



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Efecto de la microestructura en aleaciones con efecto magnetocalórico.

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniera Química Metalúrgica

PRESENTA

Aida Guadalupe Miranda Cordero

DIRECTOR DE TESIS

Dr. José Israel Betancourt Reyes

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Guillermo Fausto Salas Banuet

VOCAL: Profesor: Gerardo Aramburo Pérez

SECRETARIO: Profesor: José Israel Betancourt Reyes

1er. SUPLENTE: Profesora: María Gabriela González Flores

2° SUPLENTE: Profesor: José Alfredo Delgado Álvarez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ASESOR DEL TEMA:

DR. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES

SUSTENTANTE:

AIDA GUADALUPE MIRANDA CORDERO

Agradecimientos

- Al Dr. José Israel Betancourt Reyes por su valiosa dirección y apoyo en el desarrollo de la tesis.
- Al Dr. Jonathan Zamora Mendieta mi más sincero agradecimiento por su apoyo técnico en la realización de todos mis experimentos, así como por su motivación y constantes consejos para culminar este proyecto.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales por brindarme sus instalaciones para poder llevar a cabo este trabajo.
- A los M. en I. Itzel Reyes Chaparro, José Fernando Flores Alvares y Gerardo Aramburo Pérez por su invaluable apoyo en la preparación, ataque químico e interpretación metalográfica del Gd.
- A la M. en C. Adriana Tejeda por la caracterización en DRX.
- Al Dr. Omar Novelo y al Físico Josué Romero por la caracterización de SEM.
- Al Dr. José Luis Sánchez Llamazares por su apoyo en las mediciones magnéticas de las muestras MnCoSi(B).

Índice

Resumen -----	1
Introducción -----	2
Objetivo general -----	3
Objetivos particulares -----	3
Capítulo 1. Obtención de aleaciones -----	4
1.1 Métodos convencionales de obtención de aleaciones-----	4
1.2 Solidificación -----	5
1.2.1 Solidificación rápida-----	6
1.2.2 Solidificación “ <i>ultra-rápida</i> ” (“ <i>melt spinning</i> ”) -----	7
1.2.1.1 Descripción de la solidificación en procesos de enfriamiento ultrarrápido-----	10
1.2.1.2 Diagramas TTT-----	12
1.2.1.3 Ventajas de las técnicas de solidificación rápida-----	14
Capítulo 2. Propiedades magnéticas de los materiales -----	15
2.1 Cantidades magnéticas básicas -----	15
2.1.1 Inducción magnética y magnetización-----	15
2.1.2 Susceptibilidad y permeabilidad -----	15
2.1.2.1 Clasificación de los materiales de acuerdo con la susceptibilidad magnética -----	16
2.2 Interacción de intercambio -----	20
2.2.1 Intercambio en metales -----	20
2.2.2 Intercambio directo -----	21
2.2.3 Interacción RKKY-----	21
2.3 Curva de Bethe Slater-----	22
2.4 Anisotropía magnética-----	23
2.4.1 Anisotropía magneto-cristalina -----	23
2.4.2 Anisotropía de forma -----	23
2.4.3 Magnetostricción-----	24
2.4.4 Anisotropía magnética inducida-----	24
2.5 Dominios magnéticos-----	26
2.5.1 Pared de dominio-----	26
2.6 Ciclos de histéresis-----	27
2.7 El efecto magnetocalórico-----	29
2.8 Propiedades del Gd y las aleaciones MnCoSi-B-----	31
2.8.1 Gadolinio (Gd) -----	31
2.8.2 Aleaciones MnCoSi-B -----	33

