



Trabajo Fin de Grado  
Grado en Física

# Efecto magnetocalórico en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma monocristalinas de FeNiCoGa.

Autor:

Alain Vázquez Risco

Directores:

Patricia Lazpita

Volodymyr A. Chernenko

# ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción teórica y objetivos del trabajo.....	1
1.1 Aleaciones con memoria de forma (SMA) .....	1
1.2 Transformación martensítica termoelástica .....	1
1.2.1 Efecto de memoria de forma .....	3
1.2.2 Efecto superelástico .....	4
1.3 Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma.....	4
1.3.1 Efecto de deformación inducido por el campo magnético y efecto de memoria de forma magnética .....	5
1.3.2 Superelasticidad magnética .....	6
1.4 Efecto magnetocalórico .....	7
1.4.1 Métodos de medida indirecta del efecto magnetocalórico.....	9
1.4.2 Métodos de medida directa del efecto magnetocalórico.....	9
1.5 Objetivos del trabajo.....	10
2. Técnicas experimentales .....	10
2.1 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) .....	10
2.2 Galgas extensiométricas.....	11
2.3 Sistema de medida del efecto magnetocalórico.....	11
3. Desarrollo del trabajo y resultados .....	14
3.1 Caracterización de la transformación martensítica .....	15
3.1.1 Curvas de imanación .....	15
3.1.2. Medidas de deformación .....	18
3.2. Caracterización magnética .....	20
3.3 Efecto magnetocalórico. Medidas indirectas.....	23
3.4 Efecto magnetocalórico. Medidas directas.....	25
4. Conclusiones.....	29
5. Bibliografía .....	30

## Capítulo 1. Introducción teórica y objetivos del trabajo

Este trabajo se centrará en el estudio del efecto magnetocalórico de una aleación monocristalina ferromagnética de composición Ni-Fe-Co-Ga. Este tipo de material entra dentro de las denominadas aleaciones con memoria de forma o SMA (Shape Memory Alloys). Estas aleaciones presentan los efectos de memoria de forma de las propias SMA y otras características como la superelasticidad, los efectos magnetocalóricos directo e inverso. El interés de estos materiales se debe a que pueden ser usados como sensores y actuadores, amortiguadores para eliminar vibraciones en distintas estructuras, implantes médicos, refrigeradores...

En este capítulo comenzaremos introduciendo los conceptos básicos sobre las SMA para seguir con la transformación martensítica y los efectos de memoria de forma y superelasticidad que sufren debido a la mencionada transformación. Por último estableceremos las características de las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma, apareciendo el efecto magnetocalórico como característica de importancia.

### 1.1 Aleaciones con memoria de forma (SMA)

Las aleaciones con memoria de forma, también conocidas como SMA (Shape Memory Alloys), se consideran "materiales activos o inteligentes". Esto es debido a que presentan una gran sensibilidad a variaciones del entorno como son las variaciones de temperatura o tensiones mecánicas aplicadas.

La historia de estos materiales se remonta a 1932, cuando A. Ölander descubrió el efecto superelástico en una aleación de Au-Cd [1]. Más tarde, en 1938, Greninger y Mooradian observaron la aparición y desaparición de la fase martensita a medida que aumentaban o disminuían la temperatura en una aleación de Cu-Zn [2]. En 1962 se hizo un descubrimiento muy importante a cargo de Buehler y sus colaboradores en el Naval Ordnance Laboratory, cuando desarrollaron una aleación de Ni y Ti y observaron un efecto de memoria de forma más grande que el observado en el Au-Cd. A este nuevo material le dieron el nombre de Nitinol (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) y fue el primer material que permitió el desarrollo de dispositivos que estaban basados en las aleaciones con memoria de forma [3].

Actualmente, el gran interés en el estudio de estos compuestos viene dado por su capacidad de recordar su forma. Las aleaciones con memoria de forma regresan a su forma macroscópica inicial después de haber sido deformadas mediante un simple proceso de calentamiento, dando lugar al denominado efecto de memoria de forma. Además, debido a la propiedad de superelasticidad pueden sufrir grandes deformaciones recuperables al ser sometidas a tensiones externas en un proceso con cambio de fase. A pesar de esto, la necesidad de un tiempo de respuesta alto reduce el número de posibles aplicaciones. Estos fenómenos están basados en la transformación martensítica termoelástica que presentan estos materiales, cuyas propiedades se detallan en el apartado 1.2.

### 1.2 Transformación martensítica termoelástica

La presencia de una transformación martensítica [4-6] en las aleaciones con memoria de forma, tanto en las magnéticas como no magnéticas, es fundamental para el desarrollo de los

distintos efectos como pueden ser el de memoria de forma, el efecto superelástico o magnetocalórico. Se caracteriza por ser una transformación estructural de la fase austenita, que presenta alta simetría (cúbica), a la fase martensita con menor simetría estructural (tetragonal u ortorrómbica), a través de un cambio de temperatura o la aplicación de una tensión o campo magnético.

Se trata de una transformación estructural sólido-sólido reversible, de primer orden y displaciva. Esta última característica determina que no se produce difusión atómica lo que dará lugar a desplazamientos atómicos coordinados y menores que las distancias interatómicas. El hecho de que no haya difusión hace que la nueva fase, la martensita, herede tanto la ordenación atómica como la composición de la austenita.

Al ser de primer orden, hay un rango de temperaturas en la que ambas fases coexisten y se da una histéresis de temperatura asociada a la transformación. En el proceso de enfriamiento se da la transformación directa de austenita a martensita con el inicio de la transformación en la temperatura  $M_s$  (martensitic start temperature), y finaliza a una temperatura inferior  $M_f$  (martensitic finish temperature), mientras que en la transformación inversa en la que se realiza un calentamiento las temperaturas características son  $A_s$  (austenitic start temperature) y  $A_f$  (austenitic finish temperature).

Las temperaturas a las que se produce la transformación directa son menores que las asociadas a la transformación inversa, y por lo tanto, el proceso de calentamiento y enfriamiento da lugar al ciclo de histéresis en temperatura como el que se observa en la Figura 1.

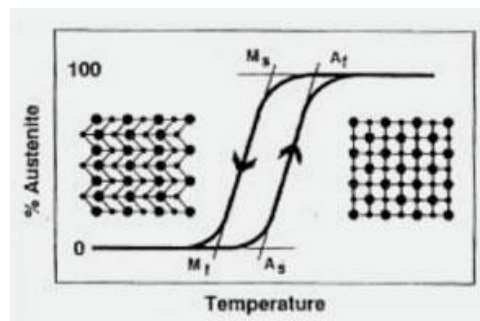


Figura 1: Ciclo térmico de un material con memoria de forma.

El cambio de estructura cristalográfica sufrido durante la transformación deriva en una deformación homogénea de la red, constituida por un cizallamiento. Se dice que una transformación martensítica es termoelástica cuando la deformación es absorbida elásticamente por la matriz que rodea a la martensita. La absorción se da gracias a la formación de la microestructura martensítica, formada por las denominadas variantes. Estas variantes son estructuras cristalográficamente equivalentes que se forman a partir de la estructura de alta simetría, orientadas en las distintas direcciones del espacio. Las variantes forman distintos dominios (figura 2) de tal forma que la deformación sea la menor posible.

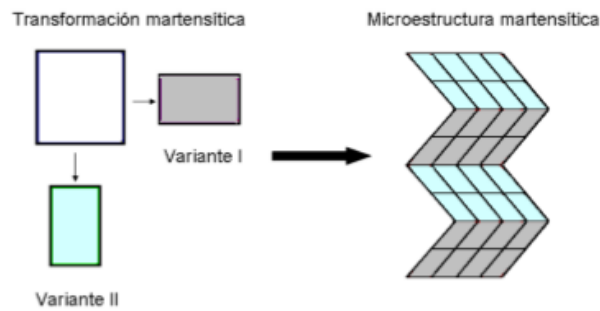


Figura 2. Esquema de la formación de variantes

La aplicación de una tensión, al igual que un cambio de temperatura, también puede inducir la fase martensítica. Si se induce térmicamente se produce una nucleación y el movimiento de las interfaces es equivalente para cualquier tipo de variante. Sin embargo, si la transformación se induce mediante tensión, se favorece la formación de aquellas variantes que presentan una orientación adecuada para minimizar la energía con respecto a dicha tensión.

### 1.2.1 Efecto de memoria de forma

El efecto de memoria de forma es una propiedad de las SMA por la cual la aleación puede recuperar su forma original tras ser deformada. La deformación se realiza mediante la aplicación de una tensión en la fase martensita, donde los materiales son más blandos y maleables. Para la recuperación de la forma original se calienta la aleación por encima de su temperatura característica, es decir, llevándola a la fase austenita. En caso, de que el material tenga la capacidad de recobrar su forma original y, además, cuando se enfría recupere la forma anterior generada en la fase martensita se tiene el efecto de memoria forma doble. En los materiales con memoria de forma simple cuando se enfría el material hasta alcanzar la fase martensita lo hará de forma aleatoria sin recuperar su forma anterior (figura 3).

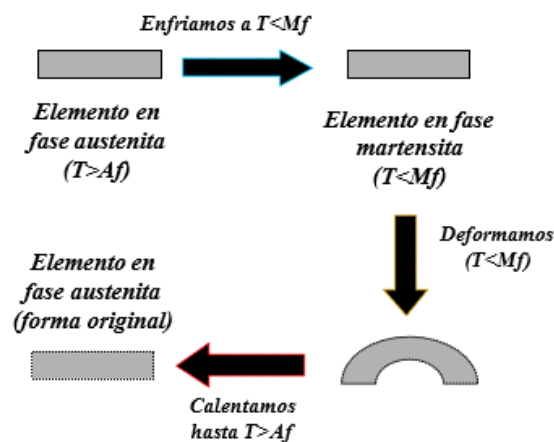


Figura 3. Esquema del efecto de memoria de forma simple.

El concepto fundamental de este efecto ,macroscópicamente, está basado en que las aleaciones que presentan este efecto son aleaciones ordenadas. Así, la reversibilidad se da

porque solo hay una posibilidad de distribución atómica en la fase austenita con el mismo orden que la martensita. A nivel microscópico, la distribución de la fase austenita es la de mínima energía por lo que la reversibilidad se podría entender como la evolución de la fase martensita a un estado de mínima energía.

### 1.2.2 Efecto superelástico

El efecto superelástico se observa cuando un material es sometido a una tensión externa y tiene su inicio con la aleación en su fase austenita. Al aplicar una tensión mecánica se induce la fase martensita y se crean variantes preferentes en la dirección de la tensión (fase monovariante). Esta reorientación de variantes da lugar a importantes deformaciones macroscópicas. Al retirar la tensión el material vuelve a su estructura inicial austenita sin sufrir deformación residual y es por ello que se denomina efecto superelástico (Figura 4).



Figura 4. Esquema del efecto superelástico

### 1.3 Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma

Las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma ("Ferromagnetic Shape Memory Alloys" FSMA) son aleaciones que además de presentar una transformación martensítica presentan carácter ferromagnético, lo que les otorga un grado de libertad adicional. Los materiales magnéticos que presentan el efecto de memoria de forma actúan de un modo similar a las aleaciones con memoria de forma descritas anteriormente, solo que en este caso además de controlarlos térmicamente o ejerciendo una tensión, debido su carácter magnético pueden ser controlados mediante campo magnético. El poder deformarlo por medio de un campo magnético externo aplicado proporciona la ventaja de actuar sobre el material sin necesidad de contacto, además de obtener una respuesta prácticamente inmediata.

El estudio de las FSMA tiene su inicio en la década de los 90, cuando los investigadores V.V. Chernenko y V.V. Kokorin [7,8], K. Ullakko y R. C. O'Handley [9,10] comenzaron a estudiar el comportamiento de estas aleaciones, que añaden su carácter magnético a las propiedades de las aleaciones con memoria de forma usuales. Como prototipo de las aleaciones con memoria de forma magnética está el compuesto intermetálico de tipo Heusler  $Ni_2MnGa$  con el que se inició el camino en la investigación de las FSMA. En 1996, al estudiar en profundidad una aleación de Ni-Mn-Ga observaron efecto de deformación inducida por campo magnético, MFIS (Magnetic Field Induced Strain), el cual surge cuando las propiedades magnéticas se acoplan a aquellas asociadas a la transformación martensítica.

