic properties in Ni-Fe-Ga-X (X=Al, Sn) alloys.

Some ferromagnetic alloys of the Ni-Fe-Ga system has a Curie temperature above the room temperature and also present a martensitic transformation below room temperature. It has been reported that an increase of Fe content in those alloys produces a Curie temperature growth, while martensitic transition temperatures decrease.

In order to obtain alloys with a martensitic transformation in the ferromagnetic state the present study was carried out in the ferromagnetic shape memory alloys of Ni-Fe-Ga doped with Sn and/or Al replacing Ga. Alloys with different Sn contents were synthesized from Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇ ternary alloy: Ni₅₅Fe₁₈Ga_{27-X}Sn_X (X= 1, 1.5, 3). Also alloys with different Al contents from the ternary alloy Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ were elaborated: Ni₅₄Fe₁₉Ga_{27-Y}Al_Y (Y= 1, 1.5, 3).

It has been found that Sn addition produces a rapid decrease of martensitic transformation temperatures besides a lower decrease of Curie temperature is shown. It allows obtain alloys with the first order transition in the ferromagnetic state. Nevertheless, important decreases are shown in saturation magnetization and in transformation enthalpy and entropy.

Besides the Al content produces a slight decrease of both martensitic transition and Curie temperatures with an increase of remnant magnetization. Moreover, saturation magnetization shows a light increase, and no important variation are shown in the transformation enthalpy and entropy.

Gamma phase precipitates are shown in most of alloys, and mainly located at the grain borders.

X ray diffraction shows that performed thermal treatments produces a Heusler ordered crystalline structure L2₁ type.

Keywords: martensitic transformations, ferromagnetic shape memory alloys, Ni-Fe-Ga alloys.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Sistema Ni-Fe-Ga

Dentro de los llamados materiales inteligentes, existen aleaciones con memoria de forma, las cuales son aleaciones capaces de recuperar su forma por calentamiento después de ser sometidas a alguna deformación aparentemente plástica. Este efecto se debe a una transformación de fase de primer orden sin difusión llamada transformación martensítica. En las aleaciones con memoria de forma convencional Ag-Cd, Ti-Ni, Cu-Zn, etc., la transformación martensítica causa el efecto memoria de forma mediante un cambio en la temperatura del material, o bien por un esfuerzo aplicado.

Existen además las aleaciones ferromagnéticas con efecto memoria de forma (AFMF) Fe-Pd, Fe-Pt, Ni-Mn-Ga, Co-Ni-Ga, entre otras. En éstas la transformación martensítica es afectada por el campo magnético aplicado, lo cual origina el *efecto memoria de forma magnético*, que consiste en la deformación de un material el cual cambia con la dirección del campo magnético aplicado. En este efecto el sistema más estudiado ha sido el Ni-Mn-Ga.

Dado que algunas de estas aleaciones presentan tanto una transformación martensítica (de primer orden) como una magnética (de segundo orden) y que en ambas ocurre un cambio de magnetización importante, éstas presentan el *efecto magnetocalórico*, lo cual puede aplicarse para refrigeración magnética. Y que sólo ocurre si la temperatura de Curie (T_C) está por encima de la temperatura a la cual ocurre la transformación martensítica. De otra manera sólo se tendrá la transición magnética a la temperatura T_C .

Algunas de las AFMF más estudiadas son de tipo Heusler, es decir que tienen orden químico en la estructura, y además tienen composiciones con estequiometría cercana a X_2YZ . Dichas aleaciones se han preparado a partir de los sistemas Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-Al, Co-Ni-Ga y Ni-Fe-Ga [1].

En 2002 K. Oikawa et al. demostraron que aleaciones del sistema Ni-Fe-Ga muestran potencial para el efecto memoria de forma magnético y efecto magnetocalórico [2]. En 2004, Y. Sutou et al. evaluaron la inducción de la transformación martensítica mediante la deformación que puede tener el sistema con un esfuerzo aplicado [3]. Las aleaciones $Ni_{73-x}Fe_xGa_{27}$, con $X = 17, 18, 19, 20, 21$ y 22 at.%, exhiben temperaturas de transformación martensítica cercana a la temperatura ambiente y en algunos casos la transformación martensítica ocurre por debajo de la temperatura de Curie de la fase austenita lo cual es de interés

para el *efecto magnetocalórico* [4]. Debido a sus interesantes propiedades y con el fin de mejorar sus propiedades magnéticas o mecánicas, se han realizado estudios de impurificación sobre este sistema con composición cercana a $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ con un cuarto elemento como Al, Co y Mn basándose en las propiedades que producen éstos en otros sistemas de aleaciones [5-7]

El interés de este trabajo es estudiar la influencia de agregar un cuarto elemento a una aleación del sistema Ni-Fe-Ga, ya sea Al o Sn, sobre sus temperaturas de transformación martensítica y magnética. Además, se analizarán los cambios producidos en la magnetización y la microestructura.

Capítulo 2. ANTECEDENTES

2.1 Transformación martensítica

En estado sólido existen dos tipos principales de transformación de fase, uno de ellos son las transformaciones reconstructivas las cuales ocurren con la ayuda de la difusión atómica, ya que en general hay cambios en la composición durante la formación de la nueva fase y se forma así una estructura cristalina distinta. En este caso la distancia recorrida por los átomos es muy superior al parámetro de red. El segundo tipo son las *displacivas*, donde los átomos no requieren un amplio rango de movimiento para llegar a una nueva estructura cristalina sin cambiar la naturaleza química de la matriz, la cual se produce por pequeños desplazamientos de los átomos, menores al parámetro de red.

Entre las transformaciones sin difusión se encuentra la transformación martensítica, la cual tiene las siguientes características [8]:

- a) Es de primer orden, es decir que cuando tiene lugar ocurre una discontinuidad en la primera derivada de los potenciales termodinámicos, por ejemplo en el volumen. Además de que presenta una histéresis en la temperatura, entre el calentamiento y el enfriamiento.
- b) Es displaciva, es decir que se lleva a cabo sin difusión atómica, por lo que no hay cambio en la composición química.
- c) Ocurre por deformación homogénea de la red, en general por un corte.

Así, en 1979 se definió como una *transformación estructural displaciva de primer orden y que presenta una deformación homogénea de red, generalmente constituida por una deformación cortante* [9].

Originalmente el término de martensita se utilizó en los aceros. A finales del siglo antepasado Adolf Martens, metalurgista alemán, estudió la fase producida por el templado de la fase austenita, y se designó así en honor a sus estudios. Actualmente, se utiliza en otros sistemas de aleaciones en donde un templado produce una estructura cristalina diferente a la fase de alta temperatura. La transformación martensítica se produce entre una fase de alta temperatura, llamada austenita, y una de baja temperatura llamada martensita.

La transformación martensítica, en una transformación en estado sólido por desplazamiento. La transformación de fase por desplazamiento no requiere grandes movimientos de los átomos, en este caso los átomos se reordenan, pero sin cambiar su composición, esta transformación de fase es independiente del tiempo y el movimiento entre las interfaces es muy rápido [10].

La transformación de austenita a martensita se presenta por una deformación homogénea de la red donde los átomos se mueven una distancia necesaria para producir una nueva estructura a partir de la fase madre, donde la red cristalina fue distorsionada, como se muestra en la figura 1 [11].

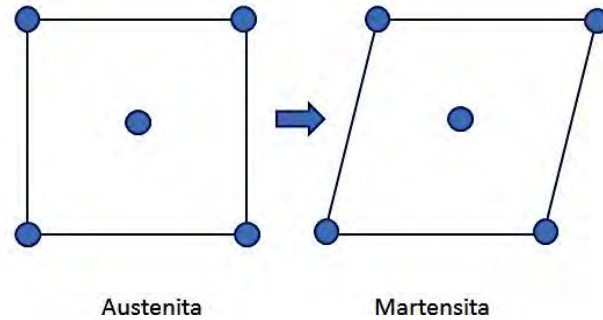


Figura 1. Deformación homogénea de la red durante la transformación martensítica.

La transformación martensítica produce la formación de maclas debido a la deformación homogénea previamente descrita y que mantiene la coherencia entre la martensita y la austenita, lo que da lugar a los desplazamientos en la superficie quedando un plano invariante generado por un esfuerzo de corte paralelo al plano como se muestra en la figura 2 [8].

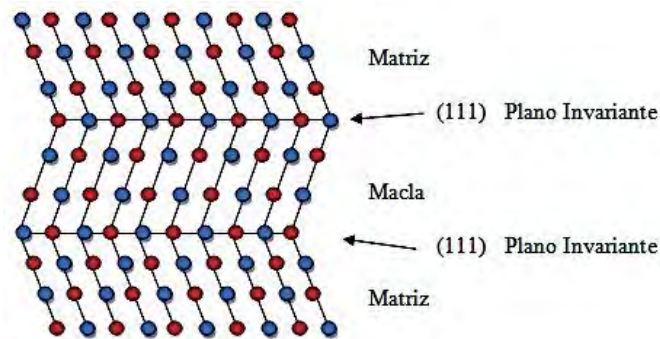


Figura 2. Transformación martensítica por maclado.

La transformación martensítica es una transformación de primer orden, caracterizada por presentar una discontinuidad en la primera derivada de los potenciales termodinámicos, por ejemplo existe una discontinuidad en el volumen $(dG/dP)_T$. Hay también un cambio discontinuo en el cambio de entalpia H correspondiente a la evolución de un calor latente de transformación, donde la transformación martensítica es acompañada por la liberación de calor y la transformación austenítica es acompañada por la absorción de calor. La principal

característica de una transformación de primer orden son la presencia de estados superenfriados y sobrecalentados que conducen a una histéresis térmica de ancho ΔT [12].

Cuando ocurre la transformación martensítica, que pasa de una fase ordenada de alta temperatura llamada austenita a una fase desordenada de baja temperatura llamada martensita, las propiedades entre una fase y otra son diferentes, lo cual se ve reflejado cuando ocurre la transformación. Para identificar una fase y otra existen 4 temperaturas características que definen el inicio y fin de la transformación de la fase austenita a la martensita: M_s , M_f , y en sentido opuesto de martensita a austenita: A_s y A_f . En el proceso de enfriamiento la transformación martensítica (bct u otra) queda definida entre la M_s y la M_f , donde la M_s (por sus siglas en inglés *Martensite start*) marca el inicio de la transformación martensítica por temperatura cuando la aleación se está enfriando y la fracción de martensita transformada va aumentando hasta llegar a su M_f (por sus siglas en inglés *Martensite finish*) que marca el fin de la transformación martensítica. La formación de la fase austenita queda definida entre A_s y A_f , esta se presenta en el proceso de calentamiento hasta que se alcanza la temperatura A_s donde se empieza a formar la fase de alta temperatura y se termina de formar en A_f , cuando el elemento se calienta más allá de A_f . Comúnmente la temperatura de inicio de transformación martensítica (y austenítica) A_s y M_s quedan definidas al 5% de fase transformada, así como la temperatura de fin de las transformaciones A_f y M_f se toma al 95% de fase transformada. Estas temperaturas características de la transformación martensítica se observan mediante las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) como se muestran en la figura 3.

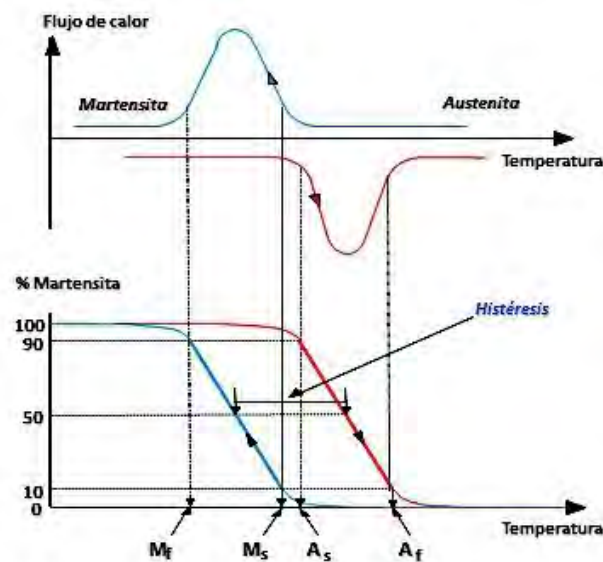


Figura 3. Temperaturas características de la transformación martensítica.

Estas temperaturas características dependen de la composición del material, pero pueden ser modificadas por tratamientos térmicos, mecánicos o termomecánicos.

Las transformaciones martensíticas poseen la propiedad de asociar un cambio de forma al cambio de estructura cristalina. Este fenómeno es provocado por una deformación creada por el cizallamiento a lo largo del plano invariante. Durante el enfriamiento de la austenita, se produce un cierto número de dominios de martensita, teniendo cada uno de ellos diferentes planos invariantes. Las variantes de martensita son de la misma estructura y sólo difieren en la orientación de planos de coexistencia. Durante la transformación las variantes de martensita con la deformación se compensan de tal forma que el cambio de forma es nulo. A este fenómeno se le conoce como autoacomodamiento, figura 4 [13].

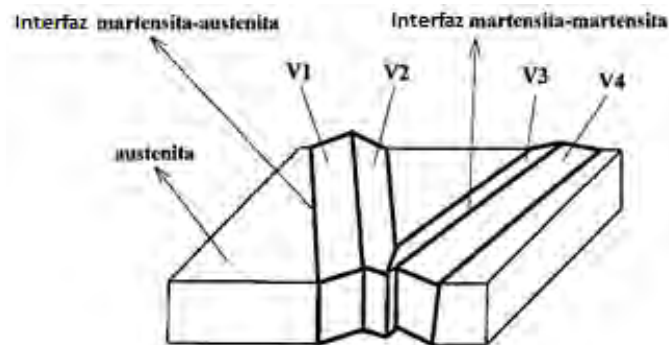


Figura 4. Representación de variantes de martensita autoacomodadas.

Como se mencionó anteriormente la transformación martensítica es un cambio de fase sin difusión y displaciva, lo que implica que no hay un cambio en su composición química, por lo cual se puede considerar como un sistema de un solo componente termodinámicamente. De manera esquemática, la energía libre de las fases austenita y martensita, en función de la temperatura se muestra en la figura 5. En ésta se observa que a temperaturas mayores de la temperatura de equilibrio (T_0) la fase austenita es más estable termodinámicamente, mientras que a temperatura por debajo de T_0 la fase más estable es la martensita. Cuando se lleva la temperatura por debajo de T_0 es necesario un sobreenfriamiento para que haya una fuerza motriz suficiente ΔG_{A-M} para generar las interfaces martensita-austenita, de manera que aparece la M_s y comience la transformación martensítica. De igual forma, para el proceso inverso se necesita un sobrecalentamiento que sea la fuerza motriz de la transformación ΔG_{M-A} para que se recupere la fase austenita donde la transformación comienza en A_s . Estos cambios de energía libre pueden ser derivados directamente de datos medidos experimentalmente [14]. La barrera de energía, por la cual se necesita el sobreenfriamiento es por la nucleación de la martensita, incluye 3 procesos

diferentes; la nucleación de la martensita, el crecimiento de las variantes incluyendo su interacción y la presencia de deformaciones elásticas y/o plásticas, generadas por la martensita dentro de la austenita [15].

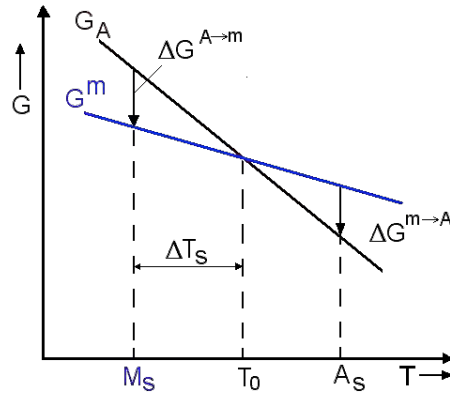


Figura 5. Curvas de energía libre en función de la temperatura $G(T)$ para las fases martensita y austenita.

Una manera de calcular el cambio de entropía en la transformación de la martensítica es de manera indirecta como se muestra a continuación:

$$\Delta G^{A-M} = G^M - G^A = \Delta H^{A-M} - T\Delta S^{A-M} \quad (1)$$

donde ΔH^{A-M} es la entalpia y ΔS^{A-M} la entropía de transformación, ahora si $\Delta G^{A-M} = 0$ obtenemos: $\Delta H^{A-M} = T\Delta S^{A-M}$ para la temperatura de equilibrio T_0 . Así ΔH^{A-M} puede ser medida mediante calorimetría y T_0 se obtiene aproximadamente de la relación:

$$T_0 \approx \frac{(A_s + M_s)}{2} \approx \frac{(A_f + M_f)}{2} \approx \frac{(M_{50} + A_{50})}{2} \quad (2)$$

Así, es posible calcular el cambio de entropía indirectamente: $T\Delta S^{A-M} = \Delta H^{A-M}/T_0$. Existen 2 tipos de transformación martensítica, que se clasifican por el ancho de su histéresis en termoelástica y no termoelástica, el ancho del ciclo de histéresis es la barrera energética que se tiene que vencer para iniciar la transformación como se muestra en la figura 6. Una transformación termoelástica se caracteriza por tener una histéresis pequeña debido a diferentes efectos disipativos que operan durante la transición y la transformación no termoelástica por tener una histéresis grande por el fuerte cambio de volumen ocurrido entre las 2 fases [16].

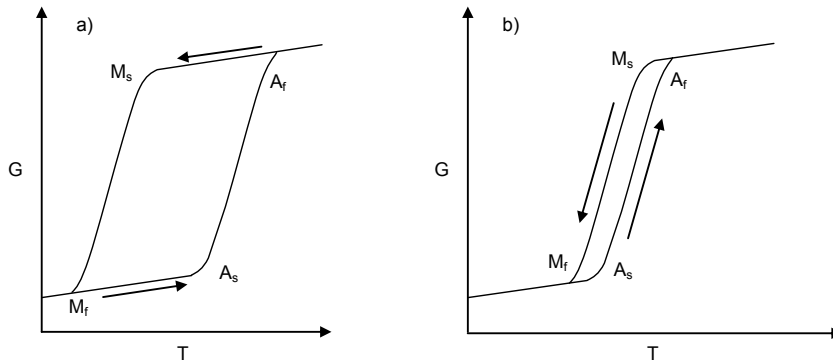


Figura 6. Tipos de transformación a) No termoelástica "Burst", b) Termoelástica.

2.2 Materiales magnéticos

Cuando un material es sometido a un campo magnético de intensidad H , su respuesta es la inducción magnética B , y ambas se relacionan a través del parámetro permeabilidad magnética del medio μ y de la magnetización del medio M de la siguiente manera:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (3)$$

Donde M se define a su vez como el momento magnético m por unidad de volumen de un sólido:

$$M = \frac{m}{v} \quad (4)$$

También σ se define como la magnetización específica, que a su vez es el momento magnético m por unidad de masa del material.

$$\sigma = \frac{m}{w} \quad (5)$$

Todo material presenta cierto comportamiento magnético, dependiente de su estructura atómica y su temperatura entre otros aspectos, pero comúnmente sólo se denominan medios magnéticos aquellos que presentan una magnetización M más notable. Por otro lado, se conoce como susceptibilidad magnética [17] al grado de magnetización que presenta un material cuando se encuentra sometido a la influencia de un campo magnético H :

$$M = \chi H \quad (6)$$

Donde χ es la susceptibilidad magnética.

Esta expresión incorpora un hecho de gran importancia para la magnetometría: el momento medido es lineal respecto de sus componentes. Es decir, las distintas

estructuras de dominios magnéticos presentes en una muestra contribuyen de forma independiente, para dar lugar a una magnetización neta.

Existen materiales, que son capaces de mostrar un comportamiento magnético espontáneo mucho mayores que el resto en ausencia de un campo magnético. Como su susceptibilidad depende de H , la aparente relación lineal anterior entre el campo magnético y la magnetización se convierte en realidad en una forma sigmoidea muy característica, apareciendo histéresis en algunos casos si se mide M haciendo recorrer a H un cierto margen en los dos sentidos. Los así denominados ciclos de histéresis variarán su forma para un mismo material magnético según la composición del material a medir [18]. Después de una medición magnética resultan como una característica de un material ferromagnético clásico gráficas sigmoideas y por otro lado para materiales paramagnéticos se observa como la magnetización M aumenta según aumenta el campo magnético H resultando una recta con pendiente positiva.

Existen distintos factores que afectan la facilidad para que un material sea magnetizado o desmagnetizado en el caso de materiales ferro/ferrimagnéticos, dando lugar a diferentes formas de las curvas $M(H)$ con propiedades interesantes como pueden ser la coercitividad, la magnetización remanente y la cuadratura del ciclo de histéresis, clasificándolos en materiales magnéticamente blandos donde aplicando un campo pequeño se llega a la magnetización de saturación del material y un campo coercitivo entre 0.01 Oe y 100 Oe o magnéticamente duros que para llegar a la magnetización del material se requiere de campos magnéticos más altos y un campo coercitivo entre 400 Oe y 20100 Oe como se muestra en la figura 7 [18].

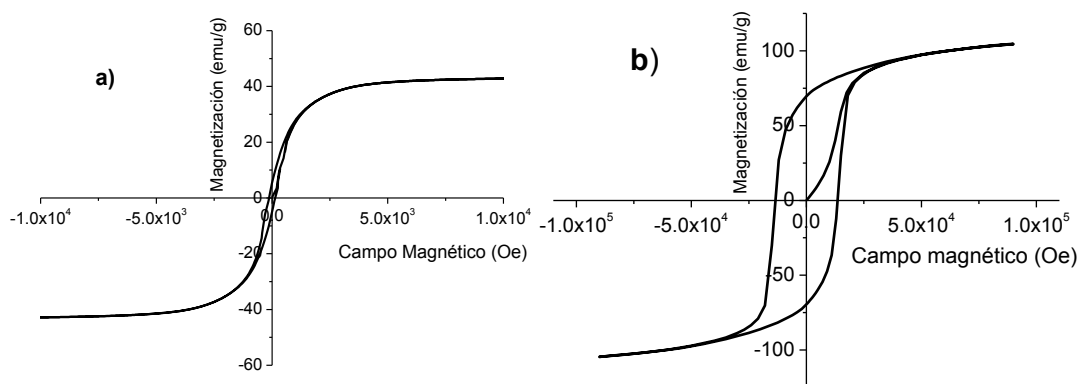


Figura 7. Ciclo de histéresis para materiales a) magnéticamente blandos y b) magnéticamente duros.

Una propiedad que define la facilidad de magnetizar un material en direcciones de fácil y difícil magnetización es llamada “anisotropía magnética”, de modo que la energía libre depende de la dirección. Como se muestra en la figura 8, para un cristal de hierro el eje de fácil magnetización es la familia de direcciones <100> y el eje de difícil magnetización es la familia de direcciones <111>. Esta se caracteriza por la anisotropía magnetocristalina (E_K) [19].

Para obtener la energía de anisotropía magnetocristalina en función de la dirección de magnetización se hace uso de las simetrías cristalinas. Sean α_1 , α_2 y α_3 los cosenos directores de la magnetización con respecto a los ejes cristalino. Para cristales cúbicos:

$$E_K = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (7)$$

Para cristales hexagonales:

$$E_K = K_0 + K_1 \sin^2\Theta + K_2 \sin^4\Theta + \dots \quad (8)$$

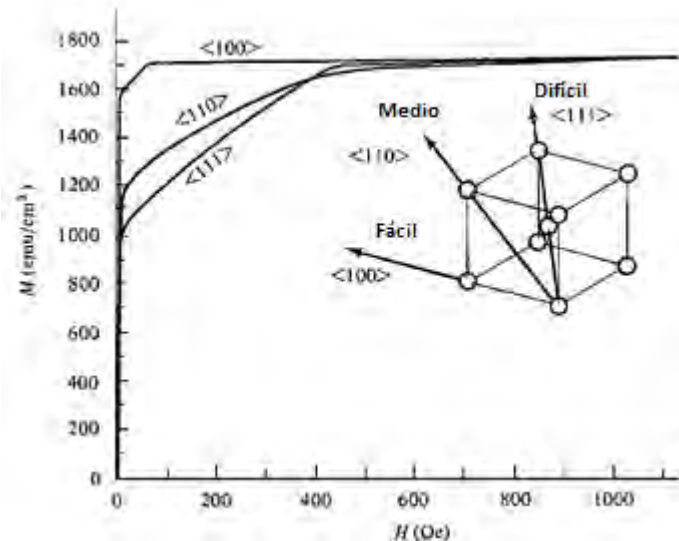


Figura 8. Curvas de magnetización para un cristal de Hierro.

El origen de la anisotropía magnetocristalina está relacionado con el acople de los momentos magnéticos atómicos, pero no es posible aun obtenerla a partir de primeros principios [17]. La energía de anisotropía es la energía necesaria para rotar un sistema de momentos magnéticos de la dirección fácil, es decir, la energía necesaria para superar el acoplamiento de los momentos magnéticos atómicos.

Weiss introdujo la hipótesis de los dominios magnéticos: región magnetizada espontáneamente con un valor de saturación, la suma vectorial de los momentos magnéticos de todos los dominios da la magnetización (M) de la muestra, de

manera que distintas configuraciones pueden producir $M=0$. Un esquema de paredes de dominio donde se muestran los dominios magnéticos con $M=0$ figura 9, también el efecto con campo externo aplicado donde se ejemplifica como se desplazan las paredes de dominio para aumentar la magnetización y la rotación de la magnetización hasta llegar a la magnetización de saturación M_s [17].

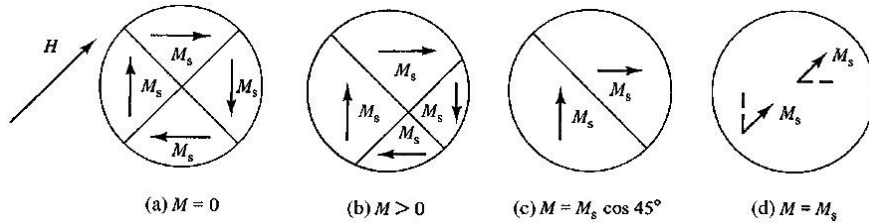


Figura 9. Esquema de movimiento de paredes y rotación de dominios magnéticos.

La magnetización de una muestra puede producirse por el desplazamiento de las paredes de dominio o por la rotación de la magnetización. En el ciclo de histéresis de una material se pueden observar los diferentes procesos al magnetizar un material, como el desplazamiento de paredes de dominio reversible, el desplazamiento de paredes de dominio irreversible y la rotación de la magnetización figura 10.

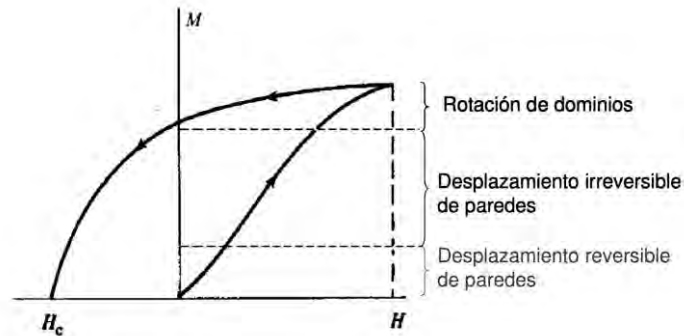


Figura 10. Procesos que dominan el ciclo de histéresis.

Así las aleaciones como: Ni-Mn-Ga, Fe-Pd, Fe-Pt, Ni-Mn-Al, Co-Ni-Ga y Co-Ni-Al pueden presentar el efecto memoria de forma magnético gracias a la anisotropía magnetocristalina y los cambios en las variantes de martensita pueden ocurrir considerando un momento magnético neto en cada variante de martensita.

2.3 Aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma, son aleaciones metálicas que presentan el *efecto memoria de forma*: después de una deformación, vuelven a su forma original con un calentamiento. Además presentan la *superelasticidad*, es decir, que pueden ser deformados hasta un 10% volviendo a recuperar su forma original al ser descargados. Las primeras investigaciones sobre materiales con memoria de forma se llevaron a cabo en el año de 1930 por A. Ölander, en aleaciones binarias Au-Cd [19]. Sin embargo, no se despertó un gran interés por este tipo de aleaciones hasta 1963, cuando se encontró el efecto memoria de forma en Ti-Ni (Nitinol) una aleación que a su vez presentaba excelentes propiedades [19]. Hasta el momento no se ha encontrado ningún material a la altura del nitinol, el cual sigue siendo el más utilizado.

Las aleaciones con memoria de forma (AMF) están ubicadas en los llamados materiales inteligentes. Las respuestas del material son microscópicas y controladas por el entorno. La existencia de una transformación de fase llamada “transformación martensítica” es la causa de diferentes propiedades de las aleaciones con memoria de forma: *efecto memoria de forma*, la *superelasticidad* y *pseudoelasticidad* [20]. En la actualidad se conocen muchos dispositivos basados en la transformación martensítica, como pueden ser actuadores y sensores [21-22].

2.4 Efecto memoria de forma (EMF)

Como se ha descrito previamente, *el efecto memoria de forma* es la capacidad de algunas aleaciones en estado martensítico deformadas previamente con un esfuerzo, para recuperar su forma original con un calentamiento.

Respecto al mecanismo mediante el cual se produce este efecto, antes de aplicar el esfuerzo el material está en fase martensítica, con variantes (o maclas) de martensita orientadas aleatoriamente. Cuando se aplica el esfuerzo, éste produce una reorientación de variantes, las cuales producen una deformación macroscópica en la dirección del esfuerzo aplicado. Al quitar el esfuerzo el material mantiene esta deformación “aparentemente plástica”, y al calentar el material, la transformación inversa tiene lugar cuando la temperatura A_f es superada, y cada variante de martensita recupera su estructura cristalina cúbica de la fase austenita, con lo cual toda la deformación es recuperada. Cabe señalar que si posteriormente se enfría el material por debajo de M_f de modo que inducimos la transformación martensítica (sin esfuerzo aplicado) no habrá ningún

cambio de forma ya que las variantes de martensita se formarán nuevamente al azar.

En la figura 11 se muestra el proceso del efecto memoria de forma donde se puede observar inicialmente la transformación martensítica entre la fase austenita (a) y la martensita (b) causada por el enfriamiento por debajo de la temperatura M_f , en la cual no existe variación de forma macroscópica, debido al proceso de autoacomodamiento. Después, al aplicar el esfuerzo se presenta la deformación debida al reacomodo de variantes en la dirección de éste. Al retirar el esfuerzo se conserva una deformación residual (c), que será eliminada a través de la transformación inversa mediante el aumento de temperatura del material por encima de la temperatura A_f recuperando así la forma original (a). En aleaciones con transformación termoelástica las deformaciones de recuperación son cercanas al 7%.