Capítulo 3. Metodología experimental -----	35
3.1 Cálculo de composiciones (% peso)-----	35
3.2 Síntesis del material-----	36
3.2.1 Fundición en horno de arco eléctrico-----	36
3.2.2 Colada por succión en molde de Cu-----	37
3.2.3 Solidificación ultra rápida o “ <i>melt-spinning</i> ”-----	37
3.3 Caracterización microestructural -----	39
3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)-----	39
3.3.2 Microscopía electrónica de Barrido (MEB)-----	40
3.3.3 Metalografía-----	40
3.4 Caracterización magnética -----	41
3.4.1 Magnetometría de muestra vibrante-----	41
Capítulo 4. Resultados y discusión -----	43
4.1 Caracterización microestructural y magnética del Gd-----	43
4.1.1 Difracción de Rayos X-----	43
4.1.2 Metalografía-----	44
4.1.3 Magnetometría de muestra vibrante-----	47
4.2 Caracterización microestructural y magnética de la aleación MnCoSi-----	53
4.2.1 Difracción de Rayos X-----	53
4.2.2 Microscopía electrónica de Barrido (MEB) -----	53
4.2.3 Magnetometría de muestra vibrante-----	59
4.3 Caracterización microestructural y magnética de la aleación MnCoSiB _[0.5] -----	64
4.3.1 Difracción de Rayos X-----	64
4.3.2 Microscopía electrónica de Barrido (MEB) -----	66
4.3.3 Magnetometría de muestra vibrante -----	70
Conclusiones -----	77
Bibliografía -----	78

Resumen

En este trabajo de tesis se estudiaron muestras de Gd puro y aleaciones CoMnSi con el objetivo de determinar el efecto de la microestructura en su respuesta magnetocalórica. Los materiales metálicos mencionados se obtuvieron por colada por succión en molde de cobre y “*melt-spinning*”. La distribución de fases y su morfología se verificaron mediante difracción de rayos X, análisis metalográfico y microscopía electrónica de barrido. Por otra parte, el desempeño magnetocalórico del material se evaluó mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM), incluyendo parámetros específicos de caracterización como la variación de la entropía magnética.

Los resultados para Gd revelan que, para el caso del bulto sin procesamiento, se tiene la formación de granos irregulares con una dimensión superior a 400 micras y una sola fase correspondiente a hcp Gd puro. La transición de Curie (T_C) para esta muestra se registró a 300 K, junto con una magnetización de saturación (M_s) de 90 emu/g y una variación de la entropía magnética de 5,1 J/kgK. Por otro lado, para el Gd procesado por “*melt-spinning*”, se observó un importante refinamiento del tamaño de grano con un tamaño promedio de 4 μm y la formación de una sola fase de hcp. La T_C registrada fue de 290 K y la entropía magnética mostró una disminución significativa a 3.4 J / KgK. Estas diferencias se atribuyeron a la variación de los parámetros de red y el refinamiento de grano.

Para las aleaciones (MnCoSi y MnCoSiB_[0.5]), las muestras de colada revelan granos columnares dendríticos, mientras que las procesadas por “*melt-spinning*” presentaron granos equiaxiales. Todas con una sola fase correspondiente a MnCoSi ortorrómbica. La T_C registrada fue de 384 K y 388 K, respectivamente, junto con una M_s de 90 y 80 emu/g y una variación en la entropía magnética de 0.9 y 1.0 J/KgK para MnCoSi obtenido a través de colada y “*melt-spinning*” respectivamente. Por otro lado en el sistema MnCoSiB_[0.5] los valores encontrados fueron de 386 K y 430 K para la T_C , una M_s de 72 y 80 emu/g y entropía magnética de 1.0 y 1.1 J/KgK bajo las mismas condiciones de procesamiento. La variación observada de propiedades magnéticas y efecto magnetocalórico se interpretaron en términos de la correlación microestructura-propiedades magnéticas.

