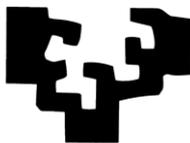




**ZTF-FCT**

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología

eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

**GRADO DE FÍSICA**

**TRABAJO FIN DE GRADO**  
**Propiedades magnetoelásticas de**  
**aleaciones ferromagnéticas con**  
**memoria de forma**

**MEMORIA PRESENTADA POR**  
**Janire Escolar Ulibarri**

**Realizado en: Departamento de Electricidad y**  
**Electrónica, UPV/EHU**

**Bajo la dirección de: J. M. Barandiarán**

Leioa, a 20 de Junio de 2013



# Agradecimientos

*Durante este trabajo me han ayudado muchas personas a las que me gustaría mostrar mi agradecimiento.*

*En especial quería agradecerse a Patricia Lazpita por su tiempo y dedicación hacia el proyecto desde el comienzo del mismo y a mi director José Manuel Barandiarán por supervisar este trabajo y contar con su interés y experiencia.*

*A Iñaki Orue, técnico de Medidas Magnéticas del Servicio General de la UPV/EHU (SGiker), por su ayuda con las medidas y su experiencia con el material del laboratorio y la instrumentación del mismo.*

*A todos mis compañeros y amigos por estar en todo momento apoyándome especialmente a Javier.*

*Para finalizar, me gustaría dedicar este trabajo a mis padres y a mi hermano por todo el apoyo incondicional durante este trabajo.*

# Resumen

Las aleaciones metamagnéticas pertenecen a las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (FSMA). Estas aleaciones presentan los efectos de memoria de forma de las propias FSMA y otras características como la magnetorresistencia, los efectos magnetocalóricos y magnetocalóricos inversos que las hacen de gran interés para diversas aplicaciones. Estos efectos se debe a la caída de la imanación entre la fase austenita ferromagnética y la martensita durante la transición estructural.

El carácter magnético de la fase austenita es conocido debido a varios experimentos que se han llevado a cabo, pero en el caso de la fase martensita está aún sin concretar habiendo varias opciones posibles. Es de vital importancia conocer el comportamiento magnético de la fase martensita para aplicaciones futuras de las aleaciones metamagnéticas.

En este trabajo se ha estudiado la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  (T2B) la cual ha sido sometida a medidas magnéticas con el fin de acercarnos más al conocimiento del carácter magnético de estas aleaciones y concretar la temperatura de Curie mediante un estudio de los exponentes críticos de los “Arrott Plot generalizados”. Mediante el estudio de los exponentes críticos se obtienen estos resultados:

Austenita:  $\beta=0.2$  y  $\gamma=1.5$ .  $T_{CA}=300.7$  K

Martensita:  $\beta=0.2$  y  $\gamma=1.5$ .  $T_{CM}=202$  K

# Summary

Metamagnetic shape memory alloys belong to ferromagnetic shape memory alloys (FSMA). These alloys develop the shape memory effect, magnetoresistance and the inverse magnetocaloric effect making them very interesting for different applications. The origin of these effects is the large drop in the magnetization between the ferromagnetic austenitic phase and the martensitic one during the structural transition.

The experiments confirm the magnetism of the austenitic phase but in the martensitic phase is not clear because there are many options. It is very important to know the magnetism of the martensitic phase for future applications of the metamagnetic alloys.

In these work we have studied a  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  (T2B) alloy to determine the magnetism of this alloy and the Curie temperature by critical exponents using the "widespread Arrott Plot". To this aim magnetic measurements haven been performed. The study of the critical exponents gives these results:

Austenitic phase:  $\beta=0.2$  and  $\gamma=1.5$ .  $T_{CA}=300.7$  K.  
Martensitic phase:  $\beta= 0.2$  and  $\gamma=1.5$ .  $T_{CM}=202$  K.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>I</b>
<b>Resumen</b>	<b>II</b>
<b>Summary</b>	<b>III</b>
<b>1. Introducción a las aleaciones magnéticas con memoria de forma</b>	<b>1</b>
1.1. Materiales activos . . . . .	1
1.2. Aleaciones magnéticas con memoria de forma . . . . .	2
1.3. Propiedades . . . . .	2
1.3.1. Transformación martensítica termoelástica . . . . .	2
1.3.2. Efecto de memoria de forma . . . . .	4
1.3.3. Efecto superelástico . . . . .	5
1.3.4. Efecto de deformación inducido por campo magnético . . . . .	5
1.3.5. Estructura de la aleación Ni-Mn-In . . . . .	6
1.4. Aleaciones metamagnéticas . . . . .	7
1.5. Arrott Plot y temperatura de Curie . . . . .	10
1.6. Objetivos y planes de trabajo . . . . .	11
<b>2. Técnicas experimentales</b>	<b>12</b>
2.1. Preparación de la muestra . . . . .	12
2.2. Métodos de caracterización . . . . .	12

2.2.1	Difracción de Rayos X . . . . .	12
2.2.2	Calorimetría diferencial de barrido . . . . .	13
2.2.2	Magnetómetro de muestra vibrante . . . . .	14
2.3	Determinación de la temperatura de Curie mediante los Arrott Plot . . . . .	14
<b>3.</b>	<b>Resultados</b>	<b>16</b>
3.1	Caracterización de la estructura . . . . .	16
3.2	Calorimetría diferencial de barrido . . . . .	17
3.3	Curvas de imanación . . . . .	18
3.4	Arrot Plot generalizados . . . . .	19
3.5	Determinación de la temperatura de Curie . . . . .	25
3.6	Análisis de la pendiente . . . . .	27
<b>4.</b>	<b>Discusión y conclusiones</b>	<b>28</b>
4.1	Discusión de los resultados . . . . .	28
4.2	Conclusiones finales . . . . .	29
	<b>Bibliografía</b>	<b>30</b>

# Capítulo 1

## Introducción a las aleaciones magnéticas con memoria de forma

### 1.1 Materiales activos

Los materiales activos son aquellos materiales que tiene la capacidad de modificar algunas de sus características físicas debido a estímulos externos físicos o químicos al que son sometidos. Estos materiales se presentan de forma inorgánica, metálica y orgánica cubriendo un amplio rango de fenómenos físicos y químicos. La gran mayoría de estos materiales son de reciente aparición y en la actualidad son objeto de estudio cubriendo las necesidades de la microelectrónica, nanoelectrónica incluso la posibilidad de desarrollar estructuras.

Los materiales más destacados son los que proporcionan una respuesta mecánica ante un estímulo externo. Debido a esto pueden utilizarse como actuador o sensor de instrumentos teniendo en cuenta su robustez, fiabilidad y funcionalidad.

### 1.2 Aleaciones magnéticas con memoria de forma

Desde los comienzos de la década de los 90 los investigadores V.V.Kokorin y V.V.Chernenko [1], K.Ullakko y R.C.O'Handley iniciaron las investigaciones de las aleaciones magnéticas con memoria de forma, también conocidas como aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (FSMA, Ferromagnetic Shape Memory Alloys). Estas aleaciones contienen el comportamiento típico de las aleaciones con memoria de forma añadiendo sus propiedades magnéticas. La aleación  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [2] fue la responsable de que se iniciara la investigación sobre las FSMA. En el presente se sigue

investigando sobre estas aleaciones entre las que se destacan las de tipo Ni-Mn-X donde X=In, Sn y Sb [2] puesto que exhiben efectos magnetocalóricos notables.

Debido a las propiedades magnéticas que poseen estos materiales se puede controlar la deformación en la fase martensita y recuperar la forma inicial con la ayuda de un campo magnético externo, con una tensión aplicada o una variación de temperatura. Estas aleaciones poseen la gran ventaja de poder controlar la deformación por medio de un campo magnético externo aplicado y de este modo se puede actuar sobre el material sin necesidad de contacto.

Los materiales con efecto de memoria de forma no magnéticos (SMA, Shape Memory Alloys) proporcionan una respuesta casi inmediata incluso sin estar limitados al proceso de calentamiento y enfriamiento. El único inconveniente es su gran fragilidad haciendo que su uso sea más complicado.

Estas aleaciones han despertado gran interés estos últimos años gracias a sus propiedades y dan paso a un nuevo tipo de controladores y actuadores magnéticos proporcionando movimientos y fuerzas mecánicas. [3]

## **1.3 Propiedades**

Las aleaciones magnéticas con memoria de forma tienen propiedades de gran interés que se explicarán a continuación.

### **1.3.1 Transformación martensítica termoelástica**

Los materiales con memoria de forma sean magnéticos o no magnéticos pueden deformarse debido a la transformación martensítica. Esta transformación es una transformación estructural que permite cambiar de una fase de alta simetría (fase austenita) a una de baja simetría (fase martensita) por medio de un cambio de temperatura. Puesto que es una transformación de primer orden conlleva la presencia de una interfase y la coexistencia de ambas fases en equilibrio termodinámico. Es una transformación displaciva puesto que no se produce difusión atómica que dará lugar a desplazamientos atómicos coordinados y menores que las distancias interatómicas.

Estando en la fase austenita y siendo la temperatura de la muestra menor que la temperatura de transformación empiezan a aparecer las regiones martensíticas. La presencia de estas regiones supone el desplazamiento de los átomos generando una tensión en la estructura. Esta tensión dará lugar a una cantidad de energía elástica en los límites de ambas fases. Cuando la muestra alcanza la fase martensita tiene una microestructura de tipo variantes que se han ido generando desde que se inicia la transformación martensítica. Las variantes son estructuras energéticamente equivalentes que se forman a partir de una estructura de alta simetría con diferentes orientaciones cristalográficas.

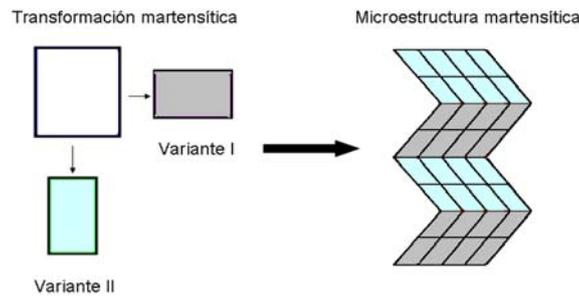


Figura 1.1: Formación de variantes desde la fase austenita y estructura autoacomodante generando la fase martensita. [1]

La transformación ocurre en dos etapas: En la primera etapa se deforma la red homogéneamente debido al movimiento atómico de cizalla. Durante el cizallamiento, en la transformación se acumula una deformación en torno a la región transformada y cuando se completa la fase esta deformación estará en toda la muestra. La segunda etapa consiste en una acomodación de variantes para minimizar la energía elástica generada en la transformación y así conseguir una martensita estable. Estas variantes se sitúan con orientaciones contrarias consiguiendo una deformación macroscópica mínima.

Hay dos tipos de transformaciones martensíticas: la transformación directa asociada con el cambio de austenita a martensita durante el enfriamiento empezando en la temperatura  $M_s$  (Martensitic start) y acabando en una temperatura inferior  $M_f$  (Martensitic finish), y la transformación inversa, asociada con el cambio de martensita a austenita durante el calentamiento comenzando a una temperatura  $A_s$  (Austenite Start) y finalizando a una temperatura  $A_f$  (Austenite finish). Las temperaturas asociadas con la transformación directa son más elevadas comparadas con las de la transformación inversa obteniéndose un ciclo de histéresis en temperatura.