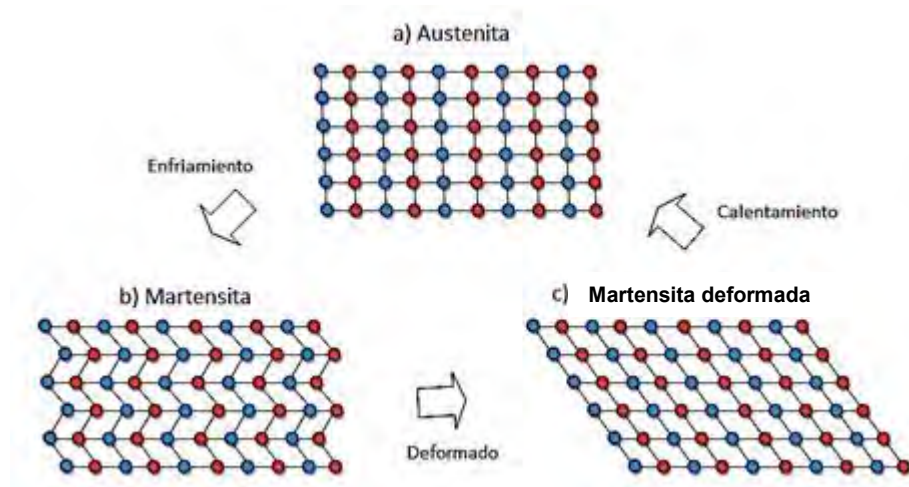


Figura 11. Representación del efecto memoria de forma.

También existe el efecto superelástico, en donde se aplica un esfuerzo para la inducción de formación de martensita a una temperatura superior a M_s , en donde las variantes de la martensita serán aquellas que se vean favorecidas por el esfuerzo provocando una deformación importante en el sentido del esfuerzo, al dejar de aplicar el esfuerzo gradualmente irá desapareciendo la deformación, el material regresará a la fase austenítica. El efecto superelástico tiene sus diferencias en un monocristal y un policristal, para el caso de un monocristal, el segmento donde se induce la martensita por esfuerzo tendrá una inclinación muy débil, debido a la formación de una sola variante de martensita, que no es obstaculizada por las fronteras de grano. Para el caso de los policristales, la

incompatibilidad con las fronteras de grano genera una pendiente mayor del segmento respecto al caso de un monocristal, como se muestra en la figura 12.

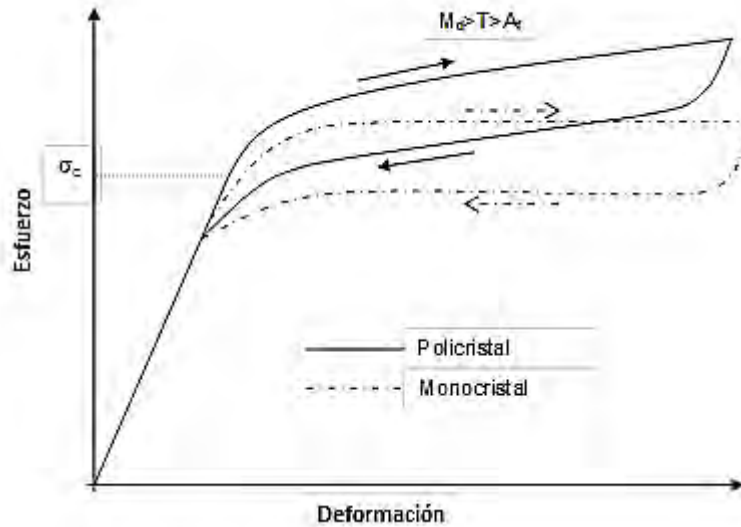


Figura 12. Efecto superelástico

2.5 Efecto memoria de forma doble

Como se mencionó anteriormente dentro del efecto memoria de forma simple, el material se encuentra comprimido, el cual se encuentra por debajo de la temperatura M_f y la forma original del material se recupera al calentar por encima de A_f , y se realiza una sola vez. En el efecto memoria de forma doble el material se expande al calentarlo por encima de la temperatura A_f y se contrae de nuevo al enfriarlo por debajo de la temperatura M_f , repitiéndose indefinidamente como se muestra en la figura 13.

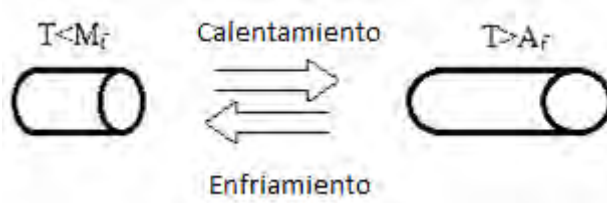


Figura 13. Efecto memoria de forma doble.

El efecto memoria de forma doble se puede obtener mediante un tratamiento termomecánico llamado *educación*. Un tratamiento termomecánico consiste, por

ejemplo, en realizar ciclos de temperatura con la aplicación de un esfuerzo constante, en la figura 14 se muestra una curva típica de deformación contra temperatura para un ciclo de temperatura a esfuerzo constante. Este procedimiento tiene como resultado que el material adopte una forma de alta temperatura y otra forma de baja temperatura. La forma de alta temperatura del material se conseguirá al calentar por encima de A_f y la de baja temperatura se obtendrá al enfriar por debajo de M_f . Se inicia con el material en la fase de alta temperatura (austenita) a la cual le aplicamos un pequeño esfuerzo que provoca una deformación elástica (1)-(2). Después se baja la temperatura para llevar la muestra al estado martensítico y obtener la deformación debida a la formación de variantes de martensita orientadas (2)-(3). Al calentar la muestra recobrará su forma original.

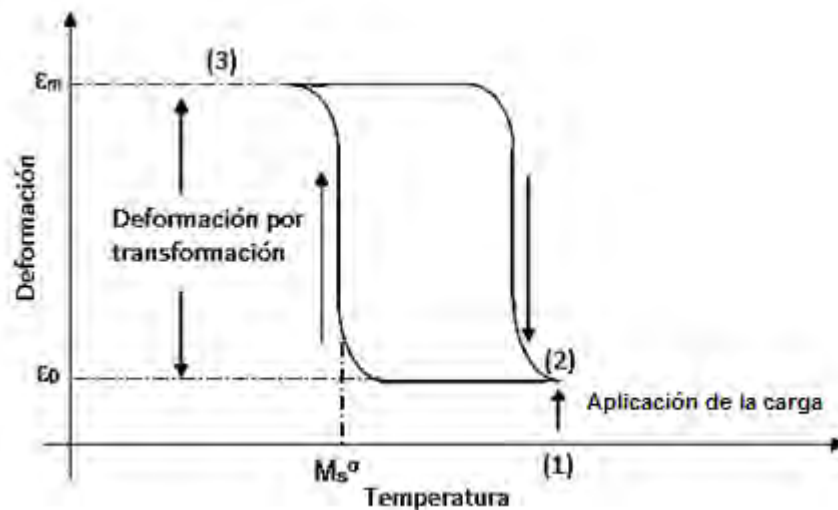


Figura 14. Efecto memoria de forma doble inducido por esfuerzo (educación).

La carga aplicada debe ser lo suficientemente grande para producir una cierta deformación en estado martensítico, pero deberá ser limitada para no generar una deformación plástica que bloquee la transformación [23]. La deformación máxima alcanzada en la fase martensítica dependerá de la carga aplicada durante el ciclo, debido a que existe una relación entre la carga y el tipo de variantes de martensita [24]. Durante este proceso se forman grupos de dislocaciones, las cuales forman un campo de deformación. En ausencia de esfuerzo aplicado, sólo quedarán localmente las dislocaciones en el material. Así en cada ciclo se formarán las variantes de martensita favorables en dirección del esfuerzo aplicado, de tal forma que los conjuntos de dislocaciones producirán un efecto similar para

inducir las mismas variantes de martensita. Esto implica que las dislocaciones influye en la nucleación de las plaquetas de martensita más favorables [25].

2.6 Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma

En algunas aleaciones ferromagnéticas con efecto memoria de forma (AFMF) es posible inducir una deformación mediante la aplicación de un campo magnético (DICM) y a este efecto se le llama *efecto de memoria de forma magnético* (EMFM). Las aleaciones que poseen transformación martensítica y que además son ferromagnéticas, pueden además de presentar los efectos mencionados previamente, presentar cambios de magnetización importantes tanto en la transformación de primer orden (martensítica) como en la de segundo orden (ferro-para magnética). Esto permite obtener el *efecto magnetocalórico*. Este efecto corresponde al cambio de entropía isotérmico o bien al cambio de temperatura adiabático cuando al material se le aplica o retira un campo magnético. Esto último resulta de particular interés para su aplicación en la refrigeración magnética [26-28].

Para obtener aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma, es necesario que éstas presenten ambos tipos de transformaciones de primero y segundo orden. Se han estudiado diferentes aleaciones con estas dos características como son la de los sistemas: Ni-Mn-Ga, Fe-Pd, Fe-Pt, Ni-Mn-Al, Co-Ni-Ga y Co-Ni-Al [1]. De éstos el sistema de aleaciones más estudiado es el Ni-Mn-Ga, en el cual se detectaron grandes deformaciones inducidas por campo magnético externo, específicamente para la aleación con estequiometría cercana a Ni_2MnGa . Esta aleación tipo Heusler produce una DICM debida a la reorientación de las variantes de martensita provocada por el campo magnético aplicado. Este efecto se obtiene para Ni-Mn-Ga a temperaturas cercanas a la del ambiente, lo cual generó un gran interés de estudio [29]. Pero debido a la fragilidad que presenta se ha buscado aleaciones de otros sistemas entre los cuales está Ni-Fe-Ga [2]. La información que se tiene de este sistema es poco aun pero bastante promisoria cuando se consideran sus características.

En el sistema Ni-Mn-Ga, se ha demostrado que la transformación martensítica, la entalpia de transformación, la anisotropía magnetocristalina y la magnetización de saturación dependen fuertemente de la composición [30]. Esta aleación ternaria presenta una deformación macroscópica inducida por campo magnético mucho más grande, pero la transformación a bajas temperaturas y por otro lado la elevada fragilidad representa serios inconveniente para la implementación en dispositivos prácticos. De tal forma que es necesaria la optimización de las

propiedades de estas aleaciones con un cuarto elemento o simplemente con nuevas aleaciones ternarias o cuaternarias.

Las AFMF tienen como origen la transformación martensítica, que provoca una estructura de dominios magnéticos ligadas a las variantes de martensita. Por lo tanto, en fase martensítica la aplicación de un campo magnético puede provocar la redistribución de los momentos magnéticos y por consiguiente la redistribución de variantes de martensita como se muestra en la figura 15.

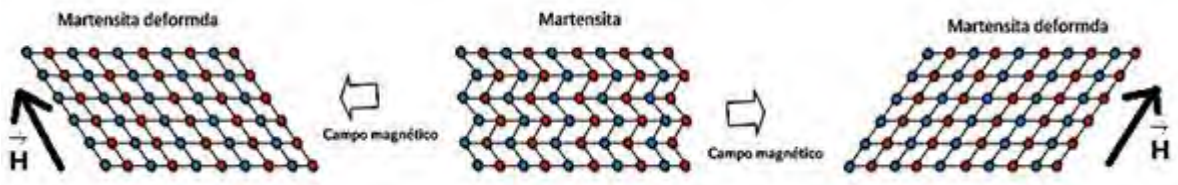


Figura 15. Representación del efecto memoria de forma magnético.

La deformación inducida por campo magnético se dará en martensita termoelástica que son ferromagnéticas, por lo tanto el fenómeno tendrá lugar a temperaturas inferiores a M_s y T_c . Para que se produzca la DICM, la energía necesaria para rotar la magnetización es mayor que la energía requerida para mover la macla, es energéticamente más favorable mover los contornos de macla en lugar de rotar la magnetización, lo cual provocará el crecimiento de las variantes orientadas en la dirección del campo externo como se muestra en la figura 16. Si se da este proceso de reorientación de variantes, entonces esto implica que la deformación del material tendrá lugar con el campo aplicado. Así, para aquellas aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma que presenten anisotropía magnética relativamente débil se presentará sólo magnetostricción ordinaria al rotar la magnetización.

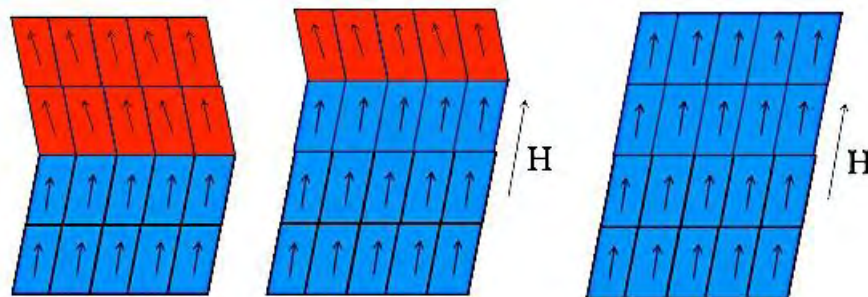


Figura 16. Reorientación de las variantes provocada por el campo magnético aplicado.

En los materiales ferromagnéticos naturales como el Fe y el Ni la deformación resultante por la magnetostricción es del orden de 10^{-4} %, magnitud relativamente pequeña si se compara con la que presenta la aleación Tb-Dy-Fe (Terfenol-D) cuya deformación alcanza el 0.1% [32]. En contraste, las aleaciones magnéticas con memoria de forma pueden mostrar deformaciones inducidas por campo magnético hasta el 10% [32-33].

2.7 Aleaciones Heusler y su estructura cristalina

El descubrimiento de aleaciones Heusler, en 1903 por A. Heusler reportó que la adición de elementos sp (Al, In, Sn, Sb o Bi) en la aleación Cu-Mn provoca la obtención de un material ferromagnético, incluso cuando no tiene elementos ferromagnéticos [34]. En 1929 mediciones de Rayos-X de Potter [35] en la aleación Cu-Mn-Al reveló que todos los constituyentes de este sistema estaban ordenados en una red FCC.

Las aleaciones Heusler con compuestos intermetálicos ternarios, en la composición estequiométrica X_2YZ con estructura $L2_1$ donde L significa el tipo de estructura (L=Alloys) y la estequiometría X_2YZ viene dada por un número y un subíndice, en este caso 2_1 . El hecho de tener orden químico en la aleación implica que cada especie atómica ocupa sitios exclusivos dentro de la estructura cristalina. El caso mostrado en la figura 17 corresponde a la estructura tipo $L2_1$, donde se muestran las subredes FCC, en las que átomos de níquel ocupan las posiciones $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2},0,0)$, $(0,\frac{1}{2},0)$, $(0,0,\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2},0)$, $(\frac{1}{2},0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Los átomos de hierro $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4},\frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ y los átomos de galio $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4},\frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$.

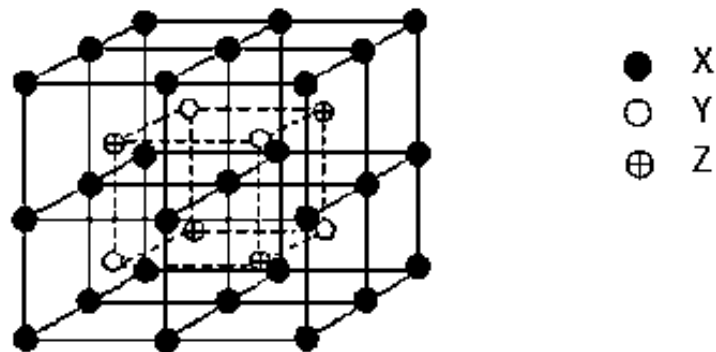


Figura 17. Celda unitaria de una aleación Heusler ($L2_1$).

También cabe mencionar que se puede obtener una fase B2 donde B significa que es un compuesto binario con estequiometría 1:1 y el número 2 es para diferenciar

de estructuras binarias con estequiometría 1:1 en este caso la estructura B2 (grupo espacial $Pm\bar{3}m$) hace referencia a una de tipo cloruro de cesio (CsCl). La estructura tipo B2 para el sistema Ni-Fe-Ga se muestra en la figura 18 donde (X=Ni) y (Y=Fe, Ga) [37].

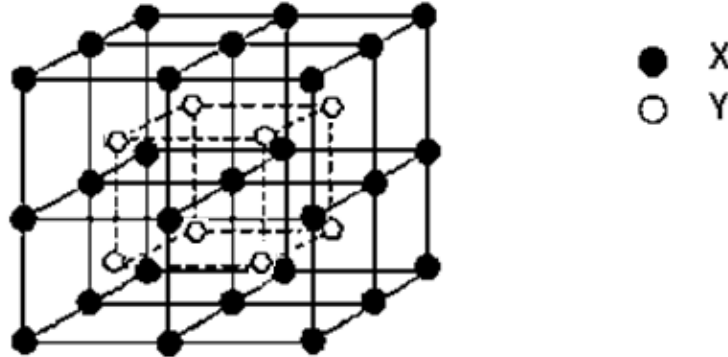


Figura 18. Estructura tipo CsCl (B2)

Algunas aleaciones Heusler presentan transformación martensítica y ferromagnetismo para así presentar el efecto memoria de forma magnético, de ahí el gran interés por el estudio de estas aleaciones y en cómo son afectadas sus propiedades por otros elementos de aleación.

2.8 Martensita 14M

La transformación de austenita en martensita 14M la cual es una superred de esta fase tiene una modulación de un conjunto de 7 celdas (figura 19) [36], consiste en una distorsión de la celda, causando un alargamiento de dos ejes en diferente grado (generando los ejes « a » y « b », donde $a \neq b$) y una disminución del otro eje (el eje generando c). Así, la distorsión que produce esta fase, a menudo resulta tener una relación $c/a < 1$. En martensita 14M, la distorsión monoclinica del ángulo β es mayor que en la martensita 10M (figura 19). Los parámetros de red de la martensita 14M son: $a = 0.424$ nm, $b = 0.269$ nm y $c = 2.927$ nm con una distorsión de $\beta = 3.18^\circ$ [36].

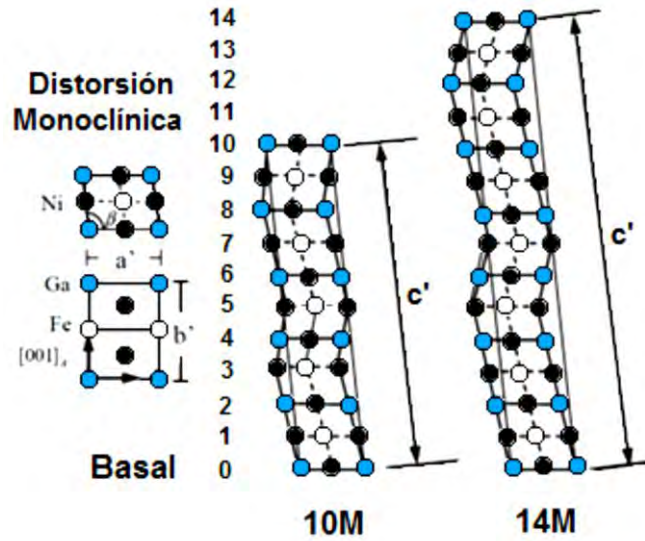


Figura 19. Proyección en dos dimensiones de la martensita 10M y 14M.

2.9 Diagrama de fases del sistema Ni-Fe-Ga

En la figura 20 se muestra el diagrama de fases para el sistema Ni-Fe-Ga, para las isotermas de temperatura: a) 850 °C b) 900 °C y c) 1000 [38].

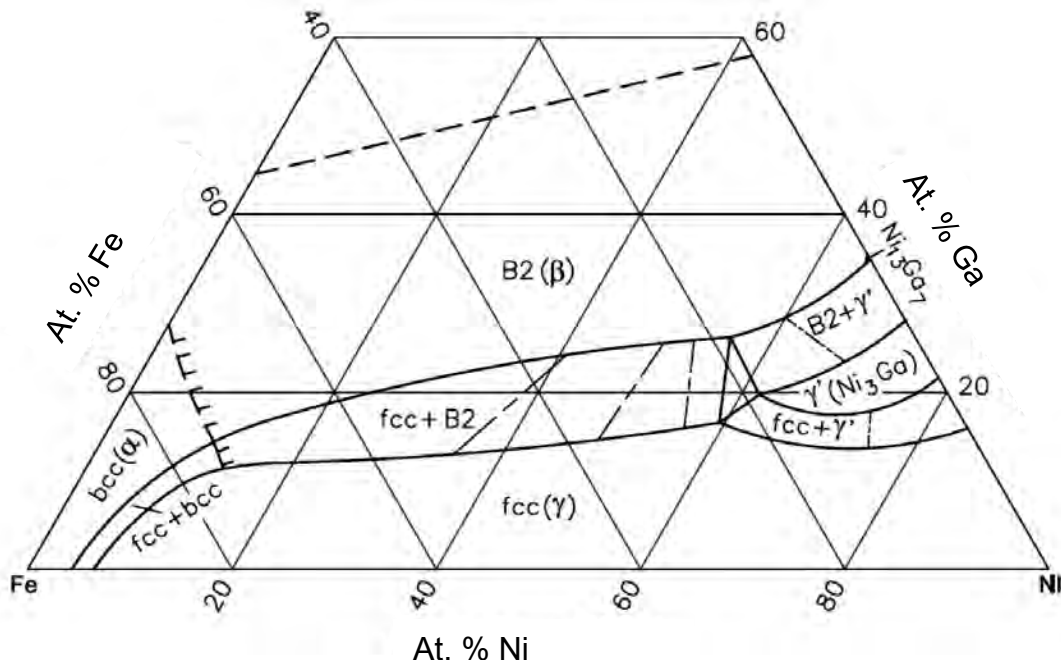


Figura 20. a) Isoterma del sistema Ni-Fe-Ga 850 °C

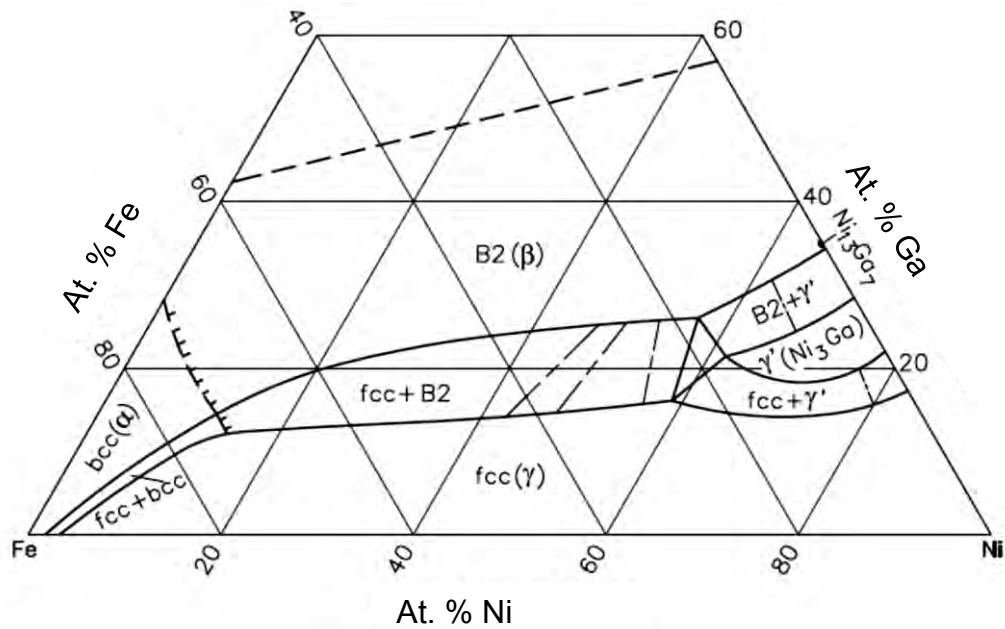


Figura 21. b) Isoterma del sistema Ni-Fe-Ga 900 °C

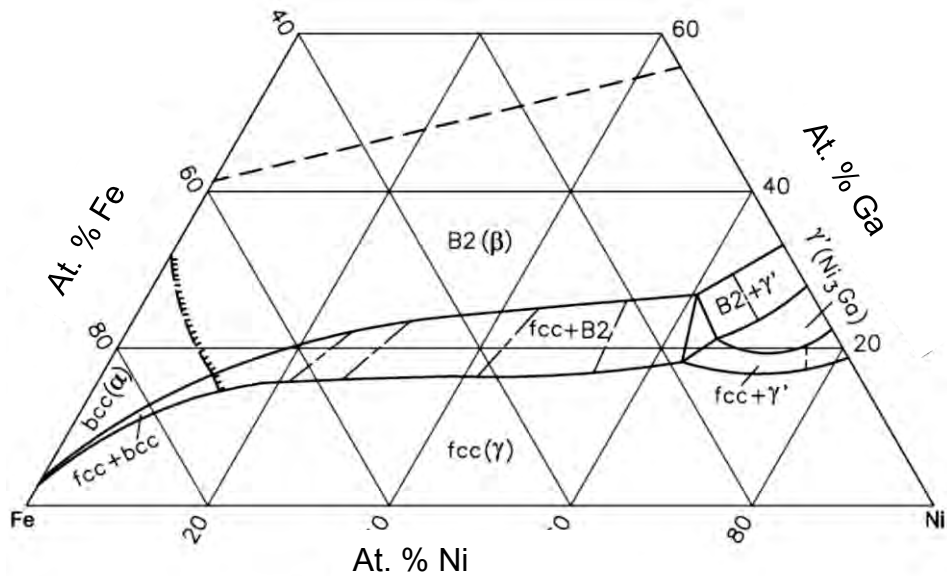


Figura 22. c) Isoterma del sistema Ni-Fe-Ga 1000 °C

En los diagramas de fases se muestra una distribución de fases similar para cada temperatura, donde con el aumento de contenido de hierro Las fases fcc + bcc y fcc + B2 son fases que tienden a estrecharse. Así, como con el aumento de temperatura hay un desplazamiento de la región fcc + bcc. Los diagramas de fases nos ayudarán a identificar la fase presente dependiendo la composición de la aleación y la región en que se encuentre la aleación.

Por un lado, en la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ donde la transición de primer orden se da en estado paramagnético, resulta interesante estudiar el efecto de un cuarto elemento de aleación con el fin de lograr que esa transición martensítica ocurra en el estado ferromagnético.

Por otro lado, en la aleación ternaria $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ la transición de primer orden ocurre en estado ferromagnético, y resulta interesante agregar un cuarto elemento que no provoque cambios en el número de electrones de valencia (e/a) como sería el caso del Aluminio o el Boro sustituyendo al Galio [4].

2.10 Hipótesis

1. Agregar Sn a la aleación Ni-Fe-Ga modificará las temperaturas de transformación de manera que la transición martensítica ocurra en estado ferromagnético y modificará la magnetización de saturación.
2. Agregar Al a la aleación Ni-Fe-Ga modificará las temperaturas de transformación tanto estructural como magnética manteniendo la transformación en estado ferromagnético, y modificará la magnetización de saturación.

2.11 Objetivo

Estudiar el efecto que produce la adición de pequeñas cantidades de Sn y Al en las temperaturas de transformación martensítica y la magnética de la aleación Ni-Fe-Ga y en la magnetización.

Objetivos particulares

- Estudiar el efecto del Sn en Ni-Fe-Ga sobre su microestructura, Temperaturas de transformación, fases cristalinas y su magnetización en función de la temperatura.
- Estudiar cómo la adición de Al en Ni-Fe-Ga produce cambios en su microestructura, Temperaturas de transformación, fases cristalinas y su magnetización en función de la temperatura.

Capítulo 3 Metodología Experimental

En el presente trabajo se estudió el sistema Ni-Fe-Ga y cómo le afecta la incorporación de un cuarto elemento como el Sn y el Al, En este capítulo se presenta las aleaciones que se estudiaron, las condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de síntesis y la caracterización.

3.1 Aleaciones de estudio

Como se mencionó anteriormente el sistema de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma más estudiado es el Ni-Mn-Ga. Desafortunadamente, este sistema presenta una gran fragilidad y dificultad para elaborarse debido a la facilidad de oxidación del Manganese aun cuando el sistema presenta grandes efectos calóricos. Estos problemas dieron origen al interés por desarrollar más sistemas alternativos entre los que se encuentra Ni-Fe-Ga, el cual muestra interesantes propiedades las cuales pueden ser modificadas con la incorporación de un cuarto elemento.

Así surge la importancia de conocer también los efectos causados al agregar al sistema Ni-Fe-Ga diferentes elementos de aleación, en este caso se seleccionó sustituir paulatinamente, Ga por Sn y por Al, debido a su cercanía en la tabla periódica. En el caso de Al, sólo se presenta un cambio en el tamaño del átomo y sigue conservando el mismo número de electrones valencia por átomo (e/a). En particular en el caso del Sn, cambia tanto el tamaño del átomo como el número de electrones de valencia.

Para las dos series de aleaciones se tomaron como base 2 aleaciones ternarias: $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ y $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ esto debido a que K. Oikawa et. al. reportaron que a mayor contenido de Fe, la temperatura de Curie (T_C) aumenta y las temperaturas de transformación disminuyen. Entonces con contenidos menores al 19 % at Fe las transiciones de fase de primer orden se presentan en estado paramagnético y con contenidos mayores a 19 % at. Fe las transiciones de primer orden se presentan en estado ferromagnético [38]. Así se seleccionaron las aleaciones de estudio para que tuvieran transformaciones de primer orden en estado paramagnético y la otra con transiciones de primer orden en el estado ferromagnético además que presentan una temperatura de transformación martensítica cercana a temperatura ambiente.

En la tabla 1 se muestran las composiciones nominales de las aleaciones que se estudiaron en el presente trabajo con la siguiente fórmula estequiométrica $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27-X}$ donde $X=Sn$ y $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27-Y}$ donde $Y=Al$ ($X=Y= 0, 1, 1.5$ y 3).

Tabla 1. Aleaciones de Estudio.

Composición nominal (% at.)
$Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$
$Ni_{55}Fe_{18}Ga_{26}Sn_1$
$Ni_{55}Fe_{18}Ga_{25.5}Sn_{1.5}$
$Ni_{55}Fe_{18}Ga_{24}Sn_3$
$Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$
$Ni_{54}Fe_{19}Ga_{26}Al_1$
$Ni_{54}Fe_{19}Ga_{25.5}Al_{1.5}$
$Ni_{54}Fe_{19}Ga_{24}Al_3$

Todas las aleaciones fueron fabricadas con elementos puros Sigma-Aldrich, las características relevantes de cada uno se enlistan en la tabla 2.

Tabla 2. Características de los elementos empleados.

Elemento	Pureza	Marca	Presentación
Níquel	99.99%	Sigma-Aldrich	Lámina
Hierro	99.98%	Sigma-Aldrich	Trozos
Galio	99.99%	Sigma-Aldrich	Líquido-Trozo
Estaño	99.99%	Sigma-Aldrich	Barra
Aluminio	99.99%	Sigma-Aldrich	Barra

Las masas necesarias de los elementos puros para elaborar las aleaciones agregadas se pesaron en una balanza analítica (Explorer Ohaius) con una resolución de 0.0001 g. para obtener el peso exacto requerido. La masa total inicial fue de 3.000 g (de la composición nominal deseada), ver tabla 1.