Cuando se aplica un campo magnético a cualquier material magnético, el acople de los grados de libertad mecánicos con los magnéticos hace que cambien la dimensión de los parámetros de celda, esto es lo que se llama magnetostricción. El acople entre las propiedades térmicas,

mecánicas y magnéticas se representa en la figura 5. La magnetostricción es un fenómeno común para todos los materiales sólidos magnéticos, pero la magnitud de la deformación es muy baja, del orden del 0,001%, por lo que son muy pocos los materiales en los que se puede usar esta propiedad para aplicaciones en la ingeniería. El material magnetostrictivo con más éxito comercial es el Terfenol-D2 presentando una deformación mil veces menor que la que se puede obtener mediante el efecto MFIS en las FSMA. Para estas aleaciones se han obtenido valores de hasta un 10% en la deformación [11].

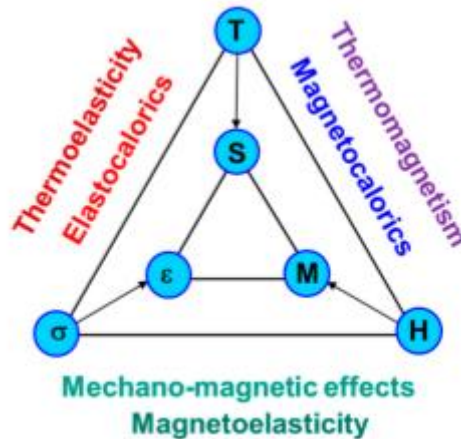


Figura 5. Esquema del acoplo entre las propiedades térmicas, mecánicas y magnéticas.

Estas aleaciones aparte de presentar el efecto de deformación inducido por campo magnético presentan los efectos conocidos como memoria de forma magnética y superelasticidad magnética. Como sus nombres indican son efectos equivalentes a los explicados anteriormente pero con unas pequeñas diferencias debidas a las propiedades magnéticas.

### 1.3.1 Efecto de deformación inducido por el campo magnético y efecto de memoria de forma magnética

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 en la que la susceptibilidad magnética es máxima. De esta forma, para un campo magnético aplicado en diferentes direcciones del espacio, la imanación será máxima cuando el eje del campo coincida con el eje de fácil imanación.

Sin embargo, al aplicar un campo magnético para la orientación de las variantes entra en juego la energía de Zeeman, que es la energía potencial de un cuerpo magnetizado dentro de un campo magnético externo y viene dada por la siguiente expresión:

$$E_{zeeman} = \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M} \quad (1.1)$$

donde  $\mu_0$  es la constante de permisividad del vacío,  $\vec{H}$  es el campo magnético aplicado, y  $\vec{M}$ , la imanación. Para minimizar esta energía el sistema intentara rotar en la dirección del campo.

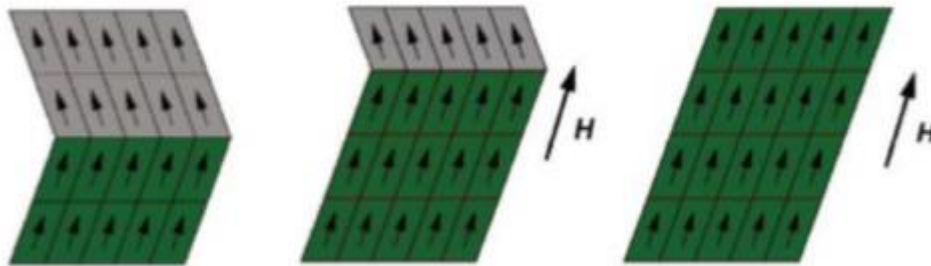
Por otro lado, la energía de anisotropía magnética, definida mediante la expresión:

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

donde  $K_u$  corresponde a la constante de anisotropía uniáxica, y  $\theta$  es el ángulo entre la

dirección de imanación y la del eje de fácil imanación. Esta energía se opondrá a que la imanación se desvíe de la dirección de fácil imanación.

Llegados a esta situación hay dos casos posibles, el primero de ellos es que la energía de anisotropía sea pequeña. En este caso, la imanación se alineará con el campo sin sufrir ninguna deformación apreciable del material. En el otro caso, en que la energía de anisotropía sea grande, lo que ocurrirá es que, para que la imanación se pueda alinear con el campo la estructura de variantes ha de rotar, lo que conlleva una deformación en el material (Figura 6).



*Figura 6. Esquema de la reorientación de las variantes cuando se aplica un campo externo*

Sin embargo, a diferencia del efecto superelástico, el efecto de deformación inducido por campo magnético no es un fenómeno reversible. Si en esta situación como la que se muestra en la figura 6 en la que se producido una deformación, quitamos el campo magnético, la estructura no vuelve a su forma original, para ello será necesario el aplicar un campo magnético en la dirección opuesta, calentar la muestra para llegar a la fase austenita o aplicar una tensión en la dirección opuesta al campo. Esto es lo que se conoce como memoria de forma magnética.

### **1.3.2 Superelasticidad magnética**

El efecto superelástico magnético consiste en conseguir una deformación apreciable del material induciendo la transformación martensítica con el campo magnético pero que al eliminar el campo se recupera la forma original del material.

Es importante resaltar que en este caso la deformación de la muestra no se basa en la rotación de las variantes, sino que es el resultado de que las temperaturas características dependan del campo magnético. En consecuencia, aplicando el suficiente campo se consigue el cambio de fase que hace que el material se deforme, ya que las dimensiones de la celda varían de una fase a otra.

La aplicación del campo magnético estabilizará la fase con mayor momento magnético. Por lo tanto, se creará la superelasticidad magnética directa (de austenita a martensita) cuando la fase martensita tiene mayor imanación que la austenita, mientras que la superelasticidad magnética inversa se dará cuando la austenita tenga mayor imanación. La figura 7 (a) ilustra la superelasticidad magnética directa, en el que el campo magnético desplaza la transformación a temperaturas más altas. Si a cierta temperatura la muestra se encuentra en la fase austenita a campo cero, al aplicar el campo suficiente la muestra se transformará a martensita (monovariante) a la misma temperatura debido a que la transformación se ha desplazado a



temperaturas más altas. En la (b) se representa la superelasticidad inversa, sucede cuando el campo desplaza la transformación a temperaturas más bajas. En este caso, la muestra inicialmente en martensita, se transformará a austenita al aplicar el campo necesario.

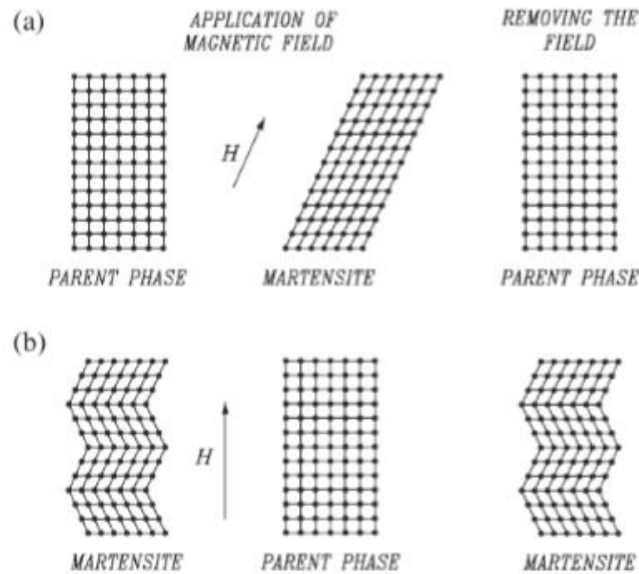


Figura 7. Esquema del efecto de superelasticidad magnética directa (a) e inversa (b).

### 1.4 Efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico [12] es una característica intrínseca de los sólidos magnéticos que consiste en la variación de la temperatura o de la entropía al aplicar sobre ellos un campo magnético externo adiabáticamente o isotérmicamente. Este fenómeno fue descubierto por el físico alemán Emil Warburg en 1881 en el hierro. La variación de la temperatura que experimenta el hierro en el estudio de Warburg es debida a la alineación de los momentos magnéticos del material con el campo magnético en las inmediaciones de la temperatura de Curie ( $T_c$ ), temperatura a la cual el material cambia su estado de paramagnético a ferromagnético.

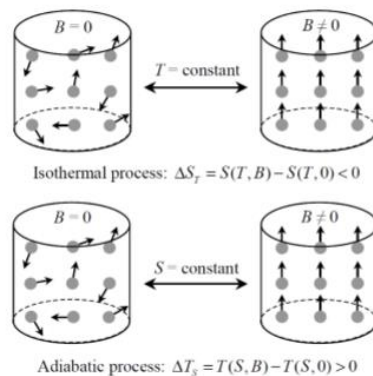


Figura 8. Esquema de los dos procesos termodinámicos posibles dentro del efecto magnetocalórico: proceso isotérmico (arriba) y proceso adiabático (abajo).

Una sustancia magnética contiene principalmente dos fuentes de energía, la usual excitación de los fonones asociado a los grados de libertad de la red y la excitación magnética asociada a

los grados de libertad de spin. Para una sustancia paramagnética o ferromagnética, un campo magnético externo aplicado afecta al sistema de spin de forma más notable que a la red.

La aplicación del campo magnético es esencial para la observar el efecto magnetocalórico, que se puede realizar en dos procesos termodinámicos diferentes. Como se ilustra en la figura 8, los momentos magnéticos inicialmente desordenados se alinean aplicando campo magnético isotérmicamente, reduciendo el desorden en el sistema de spin y con ello disminuyendo la entropía magnética. Mientras que si el campo magnético es aplicado en una situación adiabática, la entropía de la red deberá incrementar para compensar la reducción generada en el sistema de spin y así mantener la entropía constante. Este incremento de la entropía de la red deriva en un incremento de la temperatura. En resumen, el efecto magnetocalórico de una sustancia se cuantifica con dos parámetros, el cambio de entropía isoterma,  $\Delta S_M$ , y el cambio de temperatura adiabático,  $\Delta T_{ad}$ . La reducción de la entropía magnética y el aumento de la temperatura ocurren cerca del 0 K absoluto para un material paramagnético y cerca de la temperatura de Curie para un material ferromagnético.

En los sistemas magnéticos se distinguen dos tipos de transiciones de fase: las de primer orden, donde coexisten las dos fases en equilibrio y presentan una discontinuidad en el volumen (y por tanto en la imanación), y las de fase continua o de segundo orden, en las que se pasa de forma continua de una fase a otra sin que coexistan.

Como hemos establecido antes los materiales ferromagnéticos van a presentar una transición de segundo orden ferro-paramagnética, con lo que el efecto magnetocalórico se apreciará de forma más notable cerca de la temperatura de transición, la temperatura de Curie. En la figura 9 podemos observar un esquema de la dependencia con la temperatura de  $\left| \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right|$ ,  $|\Delta S_M|$  y  $|\Delta T_{ad}|$  para una variación del campo arbitraria, dando una visión general de la manifestación del efecto magnetocalórico en materiales que presentan este tipo de transición de fase. Se observa que el efecto magnetocalórico alcanza su valor máximo en torno a la temperatura de Curie,  $T_C$ , disminuyendo de forma suave conforme nos alejamos de dicha temperatura.