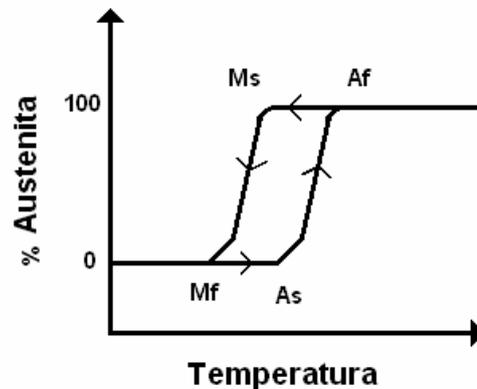


Figura 1.2: Ciclo de histéresis en temperatura. [1]

## 1.3.2 Efecto de memoria de forma

El efecto de memoria de forma es una propiedad de la transformación martensítica, donde las aleaciones recuperan su forma original tras sufrir una deformación. Los materiales que tienen esta característica se pueden deformar fácilmente en la fase martensita y cuando vuelven a su fase austenita recuperan su rigidez y forma inicial.

En el efecto de memoria de forma simple se comienza enfriando el material por debajo de la temperatura martensítica para conseguir la fase martensita partiendo desde la austenita. En la fase martensita se obtiene una microestructura de tipo variantes que da lugar a una deformación pequeña puesto que las variantes se acomodan minimizando la energía de deformación, con lo cual no se modifica fundamentalmente el material. Se aplica una tensión en la fase martensita obteniendo una forma macroscópica diferente a la martensita inicial, puesto que las variantes crecen en la dirección de la tensión aplicada minimizando la energía. Se obtendrá la austenita inicial si se calienta la muestra por encima de  $A_f$ . Este efecto es reversible puesto que el sistema evoluciona de la fase martensita a la austenita siendo la fase austenita inicial el único estado de mínima energía. Si se enfría la muestra llegando a la fase martensita la nueva formación de variantes puede crear una forma macroscópica diferente a la martensita inicial.

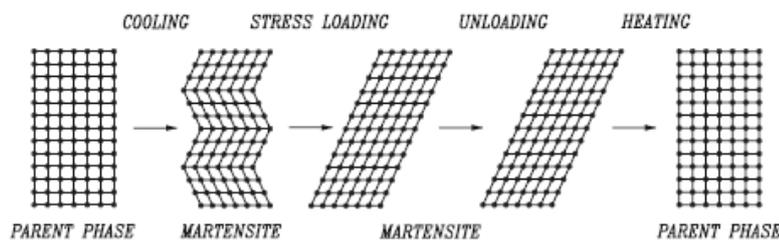


Figura 1.3: Efecto de memoria simple. [2]

En el efecto de memoria de forma doble se somete la muestra a enfriamiento consiguiendo la misma forma macroscópica que mostró en la fase martensita inicial puesto que la fase austenita adquiere los defectos cristalinos de los dominios de las variantes de la fase martensita y al volver sufrir la transformación directa, las variantes se forman en el mismo entorno de defectos que se habían formado anteriormente.

### 1.3.3 Efecto superelástico

Este efecto es otra de las propiedades de la transformación martensítica termoelástica. Se aplica sobre la muestra una tensión en la fase austenita deformando elásticamente el material de modo que se inicia la formación de las variantes de la fase martensita. Las variantes se crean en la dirección de la tensión produciendo deformaciones macroscópicas importantes. Cuando se quita la tensión el material recupera la deformación y regresa a la fase austenita puesto que esa fase es el estado más estable a esa temperatura en ausencia de tensión. En este proceso como no hay deformación residual este efecto recibe el nombre de efecto superelástico.

### 1.3.4 Efecto de deformación inducido por campo magnético

Los materiales magnéticos se caracterizan por su momento magnético neto o imanación de saturación ( $M_s$ ). Estos materiales tienen una dirección de imanación en ausencia de campo magnético denominada dirección de fácil imanación.

Cuando se aplica un campo magnético sobre la muestra aparece la energía de Zeeman o magnetostática que viene dada por la siguiente fórmula:

$$E_{\text{magnetostática}} = -\mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M}_s \quad (1.1)$$

donde  $\mu_0$  es la constante de permitividad del vacío,  $\vec{H}$  es el campo magnético aplicado y  $\vec{M}_s$  la imanación de saturación. El sistema intentará minimizar la energía magnetostática y para eso la imanación tiende a rotar en la dirección del campo magnético.

Por otro lado aparecerá la energía de anisotropía magnética definida por la siguiente expresión:

$$E_{\text{anisotropía}} = K_u \cdot \sin^2 \theta \quad (1.2)$$

donde  $K_u$  es la constante de anisotropía uniaxial y  $\theta$  es el ángulo entre la dirección del eje fácil de imanación y la dirección de imanación. Esta energía dificulta que la imanación se desplace de la dirección de fácil imanación.

En ausencia de campo magnético cada variante de la fase martensita tiene su propia dirección de fácil imanación. Cuando se aplica un campo magnético se distinguen dos casos. En el primer caso, la energía de anisotropía es mayor que la energía de Zeeman, con lo cual el eje de fácil imanación no se orienta paralelamente al campo y con motivo de minimizar la energía las variantes se desplazan consiguiendo situar la imanación

paralela al campo aplicado. De esta forma se consigue un cambio macroscópico apreciable en el tamaño de la muestra. Este efecto recibe el nombre de deformación inducido por campo magnético. En el segundo caso, la energía de anisotropía es menor que la energía de Zeeman pudiendo alinearse los momentos magnéticos con el campo aplicado sin necesidad de desplazarse las variantes ni deformarse la muestra.

Una vez que se elimina el campo magnético, las variantes no vuelven a su posición original. De esta forma la muestra ha obtenido un mayor tamaño que el estado inicial. Para recuperar su forma inicial se consigue mediante un campo perpendicular al campo inicial, calentando la muestra llegando a la fase austenita o aplicando un esfuerzo mecánico en dirección perpendicular a la dirección del campo.

### 1.3.5 Estructura de la aleación Ni-Mn-In

Los compuestos de Heusler presentan como fórmula general  $X_2YZ$ . Estos compuestos son ternarios e intermetálicos. La muestra estudiada durante el trabajo tiene esta composición  $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$  que no cumple exactamente la estequiometría aunque sigue siendo un compuesto de Heusler.

Las aleaciones magnéticas muestran tres diferentes tipos de estructuras en la fase austenita: cúbica simple, B2 y  $L2_1$ . La aleación presenta una estructura  $Fm\bar{3}m$  con orden  $L2_1$  la cual está formada por cuatro subceldas interpenetrantes fcc con los correspondientes átomos en estas posiciones  $(0, 0, 0)$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ . Para la aleación de estudio el níquel ocuparía las posiciones  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  y  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ , el manganeso  $(0, 0, 0)$  y el indio  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

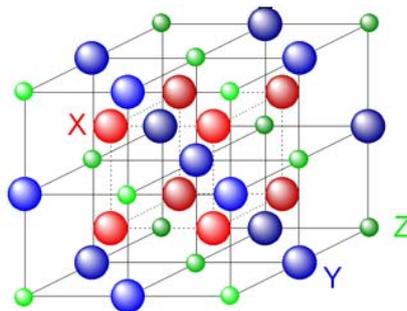


Figura 1.4: Estructura de la celda unidad de  $L2_1$  donde  $X=Ni$ ,  $Y=In$  y  $Z=Mn$ . En este caso la estructura representada es el caso ideal de  $Ni_{50}Mn_{25}In_{25}$ .

Las aleaciones de tipo Ni-Mn-Z tienen tres posibles estructuras en la fase martensita: tetragonal modulada 10 M, tetragonal modulada 14M y tetragonal  $L1_0$ . La aleación estará en una estructura o otra dependiendo de su composición.

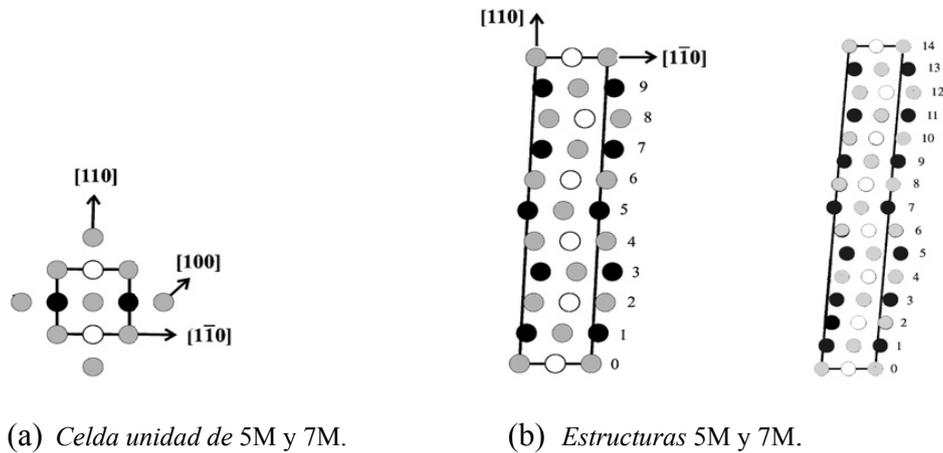


Figura 1.5: (a) Celda unidad tetragonal de 5M y 7M. (b) Estructuras moduladas 5M (10M) y 7M (14M) obtenidas mediante la repetición de la celda unidad. [2]

## 1.4 Aleaciones metamagnéticas

Entre las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma se encuentran las aleaciones metamagnéticas de gran importancia ya que presentan propiedades como los efectos magnetocalóricos, magnetocalóricos inversos y magnetorresistencia [4].

En el efecto magnetocalórico se consigue calentar la muestra por la aplicación de un campo magnético bajo condiciones adiabáticas. En el año 1881 Warburg [2] relató que la temperatura del hierro cambiaba mediante la aplicación de un campo magnético. En 1997 Pecharsky y Gschneidner [5] descubrieron el efecto magnetocalórico de  $Gd_5(Si_x Ge_{1-x})_4$  y desde entonces otras aleaciones tales como  $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ ,  $MnAs_{1-x}Sb_x$  y  $La(Fe_{1-x}Si_xGe_{1-x})_4$  han sido estudiadas debido a este efecto. Se establece una ecuación [2] para la imanación en este efecto durante la transición magnetoestructural de primer orden:

$$M(H, T) = M_0 + \Delta M(H) \cdot F \left[ \frac{T - T_t(H)}{\Delta T(H)} \right] \quad (1.3)$$

donde  $M_0$  es una constante independiente de la temperatura y del campo magnético,  $\Delta M$  es el cambio de imanación entre las imanaciones de las fases de alta y baja temperatura,  $F$  es una función arbitraria, continua y no necesariamente analítica que varía de 0 a 1 en el rango de  $\Delta T(H)$ ,  $T_t$  es la temperatura de transición y  $H$  es el campo magnético.

Las aleaciones de tipo Heusler muestran efectos magnetocalóricos concretamente las que contienen níquel y manganeso [2].