3.2 Síntesis por fusión en horno de arco eléctrico

Las aleaciones fueron elaboradas mediante la fusión de los elementos puros dentro de un horno de arco eléctrico (marca MRF), el cual está conformado por tres partes principales: Fuente, Sistema de enfriamiento y Cámara de fusión.

La fuente proporciona la corriente eléctrica necesaria para generar un arco eléctrico, para la fabricación de las aleaciones se utilizó una corriente de 150 A. El sistema de enfriamiento es el encargado de disipar el calor generado durante la fusión de la aleación, en el crisol. Se cuenta con un sistema de enfriamiento el cual consiste de un depósito de agua, un enfriador y una bomba de agua que transporta ésta desde el depósito hasta el crisol. La cámara de fundición está dividida en dos partes hechas de cobre, una superior donde se encuentra el electrodo móvil y la parte inferior donde es colocado el crisol del cobre. Estas dos partes se colocan un tubo de vidrio.

El crisol de cobre tiene un electrodo fijo, una muestra de titanio y el espacio donde se coloca el material a fundir. Para formar el arco eléctrico se ponen en contacto los electrodos el que está en el crisol y el electrodo móvil (filamentos de Tungsteno dopados con Torio), haciendo pasar una corriente intensa a través de ellos. Esta corriente provoca un calentamiento en el punto de contacto y si a continuación se separan los electrodos se forma entre ellos un arco similar a una llama. La descarga es producida por electrones que van del electrodo negativo al positivo y por iones positivos en sentido opuesto. El impacto de los iones genera una gran cantidad de calor entre los electrodos, pero el positivo se calienta más, debido a que los electrones que chocan con él tienen mayor energía total. Este intenso calor es el utilizado para fundir el material. La figura 23 muestra el horno de arco utilizado para realizar las aleaciones.

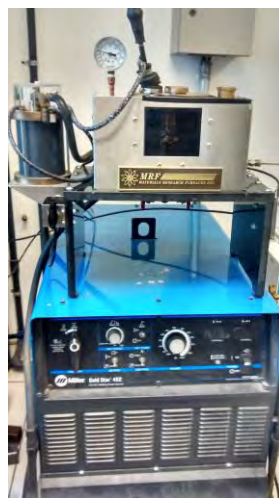


Figura 23. Horno de Arco Eléctrico (MRF).

En el crisol se coloca el material a fundir así como una pequeña cantidad de titanio y el filamento de tungsteno dopado con torio, como se muestra en la figura 24.



A, B y C: Lugar para aleación
D: Lugar para Titanio
E: Filamento de Tungsteno dopado

Figura 24. Crisol del horno de arco eléctrico.

Este se inserta por la parte inferior de la cámara de fusión el cual queda en su posición apoyándose en el sistema de vacío y tres seguros que ejercen una presión.

Ya con el crisol en la cámara, en ésta se genera vacío en la cámara de fusión hasta que llegue a una presión menor de 25 in Hg y permanece haciendo vacío por 2 o 3 minutos, después se cierra la válvula entre la cámara y el sistema de vacío, para introducir argón a la cámara de fundición hasta una presión de 10 in Hg hasta obtener la presión atmosférica. Enseguida se hace vacío nuevamente repitiéndose tres veces. Este procedimiento se realiza para minimizar la cantidad de oxígeno en la cámara previo a la fusión. Después de realizar las purgas necesarias se deja entrar argón en la cámara hasta una presión de 15 in Hg.

Se pone en funcionamiento el sistema de refrigeración que hace circular el agua en todo el sistema, y se regula la corriente en la fuente a 150 A, se aproxima la punta del electrodo al filamento de tungsteno en el crisol para iniciar el arco eléctrico. Con el arco eléctrico se comienza a fundir el titanio para que éste pueda atrapar oxígeno que pudiera quedar presente en la cámara. Ya con el titanio fundido se procede a fundir los elementos puros y con esto formar la aleación. Es importante no prolongar mucho el tiempo de fusión en el material para evitar pérdidas debidas a evaporación, mover el mando circularmente alrededor de los elementos puros para que puedan fundirse y formar la aleación. Una vez que los

elementos puros o aleación están fundidos se refunde el titanio y se quita la corriente.

Como resultado queda una esfera o botón, el cual se refunde 2 veces más, se parte en 4 trozos y se refunde otras 2 veces repitiendo el procedimiento descrito para asegurar homogeneidad. Entre cada fundición se realiza limpieza del crisol para eliminar residuos. Después de refundir la aleación las veces necesarias para asegurar homogeneidad se hace una limpieza general del horno de arco eléctrico para evitar contaminación de una aleación a otra.

3.3 Tratamiento térmico

Para obtener la fase deseada es necesario un tratamiento térmico a una temperatura y tiempo determinados. Para ello, es necesario que las aleaciones sean encapsuladas en un tubo de cuarzo en atmosfera de Argón con el fin de impedir la oxidación durante los tratamientos térmicos. Se utilizó una mufla (marca thermolyne modelo 48000), los tratamientos térmicos se describen a continuación.

Tratamiento 1.- Solución sólida a 1000 °C durante 24h, templado en agua a 0 °C, y el tratamiento térmico de ordenamiento químico a 500 °C durante 1h, templado en agua a 0°C.

Tratamiento 2.- Solución sólida 1000 °C 72h, templado en agua a 0 °C [4].

El tratamiento térmico realizado en cada aleación se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Tratamiento térmico para cada aleación.

Composición nominal (at %)	TT 1.	TT 2.
Ni ₅₅ Fe ₁₈ Ga ₂₇	X	
Ni ₅₅ Fe ₁₈ Ga ₂₆ Sn ₁	X	
Ni ₅₅ Fe ₁₈ Ga _{25.5} Sn _{1.5}	X	
Ni ₅₅ Fe ₁₈ Ga ₂₄ Sn ₃	X	
Ni ₅₄ Fe ₁₉ Ga ₂₇		X
Ni ₅₅ Fe ₁₉ Ga ₂₆ Al ₁		X
Ni ₅₅ Fe ₁₉ Ga _{25.5} Al _{1.5}		X
Ni ₅₅ Fe ₁₉ Ga ₂₄ Al ₃		X

3.4 Caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El calorímetro diferencial de barrido (DSC) determina la temperatura y flujo de calor asociados con transformaciones de fase en materiales, en función del tiempo y de la temperatura. También proporciona datos cuantitativos y cualitativos en procesos endotérmicos y exotérmicos de materiales durante transiciones físicas que pueden ser causadas por cambios de fase, fusión, oxidación u otros cambios relativos al calor.

El proceso se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno deshidratado, el calorímetro consta de dos porta-muestras, uno para la muestra a estudiar y otro de referencia. El equipo consta de dos sistemas de control. Uno de ellos, controla la temperatura media, de forma que la temperatura de la muestra y de la referencia varíen a la velocidad programada. El otro sistema, tiene la misión de asegurar que, si se produce una reacción endotérmica o exotérmica en la muestra, lo que originaría una diferencia de temperatura, se modifique la potencia de entrada al elemento calefactor con el objetivo de anular ésta [39]. En las aleaciones con memoria de forma convencionales, así como en las ferromagnéticas; la calorimetría diferencial de barrido se utiliza en el estudio de la transformación martensítica y ocasionalmente para la magnética. Calculando el área bajo los picos mediante integración, se obtiene el calor liberado o absorbido durante la transformación de fases. Se considera el 5 y 95 % de fase transformada en ambos sentidos para determinar los puntos de transformación M_s , M_f , A_s , A_f , como se mostró en la figura 3.

En el sistema DSC, utilizado en nuestros experimentos, mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia. Ambas muestras son calentadas por elementos calefactores independientes lo que hace posible mantener en todo momento las dos muestras a la misma temperatura, la configuración de la cámara se muestra en la figura 25.

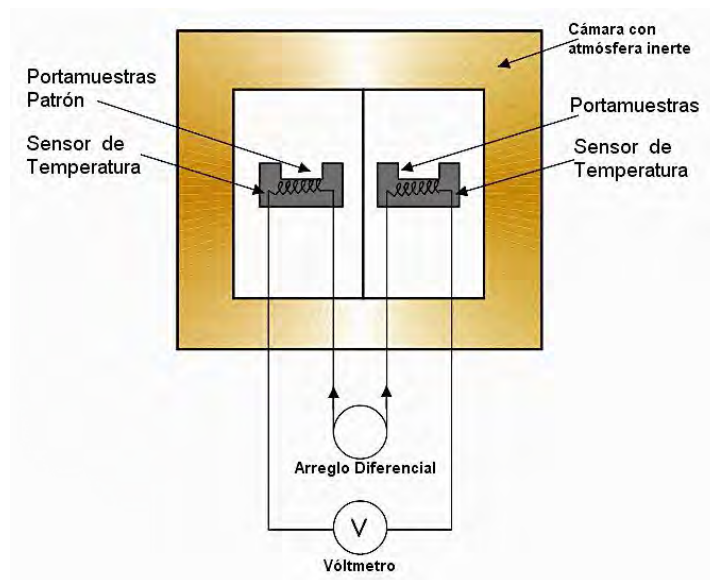


Figura 25. Esquema del sistema del calorímetro diferencial de barrido.

Para la caracterización térmica se utilizó un sistema calorímetro marca TA Instruments modelo Q200 con enfriador RSC 90 figura 26, el calorímetro trabaja en un intervalo de temperaturas comprendido entre $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, las mediciones se realizaron con una rampa de calentamiento y enfriamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se realizaron al menos dos mediciones por muestra para asegurar reproducibilidad en los resultados.



Figura 26. Equipo Q200 de TA Instrument.

3.5 Caracterización mediante microscopia óptica (MO)

La microestructura de las aleaciones se observó utilizando un microscopio óptico marca NIKON modelo MA-200 figura 27. Para el análisis las muestras, éstas deben ser pulidas hasta lograr un acabado espejo y luego atacadas químicamente para revelar la microestructura.



Figura 27. Microscopio óptico MA-200.

La muestra comienza a ser lijada con un número de lija pequeño en este caso se utilizaron los siguientes números de lija: 120, 180, 320, 500, 2400 y 4000. Para esto se utiliza una pulidora Marca SBT modelo 900. Ahora para terminar el pulido se utiliza un paño y alúmina de $0.3\ \mu\text{m}$ repitiendo el proceso que se hizo con la lija para así pasar a la alúmina de $0.05\ \mu\text{m}$ y lograr el acabado espejo.

Ya con la muestra pulida a espejo se procede a atacar químicamente para revelar la microestructura o segundas fases, el ataque químico se realizó con una solución de metanol con ácido nítrico (HNO_3) al 10 %, el tiempo de ataque químico para cada muestra fue de 1 min, para después ser enjuagadas de residuos ácidos y detener el ataque químico con agua destilada y etanol.

3.6 Caracterización mediante magnetización de muestra vibrante (MVS)

El magnetómetro de muestra vibrante (MVS) se atribuye a S. Foner y algunas veces referenciado como magnetómetro de Foner. Este se basa en el cambio de flujo en una bobina cuando una muestra magnetizada está vibrando cerca de esta. La muestra comúnmente es un pequeño disco, que está unido al extremo de una

barra no magnética, el otro extremo de la barra se fija en un cono de bocina o algún otro tipo de mecanismo vibrador, como se muestra en la figura 28.

El campo magnético oscilante de la muestra en movimiento induce una fuerza electromotriz alterna en las bobinas de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra. La fuerza electromotriz alterna es amplificada, usualmente con un amplificador “lock-in” el cual es sensible sólo a la señal de la frecuencia de vibración el cual puede venir de un sensor, óptico, magnético o capacitivo acoplado al sistema de control.

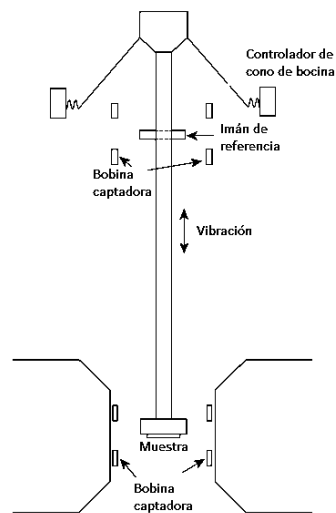


Figura 28. Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante.

La calibración es realizada con un material de momento magnético conocido, el cual debe ser del mismo tamaño y forma que la muestra a ser medida. El MVS puede ser adaptado para que realice mediciones de alta y baja temperatura, ya que sólo la muestra y barra vibrante tienen que ser calentados y enfriados. Los magnetómetros de diseño normal están limitados para muestra pequeñas generalmente menores a 1 g [17]. Para las mediciones magnéticas se utilizó un sistema de mediciones de propiedades físicas (por sus siglas en inglés PPMS) marca *Quantum Design* modelo *Evercool* que se muestra en la figura 29, en el cual se realizaron las siguientes mediciones:



Figura 29. PPMS marca *Quantum Design* modelo *Evercool*.

- a) Magnetización en función de la temperatura, se realizaron mediciones a bajo y alto campo con un campo constante de 5 mT y 2 T respectivamente, con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 2 K/min.
- b) Magnetización en función del campo magnético: se realizaron mediciones a baja temperatura (5 K), y se midió el ciclo de histéresis con un paso de 5 mT/s y 1 punto cada 1 mT.

Para la preparación de las muestra se siguió la siguiente metodología, se cortaron paralelepípedos en una cortadora de disco con borde diamantado marca SBT modelo 650, y un acabado con lija de agua # 500, para que quedara como máximo de las dimensiones que se muestra en la figura 30 (las muestras deben de tener esas dimensiones o menores).

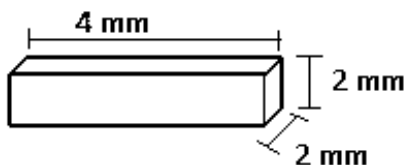


Figura 30. Dimensiones de la muestra para MVS.

En la tabla 4 se muestra la masa de cada aleación utilizada para realizar las mediciones magnéticas en el PPMS.

Tabla 4. Masa de muestras para PPMS.

Composición nominal (at %)	MASA (mg)
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$	35.3
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{26}\text{Sn}_1$	13.9
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{25.5}\text{Sn}_{1.5}$	13.6
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{24}\text{Sn}_3$	23.5
$\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$	17.1
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{25.5}\text{Al}_{1.5}$	20.6
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{24}\text{Al}_3$	14.8

3.7 Caracterización mediante difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X, descubiertos en el año de 1895 por W. Roentgen, son ondas electromagnéticas de una longitud de onda reducida (del orden de 0.1 nm)

Los rayos difractados son muy intensos en ciertas direcciones, que corresponden a la interferencia constructiva de ondas difractadas de átomos del cristal. Es posible deducir la estructura cristalina al analizar las posiciones relativas y las intensidades de los diversos puntos en el patrón de difracción.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente (interferencia constructiva). La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente (por interferencia constructiva) para formar rayos difractados como se muestra en la figura 31.

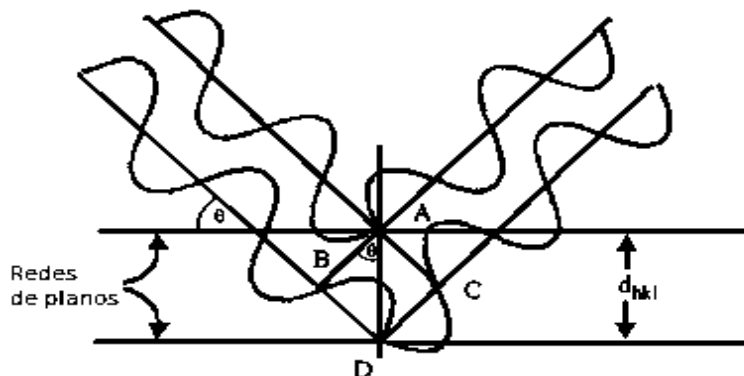


Figura 31. Esquema de rayos X difractados.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia es igual a un número entero n de longitudes de onda, esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción:

$$n\lambda=2d\text{sen}(\Theta) \quad (9)$$

donde n se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con $\text{sen}(\Theta)$ menor o igual que 1. La diferencia de fase en la onda generada por $2e^-$ origina una interferencia parcialmente destructiva; el efecto neto de interferencia entre los rayos dispersados por toda la e^- en el átomo origina un descenso gradual en la intensidad dispersada al aumentar el ángulo $2(\Theta)$. La amplitud dispersada por una celda unitaria se obtiene sumando la amplitud dispersada por todos los átomos en la celda unitaria, de nuevo la suma debe tener en cuenta la diferencia de fase entre todas las ondas dispersadas.

Para obtener los patrones de difracción de rayos X de la muestra, éstas se hicieron polvo con ayuda de una lima, se colocaron en el portamuestras y se introdujeron al difractómetro de rayos X. El equipo utilizado fue un difractómetro marca Rigaku modelo Smartlab que se muestra en la figura 32.



Figura 32. Difractómetro de polvos Rigaku.

Las condiciones utilizadas se muestran en la tabla 5. La difracción de rayos X es una de las técnicas que nos proporciona una información más completa de la estructura cristalina del material. A partir de los difractogramas de rayos X

podemos conocer si un compuesto es amorfo o cristalino, en este último caso nos permite conocer las fases cristalinas presentes, el tamaño de los granos cristalinos y los parámetros de red de la celda unitaria [40].

Tabla 5. Condiciones de operación para Análisis de Rayos X.

Energía	40 (kV)
Corriente	30 (mA)
Paso	0.03 (2θ)
Análisis	20-90 (2θ)
Detector	D/tex sensitiva de alta velocidad.

3.8 Caracterización mediante análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Para determinar las composiciones químicas obtenidas en las aleaciones, se utiliza el análisis químico elemental mediante espectroscopia dispersiva de rayos X (por sus siglas en inglés EDS), la cual está disponible en algunos equipos de microscopía electrónica. Para este fin en este trabajo en el Microscopio electrónico de barrido (MEB) (ESEM -FEI - Quanta 200) y el sistema de espectroscopia es de la marca EDAX.

La espectroscopia EDS considera la energía de los rayos X característicos producidos por la interacción de los electrones con el material. Los electrones acelerados arrancan de los átomos electrones de las órbitas más internas, generando un hueco que será ocupado por un electrón de una capa superior. Cuando esto ocurre el exceso de energía se disipa como rayos X que tienen una energía característica de esa especie atómica. Dado que el electrón que ocupó el hueco inicial, deja a su vez un hueco, éste debe ser ocupado por otro electrón de energía superior, realizándose así una tantas transiciones como capas electrónicas tenga el elemento. Esto se suma a las transiciones tanto de otros átomos de la misma especie como a las emisiones de otros elementos que contenga el material. Así, para elementos con mayor número atómico se obtendrá un mayor número de emisiones (con energía distinta en cada caso). El sistema de adquisición permite obtener un espectro en donde se tienen el número de cuentas en función de la energía (eV) en donde cada elemento produce un conjunto de picos que tienen una energía característica. Las cuentas de cada conjunto de picos permiten determinar la composición relativa de cada elemento.

Para el análisis EDS se utilizaron las muestras que se observaron en el microscopio óptico (pulidas y atacadas químicamente). Las muestras se pusieron en pines de Aluminio adheridas con cinta de carbono.

Se realizaron 11 mediciones por muestra en diferentes zonas de cada muestra para asegurar representatividad y las condiciones de operación aparecen en la tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de operación para análisis de energía dispersiva de rayos X.

Tensión de aceleración	25 kV
Distancia de trabajo	10 mm
Spot size	3.8
Detector	EBSD (<i>Electron Backscattered Diffraction</i>)

Capítulo 4 Análisis de resultados y discusión

4.1 Composición química

Los resultados del análisis de energía dispersiva de rayos X nos permitieron conocer la composición de las aleaciones sintetizadas. A continuación se muestra 1 espectro característico de EDS para cada aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27-X}Sn_X$ ($X= 0, 1, 1.5$ y 3).

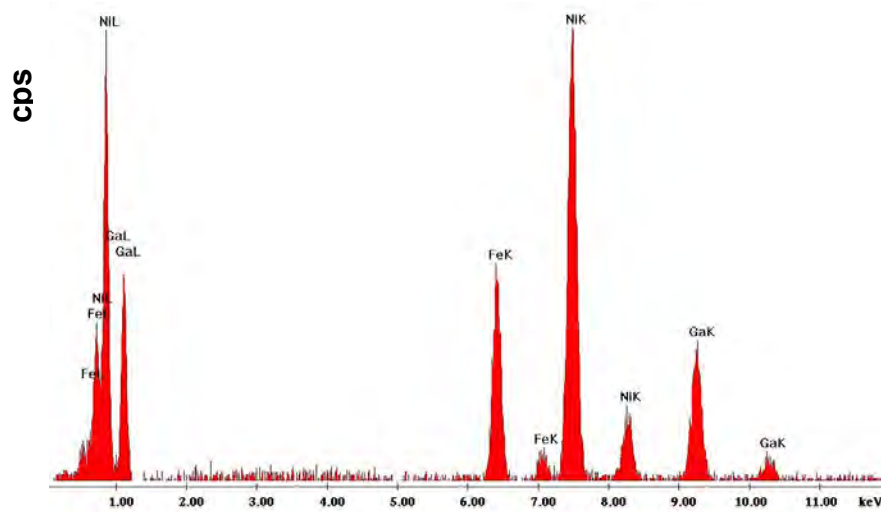


Figura 33. Espectro característico de EDS para la aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$

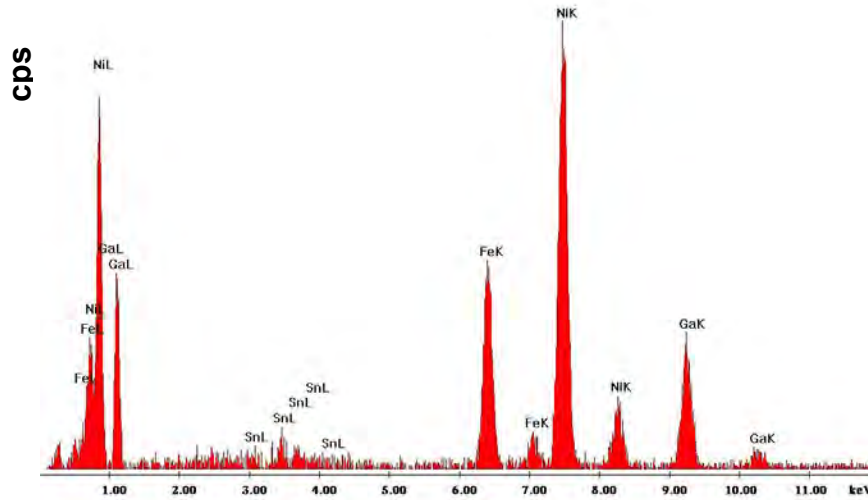


Figura 34. Espectro característico de EDS para la aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{26}Sn_1$

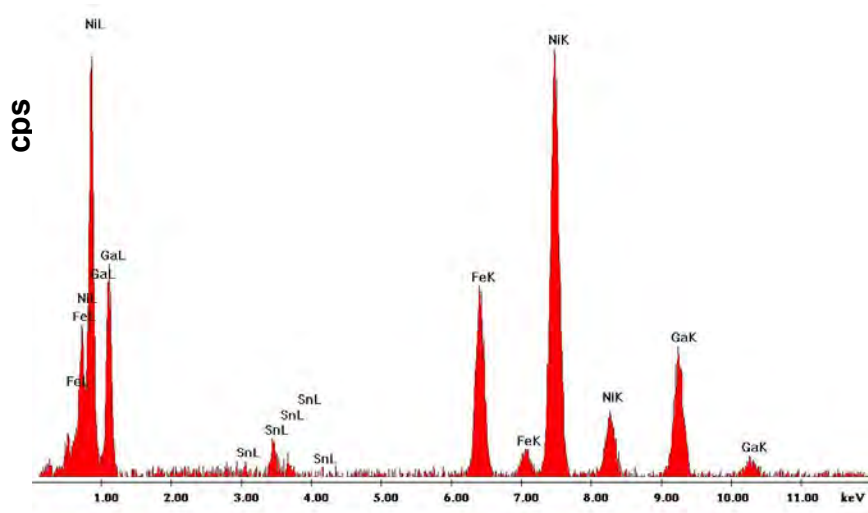


Figura 35. Espectro característico de EDS para la aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{25.5}Sn_{1.5}$

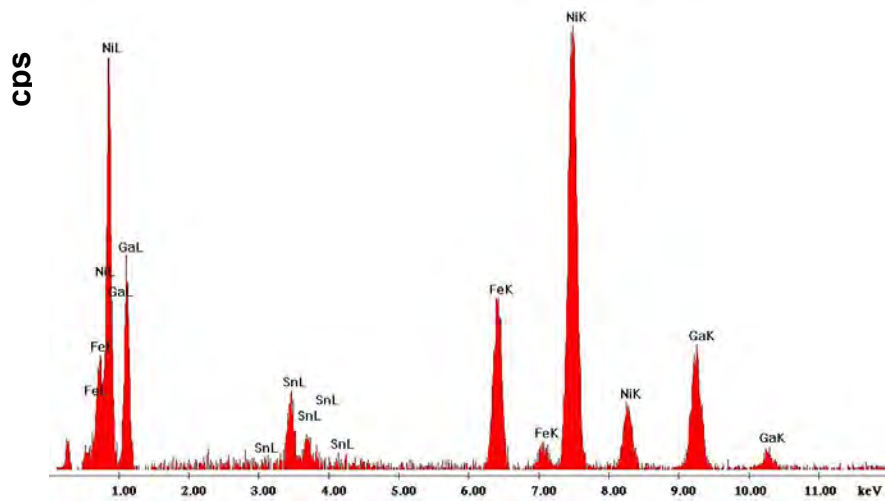


Figura 36. Espectro característico de EDS para la aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{24}Sn_3$

A continuación se muestra 1 espectro característico de EDS para cada aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27-X}Al_X$ ($X= 0, 1, 1.5$ y 3).

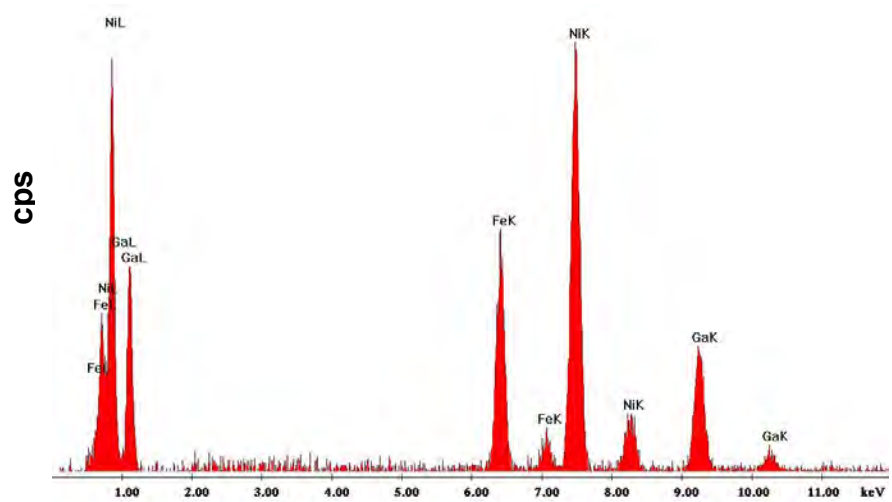


Figura 37. Espectro característico de EDS para la aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$

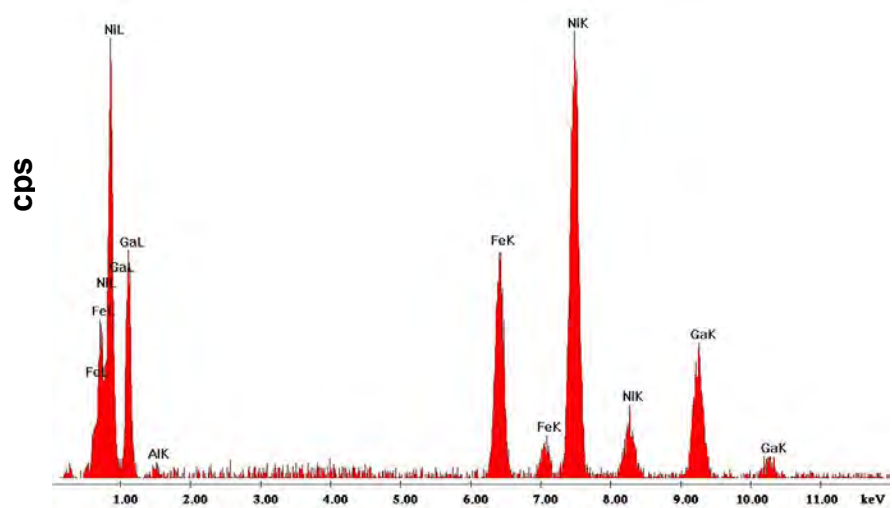


Figura 38. Espectro característico de EDS para la aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{26}Al_1$

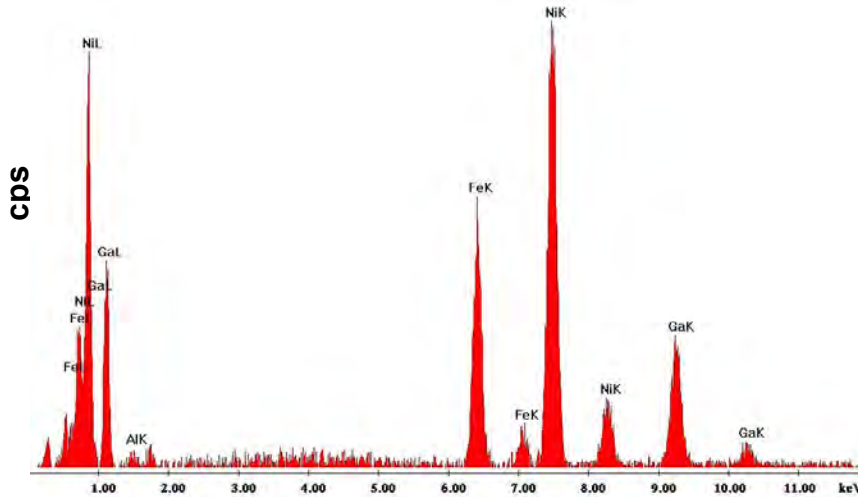


Figura 39. Espectro característico de EDS para la aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{25.5}Al_{1.5}$

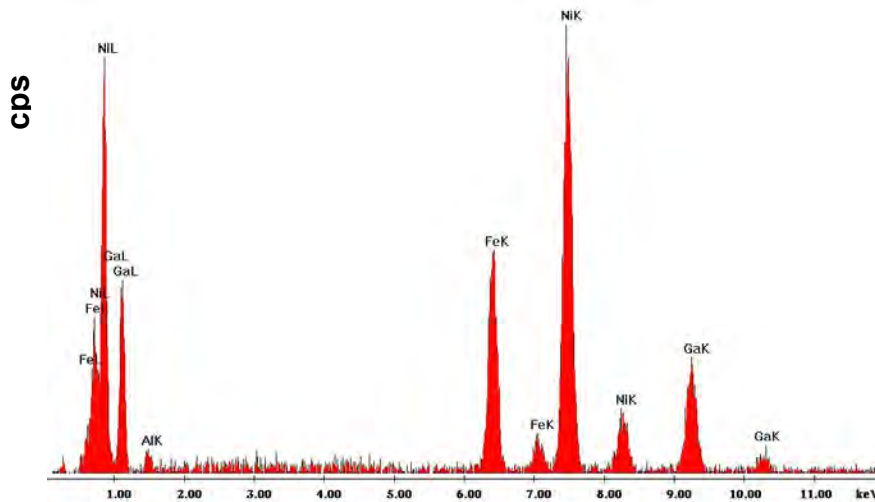


Figura 40. Espectro característico de EDS para la aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{24}Al_3$

La composición final de cada aleación se muestra en la tabla 7 y 8, el cual es el promedio de 11 lecturas (adquisiciones). Los valores mostrados están dados en porcentaje atómico. En las aleaciones donde se sustituyó Ga por Sn se observan pequeñas variaciones en el contenido de Ni y Fe pero manteniendo la tendencia propuesta de aumentar el contenido de Sn y disminuir el contenido de Ga. En las aleación en las que se sustituyó Ga por Al se observan pequeñas variaciones en el contenido de Ni y Fe, pero se logró mantener la tendencia respecto a las composiciones nominales como en el caso de las aleaciones con Sn, en la cual se aumenta el contenido de Al y se disminuye el contenido de Ga.