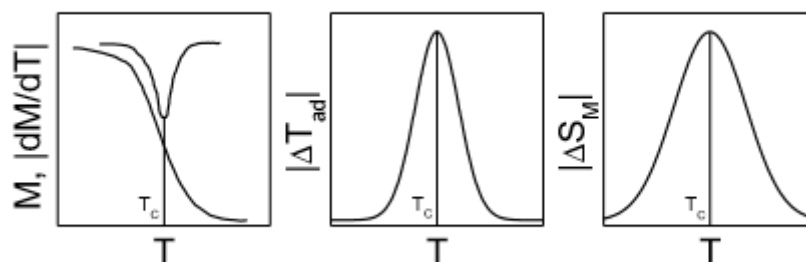


Figura 9. Esquema de la dependencia térmica de  $\left| \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right|$ ,  $|\Delta T_{ad}|$  y  $|\Delta S_M|$  en un sistema ferromagnético que experimenta efecto magnetocalórico

Experimentalmente se observa que los mayores valores de  $|\Delta S_M|$  se asocian a transiciones de primer orden. Sin embargo, existen problemas derivados de la naturaleza de este tipo de transiciones como son la existencia de histéresis térmica y magnética, los cambios de volumen y las tensiones asociados al cambio de fase, el acoplamiento entre los grados de libertad

magnéticos y vibraciones que producen contribuciones al efecto magnetocalórico que no permiten determinar los valores asociados al efecto magnetocalórico “puro”. En el caso de las FSMA, el efecto magnetocalórico será pequeño ya que hay una diferencia menor de imanación entre ambas fases que la que se da en el caso de la transición ferro-paramagnética.

Para determinar el efecto magnetocalórico se pueden usar métodos directos o indirectos.

#### 1.4.1 Métodos de medida indirecta del efecto magnetocalórico

Para caracterizar el efecto magnetocalórico se va a hacer uso de las relaciones termodinámicas de Maxwell [13]. Todo el proceso parte las isotermas de imanación  $M(H, T)$  en un intervalo de temperatura en torno a las temperatura de transición, tanto de primer como de segundo orden. Una vez obtenidas las isotermas, hallamos la variación de entropía magnética mediante las relaciones termodinámicas de Maxwell.

$$\left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H \quad (1.3)$$

cuya versión integral es:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_{B_i}^{B_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (1.4)$$

Para determinar la variación adiabática de temperatura es necesario el calor específico  $C_{H,P}(T)$ , y las isotermas de imanación de la muestra, y obtener así la variación de la temperatura mediante la siguiente relación:

$$\Delta T_{ad}(T, H) = - \int_0^H \frac{T}{C_{H,P}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P} dH \quad (1.5)$$

#### 1.4.2 Métodos de medida directa del efecto magnetocalórico

La variación de entropía magnética se obtiene mediante medidas de calorimetría aplicando diferentes valores del campo magnético [14].

Para obtener la variación de temperatura adiabáticamente, se mide directamente la variación de la temperatura que experimenta la muestra al aplicar variaciones de campo sobre ella. Estas medidas pueden llevarse a cabo mediante dos procedimientos: variando el campo magnético y fijando la posición de la muestra, por ejemplo, usando campos magnéticos pulsados [15] o manteniendo constante el campo y variando la posición de la muestra [16].

El primero de los métodos de medida directa del efecto magnetocalórico se utiliza cuando los campos magnéticos son altos (se ha llegado hasta los 50 T de campo magnético, mediante el uso de circuitos de corriente alterna y la utilización de grandes bobinas para la creación de dicho campo). En el caso en el que el campo se mantiene fijo, la muestra se introduce y se extrae de la zona de campo máximo a la zona de campo cero, variando de esta forma el campo. Para este sistema de medida se suele utilizar cilindros Halbach o imanes superconductores para la creación del campo magnético y un pistón para variar la posición de la muestra.

## 1.5 Objetivos del trabajo

En este trabajo de fin de grado se tiene como objetivo el estudio del efecto magnetocalórico en una aleación ferromagnética monocristalina de composición Fe-Ni-Co-Ga cerca de sus temperaturas de transición. Para ello se han realizado los siguientes pasos:

- Caracterización de la transformación martensítica mediante medidas magnéticas y de deformación realizadas en el VSM.
- Determinación de las variaciones de entropía isothermas,  $|\Delta S_M|$ , y las variaciones de temperatura adiabáticas,  $|\Delta T_{ad}|$  asociadas al efecto magnetocalórico. Estas variables de interés se han determinado a partir de medidas indirectas, haciendo uso de las relaciones termodinámicas de Maxwell, y de medidas directas, con la utilización de un sistema de medida del efecto magnetocalórico.

## 2. Técnicas experimentales

Una vez presentado el marco teórico donde englobar este trabajo vamos a detallar las diferentes técnicas experimentales utilizadas tanto a la hora de caracterizar la transformación martensítica de la muestra como sus propiedades magnetocalóricas.

### 2.1 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

Los magnetómetros de muestra vibrante son equipos que detectan el momento dipolar inducido en un material que es sometido a un campo magnético uniforme. Para ello, 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 dentro de una bobina de detección con un movimiento sinusoidal generando una señal eléctrica sinusoidal de igual frecuencia. Por último, dispone de un amplificador lock-in el cual recibe la señal del transductor y la señal generada por la muestra y 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 es muy común su uso a la hora de 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 (figura 10) el cual llega hasta campos de 1,8T, M. El rango de temperaturas en el que se ha trabajado ha sido de -50°C a 180°C. El análisis de la muestra realizado en el VSM se ha centrado en medidas de deformación y en la determinación de las curvas de imanación.

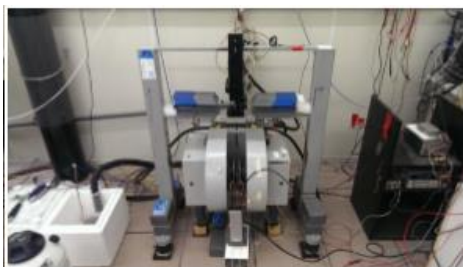


Figura 10. VSM de hasta 1.8T del Servicio General de Medidas Magnéticas de la UPV/EHU

## 2.2 Galgas extensiométricas

Una galga extensiométrica o extensómetro es un sensor, que mide la deformación, presión, carga, par, posición, etc. Se basa en el efecto piezorresistivo, que es la propiedad que tienen ciertos materiales de cambiar el valor nominal de su resistencia cuando se les somete a ciertos esfuerzos.

Las galgas que se han utilizado en este trabajo tienen una resistencia nominal de  $R_{galga} = 120 \pm 0,6 \Omega$  y un factor de galga de  $k = 1,99 \pm 1,5\%$ . En este estudio nos interesa obtener valores de deformación, los cuales mediremos en partes por millón y la relación entre la deformación (medida en partes por millón) y la resistencia de la galga viene dado por la ecuación (2.1).

$$\epsilon = \frac{\Delta R/R_{galga}}{k} 10^6 \quad (2.1)$$

donde  $\Delta R = R_{muestra} - R_{referencia}$ , siendo  $R_{muestra}$  el valor de resistencia para la muestra en cada valor de campo magnético aplicado y temperatura y  $R_{referencia}$ , el valor de la resistencia de la muestra para un valor fijo de temperatura y campo magnético aplicado (generalmente se suele utilizar en ausencia de campo). Hay que tener en cuenta que la temperatura afecta a la resistividad de la galga y a sus dimensiones. Por lo tanto, hay que compensar ese efecto para que nuestros resultados dependan exclusivamente de la deformación de la muestra. Para ello se utilizará otra galga adherida a una muestra de referencia de cuarzo que se someterá a las mismas variaciones de temperatura y campo que la muestra. Como el cuarzo no se deforma, su resistencia solo se modifica en función de las variaciones de temperatura y campo. Todas estas variaciones del campo y la temperatura se han realizado aprovechando el electroimán y el horno del VSM de SGIKER.

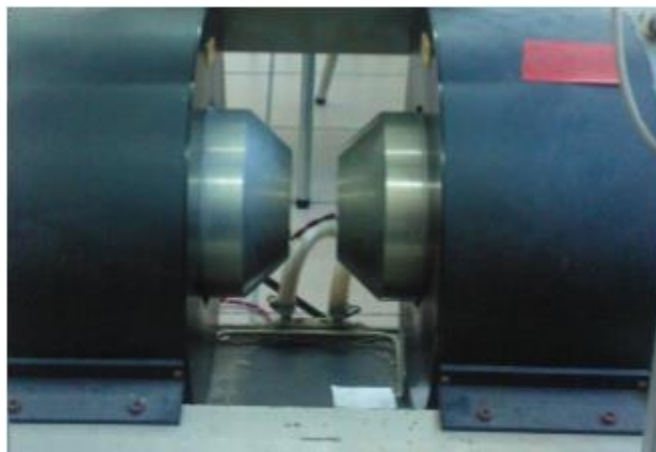
## 2.3 Sistema de medida del efecto magnetocalórico

La refrigeración magnética a temperatura ambiente, basada en el efecto magnetocalórico, es una tecnología en fase de desarrollo que puede destronar a los refrigeradores basados en la compresión de gases. Sus ventajas son tanto económicas como medioambientales debido a su alta eficiencia, no produce efecto invernadero y reduce el ruido y las vibraciones. Toda esta tecnología tiene detrás la aparición de los materiales magnetocalóricos y el estudio de su  $\Delta T_{ad}$  ha cobrado con ello mucha importancia.

Como hemos establecido antes, los valores de  $\Delta T_{ad}$  pueden ser estimados tanto de forma directa como indirecta. Dentro de los sistemas de medida directa encontramos dos formas principales de exposición al campo magnético de la muestra: variación del campo con la muestra fija y la introducción y extracción de una muestra en un campo fijo. Nuestro sistema está basado en la segunda técnica donde es común el uso de cilindros Halbach o de solenoides superconductores todo ello embebido en un Dewar, que proporciona el aislamiento térmico. Sin embargo, muchos de estos equipos generalmente son caros y excesivamente complicados para implementarlos en los laboratorios y es por ello que en algunas ocasiones se suele hacer uso de sistemas menos precisos pero más baratos y sencillos como es en el caso del sistema utilizado para nuestras medidas.

El sistema de medida magnetocalórico utilizado se trata de un sistema casero diseñado por investigadores de UPV/EHU [17]. El equipo consta principalmente de un electroimán como

fuente de campo magnético y un pistón que neumáticamente extrae e introduce la muestra en la zona de campo aplicado.



*Figura 11. Electroimán encargado de la generación del campo magnético.*

Aunque principalmente es el electroimán (figura 11) la fuente de campo magnético, el sistema consta de unas planchas de hierro (figura 12) que aumentan la capacidad de generación de campo de 1,5T a 1,8T. El electroimán trabaja con una fuente de alimentación que es la que genera la corriente que permite alcanzar la 1,5T. Por su parte, las planchas de hierro se sitúan en el espacio entre las placas del electroimán, haciendo usos de unas láminas de latón, estableciendo un sistema que se mantiene en equilibrio con las planchas de hierro pegadas a las placas del electroimán. Recientes mejoras nos han permitido alcanzar un campo aplicado de 1,96 T en la realización del trabajo.



*Figura 12. Planchas de hierro para aumentar la capacidad de generación de campo magnético.*

Una de las partes importantes en el equipo de medida del efecto magnetocalórico de forma directa es la variación del campo. Debido a las características del electroimán que produce una variación de forma lenta del campo, el equipo utiliza un pistón (figura 13), para poder cambiar el campo magnético que siente la muestra de interés desde la zona de campo máximo a la zona de campo aproximadamente nulo o viceversa. El pistón funciona mediante compresión y liberación de aire. Para ello utiliza un compresor que comprime el aire que va dentro del pistón y un relé que cambia la polaridad de una electroválvula que selecciona una u otra cápsula del aire del pistón para que entre el aire comprimido, mientras que por la otra sale.

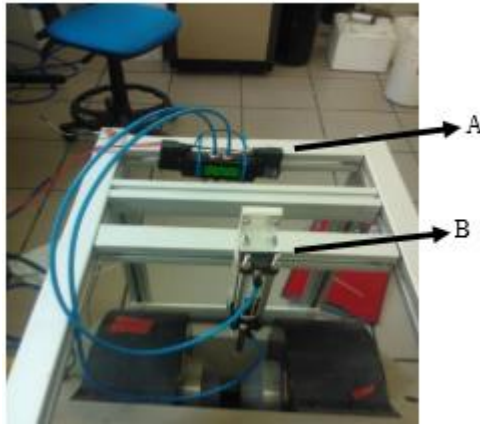


Figura 13. Sistema de pistón (B) y electroválvula (A) para la variación de la posición de la muestra.