Para el estudio del efecto magnetocalórico convencional y el inverso se tiene una relación entre la imanación y la entropía que viene dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron [2]:

$$\frac{dT_t}{dH} = -\mu_0 \frac{\Delta M}{\Delta S_t} \quad (1.4)$$

Donde H es el campo magnético,  $T_t$  es la temperatura de la transición,  $\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7} \text{ Tm A}^{-1}$  y  $\Delta S_t = T_t(H) - T_t(0)$  es el cambio de la entropía.

Para el caso magnetocalórico se tiene que  $\Delta M > 0$  ( $dT/dH > 0$ ) y para el caso magnetocalórico inverso  $\Delta M < 0$  ( $dT/dH < 0$ ).

En 1997 se descubrió el efecto magnetocalórico gigante con la aleación  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  [6] dando paso a otras aleaciones con ese mismo efecto como Ni-Mn-Ga y Mn-As-Sb [7].

El efecto magnetocalórico inverso es el enfriamiento de la muestra mediante un campo magnético aplicado adiabáticamente. A finales de 1920 Debye y Giauque sugirieron el enfriamiento adiabático por campo magnético [2]. Unos años después Giauque y MacDougall lo demostraron experimentalmente. Este efecto ha sido observado en las siguientes aleaciones:  $\text{Fe}_{0.49}\text{Rh}_{0.51}$ ,  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  [8] y en compuestos Heusler como Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In [9] y Ni-Mn-Sb [10].

La magnetorresistencia es la capacidad de modificar la resistencia eléctrica cuando un material es sometido a un campo magnético. Este efecto ha sido observado en algunas aleaciones metamagnéticas como  $\text{Ni}_{46.6}\text{Mn}_{32.8}\text{Sn}_{20.8}$  [11].

Las aleaciones metamagnéticas se caracterizan por el cambio estructural y magnético que sufren desde la fase austenita ferromagnética a la martensita cuyo estado magnético se quiere determinar, mientras la muestra es enfriada obteniendo una temperatura de Curie en la fase martensita muy separada respecto a la temperatura de Curie de la fase austenita.

Las aleaciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas obedecen la ley de Curie-Weiss [12]:

$$\chi = M/H = \frac{C}{T + \Theta} \quad (1.5)$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética, T es la temperatura,  $\Theta$  es la temperatura de Curie y C es la constante de Curie de cada material definida como  $C = N\mu_0 m_0^2 / 3K_B$ , M es la imanación y H es el campo.

Cuando se tiene un material ferromagnético  $\Theta$  es negativo y en el caso de tener un material antiferromagnético  $\Theta$  es positivo. Esta ecuación se aplica a campos magnéticos bajos y sólo es válida cuando se tiene un material ferromagnético por encima de la temperatura de Curie y en el caso de los antiferromagnéticos cuando se sobrepasa la temperatura de Néel.

Cuando la aleación pasa de un estado ferromagnético a paramagnético la susceptibilidad magnética obedece la ley de Curie:

$$\chi = M/H = C/T \quad (1.6)$$

La ley de Curie sólo es consistente a campos bajos y a temperaturas altas.

Una de las cuestiones sin resolver más importantes de estas aleaciones es el carácter magnético de la fase martensita. La curva de imanación  $M(T)$  teórica viene dada por la figura 1.6 donde se observa la temperatura de Curie de la fase austenita  $T_{CA}$  y la temperatura de Curie de la fase martensita  $T_{CM}$ .

La muestra estaría en una fase austenita de imanación nula con lo cual es paramagnética y a medida que disminuye la temperatura se observa un cambio en la imanación que da paso a una fase austenita ferromagnética donde la imanación crece. Si la muestra se sigue enfriando se consigue iniciar un cambio estructural hacia la fase martensita donde se crean las variantes y los átomos se reordenan disminuyendo la imanación adquiriendo un nuevo carácter magnético. Si se sigue disminuyendo la temperatura se consigue una fase martensita ferromagnética donde vuelve a aumentar la imanación. Al igual que se empieza con la muestra en la fase austenita se puede explicar el procedimiento inverso partiendo de la fase martensita y calentando la muestra.

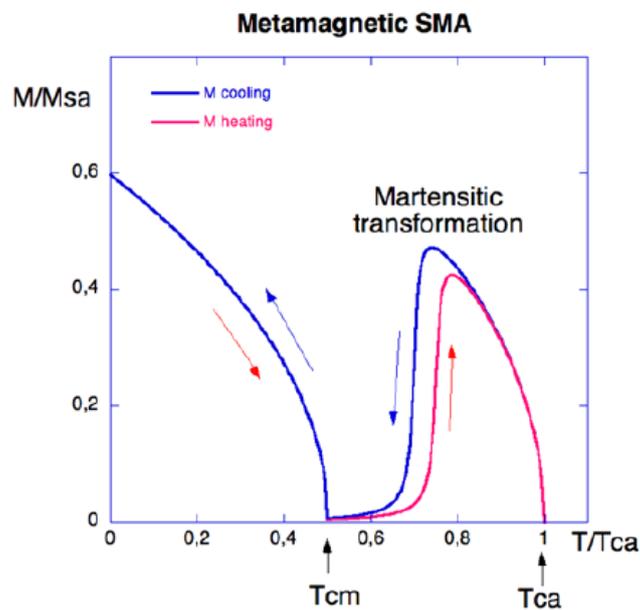


Figura 1.6: Curva de imanación  $M(T)$  teórica que describiría una aleación metamagnética con campo magnético aplicado. En la curva se observa transformación martensítica y las temperaturas de Curie de la fase austenita y martensita.

Después de varios experimentos se ha observado que las curvas de imanación  $M(T)$  nos proporcionan una fase martensita con imanación casi nula a campo bajo pero a campo alto la imanación aumenta.

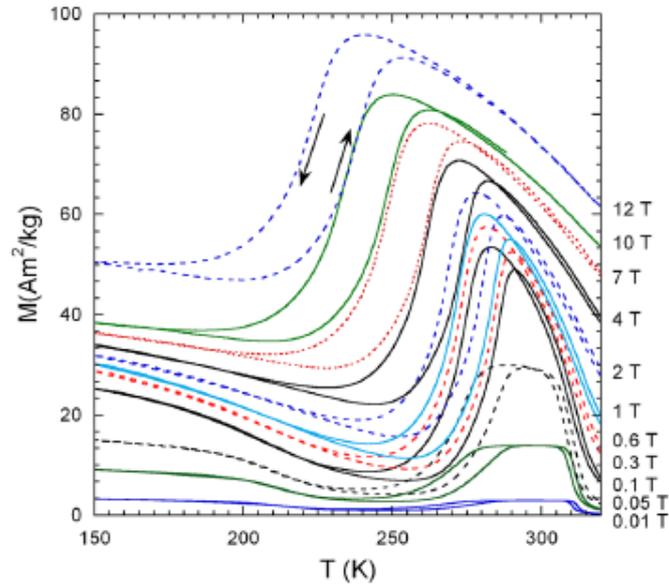


Figura 1.7: Curva de imanación experimental hasta campos altos para la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ . La imanación en la fase martensita va aumentando a medida que aumenta el campo magnético. [4]

En las aleaciones ferromagnéticas Ni-Mn-X donde X=Ga, In, Sn siendo enriquecidas en Mn y no estequiométricas el carácter magnético de la fase martensita durante la transformación estructural puede ser paramagnético, antiferromagnético o ferrimagnético. [11]. La imanación de la fase martensita se debe a la composición estequiométrica [13] de la aleación, teniendo en cuenta la contribución de los momentos magnéticos de cada especie de átomo y su acoplo [14]. En el caso de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  y  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$  con x entre 15 y 15.05 puede tener una fase martensita paramagnética o antiferromagnética [15]. La fase magnética de las aleaciones metamagnéticas en la fase martensita es algo por determinar debido a los diversos factores a considerar, por lo tanto es objeto de estudio y suscita gran interés para posibles aplicaciones futuras.

## 1.5 Arrott Plot y temperatura de Curie

Se define la temperatura de Curie ferromagnética como la temperatura para la cual la aleación pasa de estar en un estado magnéticamente ordenado (ferromagnético, ferrimagnético y antiferromagnético) a uno desordenado (paramagnético). Por el contrario la temperatura de Curie paramagnética es el paso del estado paramagnético al ferromagnético.

Uno de los métodos para determinar la temperatura de Curie es mediante los Arrott Plot que consiste en representar los datos experimentales de la imanación como isothermas  $M^{1/\beta}$  versus  $(H/M)^{1/\gamma}$ . Este método fue propuesto por Anthony Arrott en 1957 [16] para los materiales ferromagnéticos. Las isothermas serán aproximadamente líneas rectas en

un entorno de  $T_c$  escogiendo unos valores adecuados de  $\beta$  y  $\gamma$  y podrán describirse mediante la siguiente ecuación [17]:

$$\left(\frac{H}{M}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \frac{T - T_c}{T} + \left(\frac{M}{M_0}\right)^{\frac{1}{\beta}} \quad (1.7)$$

donde H es el campo magnético, M es la imanación a una temperatura T y  $M_0$  es la imanación a 0 K.

La representación que utiliza como exponentes  $\beta=0.5$  y  $\gamma=1$  es la representación de los “Arrott Plots” en cambio, a la que utiliza  $\beta$  y  $\gamma$  diferentes de 0.5 y 1 se le llama “Arrott Plot modificados”.

## 1.6 Objetivos y plan del trabajo

El objetivo de este trabajo es determinar el carácter magnético de la muestra y la temperatura de Curie de la fase austenita y martensita que presenta la muestra mediante la técnica de los “Arrott Plots”.

Con el fin de realizar el estudio de esta aleación y determinar la temperatura de Curie se han realizado los siguientes trabajos:

-Medidas de imanación hasta alto campo en la zona de la transición martensítica y en la transición ferromagnética de la fase austenita.

-Se ha realizado el ajuste de los exponentes de los “Arrott Plots generalizados” para lograr la temperatura de Curie.

# Capítulo 2

## Técnicas experimentales

Con el fin de obtener información sobre la estructura y las propiedades magnéticas de la muestra se hace uso de los rayos X, calorimetría diferencial de barrido y medidas magnéticas.

### 2.1 Preparación de la muestra

La muestra fue sometida a un tratamiento térmico en la universidad de las Islas Baleares. En este primer tratamiento se calentó la muestra a 950 °C para después enfriarla lentamente. Cuando llegó a la universidad hubo un segundo tratamiento térmico: calentándola a 800°C para enfriarse lentamente (Slow Cooled).

### 2.2 Métodos de caracterización

Posteriormente se describen los diferentes métodos empleados para la obtención de los datos experimentales.

#### 2.2.1 Difracción de Rayos X

La ley de Bragg explica la difracción de rayos X que fue obtenida por W.H.Bragg y su hijo W.L.Bragg en 1913. Los rayos X son ondas electromagnéticas que inciden sobre un material y en los difractogramas se observa como para unas direcciones concretas hay picos de intensidad mayores que para otras direcciones.