Tabla 7. Composición final para cada aleación con Sn

Composición nominal (at. %)	Ni	Fe	Ga	Sn
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$	54.4 ± 0.8	17.4 ± 0.6	28.2 ± 0.6	0.0
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{26}\text{Sn}_1$	54.7 ± 0.4	17.9 ± 0.3	25.7 ± 0.6	1.7 ± 0.2
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{25.5}\text{Sn}_{1.5}$	55.1 ± 0.5	16.7 ± 0.4	25.9 ± 0.5	2.3 ± 0.3
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{24}\text{Sn}_3$	55.9 ± 0.5	15.5 ± 0.4	24.2 ± 0.4	4.4 ± 0.4

Tabla 8. Composición final para cada aleación con Al

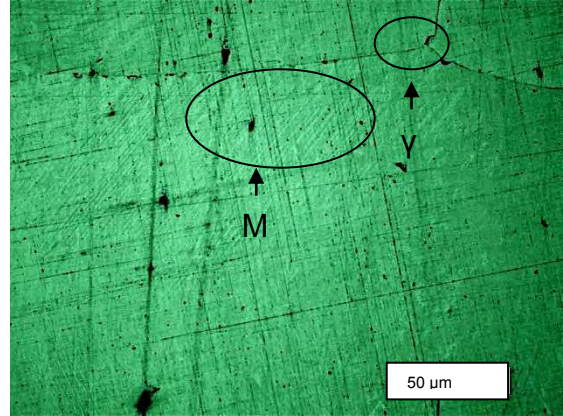
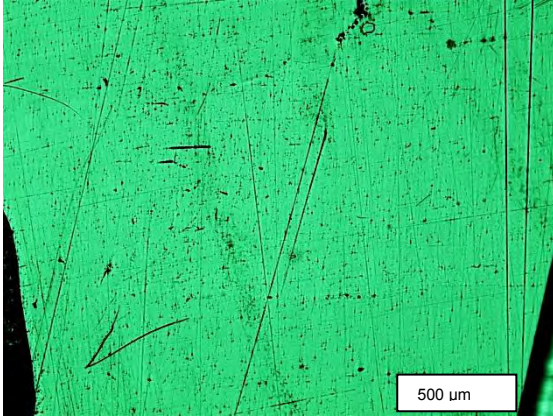
Composición nominal (at. %)	Ni	Fe	Ga	Al
$\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$	53.6 ± 0.6	19.2 ± 0.4	27.1 ± 0.9	0.0
$\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}\text{Al}_1$	53.4 ± 0.4	19.1 ± 0.4	25.7 ± 0.4	1.8 ± 0.3
$\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{25.5}\text{Al}_{1.5}$	53.2 ± 0.5	19.0 ± 0.3	25.1 ± 0.8	2.7 ± 0.6
$\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{24}\text{Al}_3$	53.6 ± 0.6	19.1 ± 0.4	23.6 ± 0.6	3.7 ± 0.5

4.2 Análisis microestructural

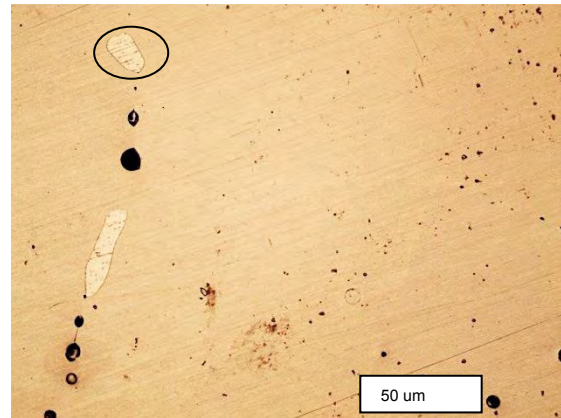
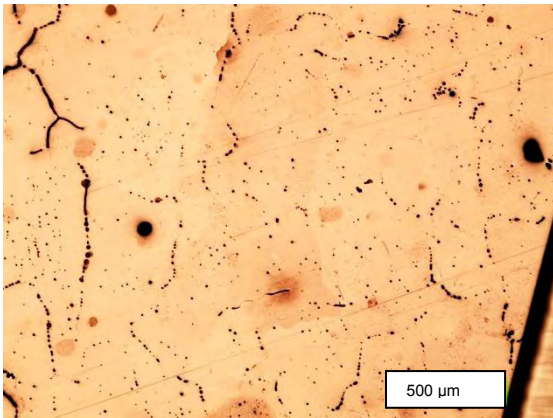
La caracterización microestructural de las aleaciones se realizó mediante microcopia óptica. Las micrografías se muestran en las figuras 41 y 54. La microestructura depende fuertemente de la composición química y del tratamiento térmico empleado.

Efecto del estaño en la aleación Ni-Fe-Ga

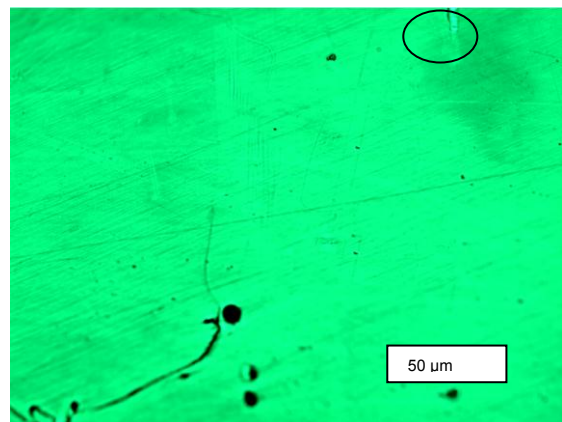
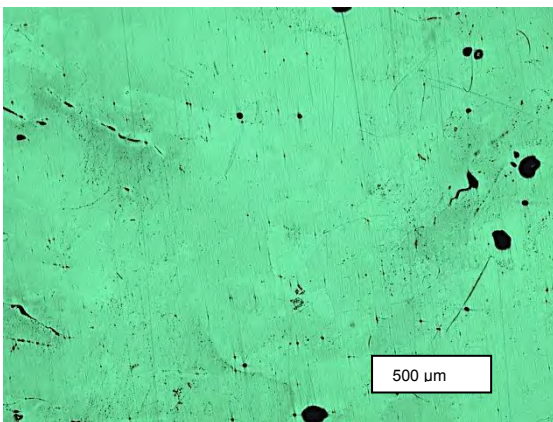
En la figura 41-(a) se observa la presencia de poros y pequeños precipitados, que pueden ser la presencia de otra fase. Estos precipitados como puede verse a mayores aumentos en la misma figura, se localizan en los límites de grano. Si se observa detalladamente en esa micrografía se puede ver la fase martensítica, lo cual indica que la transformación martensítica está por encima de temperatura ambiente. En las figuras 41 (b), (c) y (d), los precipitados también aparecen principalmente en la frontera de grano. En estas aleaciones ya no se observa microestructura de martensita, lo cual indica que su temperatura de transformación y está por debajo de la temperatura ambiente, en la figura 41 (b) y (d) se alcanza ver detalladamente la frontera de grano y la segunda fase y más detalladamente.



(a) Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇

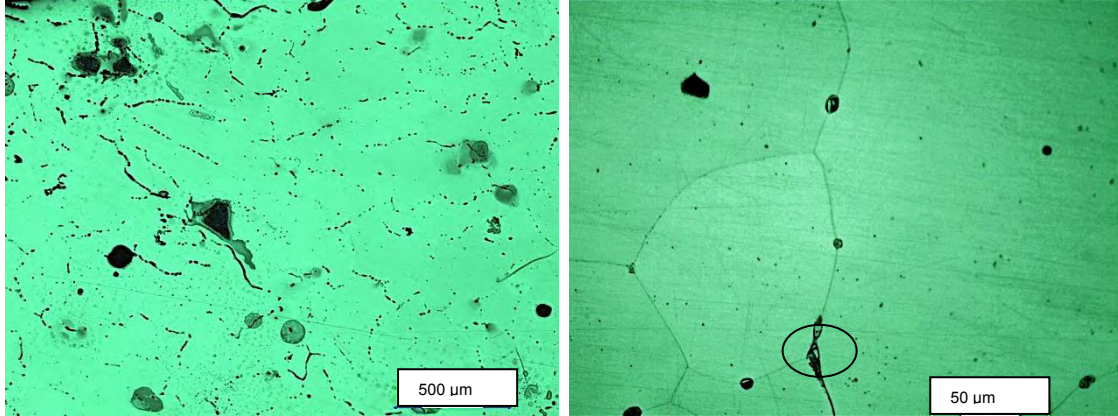


(b) 1 at. % Sn



(c) 1.5 at. % Sn

Figura 41. Micrografías de las aleaciones dopadas con Sn.

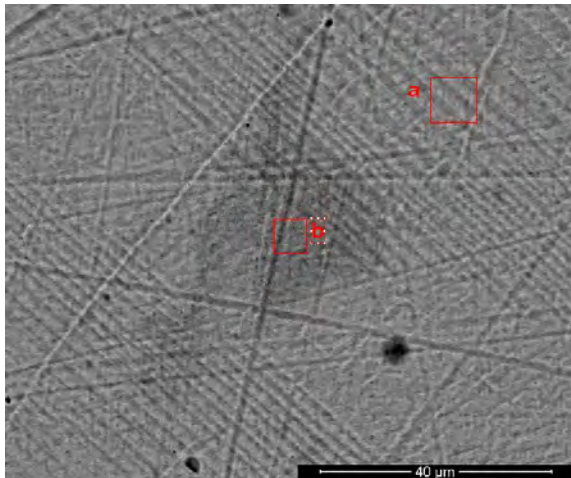


(b) (3 at. % Sn)

Figura 42. Micrografías de las aleaciones dopadas con Sn.

A continuación se muestran el análisis de energía dispersiva de rayos x para determinar la presencia y composición de la otra fase presente en cada aleación como se muestra en las micrografías para cada aleación con zona a) y b) para las aleaciones con Sn.

Aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$



Zona a

Elemento	% at.
FeK	17.1 ± 0.1
NiK	54.1 ± 0.8
GaK	28.8 ± 0.9

Zona b

Elemento	% at.
FeK	17.4 ± 0.3
NiK	54.0 ± 0.4
GaK	28.6 ± 0.7

Figura 43. Aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$
(MEB-Quanta 200- Modo BSD).

Zona a

Zona b

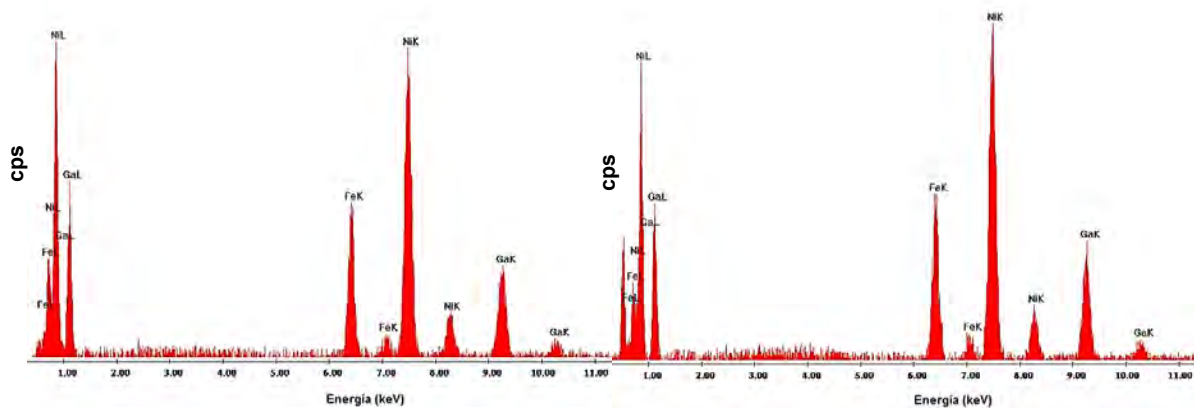


Figura 44. Espectros EDS zona a y b de la aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$

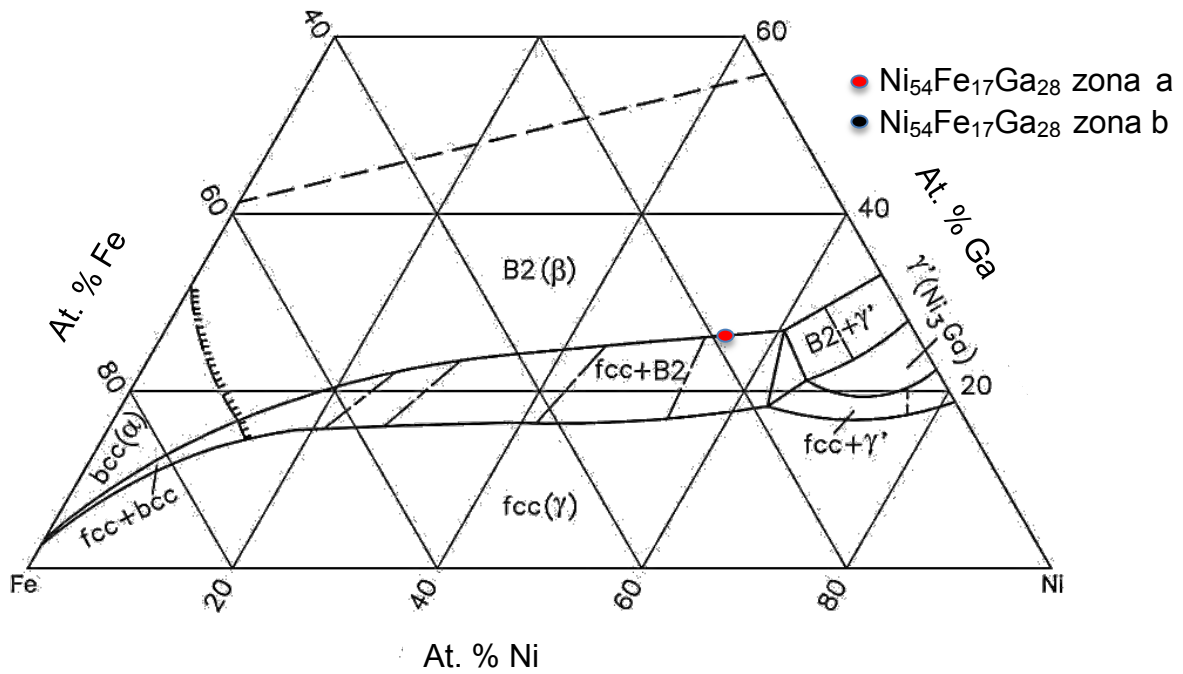
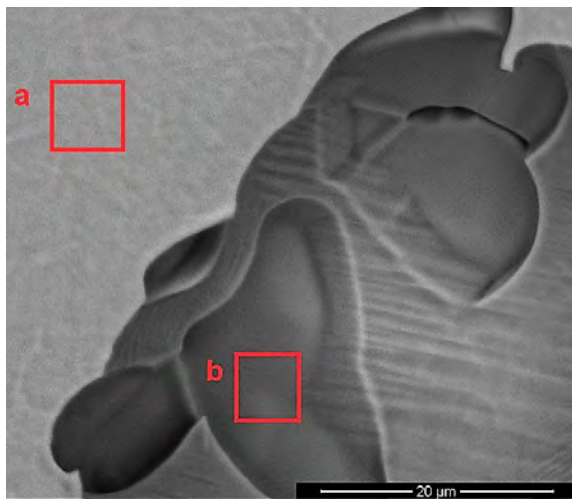


Figura 45. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$

Aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{26}Sn_1$



Zona a

Elemento	% at.
SnL	1.6 ± 0.1
FeK	17.2 ± 0.5
NiK	54.4 ± 0.3
GaK	26.8 ± 0.6

Zona b

Elemento	% at.
SnL	0.6 ± 0.1
FeK	26.0 ± 1.2
NiK	58.2 ± 1.0
GaK	14.2 ± 1.4

Figura 46. Aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{26}Sn_1$
(MEB-Quanta 200- Modo BSD).

Zona a

Zona b

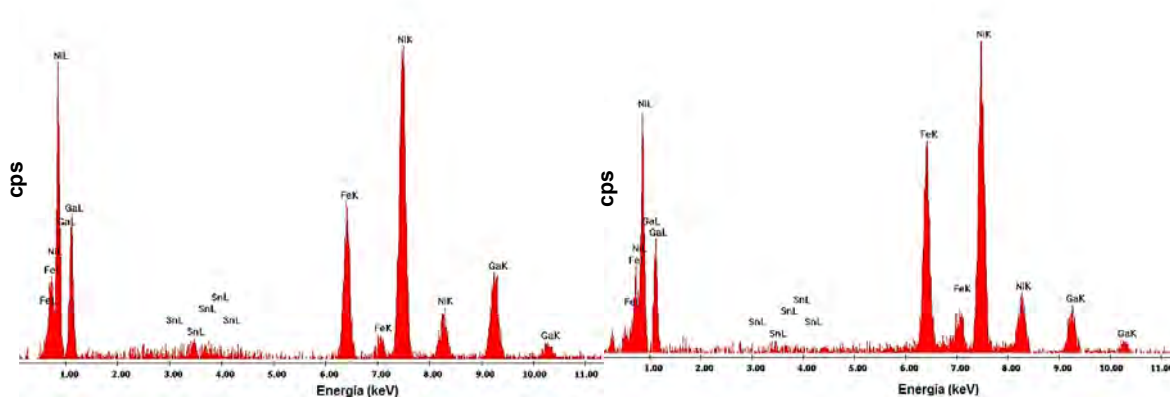


Figura 47. Espectros EDS zona a y b de la aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{26}Sn_1$

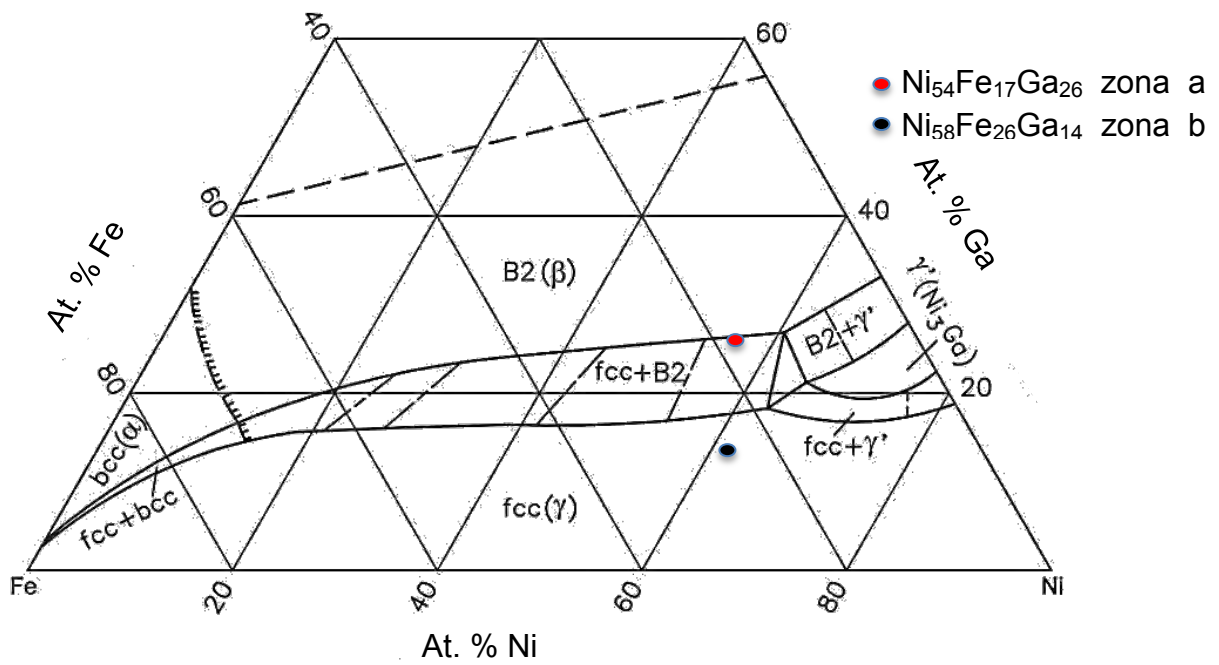
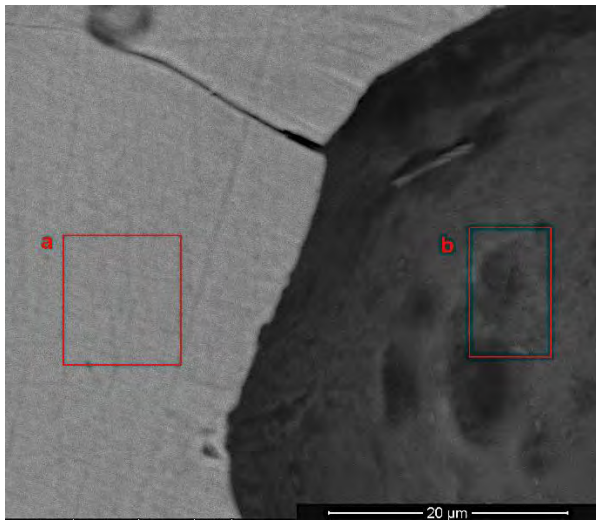


Figura 48. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{26}Sn_1$

Aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{25.5}Sn_{1.5}$



Zona a

Elemento	At. %
SnL	2.3 ±0.1
FeK	17.7 ±0.5
NiK	55.0 ±0.2
GaK	25.0 ±0.7

Zona b

Elemento	At. %
SnL	1.1 ±0.3
FeK	24.2 ±0.6
NiK	60.4 ±1.4
GaK	14.3 ±1.8

Figura 49. Aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{25.5}Sn_{1.5}$ (MEB-Quanta 200- Modo BSD).

Zona a

Zona b

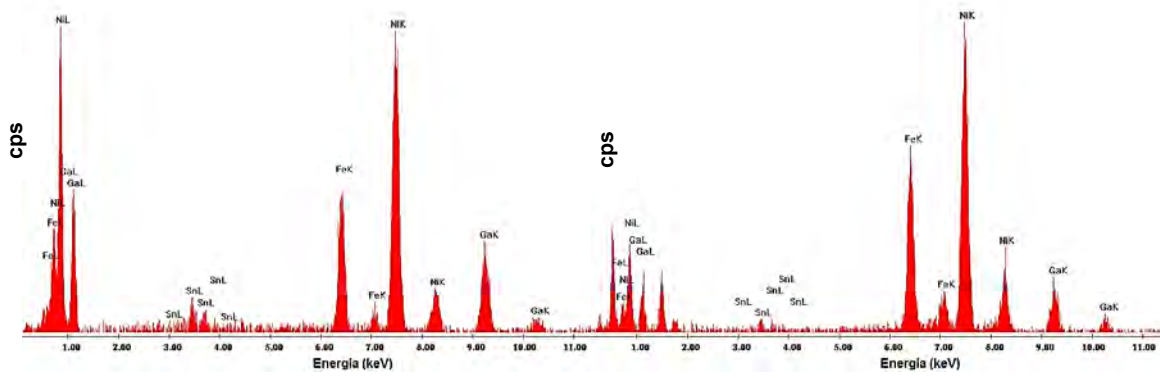


Figura 50. Espectros EDS zona a y b de la aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{25.5}Sn_{1.5}$

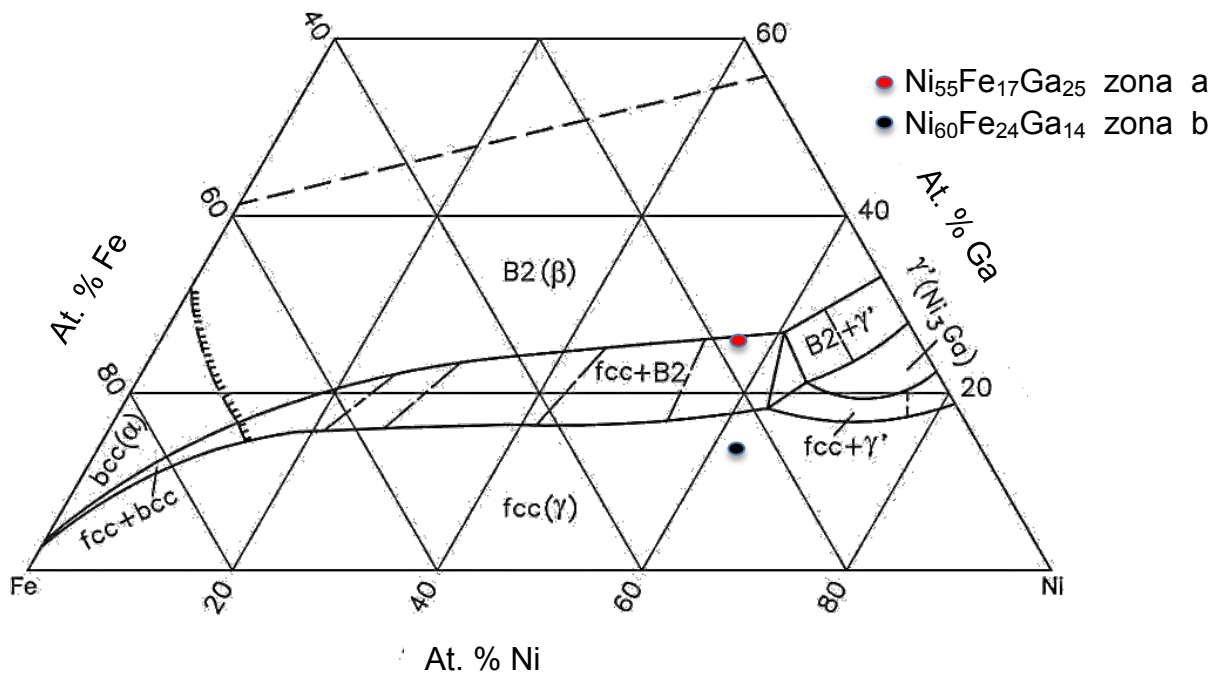
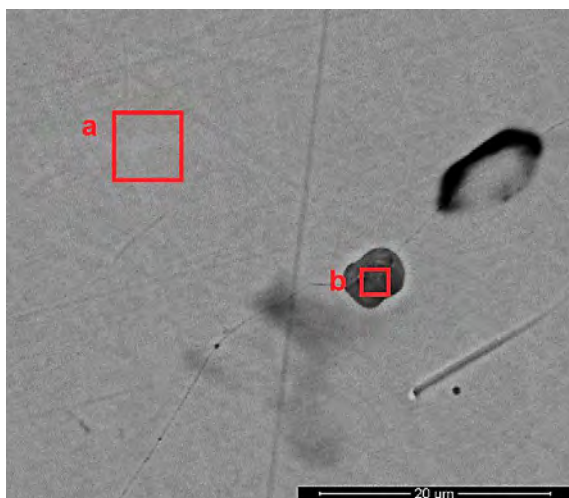


Figura 51. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{25.5}Sn_{1.5}$

Aleación $Ni_{54}Fe_{18}Ga_{24}Sn_3$



Zona a

Elemento	At. %
SnL	3.4 ±0.9
FeK	15.6 ±0.3
NiK	56.2 ±1.0
GaK	24.8 ±0.6

Zona b

Elemento	At. %
SnL	2.6 ±0.2
FeK	17.2 ±0.2
NiK	58.4 ±0.3
GaK	21.8 ±0.2

Figura 52. Aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{24}Sn_3$ (MEB-Quanta 200- Modo BSD).