Otro elemento importante del sistema a explicar es el control de temperatura que se va a llevar a cabo mediante un tubo doble que intercambia calor con un calentador eléctrico y aprovechando la circulación de aire desde un Dewar con nitrógeno líquido hasta el conjunto de la muestra. El sistema de doble tubo consiste en un tubo interior en el que se encuentra un portamuestras y donde además irá una serie de sensores que miden la temperatura a la que se encuentra el espacio interno de dicho tubo y la de la muestra. Mientras que el otro tubo es el que permite la circulación de un fluido en el hueco que existe entre ambos y así permite controlar la temperatura. Todo esto en el interior de una camisa térmica (figura 14) que permite hacer vacío en el interior de la cavidad donde se encuentra la muestra, con lo que se consigue reducir el intercambio de calor de la muestra con el entorno (es decir, mejorar las condiciones adiabáticas del sistema).

Por último, para recoger los datos y poder tratarlos con comodidad, el sistema utiliza un programa mediante el sistema de programación LabView. Con este programa se recogen los datos obtenidos por los dos termopares T (figura 15), situados en el portamuestras, que miden la temperatura y por una sonda Hall manual, colocada en una de las planchas de hierro mencionadas anteriormente, que mide el campo aplicado. Además, también se controla el pistón y el campo magnético con el que se desea trabajar. Todo esto es posible gracias a una tarjeta de adquisición de datos (NI USB-6529 BNC).

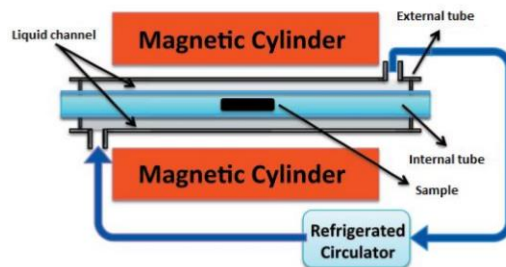
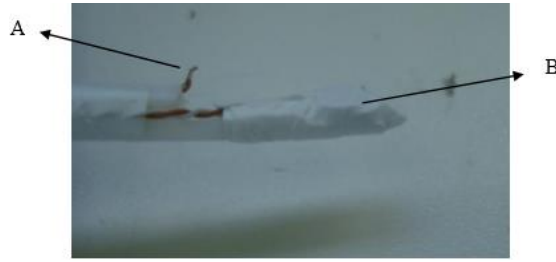


Figura 14. Esquema de la camisa térmica utilizada para el control de la temperatura



*Figura 15. A) Termopar libre, nos permite conocer la temperatura del ambiente en el que se encuentra la muestra. B) termopar situado en medio de dos muestras para que esté en contacto directo con ellas y poder conocer la temperatura instantánea de ambas*

### 3. Desarrollo del trabajo y resultados

Ahora que ya se han presentado las técnicas utilizadas en el desarrollo de este trabajo, se va a pasar a explicar los procesos seguidos para la consecución de los objetivos marcados todo ello acompañado de los resultados, que serán los que permitan determinar las propiedades del material de Fe-Ni-Co-Ga analizado.

El material utilizado en este estudio es un monocristal de composición no estequiométrica  $\text{Fe}_{18.6}\text{Co}_{4.1}\text{Ni}_{50.1}\text{Ga}_{27.2}$  cuya dirección principal de crecimiento es la  $\langle 110 \rangle$  (figura 16). El monocristal fue fabricado mediante la técnica del Floating Zone en la Universidad de Osaka (Osaka, Japón) por el investigador T. Kakhesita. A partir de esta pieza se han cortado pequeñas muestras de tamaño aproximadamente de 3x3x3 mm, cuyas caras son paralelas a la dirección  $\langle 100 \rangle$ . El monocristal estudiado presenta una estructura tetragonal en la fase martensita, cuyos parámetros de celda se caracterizan por la relación  $c/a > 1$ . Durante el desarrollo del trabajo, se han utilizado 3 piezas diferentes del mismo monocristal.



*Figura 16. Monocristal fabricado y muestras cortadas entre las que se encuentra una de las utilizadas en nuestro trabajo (muestra B)*

Nuestro trabajo se va a basar en resultados anteriores como los publicados por Fukuda [18] que revelan la influencia de la anisotropía magnetocristalina en la transformación martensítica bajo campo magnético aplicado, presentando distintos comportamiento dependiendo de la dirección del mismo (figura 17). En el caso en el que el campo magnético es perpendicular a la



dirección de fácil imanación se observa que hay una disminución de temperatura de transición con el campo aplicado de unos 4 grados. Este hecho implica que cabe la posibilidad inducir la transformación martensítica inversa mediante la aplicación de campo (martensita-austenita) y por lo tanto una variación de entropía desarrollando el efecto magnetocalórico inverso al igual que sucede en las aleaciones metamagnéticas. Este comportamiento en el diagrama de fases también se ha observado en aleaciones policristalinas de Ni-Fe-Ga [19] aunque las variaciones en la temperatura son mucho menores.

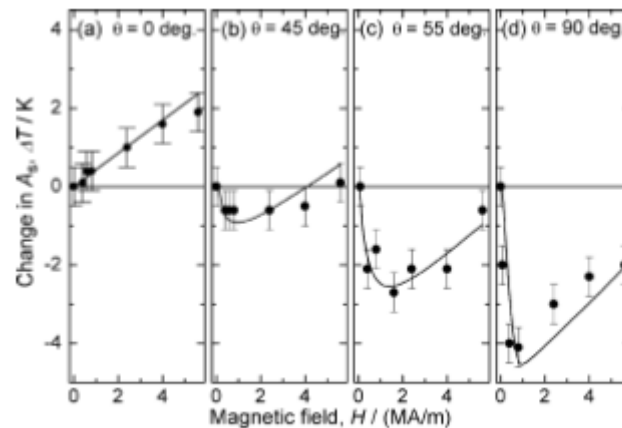


Figura 17. Cambio en la temperatura de transición martensita en función de la dirección del campo aplicado.

Teniendo en cuenta los resultados de Fukuda se ha tratado de determinar en este caso la posibilidad de desarrollar el efecto magnetocalórico en una aleación monocristalina de NiFeGaCo con una anisotropía magnética inducida.

### 3.1 Caracterización de la transformación martensítica

#### 3.1.1 Curvas de imanación

En esta primera parte del trabajo se va a trabajar con la pieza del monocristal que hemos mencionado anteriormente, que llamaremos muestra. En la parte teórica se ha presentado la importancia de las temperaturas de transición. El determinarlas nos va a permitir saber en qué fase se encuentra la muestra en cada momento pero también hay que destacar estas temperaturas de transición porque es en el entorno de ellas donde se presenta el efecto magnetocalórico. Por ello, lo primero que se ha llevado a cabo es el análisis de la imanación en función de la temperatura para obtener las temperaturas características de transición tanto las de la transición de primer orden (temperaturas de transición martensítica) como la de segundo orden (temperatura de Curie). La medida se ha realizado en una dirección arbitraria del monocristal y con el objetivo de garantizar el paso por todas las fases del material se han realizado medidas con un rango de temperaturas amplio de  $-30^{\circ}\text{C}$  hasta  $150^{\circ}\text{C}$  con un campo aplicado de 50 Oe (figura 18).

En la figura 18 lo que se observa es que a temperaturas por encima de la temperatura de Curie la imanación tiende a hacerse nula, mientras que por debajo de esta temperatura presentan una imanación notable. Esta diferencia notable en la imanación es la que nos va a permitir establecer la temperatura de Curie. La explicación a esta diferencia es que pasa de una fase

magnéticamente ordenada con una imanación elevada (ferromagnética) a una desordenada donde la imanación es prácticamente nula (paramagnética). El elevado valor de la imanación en fase ferromagnética es debido a la alineación de los dipolos magnéticos permanentes en presencia de un campo. Sin embargo, en la fase paramagnética al aumentar la temperatura la agitación térmica se hace lo suficientemente intensa como para alterar la orientación de los dipolos y el material pasa a tener un comportamiento paramagnético que implica una imanación muy débil.

También se observa una diferencia de imanación en la transición martensítica no tan notable como la anterior que nos va a permitir obtener las temperaturas de transición de primer orden. Esta diferencia está asociada a la diferencia de anisotropía magnetocristalina, que es mayor en el caso de la fase tetragonal, ya que presenta una menor simetría en la estructura.

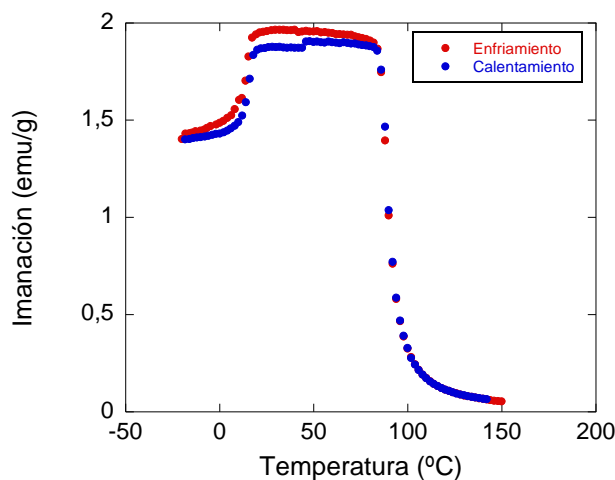


Figura 18. Curva de imanación en función de la temperatura para campo aplicado de 50 Oe

Para determinar experimentalmente las temperaturas de transformación se ha usado el método de las tangentes. Las temperaturas martensíticas directas se definen en el proceso de enfriamiento, se traza una recta tangente a las fases puramente austenita y martensita y otra en la zona de transición de fase. La intersección de las rectas tangentes en la fase austenita y martensita con la zona de transición nos dan las temperaturas de inicio ( $M_S$ ) y ( $M_F$ ) final de la martensita, respectivamente. Para determinar las temperaturas de inicio ( $A_S$ ) y final ( $A_F$ ) de la fase austenita se sigue el mismo proceso pero aprovechando el ciclo de calentamiento. Todo esto se puede ver en la figura 19.

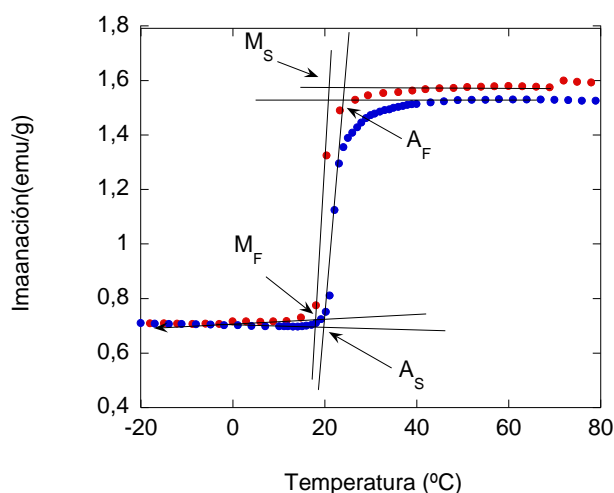


Figura 19. Método de las rectas tangentes para la determinación de las temperaturas de transición de primer orden.

Por último, para determinar la temperatura de Curie se ha trazado una recta tangente a la zona puramente paramagnética y otra a la zona de transición magnética, como se refleja en la figura 20.

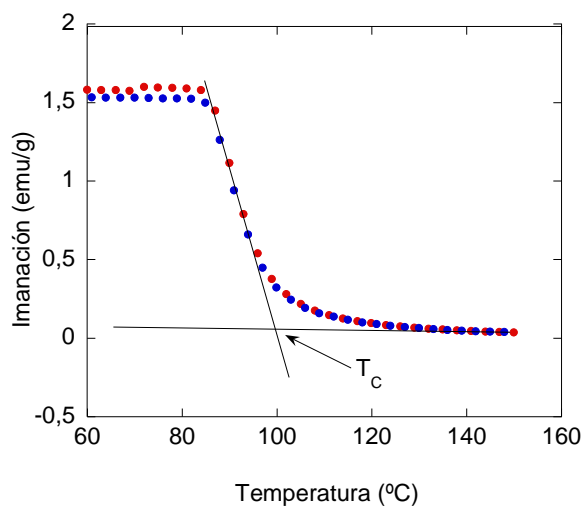


Figura 20. Método de las rectas tangentes para la determinación de la temperatura de Curie

Los valores de las temperaturas obtenidos aplicando el método de las rectas tangentes sobre las curvas de imanación de la figura 18 quedan resumidos en la tabla 1.