Bragg supone que los cristales son planos paralelos de iones más concretamente escoge dos planos paralelos separados por una distancia  $d$ . Suponiendo que inciden dos rayos del haz en los dos planos estos serán dispersados por los iones y habrá interferencia constructiva cuando la diferencia de camino recorrido de los dos rayos sea igual a un número  $n$  veces la longitud de onda. Sabiendo que la diferencia de camino entre los dos rayos es  $2d\sin\theta$ , la ley de Bragg se enuncia así:

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (2.1)$$

donde  $d$  es la distancia entre los planos,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente y  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y la familia de planos.

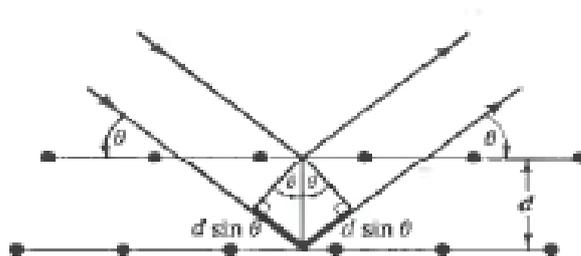


Figura 2.1: Difracción de Rayos X de dos planos paralelos que distan una distancia  $d$ . [18].

Para obtener los difractogramas se utiliza el difractómetro Bruker D8 Advance Vantec que se encuentra en el Servicio General de Rayos X de la UPV/EHU.

Con los datos obtenidos mediante la difracción de Rayos X se puede conocer la estructura mediante diversos programas tales como Rietveld Fullprof y el método de ajuste Profile Matching. Con el programa Rietveld Fullprof se obtienen los parámetros de red, la disposición de los átomos y el tanto por ciento de átomos que hay en cada una de las posiciones de la estructura. El método de ajuste Profile Matching realiza un análisis preliminar sin necesidad de conocer la muestra en profundidad, haciendo uso de la forma aproximada de la celda unidad y los parámetros de resolución de los instrumentos.

## 2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido

Esta técnica se utiliza para estudiar el intercambio de energía térmica que se produce entre la muestra y el medio exterior en función de la temperatura. Para poder estudiar este intercambio hay dos técnicas: calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) y el análisis técnico diferencial (DTA, Differential Thermal Analysis). La técnica DSC radica en determinar la potencia necesaria que se aporta a la muestra en cuestión o a una muestra de referencia manteniendo ambas a la misma

temperatura. Tanto la muestra como la muestra de referencia disponen de su propio calefactor. Por otra parte, la técnica DTA radica en medir la desigualdad entre la temperatura de la muestra y la temperatura de una muestra de referencia mientras ambas se calientan con un solo calefactor.

Para obtener las curvas de calorimetría se utiliza el calorímetro Mettler Toledo DSC-822 del Departamento de Química Física de la UPV/EHU.

### **2.2.3 Magnetómetro de muestra vibrante**

Los magnetómetros de muestra vibrante detectan el momento dipolar inducido en un material que es sometido a un campo magnético. Se sitúa la muestra en un portamuestras en la parte superior de una varilla ensamblada en un transductor electromecánico que produce una vibración. La muestra vibra con un movimiento sinusoidal generando una señal eléctrica sinusoidal de igual frecuencia dentro de una bobina de detección. La amplitud de esta señal eléctrica es proporcional al momento magnético. Se dispone de un amplificador lock-in el cual recibe la señal del transductor y la señal generada por la muestra que proporciona una señal de salida proporcional al momento magnético de la muestra.

Este modelo de magnetómetro tiene una alta sensibilidad y permite un montaje rápido y variable para las muestras a analizar, por eso se utilizan para precisar propiedades magnéticas de una gran diversidad de materiales magnéticos.

Para el análisis de la muestra se ha utilizado un magnetómetro de fabricación casera de la UPV/EHU el cual llega hasta campos de 1.8T y para alcanzar campos magnéticos de hasta 14 T se utiliza otro magnetómetro refrigerado en circuito cerrado de He con una sensibilidad de  $10^{-6}$  emu.

## **2.3 Determinación de la temperatura de Curie mediante los Arrott Plot**

Para determinar la temperatura de Curie se representan los datos experimentales como isothermas  $M^{1/\beta}$  frente a  $(H/M)^{1/\gamma}$  para la fase martensita y austenita ya que las dos sufren un cambio en la imanación y se tendrán dos temperaturas de Curie diferentes. En general las isothermas cortarán en valores positivos al eje de  $M^{1/\beta}$  para las temperaturas menores que la temperatura de Curie y en valores negativos para las temperaturas mayores que la temperatura de Curie. Cuando la isoterma pasa por el origen de coordenadas se obtiene la temperatura de Curie.

Para utilizar este método se escoge un rango donde la imanación, que depende del campo magnético, se satura para poder hacer el ajuste de  $\beta$  y  $\gamma$ . La elección de los

exponentes de  $\beta$  y  $\gamma$  determinará el valor de la temperatura para el cual la isoterma pasa por el origen aunque la temperatura de Curie es única en un material.

Una vez hecha las medidas magnéticas, se utilizará el programa Kaleidagraph para la representación de las curvas y para el ajuste de los exponentes. Se empieza con los valores  $\beta=0.5$  y  $\gamma=1$  y se modifican los exponentes hasta conseguir un ajuste lineal de las isotermas. Para poder escoger el ajuste adecuado entre la variedad de los exponentes utilizados se representa el coeficiente de regresión lineal  $R$  en función de beta y gamma. Este coeficiente indica cuán buena es la regresión lineal de los datos experimentales, siendo  $R=0$  el caso de peor regresión lineal y  $R=1$  el caso de la regresión ideal. Para poder saber qué estado magnético se tiene tanto en la austenita como en la martensita se observan las curvas sabiendo que hay un estado ferromagnético cuando las isotermas cortan en la parte positiva al eje  $M^{1/\beta}$  y hay un estado paramagnético cuando las isotermas cortan en el eje de  $(H/M)^{1/\gamma}$ . En caso de verse el estado ferromagnético, se representa  $M^{1/\beta}$  frente a la temperatura y se obtendrá la temperatura de Curie cuando la curva corte al eje de la temperatura. Cuando se observa el estado paramagnético, se representa  $(H/M)^{1/\gamma}$  frente a la temperatura y se obtiene la temperatura de Curie cuando la curva corte al eje de la temperatura.

Después de obtener las temperaturas de Curie de las dos fases, se compara los exponentes críticos con exponentes críticos ya conocidos para conseguir más información sobre la muestra. La representación que utiliza  $\beta=0.5$  y  $\gamma=1$  se llama "Arrott Plot" o modelo de campo medio y la que tiene los exponentes diferentes a los que nos proporciona los "Arrott Plot" son los "Arrott Plots modificados" donde podemos encontrar cuatro casos distinguibles: modelo de Heisenberg tridimensional donde  $\beta = 0.365$  y  $\gamma = 1.386$  [19], modelo de Ising tridimensional donde  $\beta = 0.325$  y  $\gamma = 1.24$  [20], modelo de campo medio tricrítico donde  $\beta = 0.25$  y  $\gamma = 1$  [20] y el modelo XY tridimensional donde  $\beta = 0.345$  y  $\gamma = 1.316$  [21].

# Capítulo 3

## Resultados

### 3.1 Caracterización de la estructura

Mediante los rayos X se consiguen los difractogramas y estos nos pueden determinar la estructura de la aleación.

En la figura 3.1 se observa unos picos muy intensos que se debe al portamuestras de aluminio y los que se corresponde con la muestra están indicados mediante los índices de Miller. La fase  $L2_1$  vendría dada por los índices de Miller de (111) ya que la fase de  $L2_1$  tiene todos los índices de Miller impares.

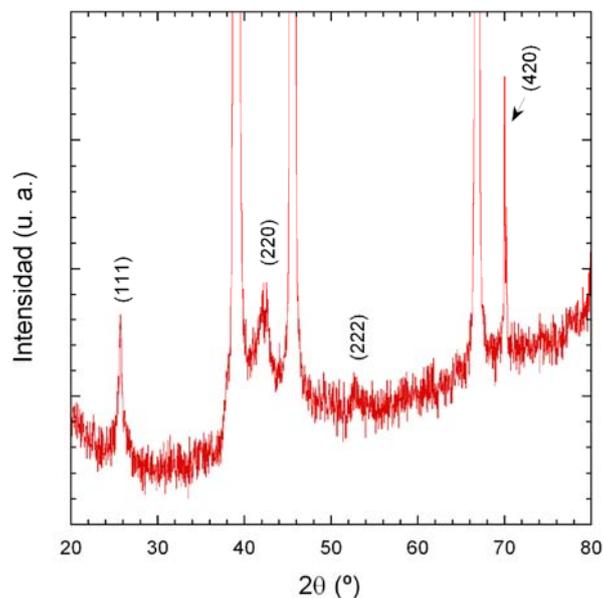


Figura 3.1: Difractograma de la muestra donde el pico (111) indicativo de una fase  $L2_1$ .

## 3.2 Calorimetría diferencial de barrido

Las medidas de calorimetría se utilizan para determinar las temperaturas de transición estructural y magnética de las muestras. Debido a la histéresis en temperatura que presentan las aleaciones metamagnéticas se determinan las temperaturas en la transición directa durante el enfriamiento ( $M_s$  y  $M_f$ ) y en la transición indirecta durante el calentamiento ( $A_s$  y  $A_f$ ).

En la figura 3.2 se observa un pico endotérmico durante el calentamiento y un pico exotérmico durante el enfriamiento. Para obtener las temperaturas de las transiciones estructurales se usa el método de las tangentes que se basa en intersectar el punto de la línea base de la curva con la recta tangente de máxima o mínima inclinación.

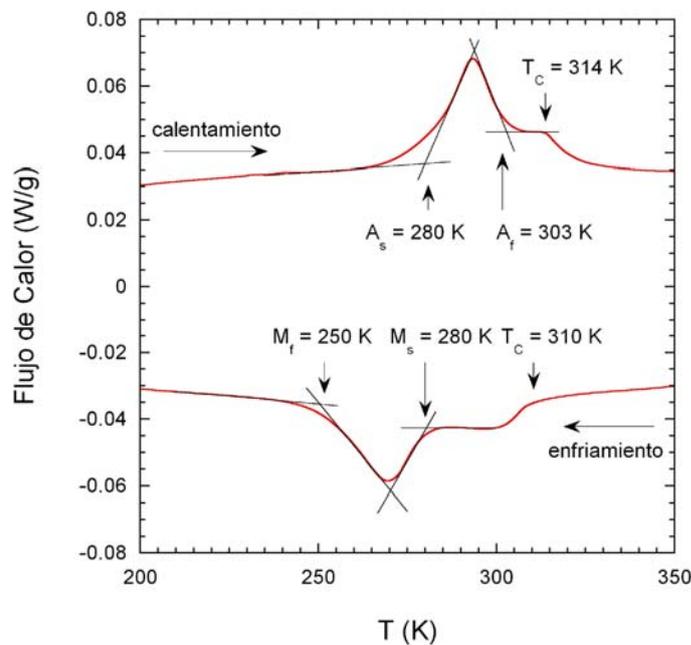


Figura 3.2: Curvas de calorimetría para el calentamiento y el enfriamiento donde se aprecia las temperaturas características de transición estructural y magnética.