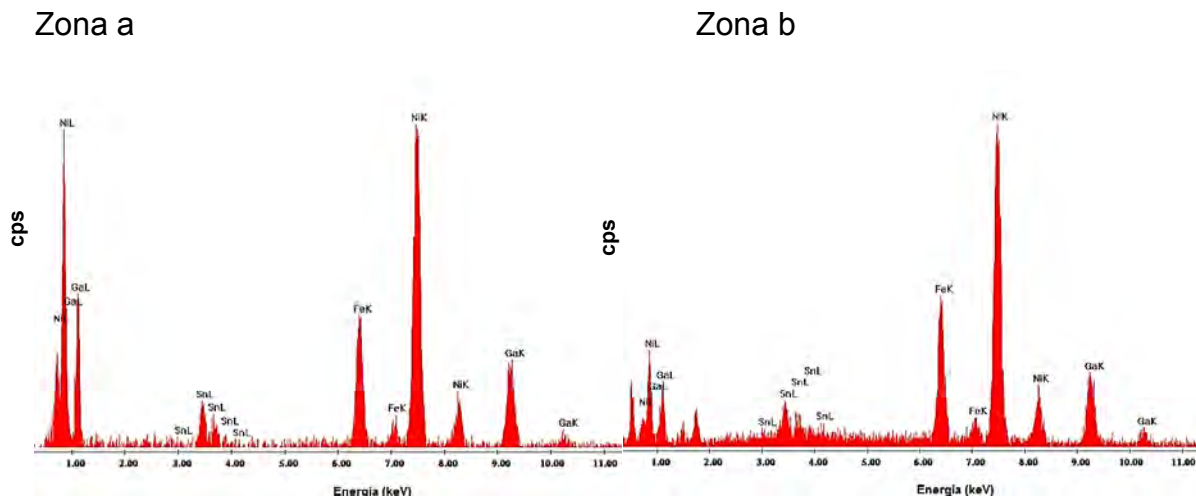


Figura 53. Espectros EDS zona a y b de la aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{24}Sn_3$

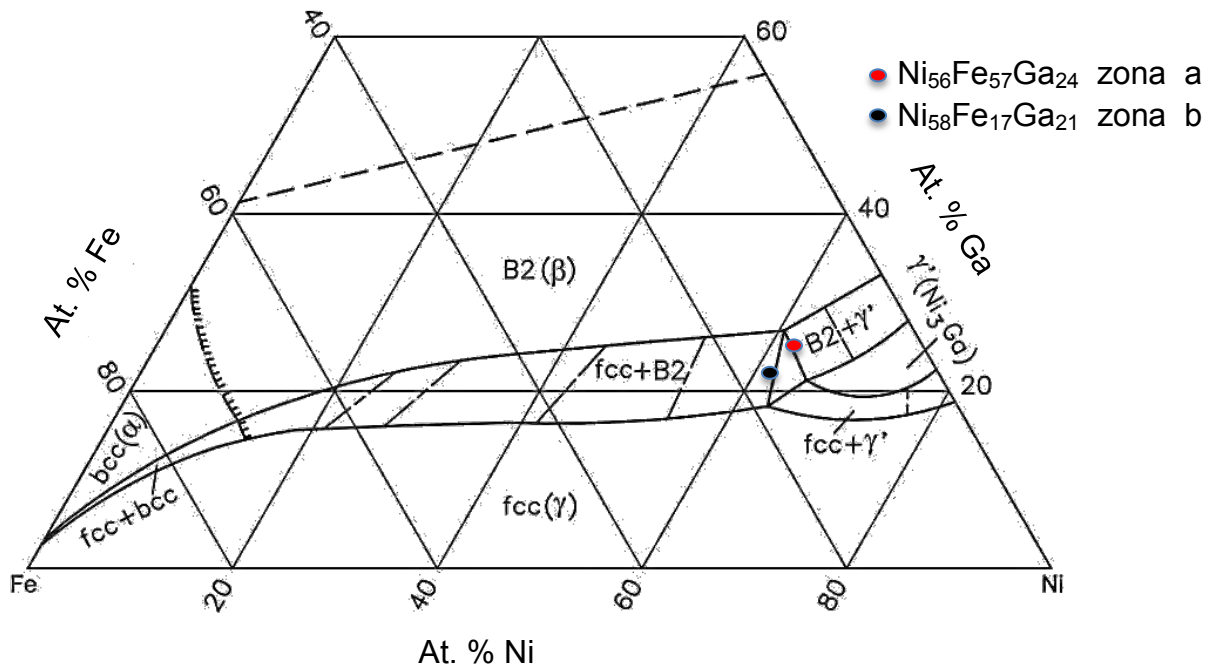


Figura 54. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{24}\text{Sn}_3$

Efecto del aluminio en el Ni-Fe-Ga.

En las figuras 54 (a), (b), (c) y (d) no se percibe transformación martensítica, pero la presencia de una segunda fase aparece desde la figura a) y se mantiene hasta la figura d) que es la aleación dopada con Al, donde la segunda fase hace presencia en la frontera de grano.

Se puede observar además que segunda fase, presenta diferentes tamaños y formas, en la frontera de grano, en general tienen forma alargada en la frontera de grano y en algunos casos son ovalados cuando se presentan dentro del grano como se observa en la figura 54-(c).

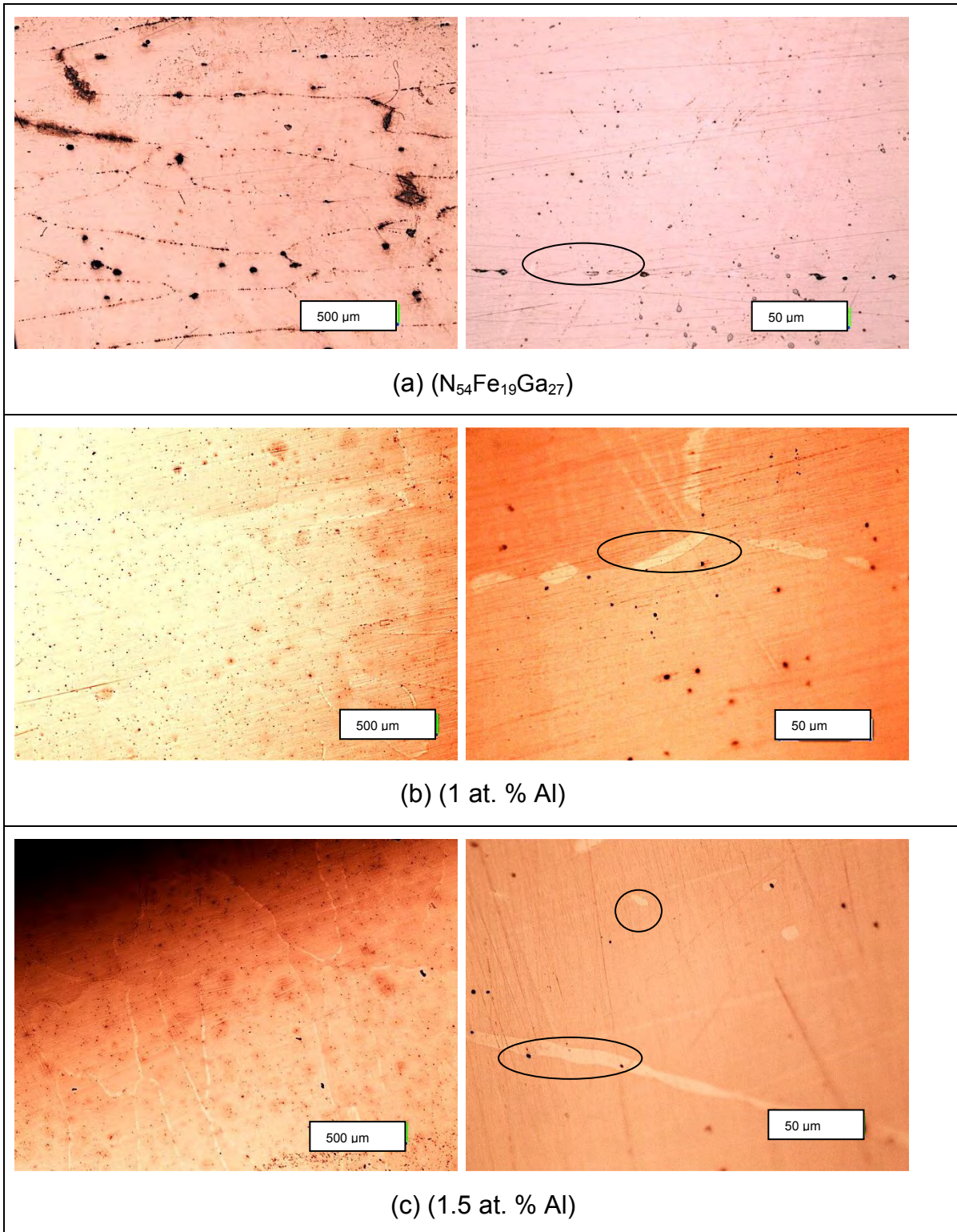


Figura 54. Micrografías de las aleaciones dopadas con Al.

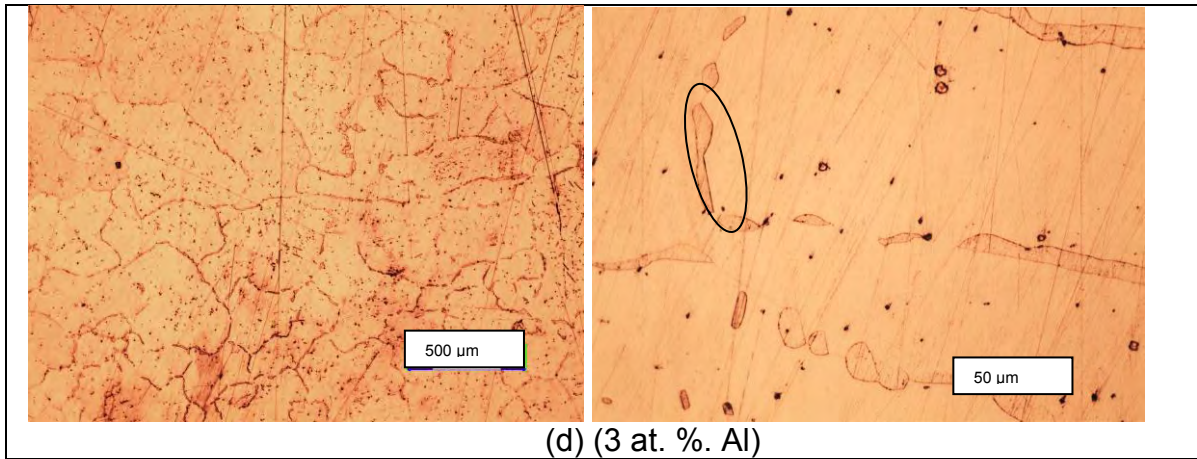
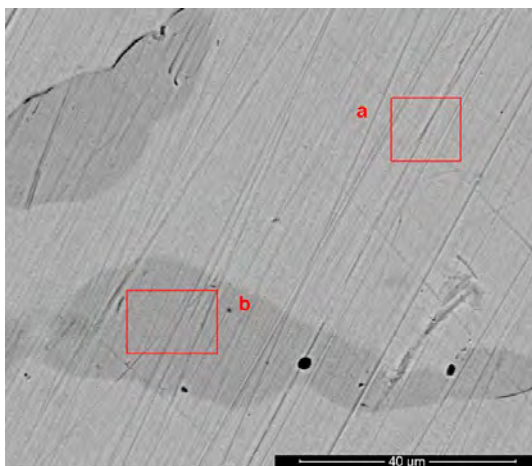


Figura 55. Micrografías de las aleaciones dopadas con Al.

A continuación se muestran el análisis de energía dispersiva de rayos x para determinar la presencia y composición de la segunda fase, presente en cada aleación como se muestra en las micrografías para cada aleación con zona a) y b) para las aleaciones con Al.

Aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$



Zona a

Elemento	% at.
FeK	18.9 ±0.1
NiK	53.7 ±0.5
GaK	27.4 ±0.4

Zona b

Elemento	% at.
FeK	28.0 ±0.3
NiK	54.3 ±0.2
GaK	17.7 ±0.2

Figura 56. Aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ (MEB-Quanta 200- Modo BSD).

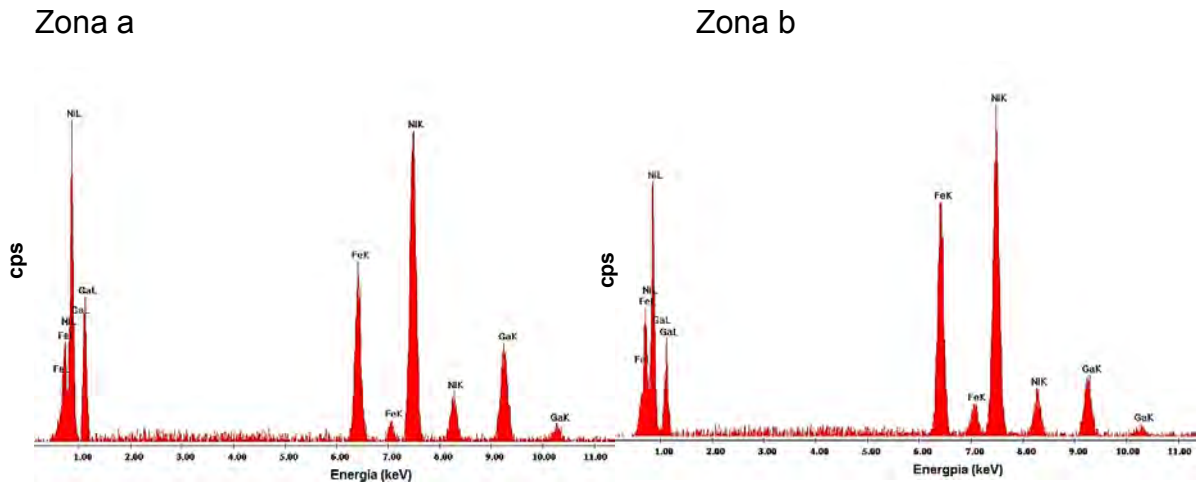


Figura 57. Espectros EDS zona a y b de la aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$

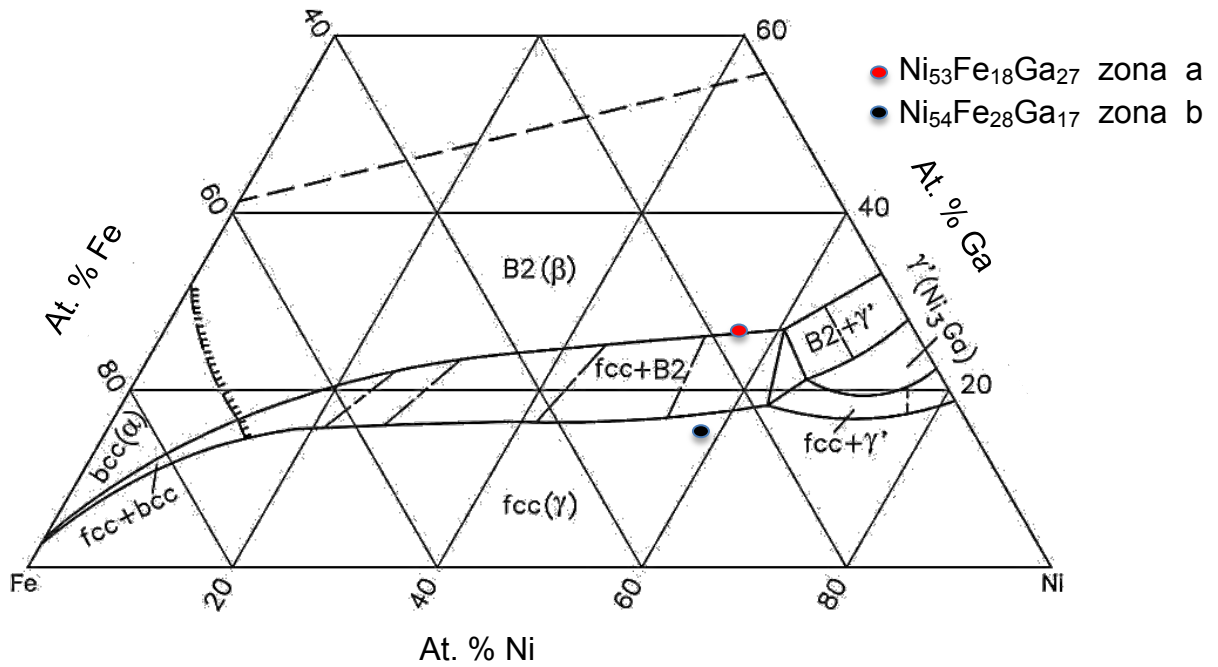
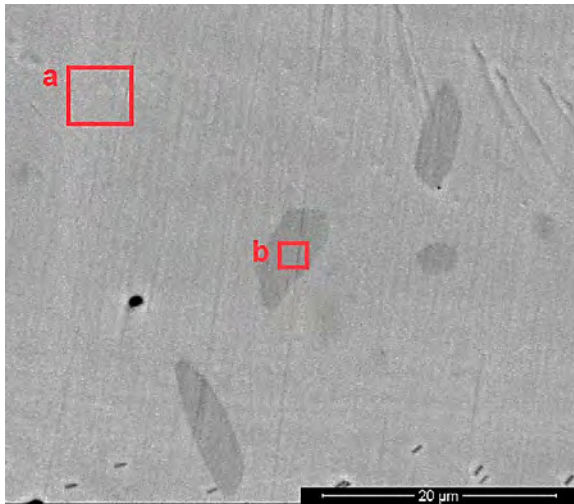


Figura 58. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$

Aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{26}Al_1$



Zona a

Elemento	% at.
AlK	1.5 ±0.5
FeK	19.0 ±0.1
NiK	53.1 ±0.4
GaK	26.4 ±0.8

Zona b

Elemento	% at.
AlK	0.7 ±0.8
FeK	28.2 ±0.3
NiK	54.1 ±0.2
GaK	17.0 ±0.3

Figura 59. Aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{26}Al_1$ (MEB-Quanta 200- Modo BSD).

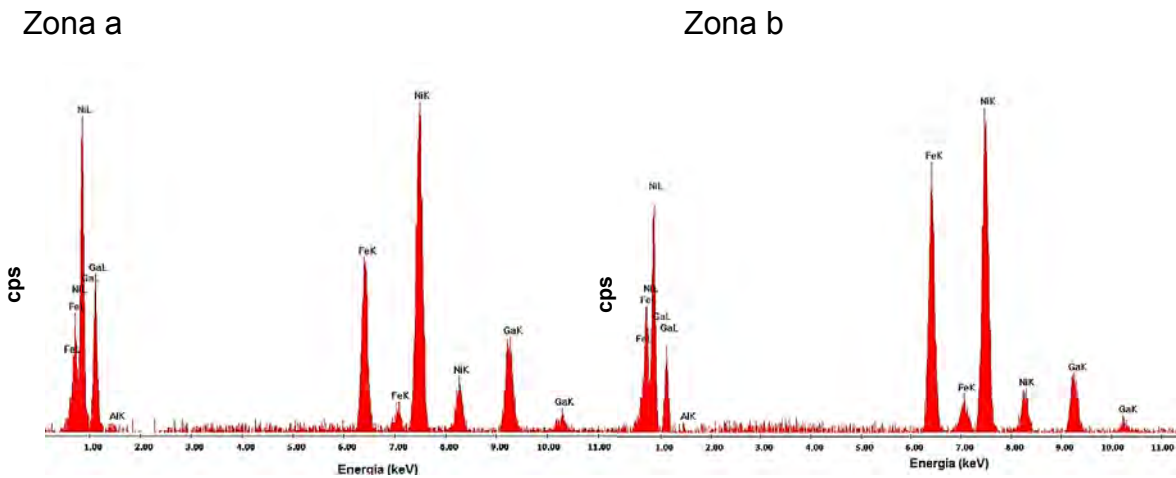


Figura 60. Espectros EDS zona a y b de la aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{26}Al_1$

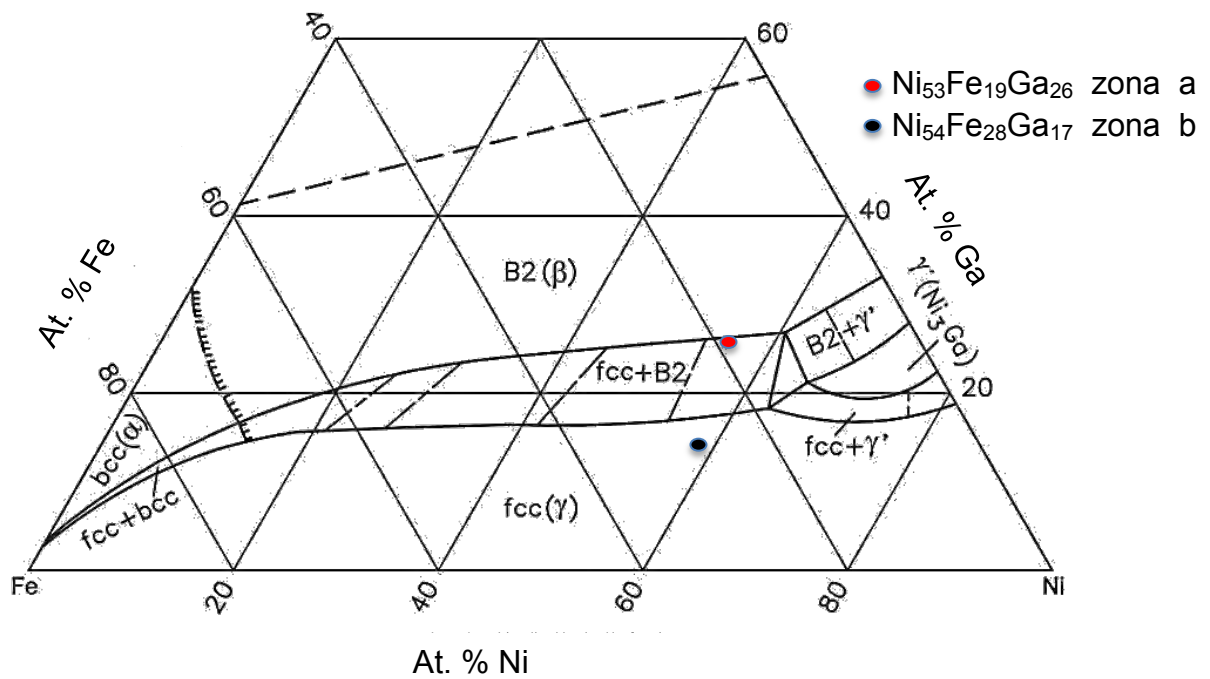
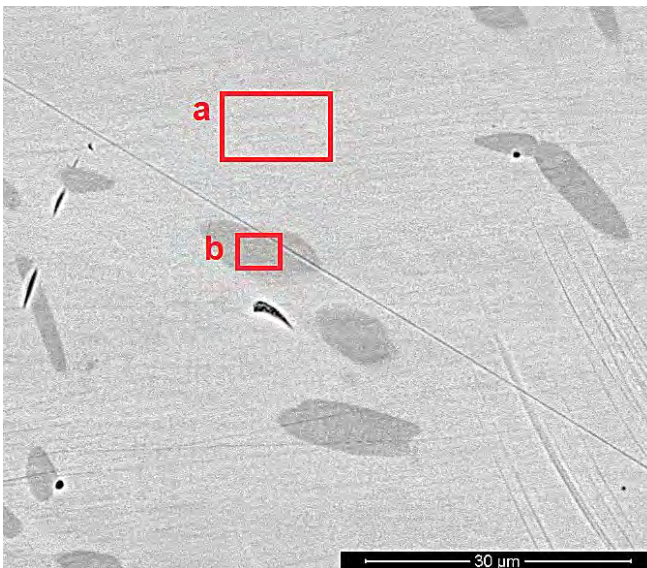


Figura 61. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{26}Al_1$

Aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{25.5}Al_{1.5}$



Zona a

Elemento	% at.
AlK	2.5 ±0.6
FeK	19.4 ±0.3
NiK	52.7 ±0.3
GaK	25.4 ±0.5

Zona b

Elemento	% at.
AlK	1.5 ±0.5
FeK	27.7 ±0.4
NiK	54.5 ±0.4
GaK	16.3 ±0.4

Figura 62. Aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{25.5}Al_{1.5}$ (MEB-Quanta 200- Modo BSD).

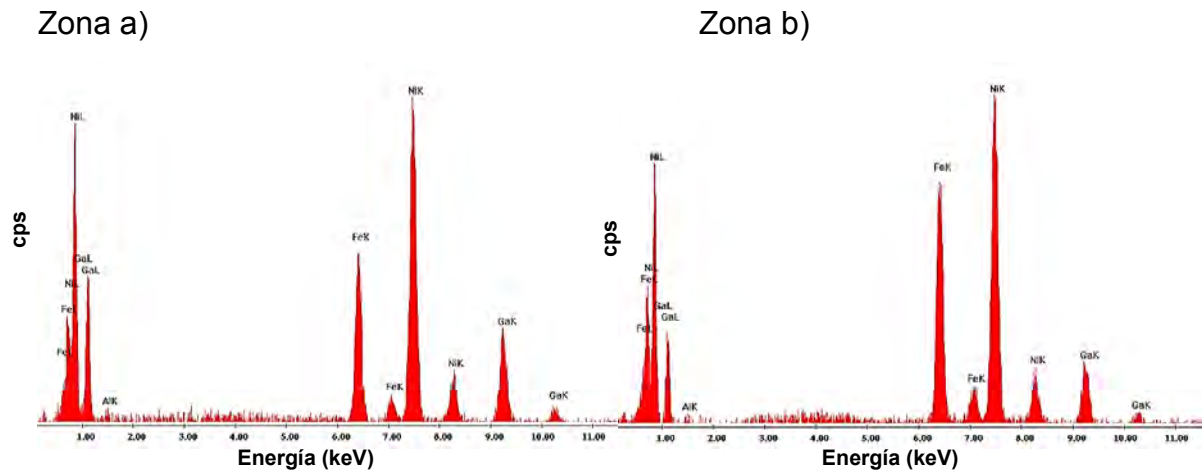


Figura 63. Espectros EDS zona a y b de la aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{25.5}Al_{1.5}$

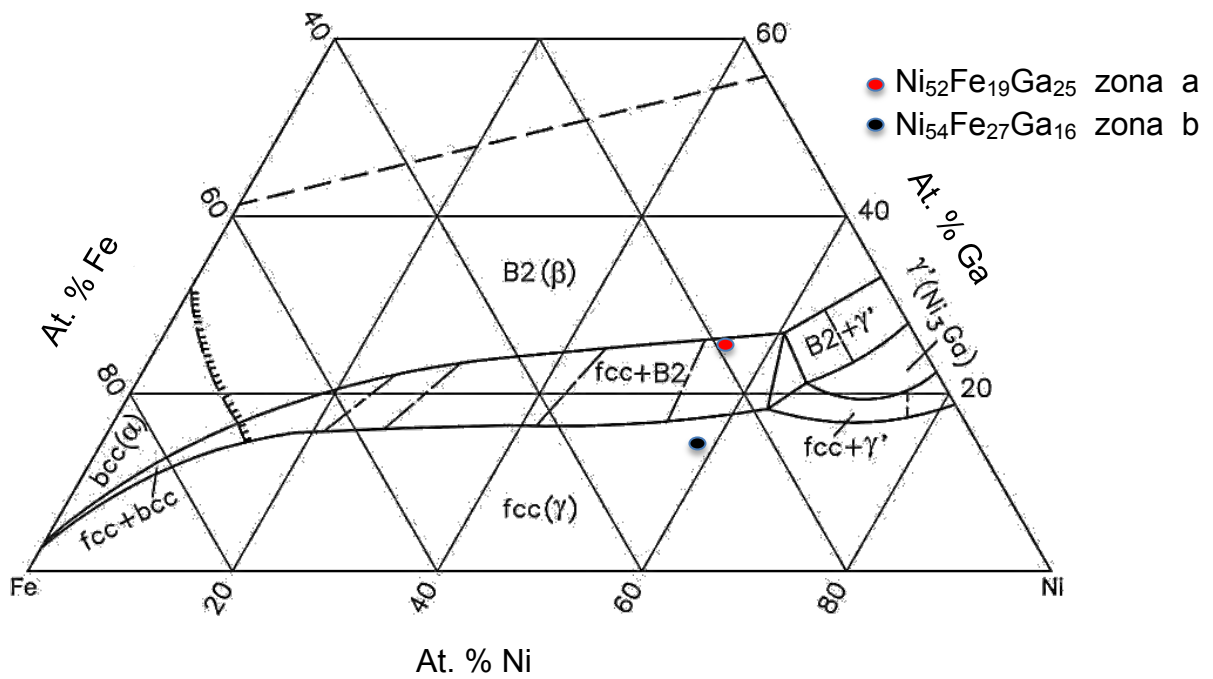


Figura 64. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{25.5}Al_{1.5}$

Aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{26}Al_3$



Zona a

Elemento	% at.
AlK	4.4 ±0.3
FeK	18.6 ±0.1
NiK	52.9 ±0.7
GaK	24.1 ±0.3

Zona b

Elemento	% at.
AlK	1.6 ±0.4
FeK	28.3 ±0.4
NiK	54.1 ±0.9
GaK	16.0 ±0.5

Figura 65. Aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{26}Al_3$ (MEB-Quanta 200- Modo BSD).

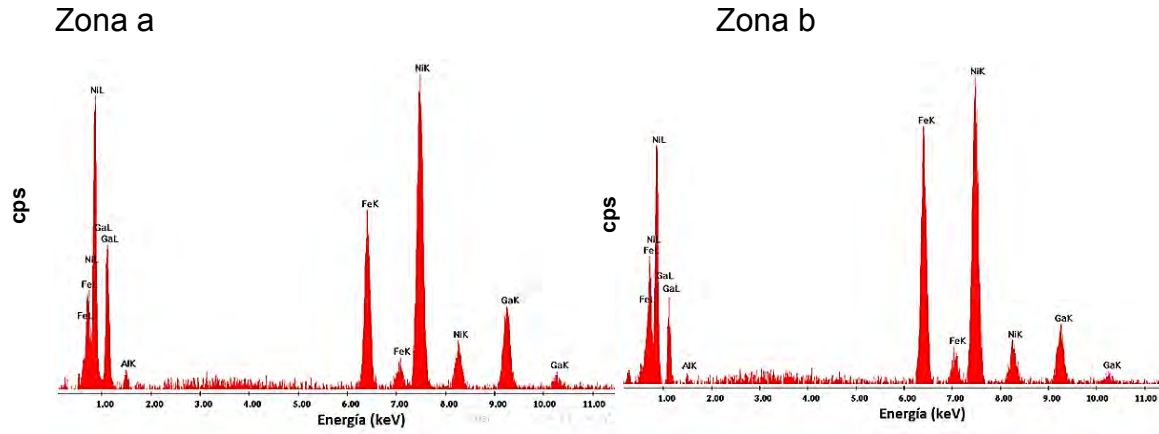


Figura 66. Espectros EDS zona a y b de la aleación $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{26}Al_3$

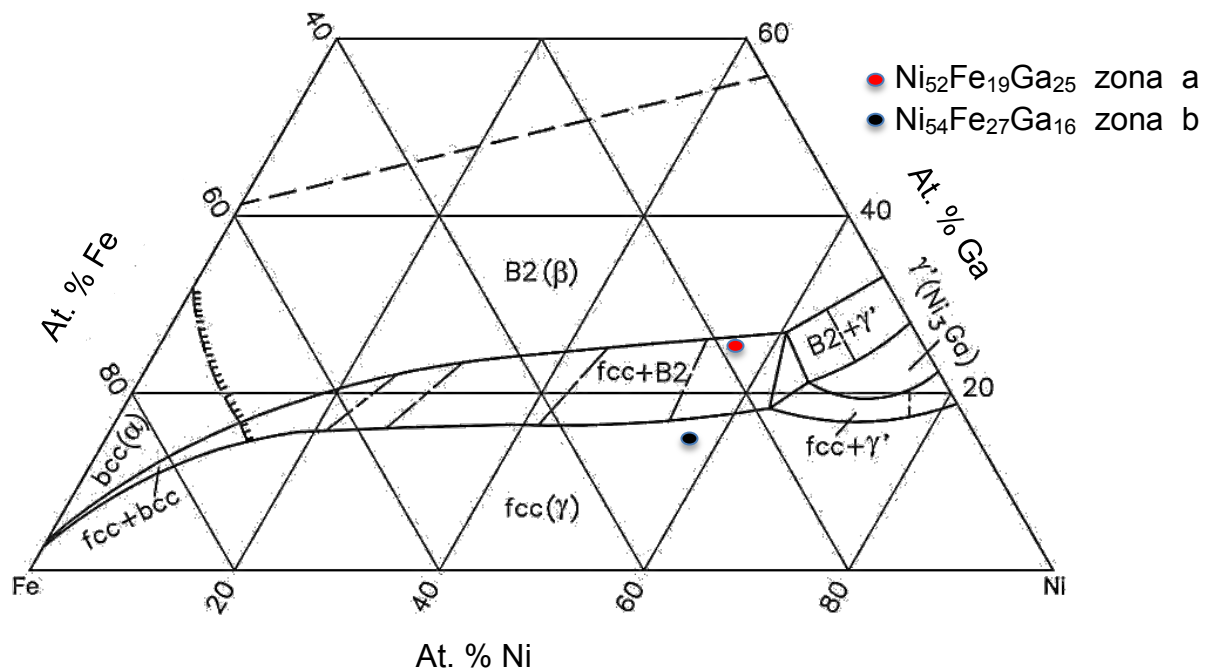


Figura 67. Diagrama de fases Ni-Fe-Ga con composición de la zona a y b de la aleación $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}\text{Al}_3$

Con ayuda de la Isoterma del sistema Ni-Fe-Ga a 1000 °C y con la composición de la zona b) en el caso de las aleaciones: $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{26}\text{Sn}_1$, $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{25.5}\text{Sn}_{1.5}$, $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$, $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}\text{Al}_1$, $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{25.5}\text{Al}_{1.5}$ y $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}\text{Al}_3$ se determinó la presencia de fase gamma en cada una de ellas y una posible combinación entre una estructura FCC y B2. En el caso de $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ y $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{24}\text{Sn}_3$, no se logró determinar la presencia de fase gamma mediante el análisis de energía dispersiva de rayos X.