Tabla 1. Temperaturas de transición de primer y segundo orden de la muestra original.

Temperatura de transición	Inicio de martensita ( $M_S$ )	Final de la martensita ( $M_F$ )	Inicio de la austenita ( $A_S$ )	Final de la austenita ( $A_F$ )	Temperatura de Curie ( $T_C$ )
Temperatura (°C)	18.3	4.3	9.3	19.0	95.1

Otro hecho a destacar en estas curvas de imanación es la aparición de la histéresis de temperaturas que aparece en la transición de primer orden, como era de esperar debido a la coexistencia de fases durante la transición. Esta histéresis tiene un valor de 3°C lo que se trata de una histéresis pequeña, lo que refleja el carácter termoelástico de la transformación martensítica.

### 3.1.2. Medidas de deformación

Aprovechando la característica de las FSMAs por la cual que se puede inducir una deformación tanto mediante un campo magnético aplicado como térmicamente, se ha pasado a analizar la deformabilidad de nuestra aleación. Estas medidas también nos van a permitir verificar que las temperaturas de transición son las determinadas con las curvas de imanación.

Inicialmente, se han realizado medidas variando la temperatura una a campo magnético nulo donde se puede apreciar la deformación debida solo a la transición de fase y posteriormente se han realizado medidas con campo aplicado de 1,4T sobre las 3 direcciones diferentes perpendiculares a las caras de la muestra original. En cuanto al rango de temperaturas, se ha realizado un ciclo de bajada y posteriormente de subida con temperaturas desde 130°C hasta -50°C.

En las figuras 20 y 21, se observa la comparativa entre la deformación sin campo aplicado frente a una medida con campo y la comparativa de aplicar campo en las distintas orientaciones, respectivamente.

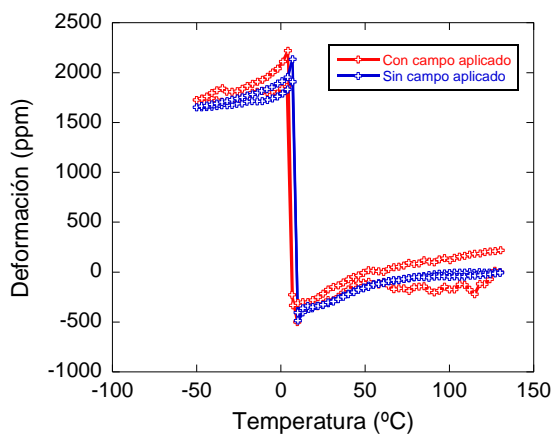


Figura 20. Deformación en cara A en función de la temperatura a un campo aplicado de 1.4T y en ausencia de campo.

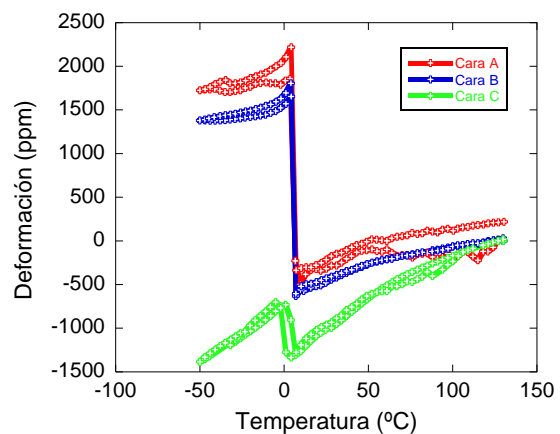


Figura 21. Deformación en función de la temperatura a un campo aplicado de 1.4T perpendicular a las distintas caras.

Al enfriar en todas las gráficas se aprecia una elongación del material asociada a la transición martensítica que tiene su proceso reversible cuando se calienta. Este comportamiento se ha observado en aleaciones con memoria de forma que presentan una relación de parámetro de celda en la fase martensita  $c/a > 1$  [20], como es el caso de nuestro material. Sin embargo, como ya se aprecia en las curvas de imanación hay una histéresis que hace que la reversibilidad no se dé a las mismas temperaturas, que como determinaremos posteriormente se trata de una histéresis muy pequeña

Como se observa en las gráficas y también numéricamente la deformación sin campo en la cara A (2396 ppm), la deformación con campo aplicado en esta misma cara (2584 ppm) y la deformación en la cara B con campo aplicado (2285 ppm) es prácticamente la misma. Sin embargo, la deformación asociada a la cara C es mucho menor que el resto (568 ppm). Debemos mencionar que la medida de esta última se realizó con una galga diferente a las 3 anteriores y que presenta una expansión térmica excesiva, lo que nos lleva a dudar del resultado obtenido.

El hecho de no apreciar ninguna diferencia entre las medidas sin campo aplicado y las realizadas con campo podrían tener su explicación en una constante de anisotropía pequeña en la fase martensita. El efecto de una constante de anisotropía pequeña es una energía de anisotropía pequeña. De este modo, se induce una reorientación de la imanación y no de variantes, por lo que no se produce una deformación apreciable inducida por campo.

Mediante las medidas de deformación también nos permiten obtener las temperaturas de transición. Se puede apreciar en la figura 22 como en el proceso de enfriamiento la temperatura de inicio de la martensita se sitúa en 10,1 °C y la temperatura de final de la martensita se sitúa en 6,9 °C. Por su parte las temperaturas de inicio y final de la austenita son 7°C y 10,0°C, respectivamente, lo que reduciría la histéresis a 0,1°C. Sin embargo, hay que tener en cuenta que se tratan de medidas discretas y que quizás cerca de la transformación el salto de temperatura debía haber sido menor para poder apreciar con exactitud los inicios y final de la transformación.

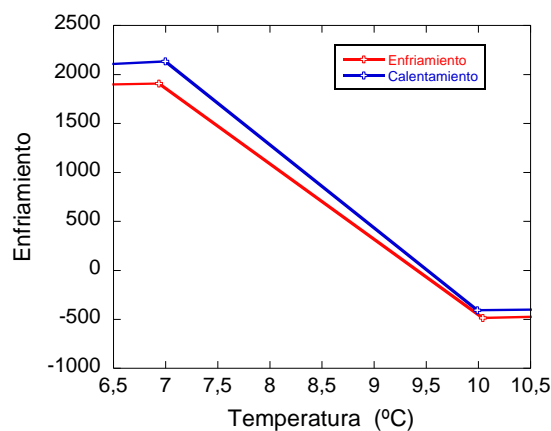


Figura 22. Determinación de temperaturas características con medidas de deformación.

Estos valores presentan ligeras diferencias con lo obtenido con las curvas de imanación. La diferencia de valores con los datos determinados con las curvas de imanación pueden tener su explicación en la posición del termopar en ambas medidas ya que en el caso de estas medidas se utiliza un termopar que está en contacto con la muestra, mientras que en las medidas de imanación se coloca el termopar en el interior del horno del VSM intentando colocar la muestra lo más cerca posible del termopar pero sin estar en contacto. Por ello, estos valores de temperatura podrían haber sido más fiables habiendo tenido en cuenta lo mencionado sobre el salto de temperatura cerca de la transformación.

### 3.2. Caracterización magnética

Posteriormente, se han realizado ciclos de histéresis para distintas temperaturas, en la fase martensita (a  $-20^{\circ}\text{C}$ ), en fase austenita ferromagnética (a  $30^{\circ}\text{C}$ ) y en la zona austenita paramagnética (a  $180^{\circ}\text{C}$ ) medidas desde  $1,8\text{T}$  a  $-1,8\text{T}$ . Se han realizado mediciones en las 3 direcciones perpendiculares distintas a las caras de la muestra para establecer las direcciones de fácil y difícil imanación. Además, se han determinado el campo de anisotropía, la imanación de saturación, la constante de anisotropía y la imanación espontánea.

En las figuras 23-25 podemos apreciar cómo evolucionan las curvas de imanación para las distintas temperaturas, así se puede ver a simple vista que a la temperaturas de  $180^{\circ}\text{C}$  presenta una dependencia lineal con el campo magnético mostrando su carácter paramagnético. En el caso de las temperaturas de  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $30^{\circ}\text{C}$  la muestra presenta un carácter ferromagnético pudiéndose apreciar la saturación típica de los materiales ferromagnéticos.

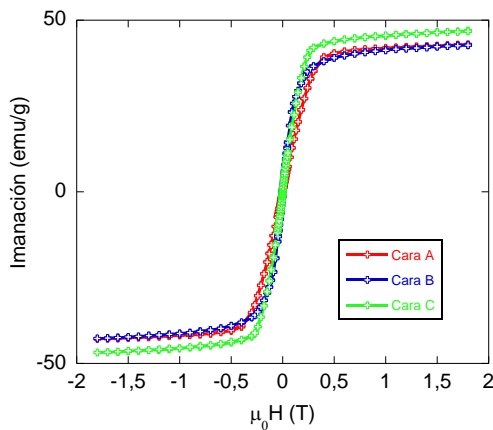


Figura 23. Curvas de imanación en función del campo aplicado a una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  en las 3 direcciones.

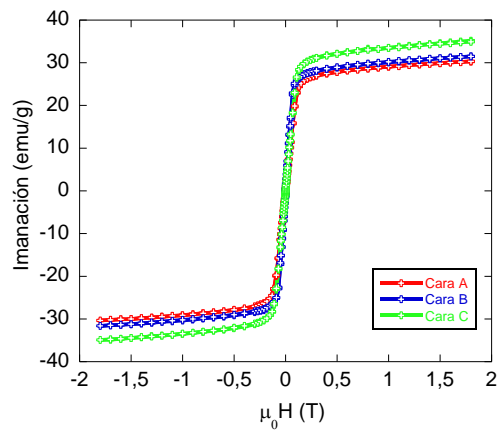


Figura 24. Curvas de imanación en función del campo aplicado a una temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$  en las 3 direcciones

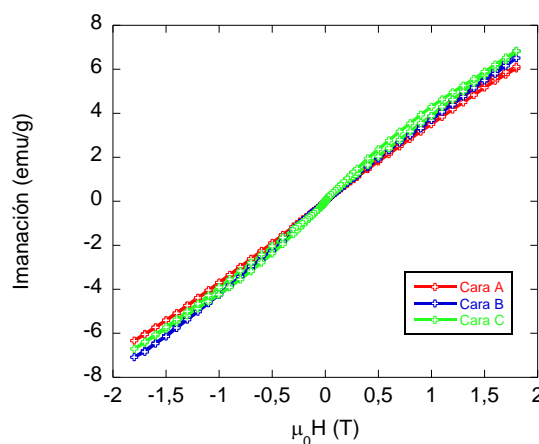


Figura 25. Curvas de imanación en función del campo aplicado a una temperatura de  $180^{\circ}\text{C}$  en las 3 direcciones.

La imanación de saturación ( $M_{\text{SAT}}$ ) es el valor máximo de imanación para una sustancia en su estado ferromagnético, mientras que el campo de anisotropía ( $H^k$ ) es el valor de campo en el

que se alcanza este valor de imanación. El método para obtener estos valores es el método de las rectas tangentes, considerando los valores aquellos que se obtienen de la intersección entre la recta tangente a la saturación y la recta tangente a la curva de imanación a campos bajos positivos (figura 26).