Las curvas de calorimetría también pueden determinar la temperatura de Curie. En estas curvas hay una variación de flujo de calor al pasar de un estado ferromagnético a uno paramagnético que determina la temperatura de Curie. En este caso sólo se pudo determinar la temperatura de Curie de la fase austenita  $T_{CA}$  mediante el calentamiento y el enfriamiento.

$M_s$ (K)	$M_f$ (K)	$A_s$ (K)	$A_f$ (K)	$T_{CA}$ (K)	$T_{CA}$ (K)
280	250	280	303	314	310

Tabla 3.1: Resumen de las temperaturas de transición estructural y magnética.

### 3.3 Curvas de imanación

Mediante las medidas magnéticas conocemos el comportamiento de la imanación para diferentes temperaturas, variando el campo magnético dentro del rango que nos proporciona los magnetómetros. De esta forma podemos representar la imanación en función del campo magnético y la temperatura.

Para este trabajo se ha analizado medidas hasta campos de 1.8 T para las fases austenita y martensita y otras medidas hasta 12 T en el régimen de la transformación martensítica.

En la figura 3.3 se observa el comportamiento de la imanación en función del campo para distintas temperaturas. Las curvas de alta imanación se corresponden con la fase austenita ferromagnética y martensita ferromagnética, las de menor imanación, en cambio, se corresponden con la fase austenita paramagnética y martensita que está por determinar. A mayor campo magnético se consigue mayor imanación, ya que, al ser el campo más fuerte conseguimos que se alineen más momentos magnéticos con respecto al campo aplicado con motivo de minimizar la energía de Zeeman. En estas curvas también se aprecia como la imanación se satura rápidamente para los campos aplicados, de esta forma se ha podido hacer el estudio de los Arrott Plot generalizados para las zonas de imanación saturada.

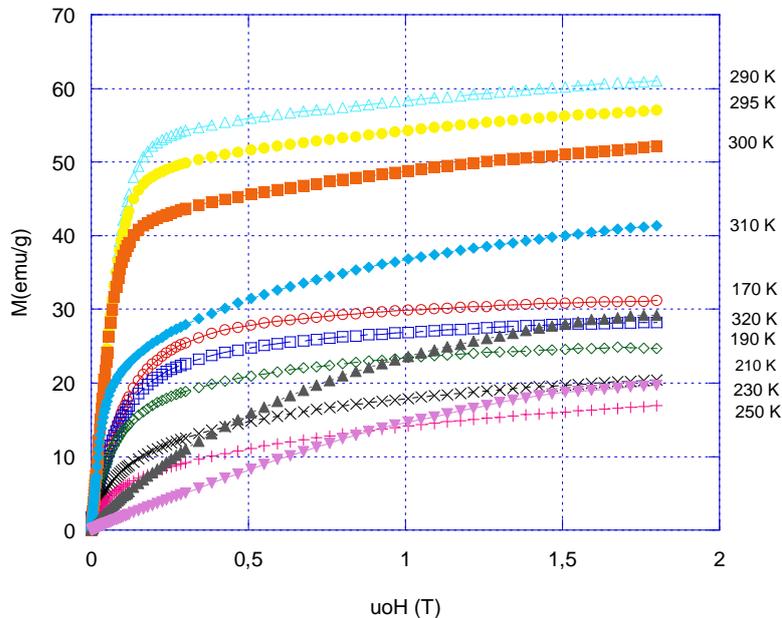


Figura 3.3: Curvas de imanación en función del campo magnético para diferentes temperaturas hasta campos de 1.8 T.

En las curvas de la figura 3.4 se ha analizado el comportamiento magnético de diferentes temperaturas en la región martensítica donde ocurre la transformación estructural y eso conlleva un cambio notable en la imanación al reordenarse los momentos magnéticos. Las curvas de esta figura describen un ciclo en la imanación menos para las temperaturas de 300 K y 320 K donde la muestra está en una fase austenita.

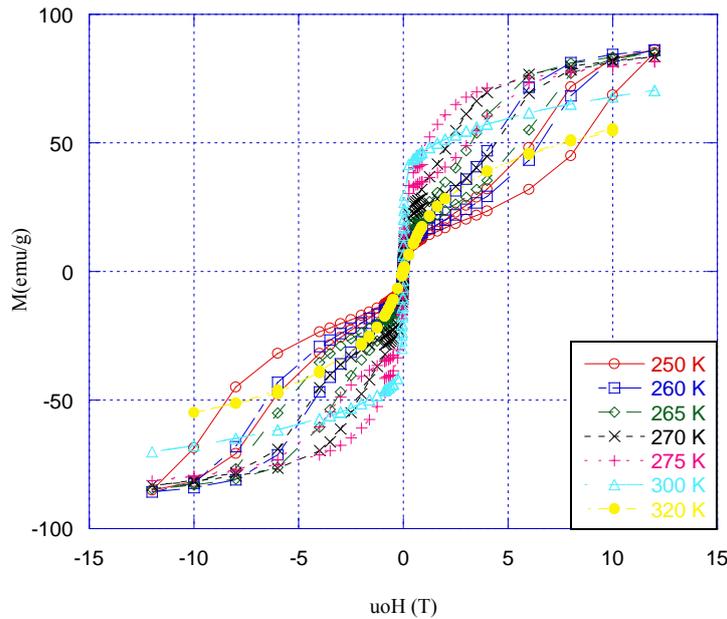


Figura 3.4: Curvas de imanación en función del campo magnético para diferentes temperaturas hasta campos de 12 T.

### 3.4 Arrott Plot generalizados

Las medidas de magnetometría proporcionan una relación entre el momento magnético y la temperatura de la muestra. De esta forma hay una relación entre los datos experimentales de la imanación, el campo magnético y la temperatura que utilizamos para las isothermas de los “Arrott Plot modificados”.

Primero se han analizado las medidas de las fases martensita y austenita hasta campos de 1.8 T para determinar los exponentes y luego se ha comprobado que esos exponentes también ajustan de forma adecuada las isothermas de las medidas que están en la transformación martensítica hasta campos de 12 T.

Para determinar los exponentes se comienza con los exponentes de los “Arrott Plot” que utiliza  $\beta = 0.5$  y  $\gamma = 1$  y se modifican los valores de  $\beta$  y  $\gamma$  aumentándolos y disminuyéndolos para conseguir una relación lineal entre  $M^{1/\beta}$  y  $(H/M)^{1/\gamma}$ . En este caso

se han tomado valores de  $\beta$  desde 0.1 hasta 0.5 de 0.1 en 0.1 y valores de  $\gamma$  desde 0.5 hasta 1.5 tanto en el caso de la fase martensita como la fase austenita. Se comienza fijando el valor de  $\gamma=1$  y variando  $\beta$  desde 0.1 hasta 0.5 para escoger  $\beta$  en función del coeficiente de regresión lineal R. Una vez que se ha escogido el exponente  $\beta$  se representa R en función de distintos valores de  $\gamma$  a  $\beta$  constante para la elección de  $\gamma$ .

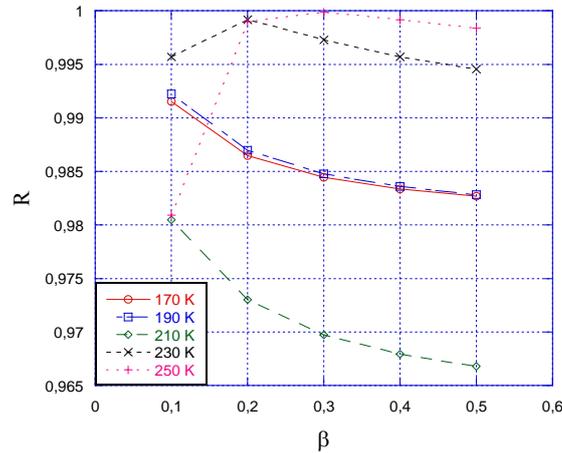
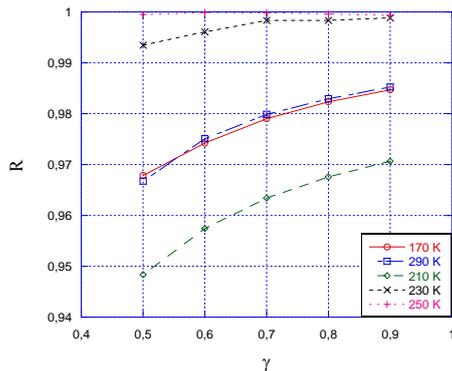
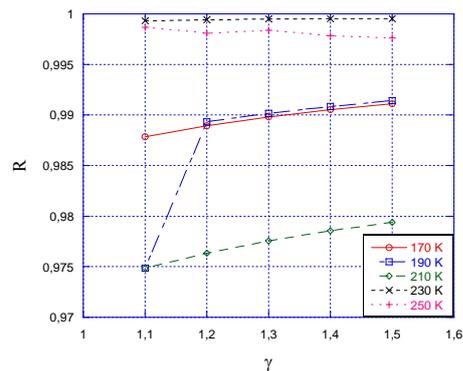


Figura 3.5: Curvas del coeficiente de regresión lineal R a  $\gamma=1$  en función de diferentes valores de  $\beta$  para la fase martensita hasta campos de 1.8 T.

En la figura 3.5 se observa como para las temperaturas de 170 K, 190 K y 210 K  $\beta=0.1$  es el valor adecuado y para las temperaturas de 230 K y 250 K es  $\beta=0.2$ . Se ha escogido  $\beta=0.2$  ya que la representación de los Arrott Plot con el exponente  $\beta=0.1$  en función de distintos valores de  $\gamma$  no proporciona unas isothermas adecuadas.



(a) R en función de  $\gamma$  desde 0.5 hasta 0.9.



(b) R en función de  $\gamma$  desde 1.1 hasta 1.5.

Figura 3.6: Curvas del coeficiente de regresión lineal R a  $\beta=0.2$  en función de diferentes valores de  $\gamma$  para la fase martensita hasta campos de 1.8 T.

En las curvas de la figura 3.6 se observa como a mayor  $\gamma$  se consigue mejorar el coeficiente de regresión R consiguiendo el mejor ajuste para  $\gamma=1.5$ . Para la fase martensita se escoge los exponentes de  $\beta=0.2$  y  $\gamma=1.5$ .