4.5 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X permitió corroborar por un lado los resultados de la calorimetría diferencial de barrido, es decir si las temperaturas de transformación estaban por encima de la temperatura ambiente. Por otro lado, nos permitió saber si estaban presentes las fases ordenadas como la Heusler $L2_1$.

Los patrones de difracción indexados se muestran en la figura 68 para las aleaciones con Sn y en la figura 69 para las aleaciones con Al, los cuales se indexaron con las siguientes cartas cristalográficas:

- Carta cristalográfica 01-077-7907 grupo espacial 221, parámetros de red: $a=0.3583$ $\alpha=90^\circ$. Fase gamma
- Carta cristalográfica 04-014-5690 grupo espacial 225, parámetros de red: $a=0.5774$ $\alpha=90^\circ$. Fase $L2_1$

En el caso de la estructura martensítica, los picos fueron identificados utilizando patrón de difracción mostrado en la figura 67 de la referencia [41].

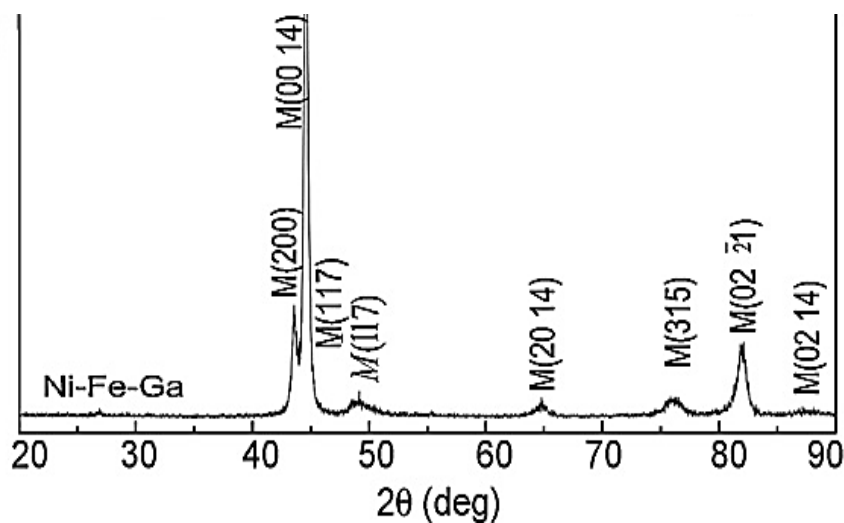


Figura 68. Patrón de difracción martensita 14M [41].

En la figura 68 se muestran los patrones de difracción para las aleaciones con Sn, donde se observa la presencia de una martensita modulada 14M para la aleación 0 at. % Sn, representada por los picos (0014), (200), (117) y (315)). En la aleación con 1 at. % de Sn se observa la presencia de martensita 14M representada por el pico (0014), fase $L2_1$ representada por los picos (220), (400), y (422), también

aparentemente el pico (111) de la fase gamma se traslapa con el pico de martensita (0014). En la aleación con 3 at. % de Sn se observa la presencia de fase $L2_1$ representada por los picos (220), (400) y (422), así como presencia de fase gamma representada por el pico (111). Comparando con las curvas de DSC la temperatura M_f para las aleaciones con 0 at. % y 1 at. % Sn está alrededor o por encima de la temperatura ambiente por eso se observa fase martensítica en los difractogramas, y con 3 at. % Sn está por debajo de la temperatura ambiente por eso solo se observa fase $L2_1$. Y se corrobora la presencia de fase gamma que se mostró con los análisis de EDS y el análisis microestructural.

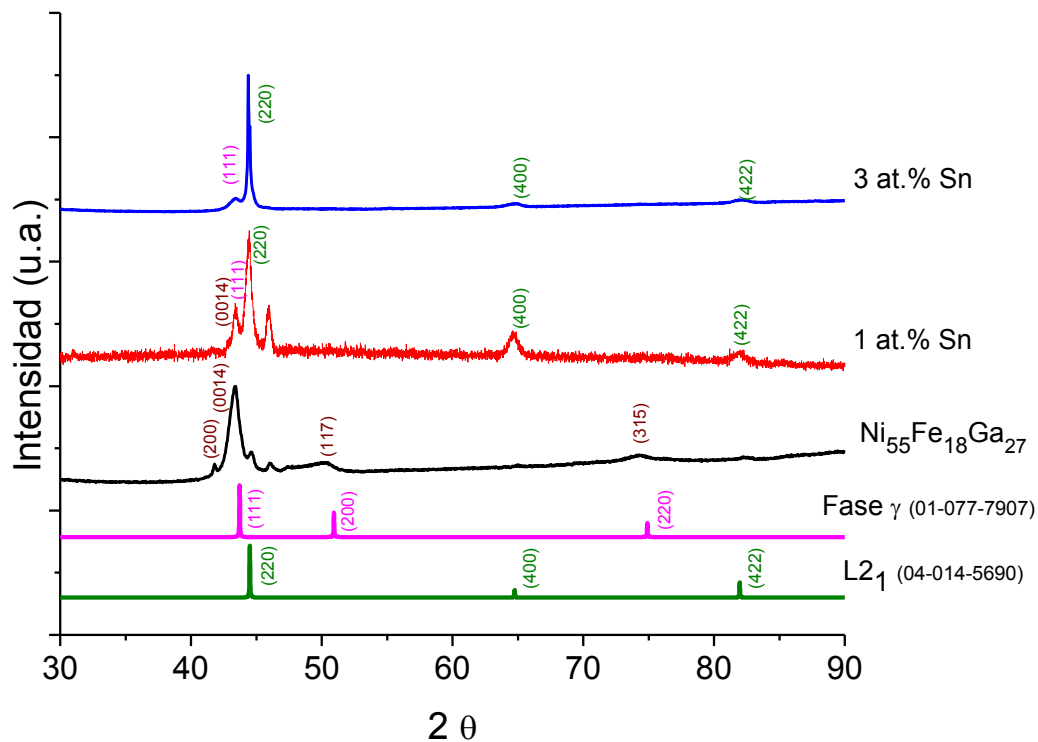


Figura 69. Patrón de difracción para aleaciones con Sn.

En la figura 69 se muestran los patrones de difracción para las aleaciones con Al, donde se observa en todos los casos la presencia de fase $L2_1$, representada por los picos (220), (400) y (422). Y también se observa la presencia de fase gamma representada por los picos (111) y (200). Con el aumento de contenido de Al, se observa un ligero desplazamiento hacia la derecha, el cual puede ser atribuido a una disminución en el parámetro de red, ya que el átomo de Al es de menor tamaño que el átomo de Ga. Comparando con los resultados de DSC las

aleaciones presentan una temperatura A_f por debajo de la temperatura ambiente, por eso solo presentan fase $L2_1$ y la presencia de fase gamma confirma la fase de los precipitados observados en las micrografías y análisis de EDS.

Se realizó un refinamiento rietveld mediante el programa powdercell, para determinar el porcentaje de fase gamma en las aleaciones con Al, ya que solo presentan fase $L2_1$ y fase gamma, en la tabla 9 se muestran los porcentajes para las aleaciones $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$, 1 at. % Al y 3 at. % Al, donde se observa que al incrementar el contenido de Al, la fase gamma aumenta. Imágenes y resultados del refinamiento se muestran en el anexo 1.

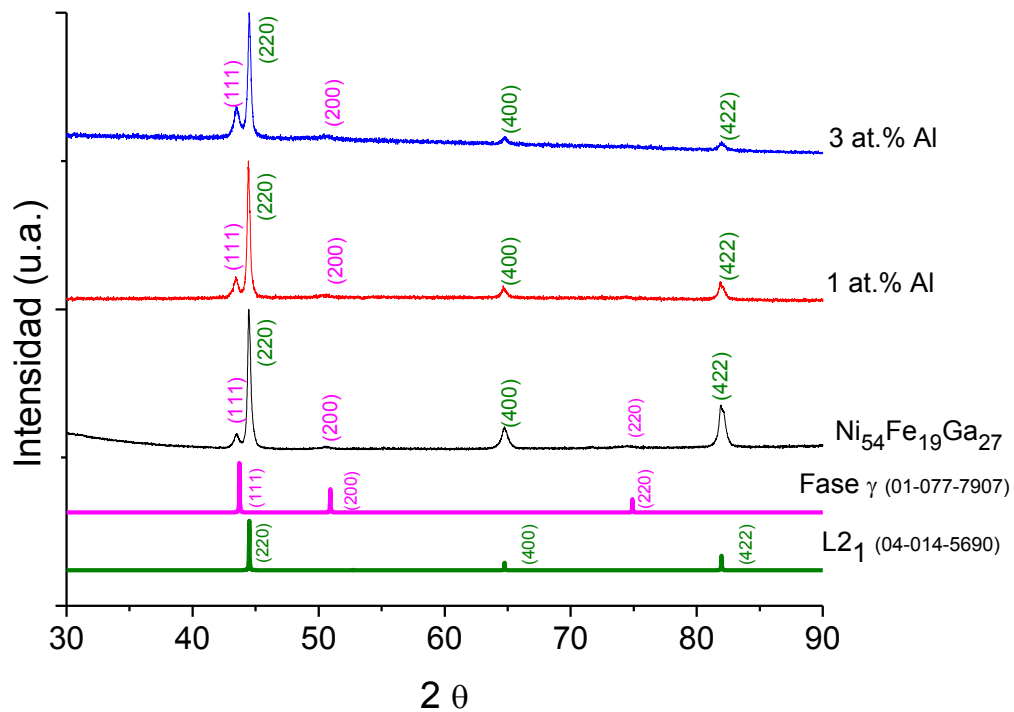


Figura 70. Patrón de difracción para aleaciones con Al.

Tabla 9. Porcentaje de fases para las aleaciones $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$, (1 at. % Al) y (3 at. % de Al).

Aleación	Porcentaje de fase $L2_1$	Porcentaje de fase γ
$Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$	86.2	13.8
(1 at. % Al)	81.6	18.4
(3 at. % Al)	67.0	33.0

4.3 Análisis térmico.

Los termogramas obtenidos del DSC se muestran en las figuras 70 y 71, de donde se determinaron las temperaturas de transformación. Para cada aleación se muestra el análisis DSC para enfriamiento y calentamiento, a partir de la integral del pico de la transformación martensítica directa y la inversa se obtiene el gráfico de Porcentaje de fase transformada vs temperatura.

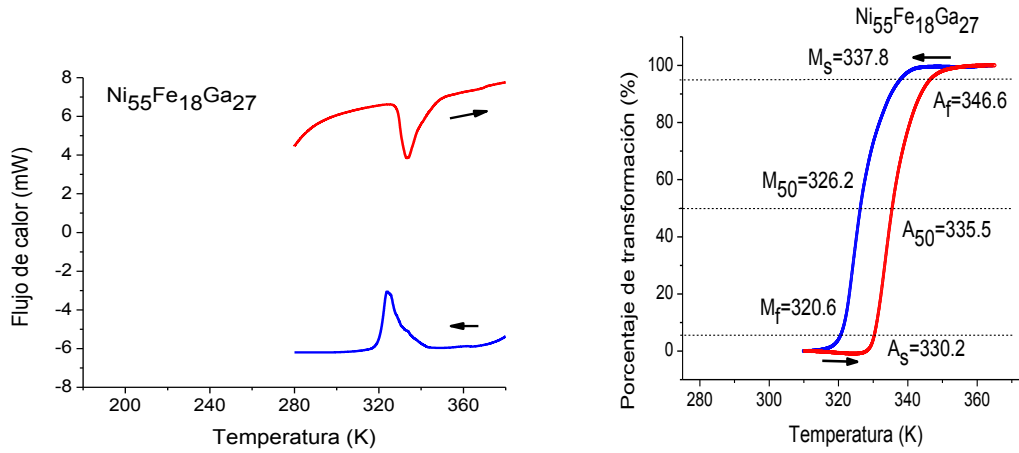
Para determinar las temperaturas características de inicio y fin de cada transformación se consideró la temperatura donde ocurre el 5 y 95 % de la transformación total para cada fase como se muestra en las figuras 70 y 71. El valor de la histéresis de transformación se toma de la diferencia de temperaturas correspondientes un 50 % de transformación.

Las temperaturas de transformación, entalpía, histéresis y entropía para cada composición se muestran en la tabla 9 para las aleaciones con Sn y en la tabla 10 para las aleaciones con Al, donde podemos obtener la relación entre las temperaturas de transformación y el contenido de Sn y que se presenta en la Figura 72-(a). Por otro lado, el comportamiento con el contenido de Al se presenta en la figura 72-(b). En ambos casos se obtiene una disminución de las temperaturas de transformación.

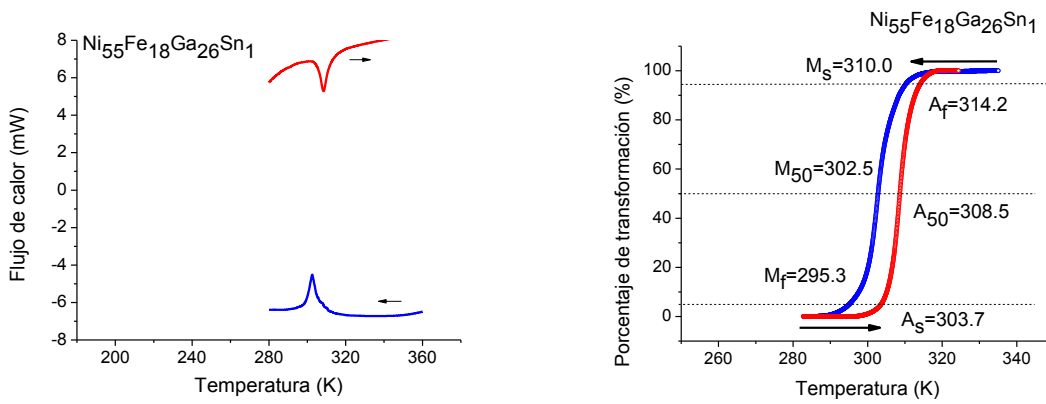
En la figura 72 se puede observar una tendencia lineal respecto al contenido de Sn y Al, en los dos casos. La adición de estaño produce una disminución más rápida de las temperaturas de transformación. El mayor desplazamiento fue para el contenido de 3 at. % Sn con un ΔT aproximado de 140 K respecto a la aleación ternaria. Por otro lado, en la aleación que fue dopada con 3 de Al, la disminución obtenida en las temperaturas de transformación fue de 23 K.

Respecto a la histéresis de transformación, el contenido de Sn hace que ésta disminuya respecto a la aleación madre, pero al ir aumentando el contenido de Sn presenta una tendencia lineal, que aumenta la histéresis de transformación con el aumento del contenido de Sn como se muestra en la figura 73 a). En el caso de la adición de Aluminio, como se aprecia en la figura 73 b), la histéresis de transformación no muestra una tendencia clara, lo cual se puede relacionar con el contenido de fase gama que mostraron las micrografías, pero se necesita cuantificar la cantidad de fase gama, para confirmar este comportamiento.

a) $(\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27})$



b) (1 at. % Sn)



c) (1.5 at. % Sn)

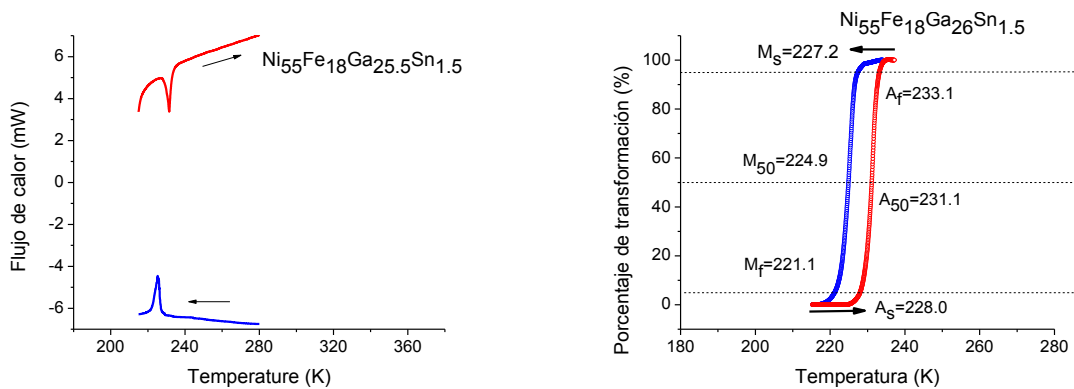


Figura 71. Propiedades térmicas: Análisis DSC, ciclos de transformación y temperaturas características para aleaciones dopadas con Sn.

d) (3 at. % Sn)

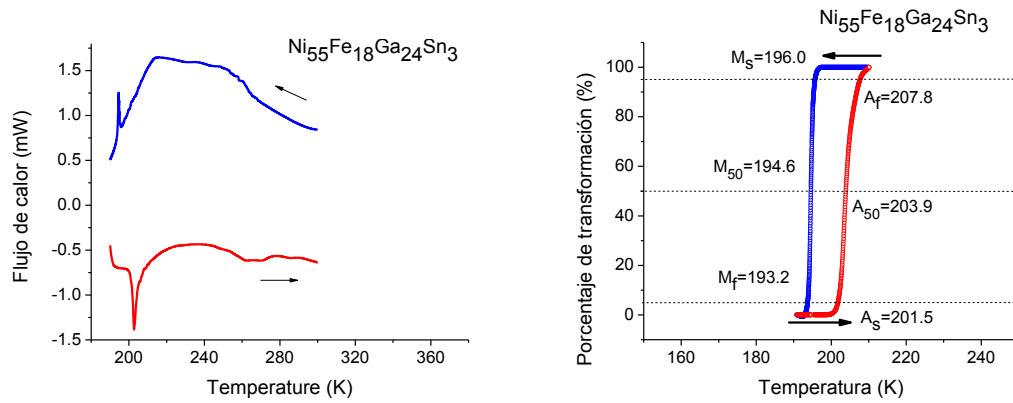
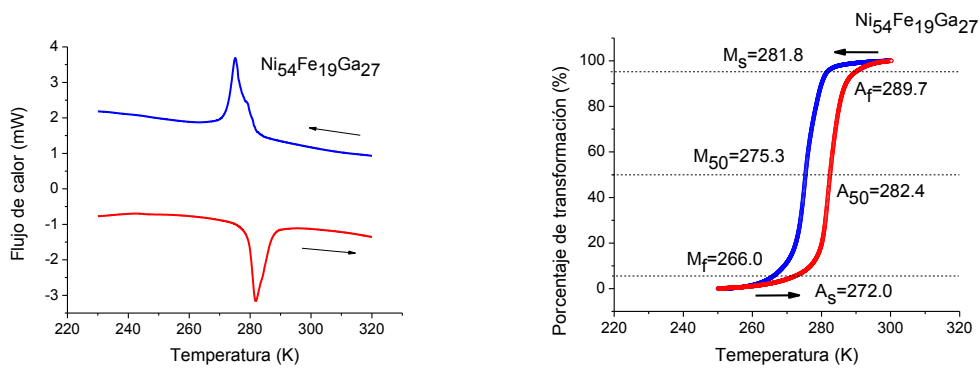


Figura 70. Propiedades térmicas: Análisis DSC, ciclos de transformación y temperaturas características para aleaciones dopadas con Sn.

a) ($\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$)



b) (1 at. % Al)

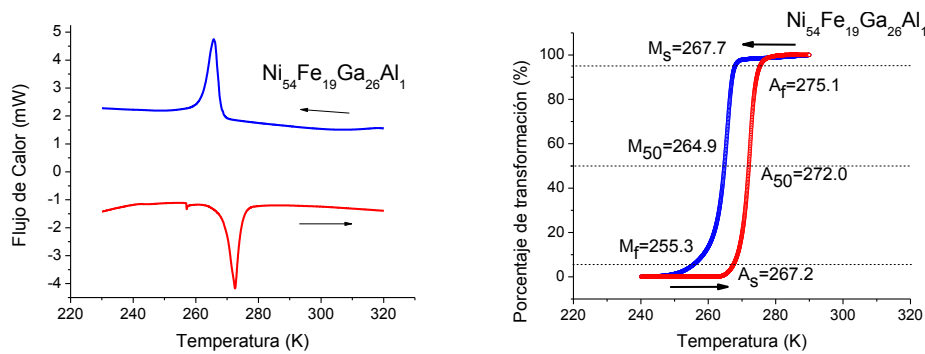
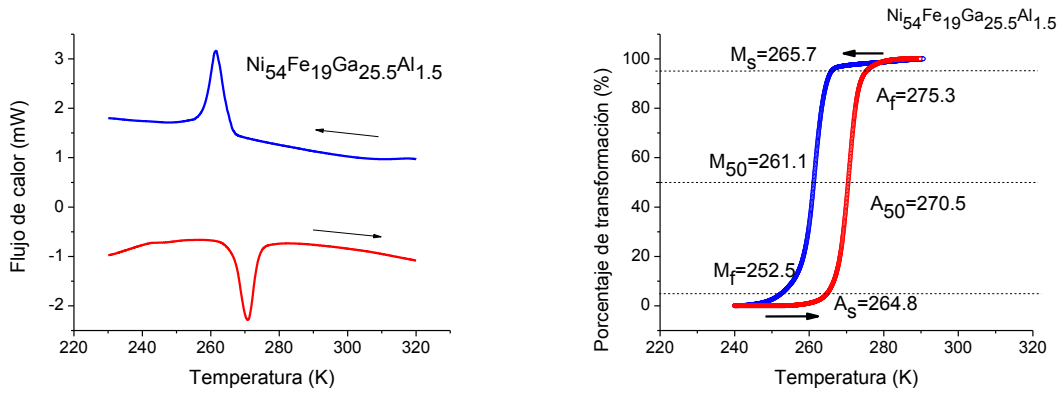


Figura 72. Propiedades térmicas: Análisis DSC, ciclos de transformación y temperaturas características para aleaciones dopadas con Al.

c) (1.5 at. % Al)



d) (3 at. % Al)

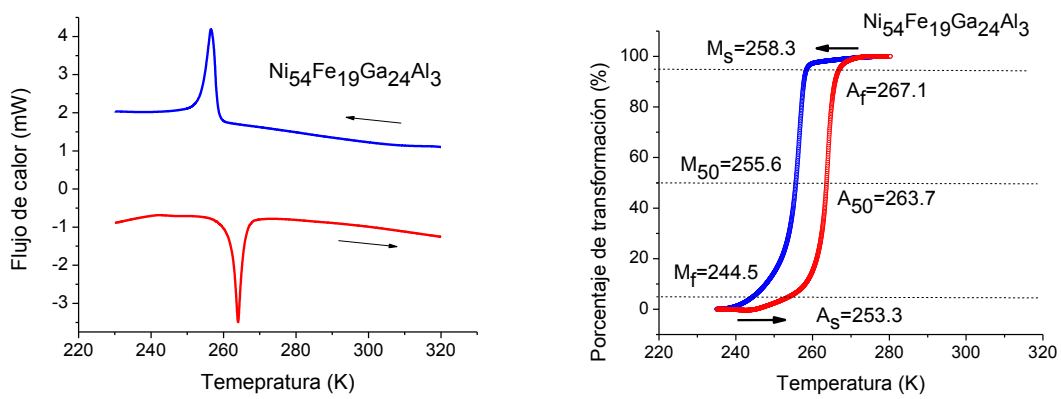


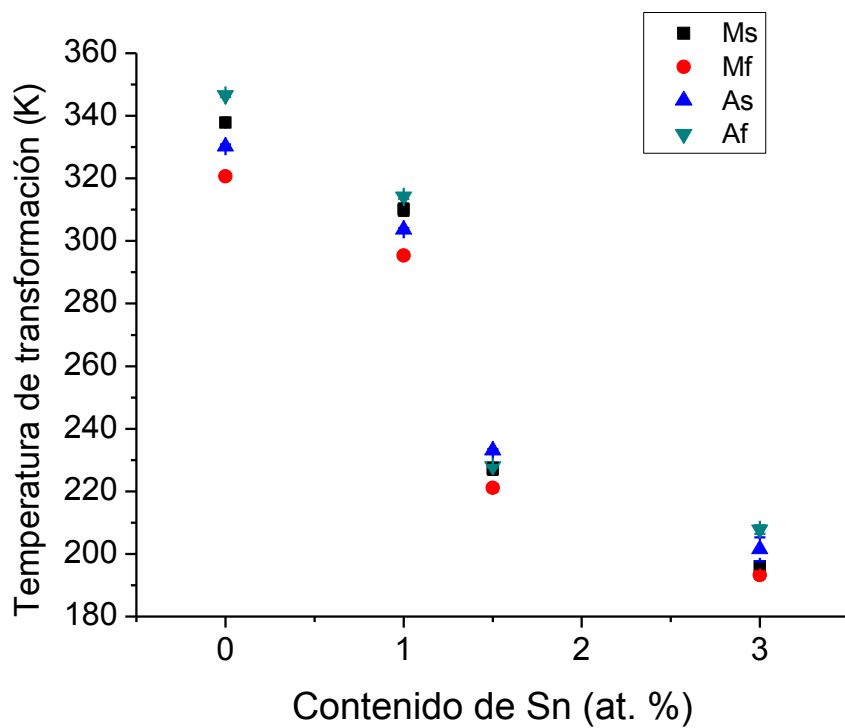
Figura 71. Propiedades térmicas: Análisis DSC, ciclos de transformación y temperaturas características para aleaciones dopadas con Al.

Tabla 10. Características térmicas para aleaciones con Sn.

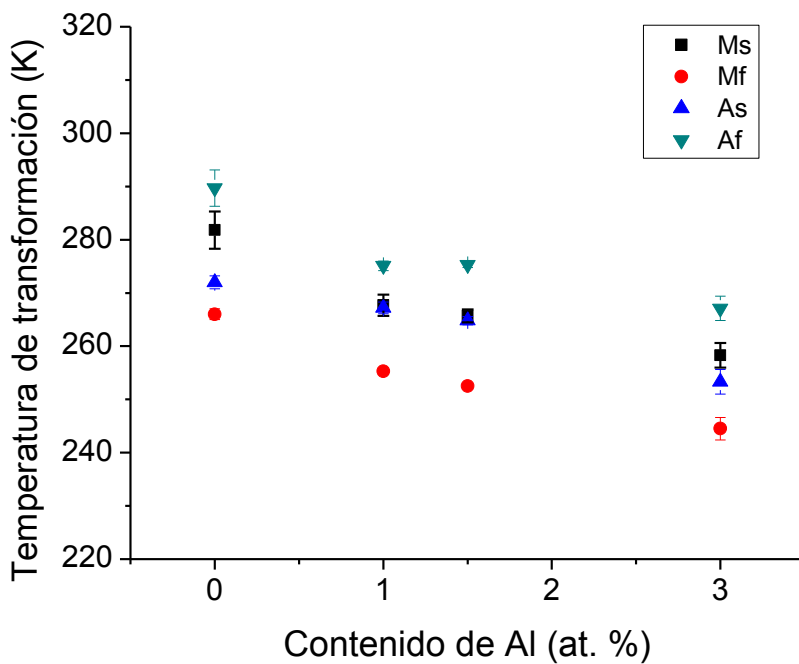
Aleación	M _s (K)	M _f (K)	A _s (K)	A _f (K)	ΔH _{A→M} (J/kg)	ΔH _{M→A} (J/kg)	ΔS _{A→M} (J/kg K)	ΔS _{M→A} (J/kg K)	H _T (K)
(Ni ₅₅ Fe ₁₈ Ga ₂₇)	337.8	320.6	330.2	346.6	4 x 10 ³	3.9 x 10 ³	12.0	11.8	9.3
(1 at. % Sn)	310.0	295.3	303.7	314.2	2.9 x 10 ³	2.5 x 10 ³	9.4	8.1	6.0
(1.5 at. % Sn)	227.2	221.1	228.1	233.1	1.5 x 10 ³	1.3 x 10 ³	6.6	5.7	6.2
(3 at. % Sn)	196.0	193.2	201.5	207.8	0.4 x 10 ³	0.8 x 10 ³	2.0	4.0	9.3

Tabla 11. Características térmicas para aleaciones con Al.

Aleación	M _s (K)	M _f (K)	A _s (K)	A _f (K)	ΔH _{A→M} (J/kg)	ΔH _{M→A} (J/kg)	ΔS _{A→M} (J/kg K)	ΔS _{M→A} (J/kg K)	H _T (K)
(Ni ₅₄ Fe ₁₉ Ga ₂₇)	281.8	266.0	272.0	289.7	3.9 x 10 ³	4.1 x 10 ³	13.9	14.7	7.1
(1 at. % Al)	267.7	255.3	267.2	275.1	3.6 x 10 ³	3.5 x 10 ³	13.4	13.0	7.1
(1.5 at. % Al)	265.7	252.5	264.8	275.3	3.5 x 10 ³	3.3 x 10 ³	13.1	12.4	9.4
(3 at. % Al)	258.3	244.5	253.3	267.1	3.5 x 10 ³	3.5 x 10 ³	13.4	13.4	8.1



(a)



(b)

Figura 73. Temperaturas de transformación respecto al contenido de Sn a) y Al b).