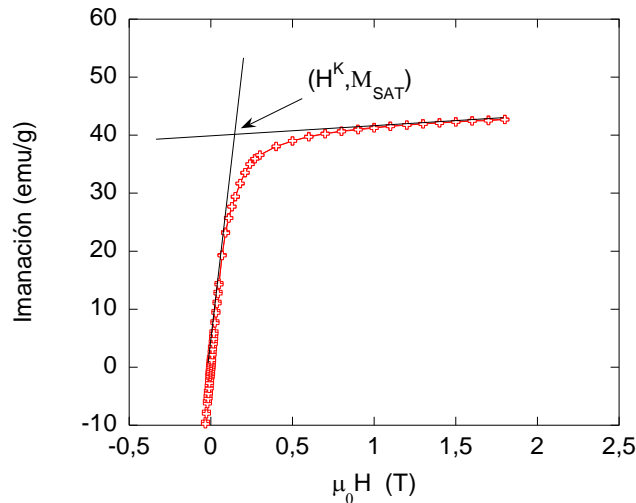


Figura 26. Obtención del campo de anisotropía y de la imanación de saturación de la cara B a una temperatura de -20°C.

Siguiendo con los parámetros característicos, la imanación espontánea ( $M_{SP}$ ) es una característica de los materiales ferromagnéticos por la cual el material presenta imanación en ausencia de campo. La técnica utilizada para su determinación es lo que se conoce como Arrott plot estándar [21], donde se hacen representaciones isoterma de  $M^{1/\beta}$  frente a  $(H/M)^{1/\gamma}$  con  $\beta = 0,5$  y  $\gamma = 1$ . Para determinar la imanación espontánea solo vamos a trabajar con los puntos donde la imanación este saturada, como los utilizados en la figura 27, obteniendo un comportamiento lineal. La intersección de esta curva con el eje  $M^{1/\beta}$  será lo que consideremos como la imanación espontánea teniendo en cuenta la ecuación (3.1), que se establece solo para temperaturas por debajo de la temperatura de Curie:

$$M_{SP} = \lim_{H \rightarrow 0} M = M_0(-\varepsilon)^\beta, \quad \varepsilon < 0 \quad (3.1)$$

donde  $M_0$  es una constante y  $\varepsilon = (T - T_C)/T$  es la temperatura reducida.

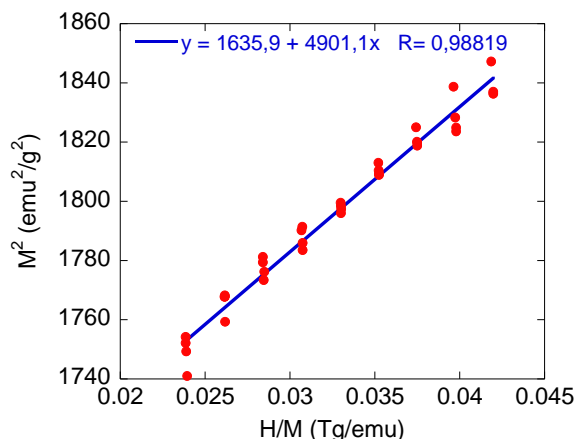


Figura 27. Obtención de imanación espontanea en la cara A de la muestra original a -20°C

Por último, se ha determinado la constante de anisotropía ( $K_a = \frac{\mu_0 H \cdot M_{SAT}}{2}$ ) con un método que consiste en aprovechando las curvas de imanación determinar el área bajo la curva de estas. Teniendo en cuenta la densidad del material ( $\rho = 2653.12 \text{ kg/m}^3$ ) se han obtenido las constantes de anisotropía para las distintas direcciones.

Resumida en la tabla 2 queda la caracterización magnética tanto en fase martensita (a -20°C) como austenita (a 30°C).

Tabla 2. Caracterización magnética de la muestra original.

	Campo de anisotropía (T)	Imanación de saturación (emu/g)	Constante de anisotropía (ergs/cm <sup>3</sup> )	Imanación espontanea (emu/g)
<b>Cara A a -20°C</b>	<b>0,31</b>	<b>40,6</b>	<b><math>1,7 \times 10^5</math></b>	<b>40,4</b>
<b>Cara B a -20°C</b>	<b>0,15</b>	<b>40,0</b>	<b><math>8,0 \times 10^4</math></b>	<b>39,2</b>
<b>Cara C a -20°C</b>	<b>0,26</b>	<b>44,3</b>	<b><math>1,5 \times 10^5</math></b>	<b>43,0</b>
<b>Cara A a 30°C</b>	<b>0,14</b>	<b>28,0</b>	<b><math>5,2 \times 10^4</math></b>	<b>27,0</b>
<b>Cara B a 30°C</b>	<b>0,08</b>	<b>28,3</b>	<b><math>3,0 \times 10^4</math></b>	<b>27,9</b>
<b>Cara C a 30°C</b>	<b>0,13</b>	<b>31,0</b>	<b><math>5,3 \times 10^4</math></b>	<b>30,9</b>

Uno de los objetivos de la caracterización magnética era el de determinar las direcciones fáciles y difíciles de imanación. Es el campo de anisotropía el que nos indica lo difícil que es de imanar cada dirección, es decir, a mayor campo de anisotropía más difícil de imanar es una dirección. En este sentido vemos como el sistema presenta (se ve más claramente en la fase martensita) una cara de fácil imanación como es la B, mientras que la dirección perpendicular a la cara A y a la c son las direcciones de difícil imanación.

También se observan diferencias a nivel cuantitativo entre las fases martensita y austenita ferromagnéticas. En todas las caras se aprecia como en el caso de la austenita debido a su mayor simetría el campo necesario para alcanzar la saturación es menor que en el caso de la martensita. Por otro lado, todos los valores de imanación son mayores en la fase martensita que en la austenita lo que se podría explicar debido a que a bajas temperaturas la agitación



térmica que se opone a la orientación de los spines que genera el campo aplicado es mayor a mayor temperatura, aunque también se podría entender en base a que en el caso de la fase austenita nos encontramos próximos a la temperatura de Curie por lo que el orden magnético es menor que en el caso de la martensita.

Como era de esperar la constante de anisotropía en la fase martensita es mayor que la austenita debido a la diferencia de simetría. Sin embargo, las medidas de la constante de anisotropía realizadas por R. Tickle en una aleación con memoria de forma de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [22] en comparación con las obtenidas en nuestro material presentan una mayor diferencia entre la fase austenita ( $10^4$  ergs/cm<sup>3</sup>), y la fase martensita ( $10^6$  ergs/cm<sup>3</sup>). El hecho de que en nuestro caso la diferencia sea menor puede ser debido a que en nuestro caso estamos trabajando con un material multivalente frente a la aleación monovariante utilizada por Tickle. Además, queda confirmada la teoría expuesta en las medidas de deformación de que la constante de anisotropía en la fase martensita es pequeña, ya que se puede considerar como tal en comparación con la obtenida por R. Tickle.

Analizando los valores de la imanación de saturación en comparativa con diferentes aleaciones de Fe-Ni-Ga [23,34] se observa que estas aleaciones en sus distintas composiciones presentan valores desde los 50 emu/g hasta los 100 emu/g mientras que la fase austenita siempre unos valores menores a 20 emu/g. Aunque en nuestro caso la diferencia no es tan amplia sí que se observa un comportamiento similar con un orden de valores cercanos.

### 3.3 Efecto magnetocalórico. Medidas indirectas

Una vez caracterizado la muestra pasamos a estudiar las propiedades magnetocalóricas del monocristal de Fe-Ni-Co-Ga de forma indirecta a partir de las relaciones termodinámicas de Maxwell.

Teniendo como idea lo observado en los estudios de Fukuda se ha escogido una de las direcciones de difícil imanación ya que es el caso más favorable para el desarrollo del efecto magnetocalórico. Para la determinación del cambio de entropía del material, partiremos de las medidas de las curvas de imanación en función de la temperatura a distintos campos magnéticos aplicados perpendicularmente a la cara C realizadas en proceso de calentamiento en un rango de temperaturas de -50°C hasta 150°C (figura 28).

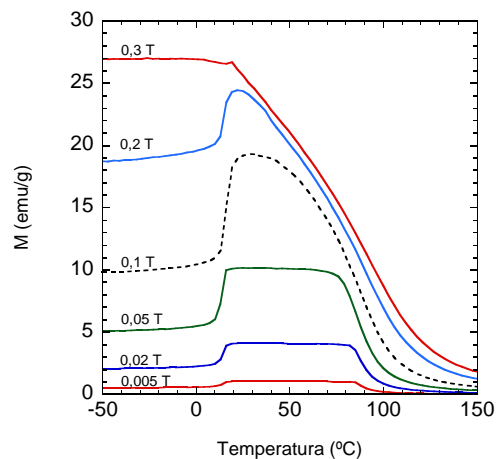


Figura 28. Curvas de imanación en función de la temperatura a distintos campos aplicados.

Para la determinación de la entropía de transformación tanto estructural como magnética se ha utilizado un programa en Scilab que permite calcular automáticamente el valor de la variación de la entropía, a partir de los datos de las curvas de imanación de la figura 28. Para la realización de este cálculo se tienen en cuenta las ecuaciones de las relaciones termodinámicas de Maxwell, explicadas en el apartado 1.4.1 de la introducción.

Mediante el programa primeramente se calculan las curvas de  $\frac{dM}{dT}$  y se realiza la integral (ecuación 3.2) que nos permite obtener las curvas que determinan los distintos valores de diferencia de entropía isoterma.

$$\Delta S = \int_0^{H_{max}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right) dH \quad (3.2)$$

En la figura 29 se representan los valores de  $\Delta S$  en función de la temperatura para distintos campos, en la que se puede apreciar como los mayores cambios se dan en las cercanías de las temperaturas de transformación, tanto de primer orden ( $T_M$ ) como en la temperatura de Curie ( $T_C$ ).

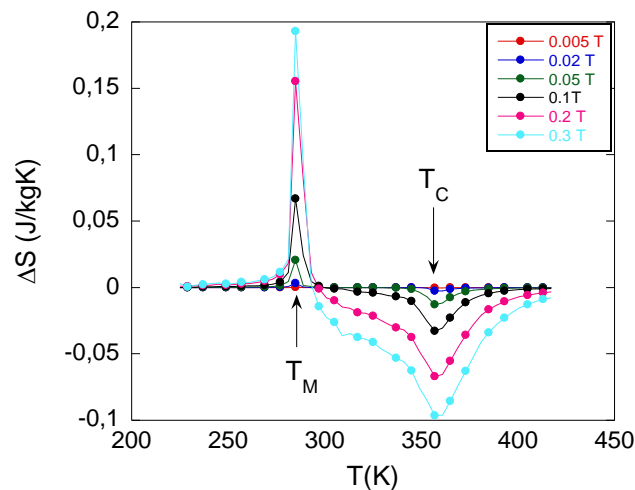


Figura 29. Diferencia de entropía en función de la temperatura a distintos campos aplicados.

Lo primero que se puede apreciar en la gráfica es que el efecto magnetocalórico asociado a la transición de primer orden es mayor que el asociado a la de segundo orden, como ya se establecía en explicado en el apartado 1.4. También se observa que los picos se sitúan cerca de las temperaturas de transición como era de esperar y ambos tienen su máximo al campo máximo aplicado (0,3 T), con valores de 0,2 J/kgK y -0,1J/kgK para las transformaciones de primer y segundo orden, respectivamente.

Atendiendo al efecto magnetocalórico asociado a la transformación de primer orden vemos como el valor máximo es de 0,2 J/kgK. Estos valores se encuentran muy lejos de los valores que se pueden llegar a apreciar en las sustancias metamagnéticas de Ni-Mn-Sn [25], en torno a los 2 J/kgK para un campo aplicado de 1T, y aún más por debajo de los valores obtenidos por S.K. Sarkar [26] en sus aleaciones con memoria de forma de Mn-Ni-Cu-Ga que alcanzan los 80J/kgK para un campo aplicado de 9T. Sin embargo, los campos aplicados en este caso son mucho menores, por lo que no podemos asegurar que los valores estén tan alejados de los

obtenidos anteriormente en otros materiales. Comparándolo con un trabajo en el que en una aleación magnética Heusler de Ni-Mn-Ga-Fe [27] se ha analizado la transición desde los 5 T a 0.1 T vemos como se observa un  $\Delta S$  positivo menor que 0,5 J/kgK para 0.1 T (figura 30), lo que se podría entender con un valor más cercano al nuestro aunque en su caso el comportamiento es distinto por el cambio de entropía se reduce con el aumento del campo (de hecho es negativo para valores mayores que 0,5 T) mientras que en nuestro caso al aumentar el campo aumenta el cambio de entropía.