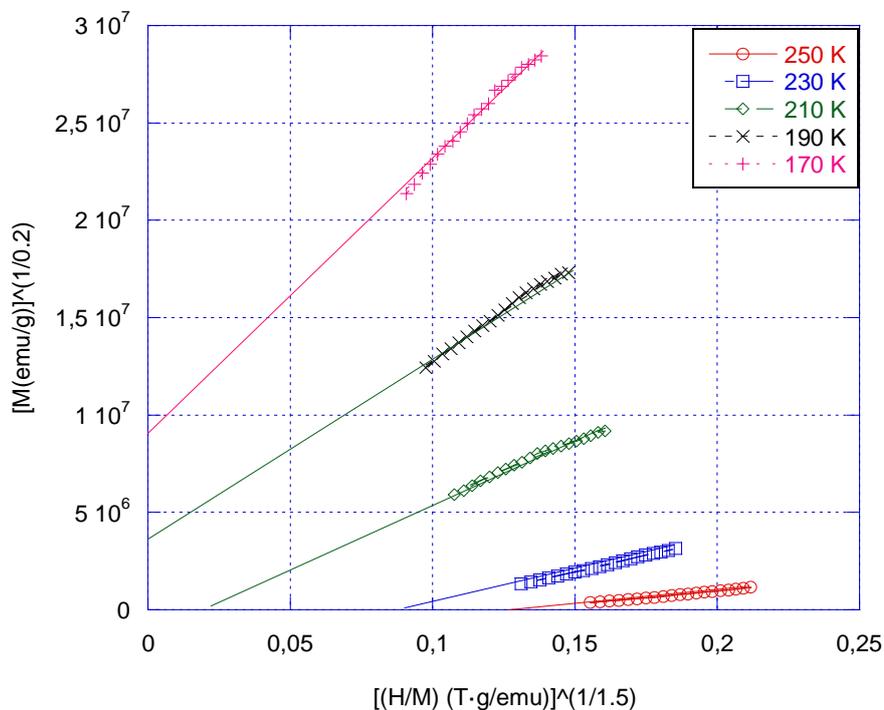


Figura 3.7: Representación de las isotermas para los “Arrott Plot modificados” de la fase martensita donde  $\beta=0.2$  y  $\gamma=1.5$  hasta campos de 1.8 T.

En la fase martensita los exponentes críticos que proporcionan el mejor ajuste de las isotermas son  $\beta=0.2 \pm 0.1$  y  $\gamma=1.5 \pm 0.1$ .

En las isotermas de la figura 3.7 se hace visible el estado ferromagnético para la intersección de las isotermas con la parte positiva del eje  $M^{1/\beta}$  y el estado paramagnético para la intersección de las isotermas con eje  $(H/M)^{1/\gamma}$  con lo cual hay dos temperaturas de Curie: la temperatura ferromagnética  $T_{CFM}$  y la temperatura paramagnética  $T_{CPM}$ .

En la tabla 3.2 se ha indicado la regresión lineal y los valores del coeficiente de regresión lineal R de cada isoterma para la fase martensita. La isoterma de temperatura 230 K es la que más se aproxima a una recta ya que es la que tiene mayor R.

Temperatura (K)	Regresión lineal	R
170	$M^{1/0.2} = 7.8406 \cdot 10^6 + 1.5189 \cdot 10^8 (H/M)^{1/1.5}$	0.99696
190	$M^{1/0.2} = 2.6872 \cdot 10^6 + 1.011 \cdot 10^8 (H/M)^{1/1.5}$	0.99748
210	$M^{1/0.2} = -5.8991 \cdot 10^5 + 6.1753 \cdot 10^7 (H/M)^{1/1.5}$	0.99598
230	$M^{1/0.2} = -3.1095 \cdot 10^6 + 3.3723 \cdot 10^7 (H/M)^{1/1.5}$	0.99934
250	$M^{1/0.2} = -1.7979 \cdot 10^6 + 1.3823 \cdot 10^7 (H/M)^{1/1.5}$	0.99832

Tabla 3.2: Resumen de la regresión lineal y el coeficiente de regresión lineal R para la fase martensita con exponentes  $\beta=0.2$  y  $\gamma=1.5$  hasta campos de 1.8 T.

Para encontrar los exponentes de la fase austenita se procede de la misma manera que para la fase martensita.

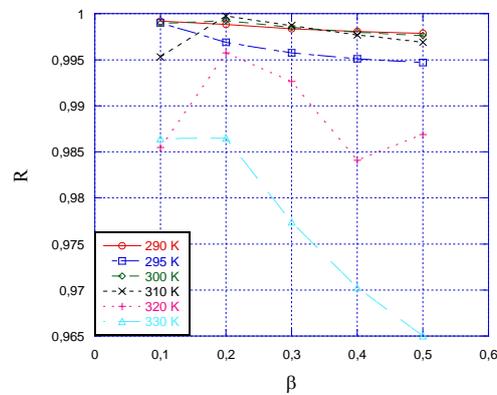
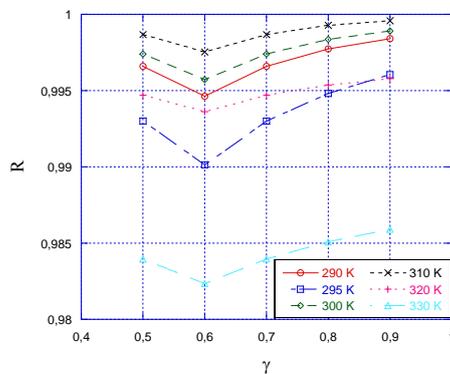
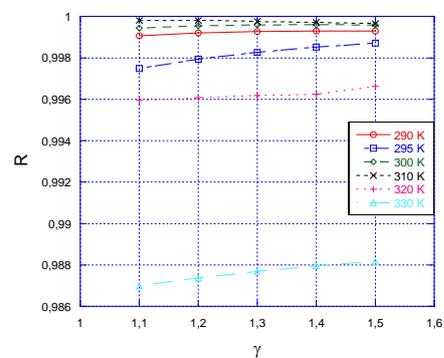


Figura 3.8: Curvas del coeficiente de regresión lineal R a  $\gamma=1$  en función de distintos valores de  $\beta$  para la fase austenita hasta campos de 1.8 T.

En la figura 3.8 se puede ver como para las temperaturas de 290 K, 300 K, 310 K, 320 K y 330 K  $\beta=0.2$  es el mejor valor pero para la temperatura de 295 K el mejor valor es  $\beta=0.1$ . Se ha escogido el valor de 0.2 por ser el que más temperaturas engloba.



(a) R en función de  $\gamma$  desde 0.5 hasta 0.9.



(b) R en función de  $\gamma$  desde 1.1 hasta 1.5.

Figura 3.9: Curvas del coeficiente de regresión lineal R a  $\beta=0.2$  en función de diferentes valores de  $\gamma$  para la fase austenita hasta campos de 1.8 T.

En las curvas de la figura 3.7 (a) a partir de  $\gamma=0.6$  el valor de R aumenta y en el gráfico (b) sigue aumentando hasta el valor de  $\gamma=1.5$  donde se consigue el mejor valor de R con lo cual se escogen los valores de  $\beta=0.2$  y  $\gamma=1.5$  para la fase austenita.

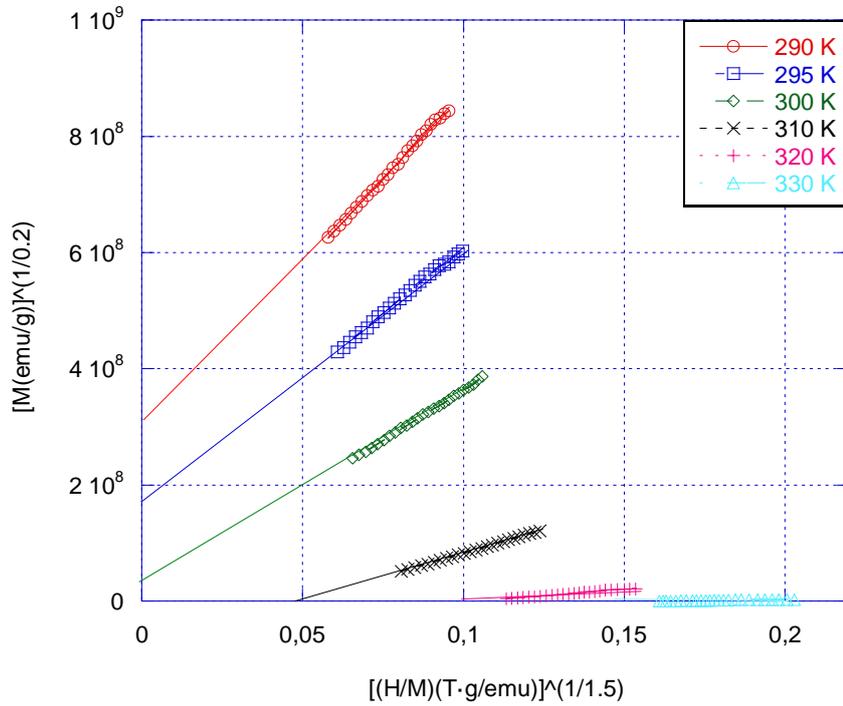


Figura 3.10: Representación de las isothermas para los “Arrott Plot modificados” de la fase austenita donde  $\beta = 0.2$  y  $\gamma = 1.5$  hasta campos de 1.8 T.

En la fase austenita se ha conseguido el mejor ajuste con los mismos exponentes críticos que se tienen para la fase martensita.

En esta fase estructural también se distinguen los dos estados magnéticos que proporcionan la temperatura de Curie ferromagnética  $T_{CFM}$  y la temperatura de Curie paramagnética  $T_{CPM}$ .

En la siguiente tabla se ha resumido las ecuaciones que nos proporcionan la regresión lineal y R para cada isoterma para la fase austenita. La temperatura con la cual se consigue la mejor regresión lineal es 310 K y eso se aprecia debido a su correspondiente R casi ideal.

Temperatura (K)	Regresión lineal	R
290	$M^{1/0.2} = 2.7711 \cdot 10^8 + 5.9979 \cdot 10^9 (H/M)^{1/1.5}$	0.9993
295	$M^{1/0.2} = 1.5298 \cdot 10^8 + 4.554 \cdot 10^9 (H/M)^{1/1.5}$	0.99871
300	$M^{1/0.2} = 1.7035 \cdot 10^7 + 3.4624 (H/M)^{1/1.5}$	0.99959
310	$M^{1/0.2} = -8.0274 \cdot 10^7 + 1.6268 \cdot 10^9 (H/M)^{1/1.5}$	0.99965
320	$M^{1/0.2} = -4.6889 \cdot 10^7 + 4.5164 \cdot 10^8 (H/M)^{1/1.5}$	0.99662
330	$M^{1/0.2} = -1.0872 \cdot 10^7 + 6.9432 \cdot 10^7 (H/M)^{1/1.5}$	0.98818

Tabla 3.3: Resumen de la regresión lineal y el coeficiente de regresión lineal R para la fase austenita con exponentes  $\beta = 0.2$  y  $\gamma = 1.5$  hasta campos de 1.8 T.

Una vez escogidos los exponentes  $\beta$  y  $\gamma$  se ajustan las isothermas de las otras medidas donde la muestra está en la transición estructural.