Las entalpías de transformación nos proporcionan información sobre la energía absorbida o disipada durante una transformación. Los datos obtenidos se presentan anteriormente (tabla 10 y 11) y se muestra gráficamente en la figura 73.

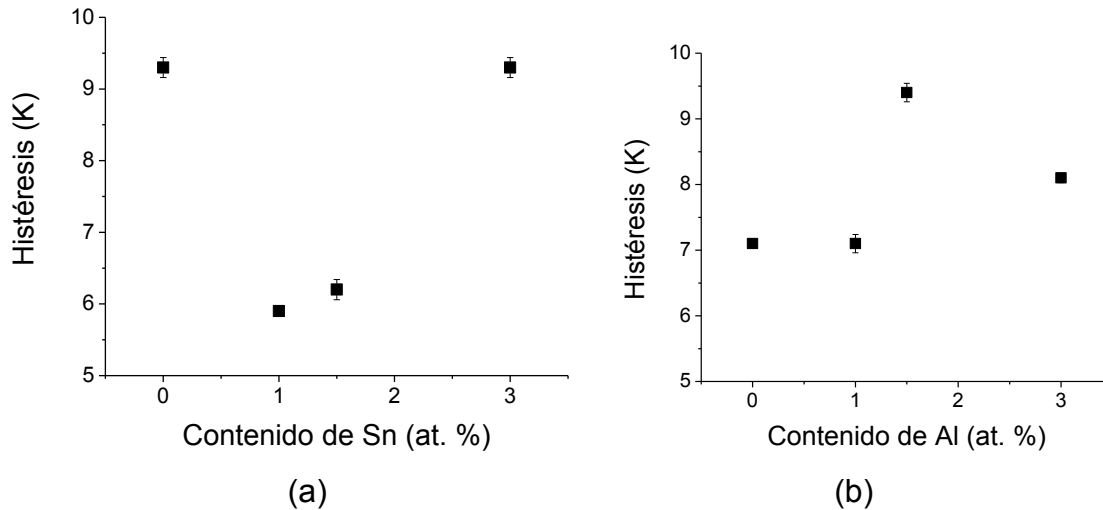
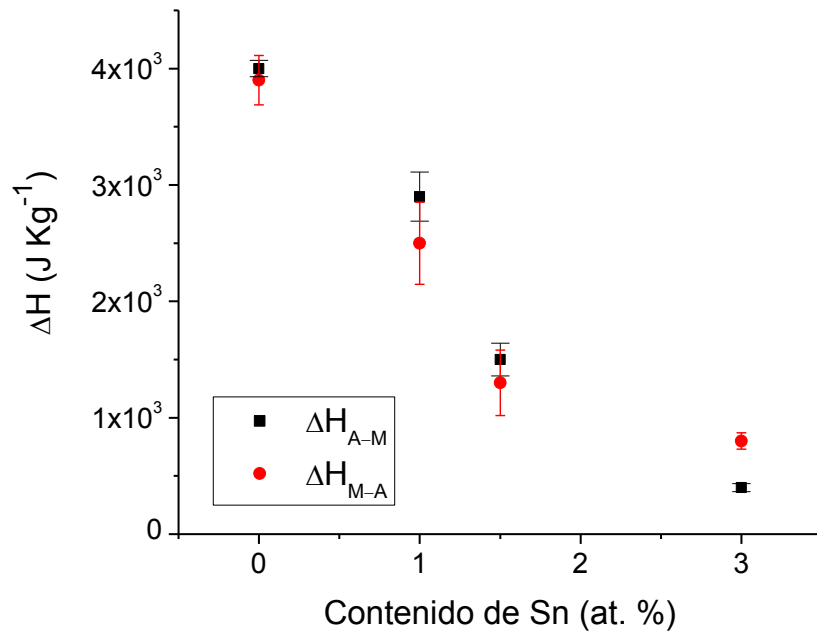


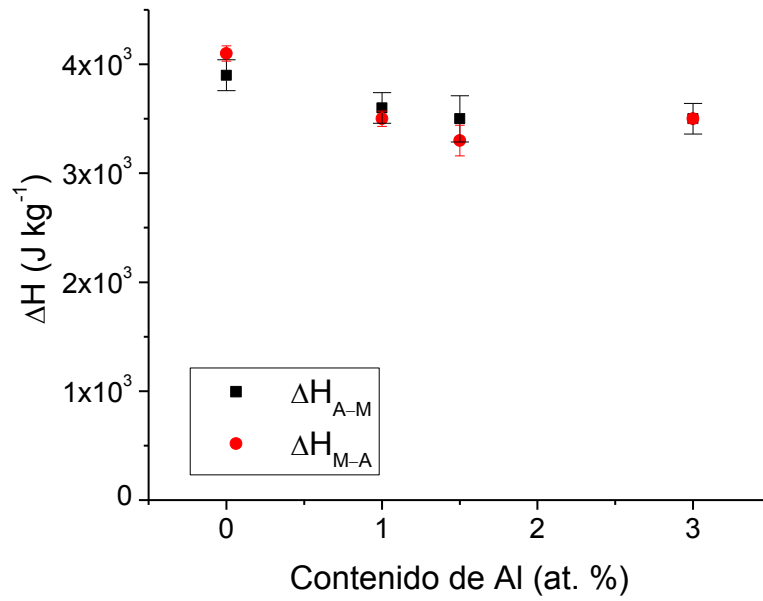
Figura 74. Histéresis de transformación respecto al contenido de Sn a) y Al b).

En la figura 74 (a) se muestra que el incremento del contenido de Sn provoca una disminución considerable en la entalpía de transformación en todos los casos y la energía disipada por la transformación martensítica es mayor que la absorbida por la transformación austenítica, aunque el caso de (3 at. % Sn) la transformación martensítica disipa más energía que la absorbida durante la transformación austenítica. En la figura 74 (b) se muestra que el incremento de Al también disminuye entalpía de transformación aunque el efecto es menor que en el caso de Sn porque el menor valor de entalpía es 3300 J/kg y en el caso de la aleación con Sn el valor más pequeño obtenido fue de 400 J/Kg.

En la figura 75 se muestra la entropía de transformación calculada a partir de los resultados de calorimetría (tabla 10 y 11) y su relación con el contenido de Sn y Al respectivamente. La entropía de transformación se modifica mayoritariamente en el caso de la aleación con Sn disminuyéndola hasta un valor de 2 J/kg-K para 3 at. % Sn, aunque en los dos casos disminuye la entropía respecto a la aleación ternaria, en el caso de la aleación con Al, se obtuvo un valor mínimo de 12.4 (J/Kg-K) para 1.5 at. % Al

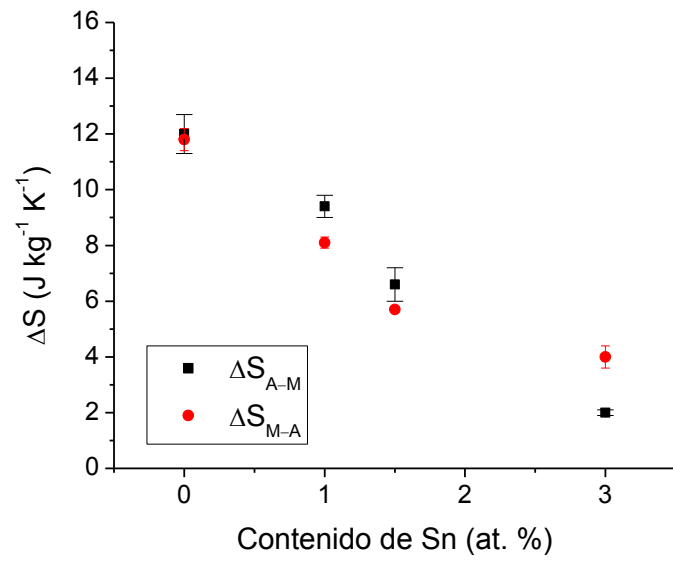


(a)

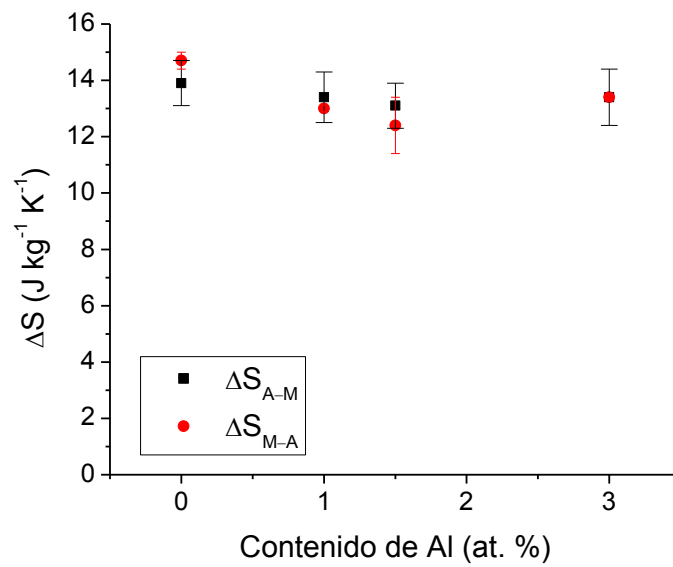


(b)

Figura 75. Entalpía de transformación respecto al contenido de Sn a) y Al b).



(a)



(b)

Figura 76. Entropía de transformación respecto al contenido de Sn a) y Al b).

4.4 Análisis magnético

La magnetometría a muestra vibrante nos permite determinar diferentes características dependiendo del tipo de curva que se analice, por ejemplo una curva de Magnetización en función de la temperatura $M(T)$ a bajo campo nos proporciona de manera clara la temperatura de Curie del material, además de comprobar las temperaturas de transformación obtenidas en calorimetría. Una curva típica de estos materiales mantiene un valor de magnetización constante antes y después de la transformación martensítica, también se presenta una histéresis debida a la transformación martensítica y la magnetización tendrá una caída significativa en la temperatura de Curie del material.

En la figura 76 se muestran las curvas de magnetización en función de la temperatura a bajo campo.

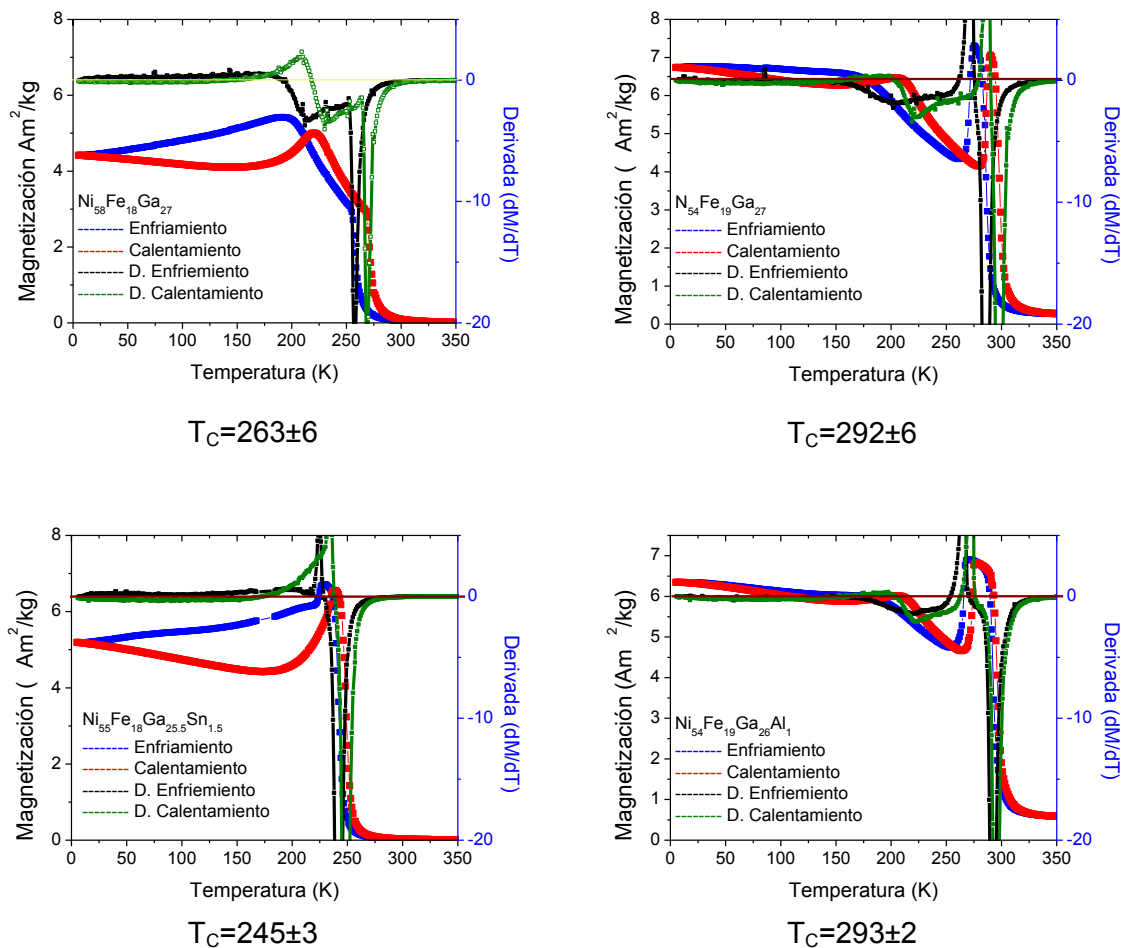


Figura 77. Curvas $M(T)$ a 5 mT.

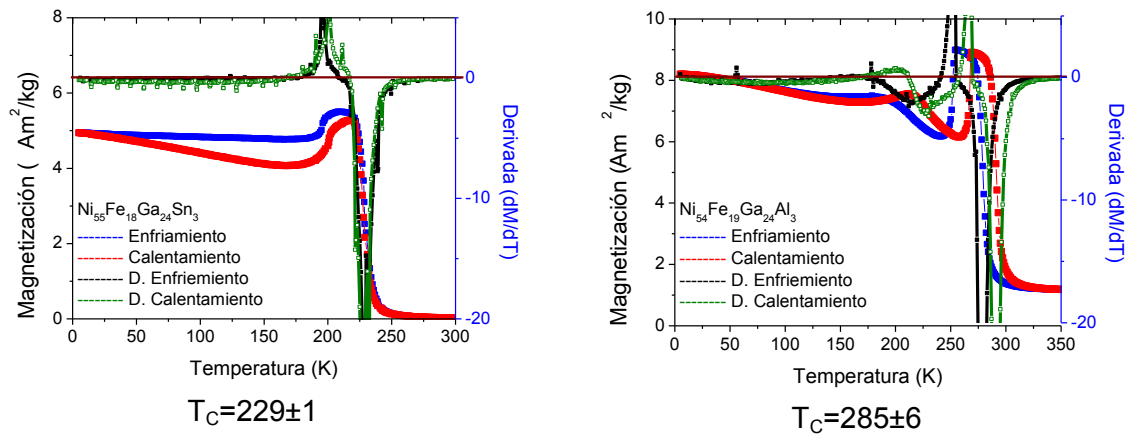


Figura 76. Curvas $M(T)$ a 5 mT.

A partir de estas curvas se calculó la temperatura de Curie para la fase austenita de cada aleación con excepción de la aleación $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ que la T_C pertenece a la fase martensita. Mediante la derivada de la curva de calentamiento (curva verde) y enfriamiento (curva negra), dado que la curva de enfriamiento y calentamiento presentaban una histéresis en la T_C , se calculó una temperatura de Curie promedio la cual se muestra en la tabla 12.

Tabla 12. T_C para cada muestra.

Muestra	T_C (K)
$(Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27})$	263 ± 6
(1.5 at. % Sn)	245 ± 3
(3 at. % Sn)	229 ± 1
$(Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27})$	292 ± 6
(1 at. % Al)	293 ± 2
(3 at. % Al)	285 ± 6

En la figura 77 se muestran graficados los valores de T_C en función del contenido de Sn y Al, donde se muestra una dependencia lineal en la cual la T_C disminuye al aumentar el contenido de Sn o Al, siendo más drástico el cambio para las muestras dopadas con Sn que para las muestras dopadas con Al.

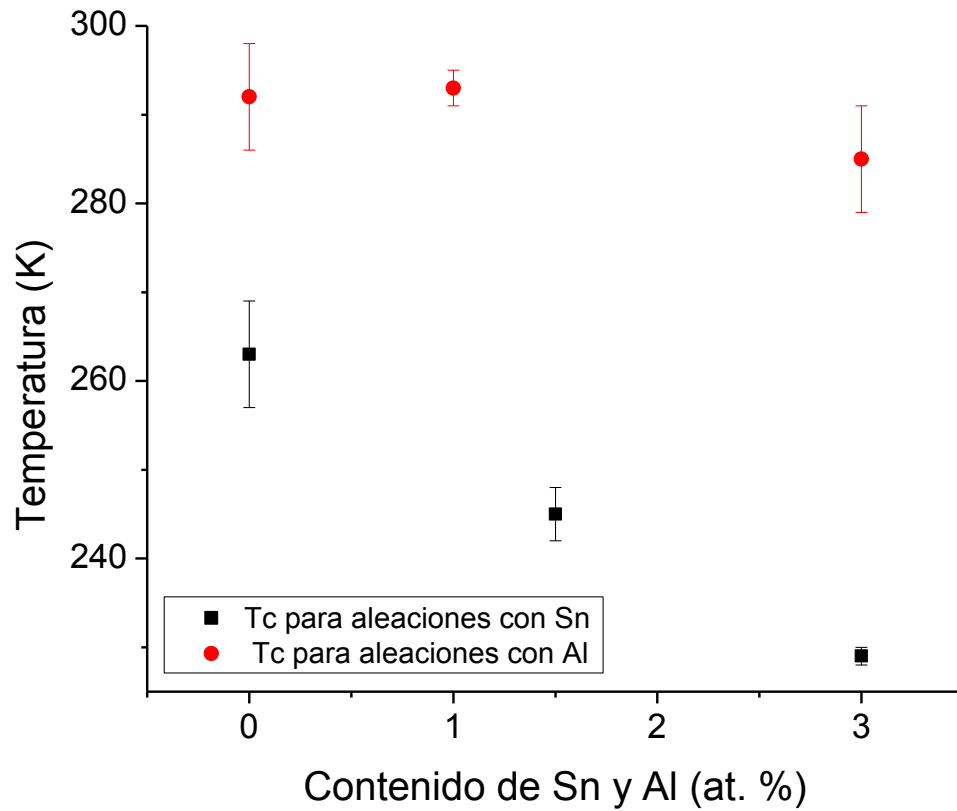


Figura 78. T_c en función del contenido de Sn y Al.

En la tabla 13 se muestra una comparación entre las temperaturas M_f , A_f y la T_c para definir si las temperaturas de transformación se presentan en estado ferromagnético o paramagnético (F o P).

Tabla 13. Comparación de T_c y temperaturas características.

Muestra	T_c (K)	M_f (K)	A_f (K)	Comparación	Transiciones en estado F o P
(Ni ₅₅ Fe ₁₈ Ga ₂₇)	263	321.7	343.8	$M_f > T_c$	P
(1.5 at. % Sn)	245	222.3	232.6	$A_f < T_c$	F
(3 at. % Sn)	229	194	206.8	$A_f < T_c$	F
(Ni ₅₄ Fe ₁₉ Ga ₂₇)	292	269.2	286.9	$A_f < T_c$	F
(1 at. % Al)	293	258.3	274.5	$A_f < T_c$	F
(3 at. % Al)	285	247.8	265.8	$A_f < T_c$	F

Si la temperatura $A_f < T_C$ las transiciones estructurales se presentan en estado ferromagnético donde A_f es 95 % de fase transformada (austenita) y si la temperatura $M_f > T_C$ las transiciones se presentan en estado paramagnético donde M_f corresponde a 95 % de fase transformada (martensita), lo cual nos mostró que sólo la aleación N presenta la transición en estado paramagnético, por lo cual la sustitución de Ga por Sn resultó apropiada para lograr transiciones estructurales en estado ferromagnético.

En la figura 78 se representan curvas de DSC y su correspondiente curva $M(T)$ a bajo y alto campo, para mostrar gráficamente que las transformaciones estructurales se presentan en estado ferromagnético o paramagnético, sólo para el caso N la transición estructural se presenta en estado paramagnético y para (1.5 at. % Sn), (3 at. % Sn), ($Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$), (1 at. % Al) y (3 at. % Al) la transición estructural se presenta en estado ferromagnético, donde la transición estructural está acompañada de un cambio de magnetización al pasar de fase martensita a austenita y viceversa. Esto corrobora la información de la tabla 13.

En la figura 79 (a) y figura 79 (b) se muestran los ciclos de histéresis para las aleaciones ($Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$), (1.5 at. % Sn), (3 at. % Sn). En la figura 80 (a) y figura 80 (b) se muestran los ciclos de histéresis para las aleaciones ($Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$), (1 at. % Al) y (3 at. % Al). Los ciclos de histéresis fueron realizados a 5 K, ya que la T_C de la muestras está muy cercana a la temperatura ambiente para las aleaciones ($Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$), (1 at. % Al), (3 at. % Al). En el caso de ($Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$), (1.5 at. % Sn) y (3 at. % Sn) la T_C está por debajo de la temperatura ambiente, también se seleccionó 5K para los ciclos de histéresis. La temperatura de 5K permite que los cálculos teóricos se ajusten mejor ya que prácticamente es despreciable el efecto de la temperatura. Es decir que cuando en los cálculos se considera el efecto de la temperatura, la simulación se vuelve más compleja. Cabe mencionar que el ciclo de histéresis a 5K se mide en fase martensítica.

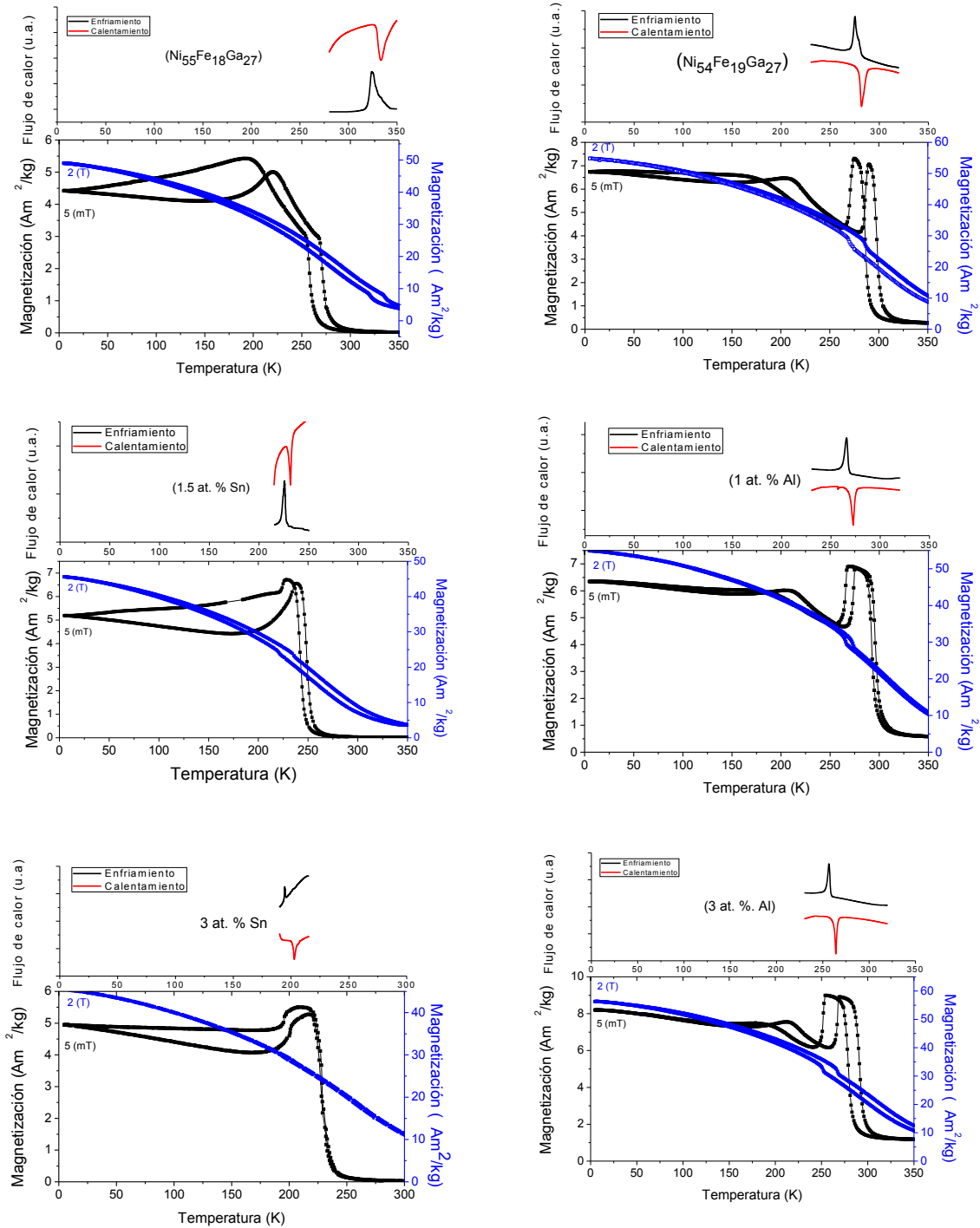


Figura 79. Curvas de DSC y $M(T)$ a (5 mT y 2 T).

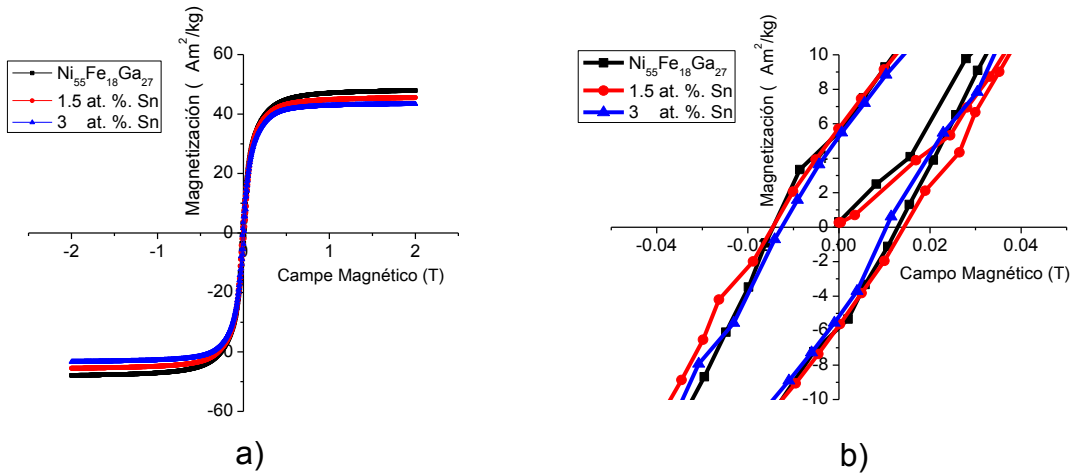


Figura 80. Ciclos de histéresis a 5K para $(Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27})$, (1.5 at. % Sn) y (3 at. %Sn).

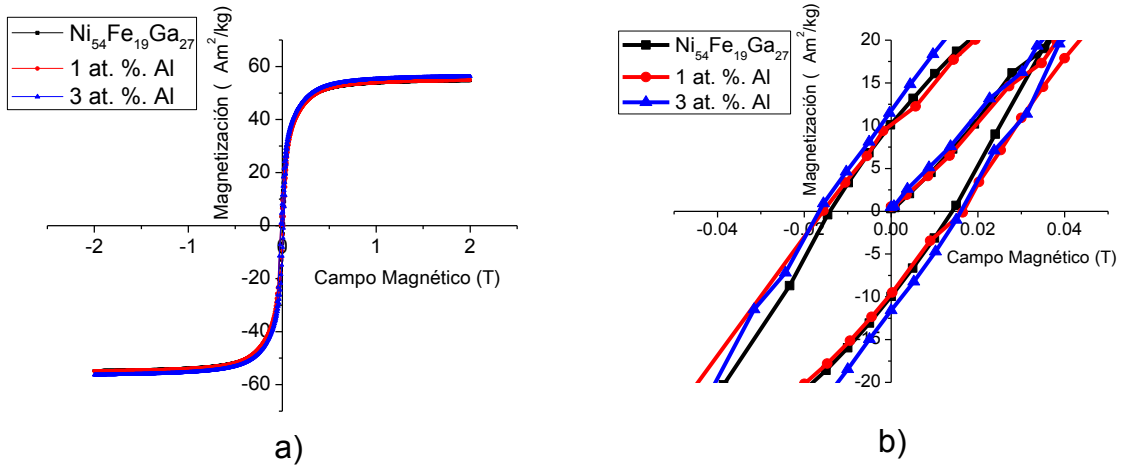


Figura 81. Ciclos de histéresis a 5K para $(Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27})$, (1 at. % Al) y (3 at. % Al).

De las figuras 79 y 80 se puede apreciar que las aleaciones obtenidas son materiales magnéticamente blandos, llamados así por su campo coercitivo pequeño, en la tabla 14 se muestran los valores de magnetización de saturación, magnetización remanente y campo coercitivo para cada material.

Tabla 14. Valores característicos del ciclo de histéresis a 5K.