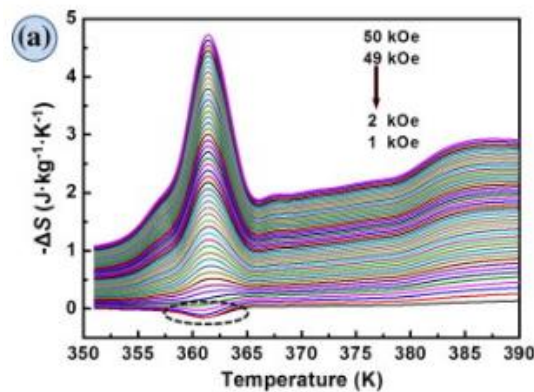


Figura 30. Cambio de entropía en aleación Heusler de NiMnGaFe

### 3.4 Efecto magnetocalórico. Medidas directas

Siguiendo con el análisis del efecto magnetocalórico en nuestro material hemos realizado una serie de medidas en el equipo experimental explicado en el apartado 2.3. Debido a las características del sistema se va a hacer uso de dos nuevas muestras del mismo monocristal, pero de menor tamaño que la utilizada en el resto del trabajo, ya que es necesario colocar el termopar entre ambas para medir con mayor precisión la temperatura. A estas dos nuevas muestras las vamos a nombrar como muestra A y B cuando las consideremos por separado y muestra sándwich cuando trabajen como una sola dentro del sistema de medida.

Para el análisis de las temperaturas de transición para las muestras A y B se realizan curvas de imanación en función de la temperatura a bajo campo (figuras 31,32) y utilizando la técnica de las rectas tangentes se determinan los valores recogidos en la tabla 5. En ambos casos estas temperaturas se han determinado sobre las caras que presentan una mayor diferencia de imanación durante la transformación martensítica, que corresponderán a la cara de difícil imanación.

Tabla 4. Temperaturas de transición de las muestras A y B

Muestra	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$T_c$ (°C)
A	26.2	31.1	25.8	21.1	102.7
B	18.3	25.8	24.1	15.8	95.0

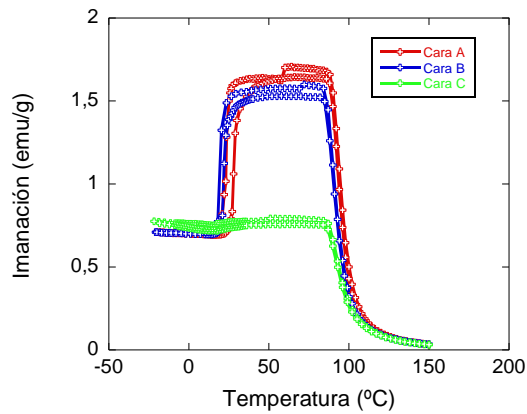


Figura 31. Curvas de imanación en función de la temperatura para un campo aplicado de 50 Oe en la muestra A

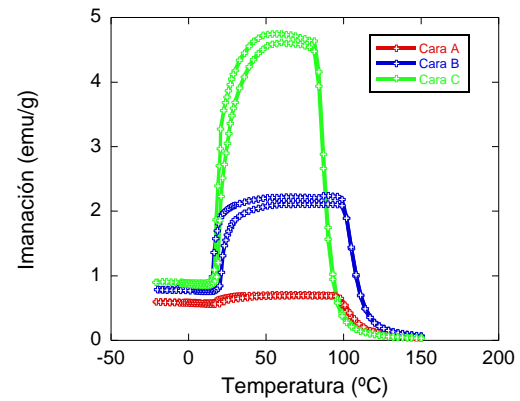


Figura 32. Curvas de imanación en función de la temperatura para un campo aplicado de 50 Oe en la muestra B

Como se puede observar en la tabla 4 las temperaturas de transición no coinciden exactamente para ambas muestras ni con la muestra original a pesar de proceder del mismo monocristal. Este hecho puede estar asociado a un pequeño gradiente en la composición del monocristal, ya que en las aleaciones de este tipo ligeros cambios en la composición producen en las temperaturas de transición.

Una vez caracterizadas ambas muestras se realiza el montaje sobre el sistema de medida magnetocalórico. Como se ha explicado en el apartado 2.3 se trata de un sistema de medida que determina la diferencia de temperatura adiabática que sufre el monocristal al extraerlo e introducirlo dentro de un campo magnético constante. Todas las medidas realizadas se han llevado a cabo con el campo magnético máximo que proporciona el sistema de 1,96 T. Las medidas realizadas han sido dos en el entorno de la transición para-ferromagnética y otra en el entorno de la transición martensítica.

El procedimiento de medida es el siguiente: cuando la temperatura se estabiliza, la muestra que se encuentra en el interior del campo magnético constante se extrae por medio del pistón y se mide la variación de temperatura. Un ejemplo de medida realizada sobre una muestra de gadolinio policristalino con este sistema se puede ver en la figura 33.

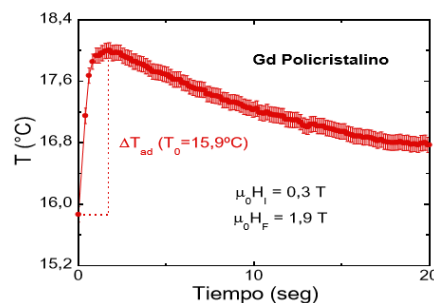


Figura 33. Ejemplo de obtención de  $\Delta T$  adiabática en muestra de Gd policristalino.

En la figura 34 hay un ejemplo de la medida tomada para una cierta temperatura en nuestro material. Para estas medidas hemos trabajado con un termopar cuyos cables no estaban trenzados lo que va derivar en corrientes inducidas que se van a apreciar a la hora de

extraer/introducir la muestra en el campo aplicado. Estas corrientes inducidas son las responsables de la notable variación de la temperatura al inicio de la medida y se descartarán para realizar el análisis.

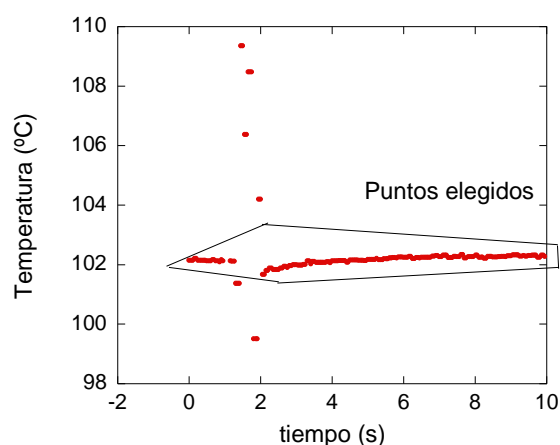


Figura 34. Medida original de  $\Delta T$  adiabática a 102°C

Eliminada esta contribución, para el análisis de los valores restantes se va a utilizar una curva suave (figura 35), ya que puede ser que ciertos puntos aun estén algo desplazados y que tomando una curva suave evitemos que se tome una  $\Delta T$  por encima de lo que debería ser.

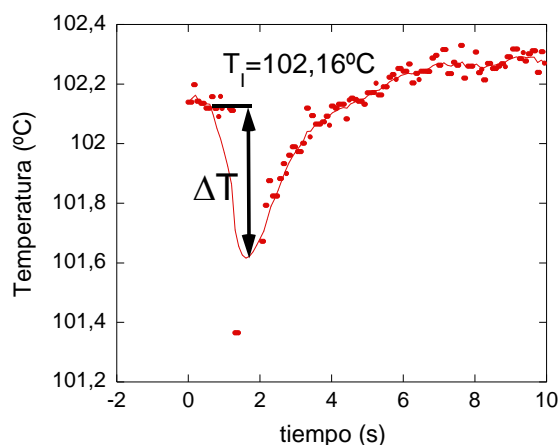


Figura 35. Medida modificada para la determinación de  $\Delta T$  adiabática a 102°C

Como se aprecia en la figura 35, las medidas para la obtención de la  $\Delta T$  adiabática no se aprecia con tanta nitidez como en el caso del gadolinio lo que quizá sea debido a que la  $\Delta T$  asociada a nuestro material no sea tan grande como la del gadolinio o porque el montaje o el sistema no estuviera en las condiciones para ser el más preciso. Por otro lado, los valores obtenidos en nuestras medidas son negativos, en contraposición a lo visto en la figura 33 para el gadolinio. Esto se debe a que en el caso del gadolinio se introducía la muestra en el campo y en este caso se extrae del campo.

Así obtenemos una gráfica de los distintos cambios de temperatura adiabáticos en función de la temperatura (figura 36).

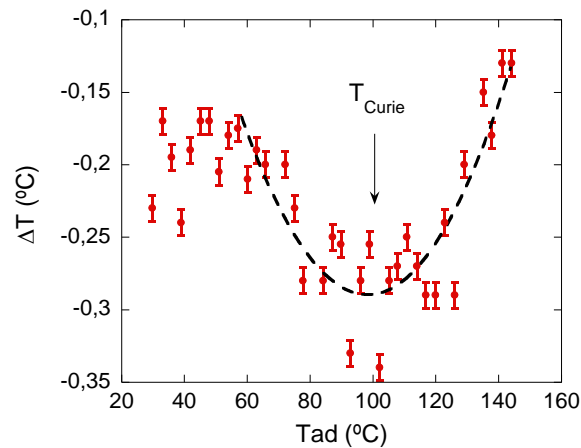


Figura 36. Cambios de temperatura adiabática en función de la temperatura asociados al efecto magnetocalórico en el entorno de la temperatura de Curie. La línea discontinua es un

Hemos hecho uso de una curva orientativa donde observamos un mínimo asociado al efecto magnetocalórico en torno a 100 $^{\circ}\text{C}$  coincidiendo con la transición magnética. Cabe destacar que este mínimo es considerablemente ancho como preveíamos lo que puede estar asociado a la diferencia de las temperaturas de Curie de ambas muestras.

La  $\Delta T$  obtenida cerca de la temperatura de Curie de una de las muestras es cercana a los 0,3 $^{\circ}\text{C}$ , valor muy cercano al de otros materiales ferromagnéticos como los analizados por J. López. En su estudio del efecto magnetocalórico presenta un  $\Delta T$  mayor en torno a los 0,7 $^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, se trata un valor muy lejano del que se obtiene en la temperatura de Curie de ciertos materiales como el gadolinio (3 $^{\circ}\text{C}$ ), lo que nos da idea de que esta composición no es la más adecuada para desarrollar un efecto magnetocalórico. Cabe destacar que estos dos valores han sido tomados en el mismo sistema de medida que el de nuestro trabajo por lo que sirve como buena comparativa.

Por último, se ha analizado el efecto magnetocalórico asociado a la transición de primer orden. Para realizar el análisis antes se han hecho una serie de modificaciones en el sistema de medida: hemos tenido que realizar el montaje de unos nuevos termopares y, consecuentemente, se ha tenido que realizar una calibración del sistema. Por otro lado, se ha aprovechado la colocación de los nuevos termopares para utilizar un par trenzado lo que va a evitar la aparición de corrientes inducidas.

Acabados los pasos previos, se ha realizado una medida en proceso de calentamiento en un rango de temperaturas de -10 $^{\circ}\text{C}$  hasta 40 $^{\circ}\text{C}$  a campo máximo aplicado (1,96 T). Ya que es una transición de primer orden, a la que hay asociada una histéresis el procedimiento de medida ha sido distinto en el caso de la transición magnética. El proceso utilizado ha sido el siguiente: el sistema trabaja como en el caso anterior hasta alcanzar la temperatura de transición, ya sea la de inicio de la austenita en calentamiento como la de inicio de la martensita en enfriamiento,. Sin embargo una vez alcanzada esta temperatura, para las temperaturas posteriores antes de llevar la muestra a la temperatura en la que se quiere realizar la medida se calentará (en enfriamiento) o enfriará (en calentamiento) llevándola a su fase de inicio (austenita en enfriamiento y martensita en calentamiento). Una vez alcanzada la fase de

inicio, el sistema calienta o enfría la muestra hasta la temperatura de medida, que comenzará a tomar valores cuando se estabilice.