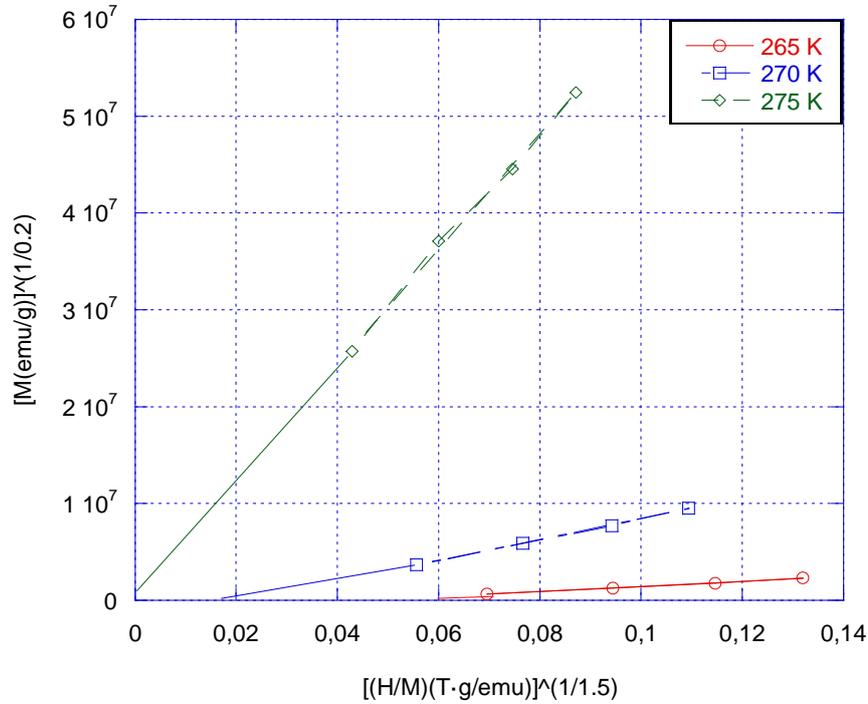


Figura 3.11: Representación de las isothermas de los “Arrott Plot modificados” de la fase martensita donde  $\beta = 0.2$  y  $\gamma = 1.5$  hasta campos de 12 T.

En la figura 3.11 se observa como a temperaturas altas se tiene el estado ferromagnético y a temperaturas bajas está el estado paramagnético siendo un comportamiento magnético inusual de la fase martensita. Esta gráfica se comentará en el capítulo 4.

Temperatura (K)	Regresión lineal	R
265	$M^{1/0.2} = -1.1704 \cdot 10^6 + 2.6114 \cdot 10^7 (H/M)^{1/1.5}$	0.99639
270	$M^{1/0.2} = -2.3283 \cdot 10^6 + 1.0764 \cdot 10^8 (H/M)^{1/1.5}$	0.99949
275	$M^{1/0.2} = 4.3924 \cdot 10^5 + 5.9742 \cdot 10^8 (H/M)^{1/1.5}$	0.99873

Tabla 3.4: Resumen de las ecuaciones de regresión lineal y el coeficiente de regresión lineal R de la fase martensita para  $\beta = 0.2$  y  $\gamma = 1.5$  hasta campos de 12 T.

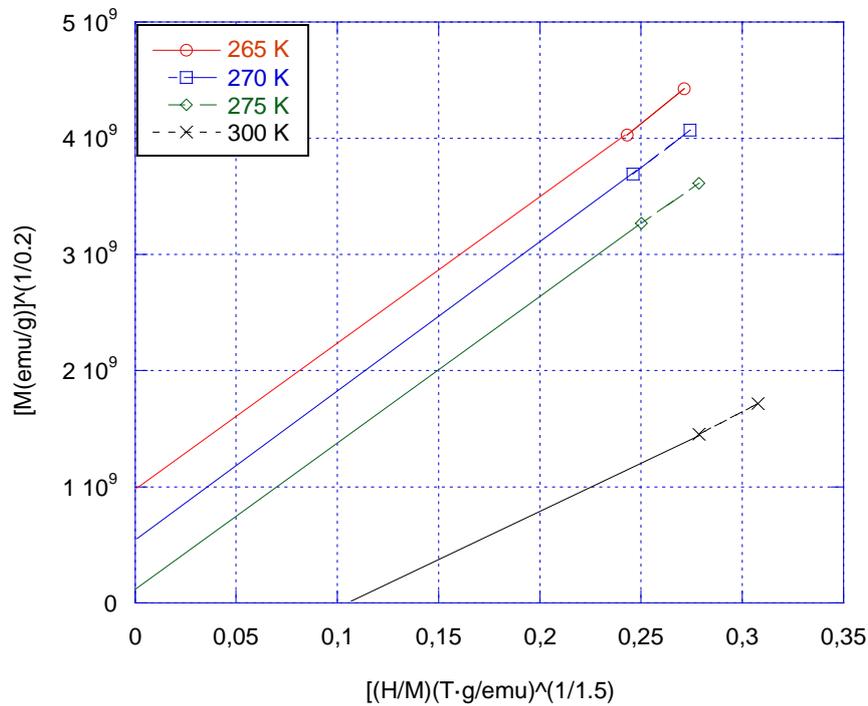


Figura 3.12: Representación de las isotermas de los “Arrott Plot modificados” de la fase austenita donde  $\beta = 0.2$  y  $\gamma = 1.5$  hasta campos de 12 T.

Temperatura (K)	Regresión lineal	R
265	$M^{1/0.2} = 5.9097 \cdot 10^8 + 1.4132 \cdot 10^{10} (H/M)^{1/1.5}$	1
270	$M^{1/0.2} = 4.0761 \cdot 10^8 + 1.335 \cdot 10^{10} (H/M)^{1/1.5}$	1
275	$M^{1/0.2} = 2.5336 \cdot 10^8 + 1.2064 \cdot 10^{10} (H/M)^{1/1.5}$	1
300	$M^{1/0.2} = -1.0619 \cdot 10^9 + 9.0279 \cdot 10^9 (H/M)^{1/1.5}$	1

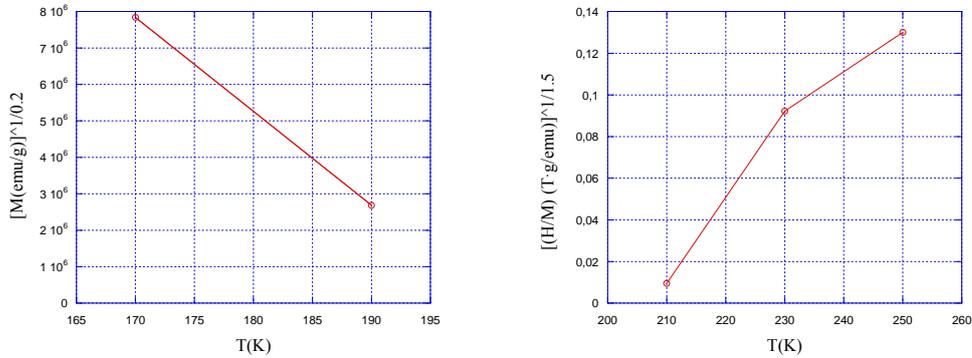
Tabla 3.5: Resumen de la regresión lineal y el coeficiente de regresión lineal R para la fase austenita con exponentes  $\beta = 0.2$  y  $\gamma = 1.5$  hasta campos de 12 T.

### 3.5 Determinación de la temperatura de Curie

La temperatura de Curie indica cuando hay un cambio en la imanación desde un estado magnético ordenado a uno desordenado y viceversa. Debido a los dos caracteres magnéticos tanto en la fase martensita como en la austenita habrá cuatro temperaturas de Curie que se han calculado para las isotermas de hasta campos de 1.8 T.

La temperatura de Curie ferromagnética se determina intersectado  $M^{1/\beta}$  con el eje de la temperatura, donde  $M^{1/\beta}$  es la intersección de las isotermas con el eje  $M^{1/\beta}$ . En el caso de la temperatura de Curie paramagnética, se intersecta  $(H/M)^{1/\gamma}$  con el eje de la temperatura, donde  $(H/M)^{1/\gamma}$  es la intersección de las isotermas con el eje  $(H/M)^{1/\gamma}$ .

Este procedimiento para obtener las temperaturas de Curie se aplica tanto a la fase martensita como a la fase austenita.

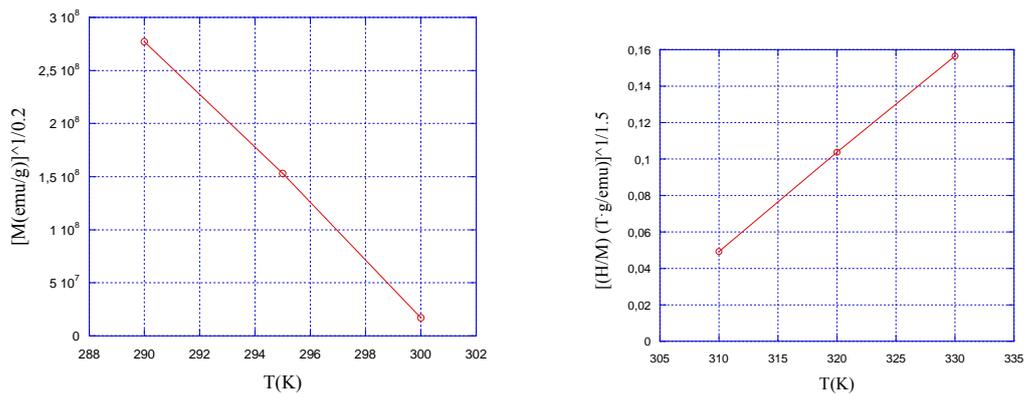


(a) Temperatura de Curie ferromagnética ( $T_{\text{CFM}}$ ). (b) Temperatura de Curie paramagnética ( $T_{\text{CPM}}$ )

Figura 3.13: Curvas para la obtención de las temperaturas de Curie de la fase martensita hasta campos de 1.8 T.

Regresión lineal	$T_{\text{CFM}}(\text{K})$	$T_{\text{CPM}}(\text{K})$
$M^{1/0.2} = 5.1644 \cdot 10^7 - 2.5767 \cdot 10^5 T$	$200.4 \pm 0.1$	-
$(H/M)^{1/1.5} = -0.61566 + 0.0030128T$	-	$204.3 \pm 1$

Tabla 3.6: Resumen de la regresión lineal y las temperaturas de Curie ferromagnética y paramagnética de la fase martensita hasta campos de 1.8 T.



(a) Temperatura de Curie ferromagnética ( $T_{\text{CFM}}$ ). (b) Temperatura de Curie paramagnética ( $T_{\text{CPM}}$ ).

Figura 3.14: Curvas para la obtención de las temperaturas de Curie de la fase austenita hasta campos de 1.8 T.

Regresión lineal	$T_{CFM}(K)$	$T_{CP}(K)$
$M^{1/0.2} = 7.8213 \cdot 10^9 - 2.6008 \cdot 10^7 T$	$300.7 \pm 0.1$	-
$(H/M)^{1/1.5} = -1.6126 + 0.005362T$	-	$300.7 \pm 0.1$

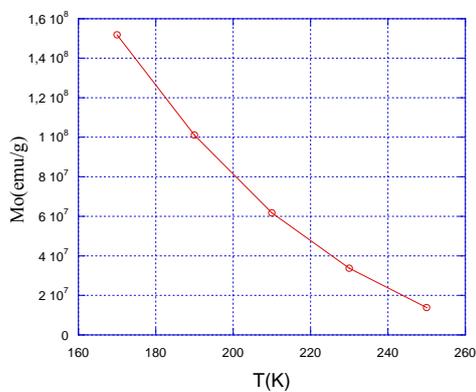
Tabla 3.7: Resumen de la regresión lineal y las temperaturas de Curie ferromagnética y paramagnética de la fase austenita hasta campos de 1.8 T.