Muestra	Magnetización de saturación (A m ² /Kg)	Magnetización remanente (A m ² /Kg)	Campo coercitivo (mT)	Campo de saturación (T)
(Ni ₅₅ Fe ₁₈ Ga ₂₇)	43.0	5.5	12.9	0.4
(1.5 at. % Sn)	42.0	5.7	14.3	0.4
(3 at. % Sn)	40.0	5.2	10.1	0.4
(Ni ₅₄ Fe ₁₉ Ga ₂₇)	51.6	10.1	14.0	0.5
(1 at. % Al)	51.8	10.0	16.6	0.5
(3 at. % Al)	53.0	11.6	16.0	0.5

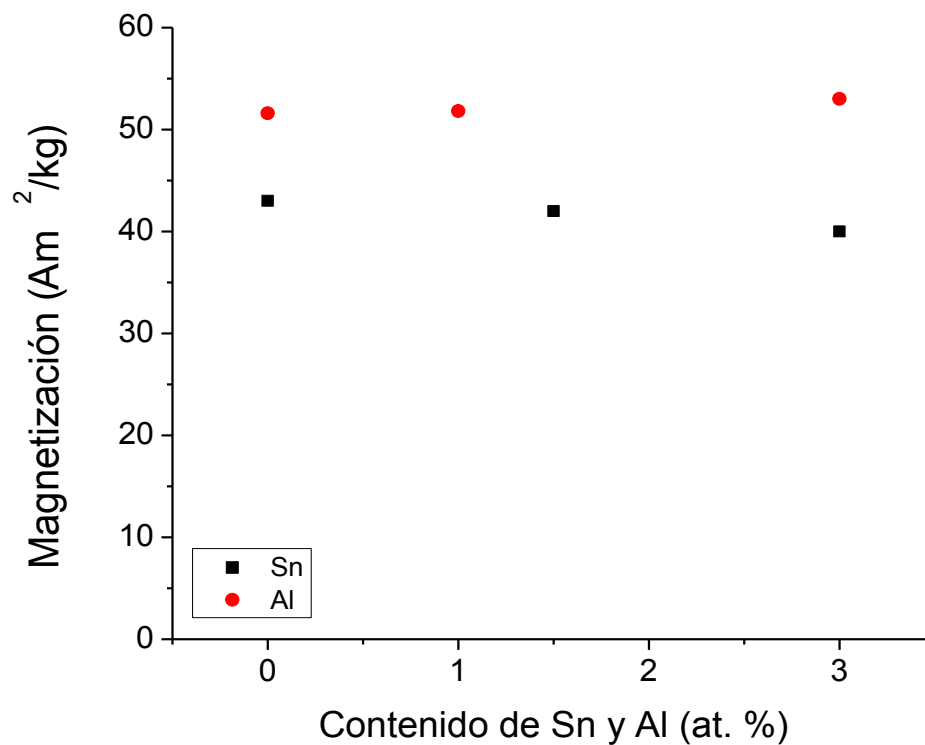


Figura 82. Magnetización de saturación.

De acuerdo con los valores de la tabla 13, no se observa una tendencia clara para los valores de campo coercitivo y magnetización remanente, sólo que la magnetización remanente máxima alcanzada para las aleaciones con Sn fue de 5.7 (A m²/Kg) y el valor máximo alcanzado para el campo coercitivo fue de 14.3 mT. Para las aleaciones dopadas con Al, la magnetización remanente máxima alcanzada fue de 11.6 (A m²/Kg) y el campo coercitivo fue de 16.6 (mT).

La magnetización de saturación muestra una tendencia clara para el caso de Sn, donde la magnetización de saturación disminuye al aumentar el contenido de Sn. En el caso de las aleaciones con Al, la magnetización de saturación aumenta con el contenido de Al, esto se muestra más claramente en la figura 81.

En la figura 82 se grafican las temperaturas características (M_s , M_f , A_s y A_f) y T_c contra el contenido de Sn. Se observa claramente que en el caso de 0 at. % Sn las temperaturas transformación martensítica están por encima de la T_c y en el caso de 1.5 y 3 at. % Sn están por debajo de ésta, alcanzando un ΔT entre la A_f y la T_c de 22.2 K para 3 at. % Sn.

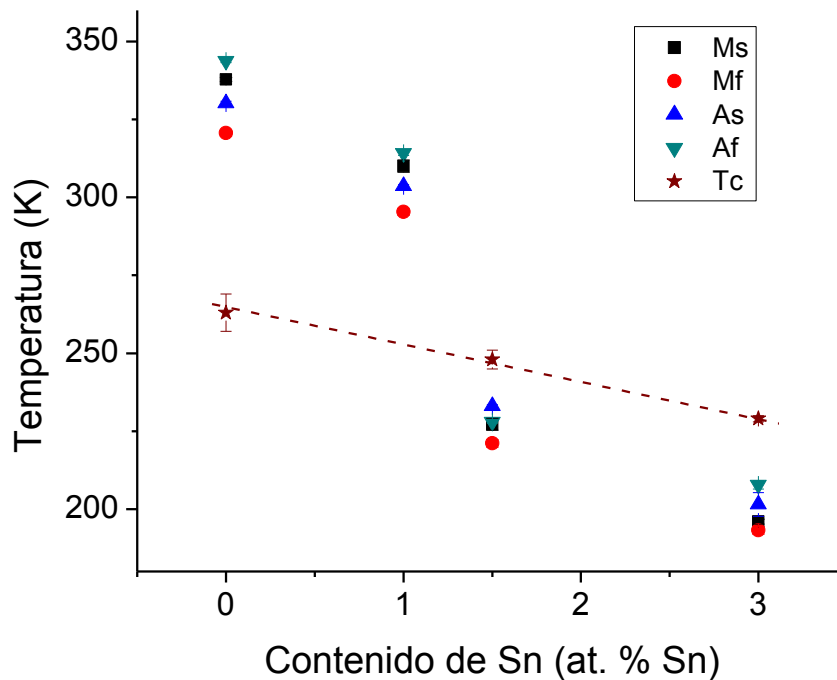


Figura 83. Temperaturas características y T_c para aleaciones con Sn.

En la figura 83 se grafican las temperaturas características (M_s , M_f , A_s y A_f) y T_c versus el contenido de Aluminio. Se observa claramente que en todos los casos la T_c está por encima de las temperaturas de transformación martensítica alcanzando un ΔT entre la A_f y la T_c de 25.2 K para 3 at. % Al.

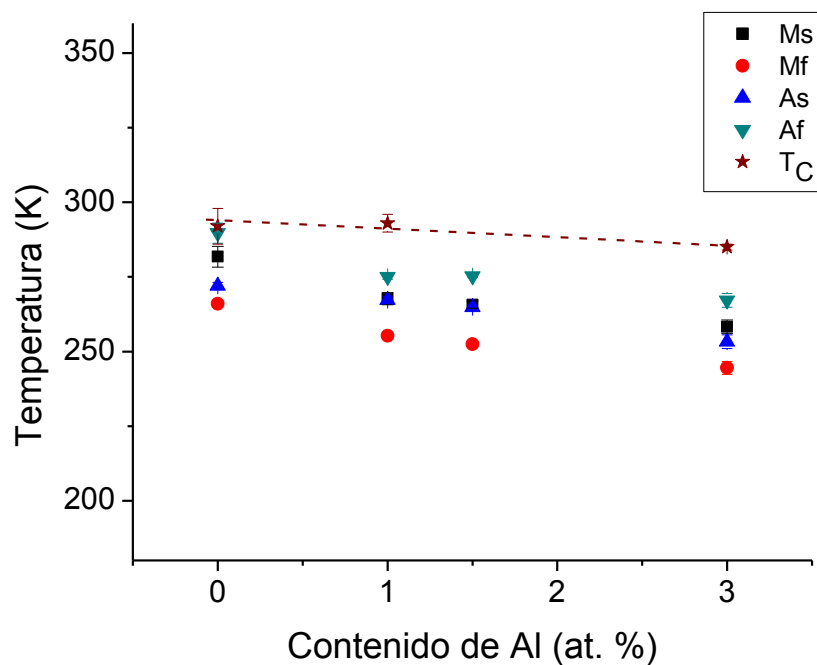


Figura 84. Temperaturas características y T_c para aleaciones con Al.

Se calculó el e/a para las aleaciones con Sn y analizar cómo afecta el e/a en la T_c y temperaturas de transformación martensítica. La relación e/a para cada aleación se muestra en la tabla 15.

Tabla 15. Relación e/a para cada aleación.

Aleación	e/a
$Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$	7.75
$Ni_{55}Fe_{18}Ga_{26}Sn_1$	7.76
$Ni_{55}Fe_{18}Ga_{25.5}Sn_{1.5}$	7.765
$Ni_{55}Fe_{18}Ga_{24}Sn_3$	7.78

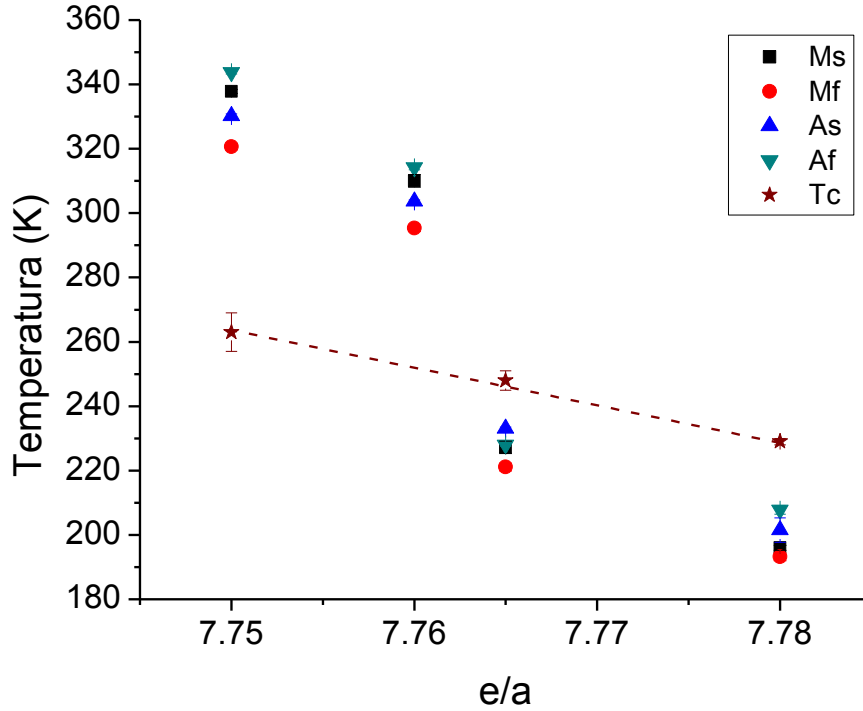


Figura 85. Temperaturas características y T_c en función del e/a para las aleaciones con Sn.

En la figura 84 se grafican las temperaturas características (M_s , M_f , A_s y A_f) y T_c versus el e/a para las aleaciones con Sn. Se observa el mismo comportamiento que en la figura 72, donde al aumentar el contenido de Sn las temperaturas características y la T_c disminuyen, en este caso al aumentar la relación e/a las temperaturas características y la T_c disminuyen, donde el decremento es más rápido para las temperaturas de transformación martensítica. Ahora para un e/a de 7.765 y 7.78 las temperaturas de transformación martensítica están por debajo de la T_c .

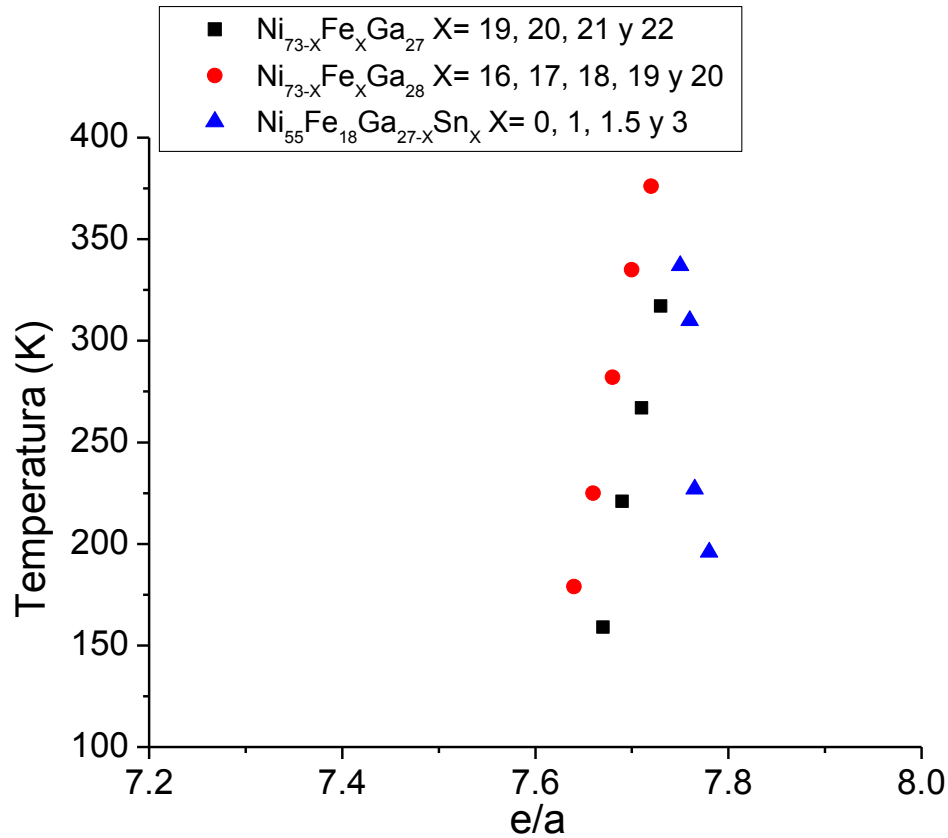


Figura 86. Comparación de M_s en función del e/a para las aleaciones con Sn y algunas aleaciones del sistema Ni-Fe-Ga.

En la figura 85 se grafica la temperatura M_s y el e/a para unas aleaciones del sistema Ni-Fe-Ga donde se observa que en las aleaciones aumenta la temperatura M_s al aumentar la relación e/a , y en el caso de este trabajo donde me modifica el e/a , que está representado por los triángulos azules en la figura 84, se observa que al aumentar la relación e/a , la temperatura M_s disminuye.

Comparando los resultados obtenido con el sistema Ni-Mn-Ga, en la tabla 16 se muestran algunos valores de magnetización de saturación y entalpia de transformación para algunas aleaciones de del sistema Ni-Mn-Ga y los resultados obtenidos en este trabajo para el sistema Ni-Fe-Ga dopado con Al y Sn.

Tabla 16. Comparación de algunos estudios en el sistema Ni-Mn-Ga con los resultados obtenidos en este trabajo.

Aleación at. %	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (1×10^3 J/kg)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/kg K)	Magnetización de saturación (Am^2/kg)	Referencia
$\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{29.5}\text{Ga}_{20}$	8.33	21.7		[42]
$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{23}$			57.6	[43]
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$	3.8		60.7	[44]
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$	3.8		63.4	[44]
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$	3.7		59.2	[44]
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$	6.3		52.1	[44]
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$	3.9	11.8	43.0	Este trabajo.
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{26}\text{Sn}_1$	2.5	8.1		
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{25.5}\text{Sn}_{1.5}$	1.3	5.7	42.0	
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{24}\text{Sn}_3$	0.8	4.0	40.0	
$\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$	4.1	14.7	51.6	
$\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}\text{Al}_1$	3.5	13.0	51.8	
$\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{25.5}\text{Al}_{1.5}$	3.3	12.4		
$\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{24}\text{Al}_3$	3.5	13.4	53.0	

En la tabla se puede observar que los valores obtenidos en este trabajo, para la entalpia, entropía y magnetización de saturación no están muy alejados de los valores que se obtienen en el sistema Ni-Mn-Ga, a excepción de la aleación $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{29.5}\text{Ga}_{20}$ donde obtienen un valor entalpia de transformación de 8.33 J/kg que es el doble de lo que típicamente hemos alcanzado en este estudio para las aleaciones dopadas con Al. En el caso de las aleaciones con Sn la entalpia y entropía de transformación decreció considerablemente con el aumento en el contenido de Sn hasta obtener un valor mínimo de 0.8 J/kg.

Para los valores de magnetización de saturación, para las aleaciones con Sn, los valores alcanzados están por debajo del valor mínimo obtenido en aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga, pero en las aleaciones con Al, se alcanzó superar este mínimo de magnetización de saturación, con un valor de 53 Am^2/kg siendo el mínimo de 52.1 Am^2/kg para el sistema Ni-Mn-Ga.

Capítulo 5. Conclusiones y Perspectivas

5.1 Conclusiones

1. Todas las aleaciones presentaron una microestructura de dos fases excepto en una de las ternarias. Mediante EDS se muestra que una de ellas puede ser fase gamma por el bajo contenido de Galio.
2. La difracción de RX confirma que la fase minoritaria es la fase gamma, asimismo la fase mayoritaria es de austenita ordenada $L2_1$ ó martensita 14M.
3. Las temperaturas de transformación de la aleación Ni-Fe-Ga bajan tanto con el contenido de Sn como de Al. En el caso del 3 at. % de Sn bajaron más de 100 K, y con el 3 at. % Al bajaron casi 30 K.
4. La adición de Sn en $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ disminuye considerablemente la entalpía y entropía de transformación. Sin embargo cuando se agrega Al prácticamente permanecen constantes.
5. Conforme se agrega Sn las la transformación estructural ocurre en estado ferromagnético como muestran los resultados de M (T) y disminuye ésta más rápido que la T_C .
6. En el caso de aleaciones con Al este cambio ocurre más lentamente y T_c permanece casi constante, permitiendo un mayor intervalo para la austenita ferromagnética.
7. La magnetización de saturación, magnetización remanente y el campo coercitivo a 5K prácticamente se mantienen constantes para ambas series, excepto para un 3 % Sn donde la magnetización de saturación bajó un 7%.

5.2 Perspectivas

1. Realizar un estudio de difracción de rayos X con temperatura, para la serie de Sn, para determinar cómo cambia el parámetro de red de la fase $L2_1$. En las aleaciones con Al puede hacerse a temperatura ambiente.
2. Elaborar una aleación que presente la transformación martensítica en estado ferromagnético, para realizar estudios del efecto magnetocalórico.
3. Realizar estudios de deformación inducida por campo magnético.
4. Obtener cintas de las aleaciones mediante el método de solidificación rápida y comparar sus microestructuras y propiedades térmicas y magnéticas con los resultados obtenidos en aleaciones en bulto.

Bibliografía

1. G.D. Liu, Z.H. Liu, X.F. Dai, S.Y. Yu, J.L. Chen, G.H. Wun (2005). "Investigation on ferromagnetic shape memory alloys". *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005) 772–777.
2. K. Oikawa, T. Ota, Y. Sutou, T. Ohmori, R. Kainuma & k. Ishida (2002). "Magnetic and Martensitic Phase Transformations in Ni₅₄Ga₂₇Fe₁₉ Alloy". *Materials transactions*, Vol. 43, No. 9 (2002) pp. 2360 to 2362.
3. Y. Sutou, N. Kamiya, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida & K. Oikawa (2004). "stress-strain characteristic in Ni-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloys". *Appl. Phys.* 84 (2004) pp. 1275 to 1277.
4. D. Pal & K. Mandal (2010). "Magnetocaloric effect and magnetoresistance of Ni-Fe-Ga alloys". *Appl. Phys.* 43 (2010) 455002.
5. S. K. Sarkar, A. Biswas, P. D. Babu, S. D. Kaunshik, A. Srivastava, V. Siriguri, M. Krishnan. *Journal of Alloys and Compounds* 586 (2014) 515–523.
6. J. Liu, N. Scheerbau, D. Himz & O. Gutfleisch. *Scripta Materialia* 59 (2008) 1063–1066.
7. Y.Q. Huo, J.G. li. *Journal of Alloys and Compounds* 485 (2009) 300–303.
8. D. A. Porter, K.E. Easterling. *Phase Transformation in Metal and Alloys. Editorial CHAPMAN & HALL, 2ª Edición* (1992).
9. M. Cohen, G.B. Olson and P.C. Clapp, *Proc. ICOMAT-79* (MIT, 1979)
10. A. Cano, J. Gonzalez, Q. Alvarez, M Abderrahim. Proyecto fin de carrera. "Estudio e implementación de actuadores basados en aleaciones SMA". Escuela Politecnica Superior. (2010).
11. S. De la Flor. *Tesis doctoral*. "Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma". Universitat Politècnica de Catalunya (2005).
12. M. acet, T. krenke & F. Wassermann (2005). "Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys". *Physical Review B* 72, 014412.
13. G Guénin. "Martensitic transformation phenomenology and the origin of Tow-Way Memory Effect". *Phase Transitions*, 1989, Vol. 14, p. 165-175.
14. K. Otsuka and C.M. Wayman. *Shape memory materials*. Cambridge University Press (1998).
15. H. Flores, 1993. *Stabilité thermique de la phase β et de l'effet mémoire double sens d'un alliage à mémoire de forme du type Cu-Al-Be*. Tesis Doctoral. Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon. 150
16. A. Planes, LI. Mañosa. (2001) *Solid State Physics*. 55:159
17. B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison Wesley (1975).
18. A. Olander, *Z. Kristall.* 83 (1932) 145.
19. W.J. Buehler, F. E. Wang, *Ocean. Eng.* (1967) 105.

20. C. M. Wayman, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, ed. T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd. 1990.
21. <http://www.adaptamat.com/> (26/08/15)
22. http://www.mide.com/serv_smart_materials_consulting.html (26/08/15)
23. C. J. De Araujo. (1999). Comportement cyclique de fils en alliage à mémoire de forme Ti-Ni-Cu: analyse electro-thermomécanique, dégradation et fatigue par cyclage thermique sous contrainte. Thèse d'Etat, INSA de Lyon, Lyon I, 177
24. R. Stalmans, J. Van Humbeeck, L. Delaey. (1992). *Acta Metal* 40:501
25. T. Tadaki, K. Otsuka, K. Shimizu. (1988). Shape memory alloys. *Annual Reviews Materials Science*. 18:25-45
26. X. Zhou, W. Li, H. P. Kunkel, G. Willians, *J. Phys.: Condens. Matter*. 16 (2004) L39.
27. J. Marcos, L. Mañosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 094401.58
28. M. Pasquale, C.P. Sasso, L.H. Lewis, L. Giudici, T. Lograsso, D. Schlagel, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 94435
29. A. Planes, Ll. Mañosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann. Magnetocaloric effect in Heusler shape-memory alloys. *J. of Magn. & Magn. Mat* 310, 2767-2769 (2007).
30. K. Ullakko, J.H. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1966.
31. A. E. Clark, (1980). *Ferromagnetic Materials*, E. P. Wohlfarth North Holland, Amsterdam, Holland 1:531
32. K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kanter, V.V. Kokorin, R.C. O'Handley, *Appl. Phys. Lett.* (1996) 69.
33. P. Müllner, V.A. Chernenko, G. Kostorz, *J. Appl. Phys.* (2004) 95.
34. F. Heusler *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, vol. 5, p. 219, (1903).
35. H. H. Potter *Proc. Phys. Soc.*, vol. 41, p. 135, (1929).
36. Y. Sutou, N. Kamiya, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida. Stress-strain characteristics in Ni-Ga-Fe ferromagnetic shape memory alloys. *Appl. Phys. Lett.* 84,1275-1277, (2004).
37. V. Raghavan (2009). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. Vol. 30 No. 1 (2009).
38. K. Oikawa et. al (2002) *Applied Physics Letters* 81, 5201 (2002); doi: 10.1063/1.153210
39. G. Höhne, W. Hemminger and H.J. Flammersheim. "Differential Scanning Calorimetry". Springer-Verlag (1996).
40. R. Jenkins and R.L. Zinder. "Introduction to X-Ray powder diffractometry". John Wiley & Sons, (1996).
41. Y. Q. Huo, J. G. Li (2009). *Journal of Alloys and Compounds* 480 (2009) 230-233.
42. M. KöK, T. Aygogdu, (2012). *Thermochimica Acta* 548 (2012) 51– 55
43. C. Jiang, T. Liang & H. Xu. (2002). *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 15, 7 October (2002).

44. C. Jiang, Y. Muhammad, W. Wu, H. Xu. (2004). *Acta Materialia* 52 (2004) 2779–2785

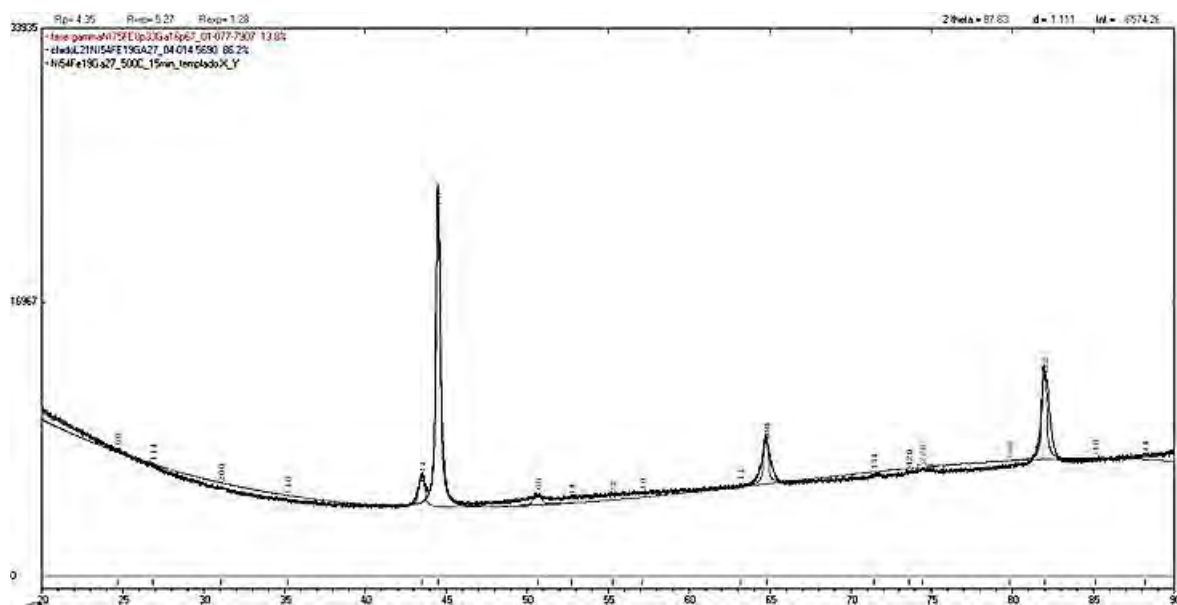
Anexo 1

El refinamiento se realizó en el programa powdercell con las siguientes cartas cristalográficas.

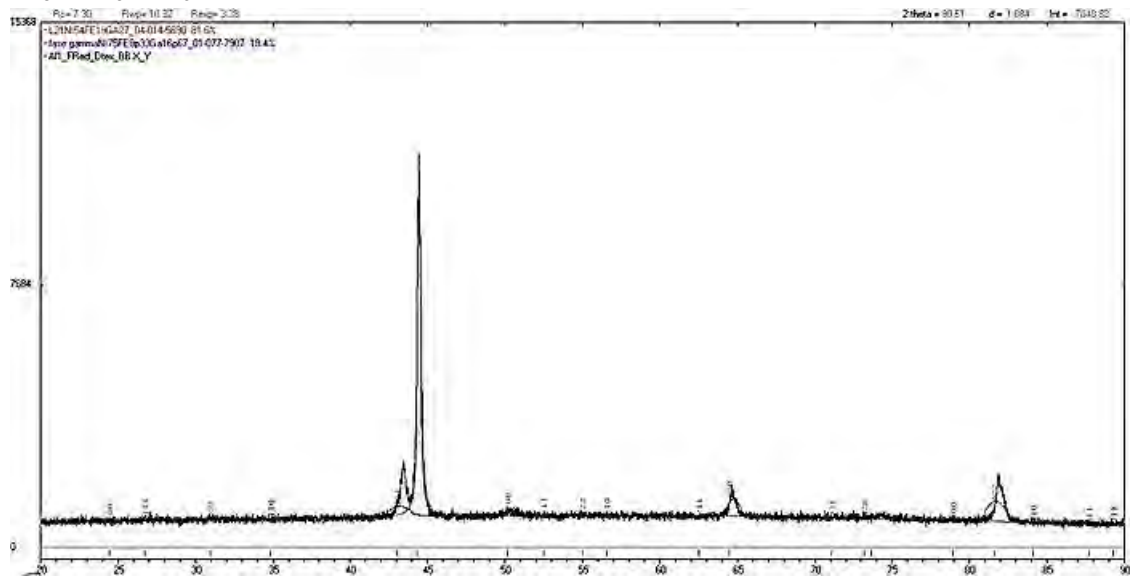
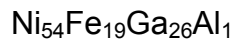
Carta cristalográfica 01-077-7907 grupo espacial 221, parámetros de red:
 $a = 0.3583$ $\alpha = 90^\circ$. Fase gamma

Carta cristalográfica 04-014-5690 grupo espacial 225, parámetros de red:
 $a = 0.5774$ $\alpha = 90^\circ$. Fase L2₁

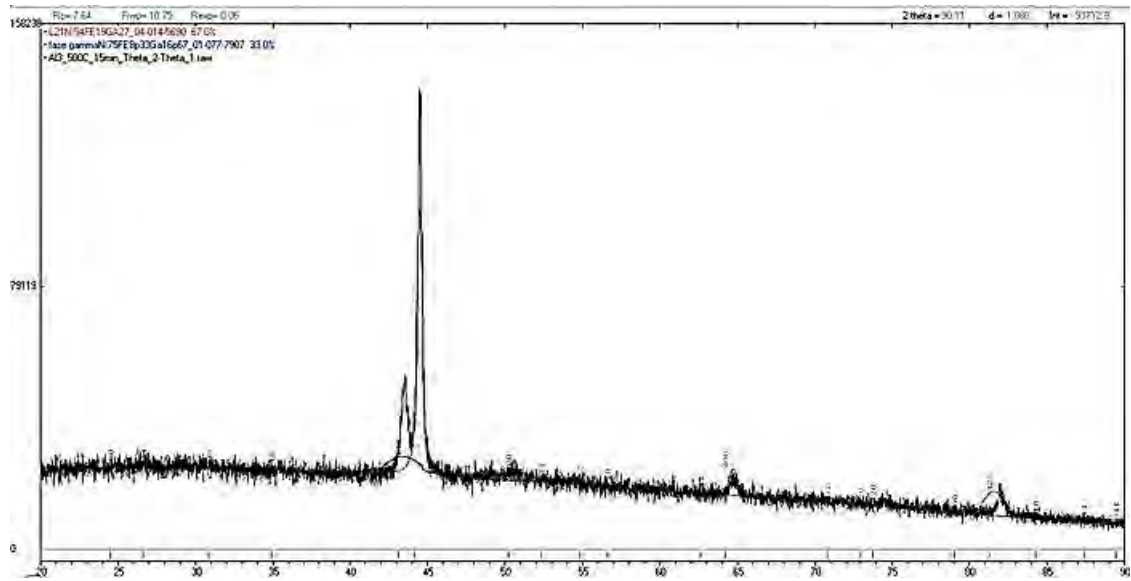
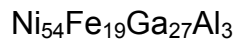
Refinamiento para la aleación Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇



Valores de Rp: Rp=4.35 Rwp=5.27 Rexp=1.28



Valores de Rp: Rp=7.30 Rwp=10.32 Rexp=3.29



Valores de R: Rp=7.54 Rwp=10.75 Rexp=0.06

Aleación	% de fase L2 ₁	% de fase γ	Parámetro de red a (Å) fase L2 ₁	Parámetro de red a (Å) fase γ
Ni ₅₄ Fe ₁₉ Ga ₂₇	86.2	13.8	5.75	3.60
(1 % at. Al)	81.6	18.4	5.77	3.63
(3 % at. Al)	67.0	33.0	5.79	3.63