Al ser en calentamiento, hemos utilizado la temperatura de inicio de la austenita ( $A_s$ ) y como en este caso tenemos dos diferentes hemos tomado la de menos valor, es decir,  $18.3^\circ\text{C}$  (valor de  $A_s$  de la muestra B).

Sin embargo, a pesar de que mediante el método indirecto se ha observado un cambio en la entropía en la transformación martensítica, en las medidas directas (figura 37) no se aprecia una variación de la temperatura adiabática con el campo magnético, es decir, no se ha observado efecto magnetocalórico en el rango de temperaturas estudiado de forma directa.

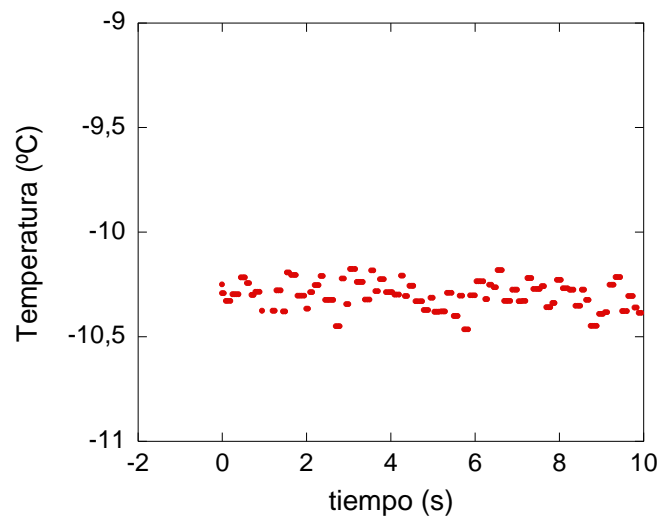


Figura 37. Medida en el sistema magnetocalórico a  $-10^\circ\text{C}$

El hecho de que no se observe una variación de temperatura puede ser debido a que el  $\Delta T$  es tan pequeño que no se puede apreciar en las medidas ya que la precisión del equipo utilizado no es lo suficientemente buena como para determinarla.

Debido al interés académico de observar el efecto magnetocalórico de forma directa en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma que presentan  $\Delta T$  tan pequeños, sería de interés como futuro trabajo mejorar la precisión del equipo.

## 4. Conclusiones

El monocristal de aleación de memoria de forma ferromagnética  $\text{Fe}_{18.6}\text{Co}_{4.1}\text{Ni}_{50.1}\text{Ga}_{27.2}$ , que presenta una transformación martensítica a la fase tetragonal ( $c/a > 1$ ), se seleccionó, como alternativa al material clásico NiMnGa, para el estudio de sus propiedades magnetocalóricas.

Las propiedades magnéticas y magnetotermoelásticas del monocristal en forma de cubo con caras con dirección de crecimiento  $\langle 100 \rangle$  se estudiaron en las proximidades de la transformación martensítica y temperaturas de Curie a través del estudio de la imanación frente a campo magnético y frente a temperatura así como medidas de deformación. Los resultados son los siguientes:

- Se han determinado las temperaturas características de transformación tanto de primer como de segundo orden así como la histéresis térmica de la transformación martensítica.
- De las curvas de imanación frente a campo aplicado se sacan dos conclusiones: la fase martensita no es monovariante y un valor de constante de anisotropía bajo en la fase martensita que deriva en que no se aprecie deformación inducida por campo magnético en las medidas de deformación.
- Las medidas de deformación también evidencia el típico comportamiento de una aleación que presenta una transformación martensítica con transformación a fase tetragonal con  $c/a < 1$  por el cual en esta transformación, en un proceso de enfriamiento, se produce una elongación.
- Las curvas de imanación frente a la temperatura medidas en la dirección difícil bajo diferentes campos magnéticos muestran la evolución de la caída de imanación que se utilizó para evaluar el efecto magnetocalórico inverso (MCE) cerca de la transformación martensítica y de la transformación ferro-paramagnética, a través de las relaciones termodinámicas de Maxwell.
- Los cambios de entropía inducidos por campo magnético calculados para el efecto magnetocalórico inverso (en la transformación martensítica) y directo (en la temperatura de Curie) son  $0,2 \text{ J/kgK}$  y  $-0,1 \text{ J/kgK}$  a  $0,3\text{T}$ , respectivamente.
- Los cambios de temperatura en el efecto magnetocalórico directo se han determinado con un máximo de  $0,3 \text{ K}$  a  $1,96 \text{ T}$ , sin embargo no se ha podido apreciar el efecto magnetocalórico inverso en la transformación martensítica.
- Aunque el efecto magnetocalórico inverso no ha sido determinado directamente, sería académicamente importante para futuros intentos mejorar la precisión del equipo.

## 5. Bibliografía

[1] A. Ölander. Zeitschrift für Kristallografie 83 (1932) 145.

[2] A. B. Greninger. Nature 141 (1938) 38.

[3] W. J. Bhueler, F. E. Wang. *A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering*, Ocean Engineering, vol. 1, nº 1, p. 105-108, jul. 1968

[4] Patricia Lazpita. *Transiciones magnéticas y estructuras en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma*. Tesis doctoral de la UPV/EHU (2008).

[5] Silvia de la Flor *Simulación numérica y contrastación experimental de las propiedades mecánicas de las aleaciones con memoria de forma*, PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España (2005)

[6] Egoitz Martínez Abasolo. *Transformación martensítica en aleaciones metamagnéticas con memoria de forma*. Trabajo Fin de Grado (julio 2014)



- [7] V. V. Kokorin y V. V. Martynov. *Sequential formation of martensitic phases during uniaxial loading of single crystals of alloy Ni<sub>2</sub>MnGa*, Phys. Met. Metall., vol. 72, no. 3, pp. 101-108, 1991.
- [8] V. Kokorin, V. V. Martynov y V. A. Chernenko, *Phase transitions in Ni<sub>2</sub>MnGa under compression*, Soviet Physics Solid State, vol. 33, no. 4, pp. 708-709, 1991.
- [9] K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokorin y R. C. O'Handley, *Magnetically controlled shape memory effect in Ni<sub>2</sub>MnGa intermetallics*, Scripta Materialia, vol. 36, pp. 1133-1138, 1997.
- [10] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley y V. V. Kokorin, *Large magnetic-field-induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals*, Applied Physics Letters, vol. 69, pp. 1966-1968, 1996.
- [11] S. J. Murray, M. A. Marioni, A. M. Kukla, J. Robinson, R. C. O'Handley y S. M. Allen. *Large field-induced strain in single crystalline Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy*, Journal of Applied Physics, vol. 87, no. 9, pp. 5774-5776, 2000
- [12] Javier López García. *Desarrollo de un sistema de medida del efecto magnetocalórico*. Trabajo de fin de grado de UPV/EHU (2014).
- [13] I. K. Kamilov, A. G. Gamzatov, A. M. Aliev, A. B. Batdalov, A. A. Aliverdiev, S. B. Abdulvagidov, O. V. Melnikov, O. Y. Gorbenko, and A. R. Kaul, *Magnetocaloric effect in La<sub>1-x</sub>AgyMnO<sub>3</sub> (y ≤ x): direct and indirect measurements*, J. Phys. Appl. Phys., vol. 40, p. 4413, 2007.
- [14] W. F. Giauque, D. N. Lyon, E. W. Hornung, and T. E. Hopkins, *Calorimetric Determination of Isothermal Entropy Changes in High Magnetic Fields at Low Temperatures*. CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, J. Chem. Phys., vol. 37, pp. 1446–1452, 2004.
- [15] S.Y. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, and K.A. Gschneidner, *Experimental device for studying the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields*, Rev. Sci. Instrum., vol. 68, p. 2432, 1997.
- [16] M. Ghahremani, H.M. Seyoum, H. ElBidweihy, E.D. Torre, and L.H. Bennett, *Adiabatic magnetocaloric temperature change in polycrystalline gadolinium – A new approach highlighting reversibility*, AIP Advances, vol. 2, p. 032149–032149–7, 2012.
- [17] P. Álvarez-Alonso, J. López-García, G. Daniel-Pérez, D. Salazar, P. Lázpita, J. P. Camarillo, H. Flores-Zúñiga, D. Ríos-Jara, J. L. Sánchez-Llamazares, y V. A. Chernenko. *Simple Set-Up for Adiabatic Measurements of Magnetocaloric Effect* Key Eng. Mater., vol. 644, pp. 215-218, may 2015.
- [18] T. Fukuda, H. Maeda, M. Yasui, y T. Kakeshita. *Influence of magnetocrystalline anisotropy on martensitic transformation under magnetic field of single-crystalline Ni<sub>2</sub>MnG*, Scr. Mater., vol. 60, n.º 4, pp. 261-263, feb. 2009

- [19] J. M. Barandiarán, V. A. Chernenko, J. Gutiérrez, I. Orúe, y P. Lázpita. *Magnetostriction in the vicinity of structural transitions in Ni<sub>2</sub>MnGa*, Appl. Phys. Lett., vol. 100, n.º 26, p. 262410, 2012.
- [20] P. Lázpita, V. A. Chernenko, J. M. Barandiarán, J. Gutiérrez, H. Hosoda, y J. A. Rodríguez-Velamazán. *Magnetoelastic Anomalies Exhibited by Ni–Fe (Co)–Ga Polycrystalline Ferromagnetic Shape Memory Alloy*, Mater. Trans., vol. 54, n.o 8, pp. 1535–1538, 2013.
- [21] J. C. Debnath, A. M. Strydom, P. Shamba, J. L. Wang, y S. X. Dou. *Critical phenomena and estimation of the spontaneous magnetization by a magnetic entropy analysis in Mn<sub>0.96</sub>Nb<sub>0.04</sub>CoGe alloy*, J. Appl. Phys., vol. 113, n.º 23, p. 233903, 2013.
- [22] R. Tickle y R. D. James. *Magnetic and magnetomechanical properties of Ni<sub>2</sub>MnGa*. J. Magn. Mater., vol. 195, n.o 3, pp. 627–638, 1999.
- [23] H. Yang, Y. Chen, H. Bei, C. R. dela Cruz, Y. D. Wang, y K. An. *Annealing effects on the structural and magnetic properties of off-stoichiometric Fe–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloys*, Mater. Des., vol. 104, pp. 327-332, ago. 2016.
- [24] H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, y K. Oikawa. *Magnetic-field-induced strain of Fe–Ni–Ga in single-variant state*, Appl. Phys. Lett., vol. 83, no. 24, p. 4993, 2003.
- [25] C. O. Aguilar-Ortiz, D. Soto-Parra, P. Álvarez-Alonso, P. Lázpita, D. Salazar, P. O. Castillo-Villa, H. Flores-Zúñiga, y V. A. Chernenko. *Influence of Fe doping and magnetic field on martensitic transition in Ni–Mn–Sn melt-spun ribbons*, Acta Mater., vol. 107, pp. 9-16, abr. 2016.
- [26] S. K. Sarkar, Sarita, P. D. Babu, A. Biswas, V. Siruguri, y M. Krishnan. *Giant magnetocaloric effect from reverse martensitic transformation in Ni–Mn–Ga–Cu ferromagnetic shape memory alloys*, J. Alloys Compd., vol. 670, pp. 281-288, jun. 2016.
- [27] Y. Liu, X. Zhang, D. Xing, H. Shen, D. Chen, J. Liu, y J. Sun. *Magnetocaloric effect (MCE) in melt-extracted Ni–Mn–Ga–Fe Heusler microwires*, J. Alloys Compd., vol. 616, pp. 184-188, dic. 2014.