### 3.6 Análisis de la pendiente

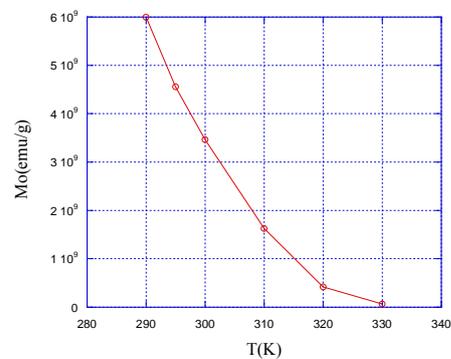
Se ha analizado el comportamiento de la pendiente de los “Arrott Plot modificados” en función de la temperatura para las dos fases con campos hasta de 1.8 T.

Si se compara las ecuaciones de las regresiones lineales que nos proporciona el programa KaleidaGraph con la ecuación teórica de los “Arrott Plot” (1.7) se observa que la pendiente es la imanación a temperatura 0 K para cada isoterma.

En este caso la pendiente de la martensita y la austenita decrece monótonamente a medida que aumenta la temperatura.



(a) Pendiente para la fase martensita.



(b) Pendiente para la fase austenita.

Figura 3.15: Pendientes en función de la temperatura de la fases austenita y martensita para las medidas de hasta campos de 1.8 T.

# Capítulo 4

## Discusión y conclusiones

### 4.1 Discusión de los resultados

Mediante el estudio de los “Arrott Plot generalizados” se obtiene  $\beta=0.5$  y  $\gamma=1.5$  para la fase austenita y martensita. Las fases estructurales al tener los mismos exponentes significan que ambas tienen el mismo estado magnético. De esta forma se ha podido determinar el estado magnético de la fase martensita antes de la transformación estructural siendo ese estado paramagnético. El cambio de la fase ferromagnética a martensita paramagnética se explica mediante la interacción de canje [1] en función de la distancia interatómica. En la gráfica 4.1 se ha representado el canje frente a la distancia interatómica del manganeso ya que es el que da la contribución en el momento magnético total de la aleación. El canje nos proporciona la interacción entre dos átomos de manganeso donde se pueden encontrar tres estados magnéticos: ferromagnético ( $J>0$ ), antiferromagnético ( $J<0$ ) y paramagnético ( $J=0$ ). Cuando se inicia la transformación estructural la aleación está en un estado ferromagnético de la fase austenita y a medida que se crean las variantes para llegar a la fase martensita los momentos magnéticos se reordenan de modo que se consigue un nuevo acoplo entre los átomos de manganeso obteniendo así el estado paramagnético.

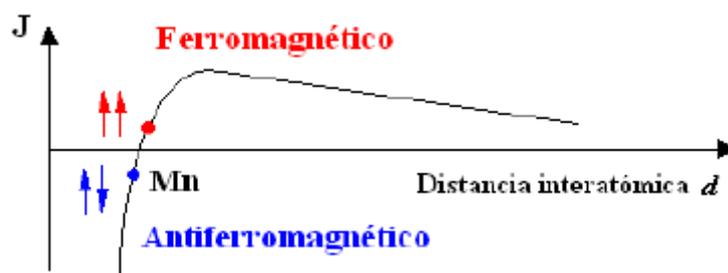


Figura 4.1: Interacción de canje en función de la distancia interatómica [1].

El exponente  $\gamma$  se asemeja más al valor propuesto por el modelo de Heisenberg tridimensional [19] pero el exponente  $\beta$  encaja mejor con el modelo tricrítico [20], con lo cual no se puede escoger sólo un modelo para describir estos exponentes.

En los “Arrott Plot modificados” de la figura 3.12 sólo se han podido seleccionar dos puntos para cada isoterma ya que no se ha conseguido saturar, no obteniendo demasiada información para proporcionar unas isotermas mas adecuadas.

En la figura 3.11 ya se comentó previamente que la fase martensita no muestra un estado magnético usual ya que para altas temperaturas es ferromagnética y a bajas temperaturas es paramagnética. Esto ocurre debido a que no se ha llegado a alcanzar la fase martensita completa ya que la temperatura  $M_f$  es de 250 K y las temperaturas a las que se han hecho las medidas son mayores que 250 K, con lo cual se sigue teniendo la contribución de la fase austenita. A esas temperaturas de las isotermas se tiene la fase austenita ferromagnética y por eso a 275 K exhibe ese comportamiento ferromagnético.

En la fase martensita al igual que en la austenita se pueden determinar dos temperaturas de Curie debido al estado ferromagnético y al estado paramagnético. Estas temperaturas tienen que ser iguales ya que en cada fase estructural hay un solo cambio de estado magnético. En el caso de la fase austenita la temperatura de Curie ferromagnética y paramagnética coinciden, siendo la temperatura de Curie 300.7 K. En el caso de la fase martensita no coinciden obteniéndose una temperatura de Curie ferromagnética de 200K y para el estado paramagnético 204 K. Esta diferencia en las temperaturas de Curie se debe a los pocos puntos que se tiene para poder determinar las temperaturas de Curie ferromagnética y paramagnética.

## 4.2 Conclusiones finales

Mediante el estudio de la muestra se llega a estas conclusiones:

- Las medidas de difracción de rayos X determina la estructura  $L2_1$  de la fase austenita ya que se observa el pico de intensidad con los índices de Miller (111).
- A través de las medidas de calorimetría se puede determinar las temperaturas características de la transformación martensítica, siendo esas temperaturas:  $M_s=280$  K,  $M_f=250$  K,  $A_s=280$  K y  $A_f=303$  K.
- El estudio de los exponentes críticos mediante los “Arrott Plot modificados” proporcionan tanto para la fase martensita como para la austenita los exponentes  $\beta=0.2$  y  $\gamma=1.5$  obteniéndose así el estado paramagnético de la fase martensita.
- Para las isotermas estudiadas con el ajuste de los exponentes críticos se obtiene como resultado las temperaturas de Curie de la fase austenita  $T_{CA}=300$  K y la fase martensita  $T_{CM}=202$  K.

# Bibliografía

- [1] Patricia Lazpita. *Transiciones magnéticas y estructuras en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma*. Tesis doctoral de la UPV/EHU (2008).
- [2] Antoni Planes, Lluís Mañosa y Mehmet Acet. *Magnetocaloric Effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys*. Iopscience, vol.21, 233201 (2009).
- [3] Seda Aksoy. *Magnetic interactions in martensitic Ni-Mn based Heusler systems*. Facultad de física de la Universidad de Duisnurg-Essen. Tesis doctoral (2010).
- [4] J.M.Barandiaran, V.A.Chernenko, E.Cesari, D.Salas, P.Lazpita, J.Gutierrez y I.orue. *Magnetic influence on the martensitic transformation entropy in Ni-Mn-In metamagnetic alloy*. Applied Physics letters, vol.102,071904 (2013).
- [5] P.Jon Ranke, N.A. Oliveira, B.P Alho, E.J.R Plaza, V.S.R de Sousa, L.Caron y M.S Reis. *Understanding the inverse magnetocaloric effect in antiferro- and ferromagnetic arrangements*. Journal of Physics vol.21, 056004. (2009)
- [6] K.A. Gschneidner Jr, V.K.Pecharsky y A.O.Tsokol. *Recent developments in magnetocaloric materials*. Reports on Progress in Physics, vol.68, pg.1479-1539 (2005)
- [7] M.H.Phan, G.T.Woods, A. Chaturvedi, S. Stefanoski, G.S.Nolas y H.Srikanthb. *Long-range ferromagnetism and giant magnetocaloric effect in type VIII  $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$  clathrates*. Applied Physical Review, vol.73,252505.(2008)
- [8] Thorsten Krenke, Eyüp Duman, Mehemet Acet, Eberhard F.Wasserman, Xavier Moya, Lluís Mañosa y Antoni Planes. *Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys*. Nature materials, vol.4,pg 450-454(2005)
- [9] Thorsten Krenke, Eyüp Duman, Mehmet Acet, Eberhard F. Wassermann, Xavier Moya, Lluís Mañosa, Antoni Planes, Emmanuelle Suard y Bachir Ouladdiaf. *Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In*. Physical Review vol.75,104414 (2007)
- [10] C. Jing, Z. Li, H.L. Zhang, J.P. Chen, Y.F. Qiao, S.X. Cao, y J.C. Zhang. *Martensitic transition and inverse magnetocaloric effect in Co doping Ni-Mn-Sn Heusler alloy*. European Physical Journal, vol.77,pg.193-196(2009).
- [11] Patricia Lazpita, Volodymyr A.Chernenko, Jose M.Barandiarán, Iñaki Orue, Jon Gutierrez, Jorge Feuchtwanger, Jose Alberto Rodriguez-Velamazán. *Influence of*

*Magnetic Field on Magnetostructural Transition in Ni<sub>46.4</sub>Mn<sub>32.8</sub>Sn<sub>20.8</sub>*. Materials Science forum, vol.635,pg 89-95 (2010).

[12] Amikam Aharoni. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Oxford Science Publications. (1971)

[13] A N Vasil'ev, VD Buchel'nikov, T.Takagi, V V Khovailo y Émmanuil I Éstrin. *Saphe memory ferromagnets*. Physics-Uspekhi, vol.46,pg.559 ( 2003).

[14] R.Kainuma, K.Ito, W.Ito, R.Y.Umetsu, T.Kanomata y K.Ishida.*Ni-Mn-Based Metamagnetic Shape Memory Alloys*. Material Science Forum,vol.635,pg 23-31 (2010)

[15] Arjun Kumar Pathak, Bhoj Raj Gautam, Igor Dubenko, Mahmud Khan, Shane Stadler y Naushad Ali. *Phase transitions and magnetoresistance in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>In<sub>x</sub> Heusler alloys*. Journal of Applied Physics, vol.103 ,07F315(2008).

[16] Anthony Arrott. *Criterion for Ferromagnetism from Observation of Magnetic Isotherms*. Physical Review vol.108,pg.6 (1957)

[17] Pedro gorria Korres. *Estudio de las propiedades magnéticas de algunas aleaciones amorfas y nanocristales ricas en Fe*. Tesis doctoral de la UPV/EHU(1996)

[18] *Ashcroft y Mermin*. Solid State Physics.(1976)

[19] N.V.Khiem, P.T.Phong, L.V.Bau, D.N.H.Nam, L.V.Hong y N.X-Phuc. *Critical parameters near the ferromagnetic-paramagnetic phase transition in La<sub>0.7</sub>A<sub>0.3</sub>(Mn<sub>1-x</sub>b<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> (A=Sr, B=Ti and Al, x=0.0 and 0,05) compounds*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials,vol.321,pg.2027-2031.(2009)

[20] N.Dhahri, J.Dhahri, E.K. Hlil y E. Dhahri. *Critical behavior in Co-doped manganites La<sub>0.67</sub>Pb<sub>0.33</sub>Mn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0<x<0.08)*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials,vol Septiembre 324,pg.806-811(2011).

[21] Min Ge, Lei Zhang, Jiyu Fan, Changjin Zhang, Li Pi, Shun Tan y Yuheng Zhang. *Critical behaviour of the in-plane weak ferromagnet Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>*.Solid State Communications,vol.166,pg. 60-65.(2013).