Introducción

Un área de auge reciente en la investigación de materiales magnéticos es el estudio del efecto magnetocalórico (EMC) (A. Waske, N. Raghu, 2018, V. Franco, 2012, M.H Phan, 2007). Este efecto consiste en la variación de temperatura de un material cuando se somete a un campo magnético exterior. Este cambio de temperatura está asociado en general a transiciones de fase orden-desorden magnético, de primer y de segundo orden (A. Waske, N. Raghu, 2018). Aunque el efecto magnetocalórico se conoce desde la década de los 50's, no fue sino hasta finales de los 90's que cobró un renovado interés debido a la posibilidad de implementar aplicaciones de refrigeración magnética, lo que sustituiría ventajosamente a las poco ecológicas tecnologías actuales de ciclos compresión-expansión de gases como los clorofluorocarbonos (CFCs) y los hidrofluoroclorocarbonos (HCCs) (M. Balli, 2017, B. Yu, 2010, B. F Yu, 2003). La eficiencia de enfriamiento en los refrigeradores magnéticos es más alta (30-60%) comparada con los sistemas de refrigeración basados en compresión y expansión de gases (< 15%) (M. Balli, 2017, B. Yu, 2010). Además, los refrigeradores magnéticos pueden ser más compactos cuando se construyen con sustancias sólidas como materiales activos (M. Balli, 2017).

Los materiales que presentan efecto magnetocalórico pueden ser tanto de tipo metálico (aleaciones base Gd o Mn y aleaciones de Heusler) como de tipo cerámico (magnanitas de La, Ca, Sr o Nd) (Franco, 2012, M.H Phan, 2007, A. M. Tishin, 2003). En el caso específico de materiales metálicos, hasta ahora el metal de referencia es el elemento Gd puro, el cual presenta el mejor comportamiento magnetocalórico para un material simple (caracterizado por una entropía magnética de hasta 10 kJ/m^3 para un campo magnético de 2 Teslas, acompañado de un aumento de temperatura de hasta 6 K) (A. M. Tishin, 2003, S.Yu, 1998). Sin embargo, por tratarse de un elemento de tierras raras, el costo del mismo, aunado a su tendencia a la oxidación, hace inviable su utilización en gran escala. En la actualidad, los grupos de investigación enfocan sus líneas de trabajo tanto en la búsqueda de sistemas metálicos que presenten respuesta magnetocalórica (A. Waske, N. Raghu, 2018), como en estudios que permitan entender con mayor profundidad el origen del efecto magnetocalórico en materiales metálicos y los mecanismos para modular esta respuesta en términos de condiciones de procesamiento, composición química y modulación de propiedades magnéticas macroscópicas [M. Hsini, 2018, E.J.R. Plaza, 2009, Q.Dong, 2007]. En este contexto, un aspecto poco estudiado es la correlación microestructura-respuesta magnetocalórica, y en particular, los efectos de la distribución y morfología de fases, así como el tamaño de grano característico. En esta propuesta se busca contribuir al entendimiento de esta correlación mediante un estudio metalúrgico detallado en Gd y en aleaciones MnCoSi(B).

Objetivo

General

- Determinar la correlación preparación-microestructura-respuesta magnetocalórica de aleaciones MnCoSi-B y Gd puro para refrigeración magnética.

Objetivos

Particulares

- Obtener aleaciones MnCoSi y Gd puro mediante técnicas de solidificación rápida y “*ultra-rápida*”.
- Caracterizar la microestructura de las aleaciones (fases presentes, morfología, tamaño de grano) mediante las técnicas de Difracción de rayos X (DRX) Y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Caracterizar las propiedades magnéticas macroscópicas y el efecto magnetocalórico de las aleaciones mediante técnicas de magnetometría de muestra vibrante (MMV).

Capítulo 1

Obtención de aleaciones

1.1 Métodos convencionales de obtención de aleaciones

La gran mayoría de los materiales se producen partiendo de una fundición, que consiste en el calentamiento de un material por encima de su temperatura de fusión durante un tiempo determinado. Esto debido a que es mucho más fácil alcanzar una composición homogénea en el estado líquido para su posterior vaciado dentro de un molde y solidificación.

El número de procesos de fundición es muy grande, aquí solo se mencionarán los más importantes.

- *Fundición de lingotes*

Los cuerpos fundidos de sección transversal circular, octagonal, o cuadrada con esquinas redondeadas se llaman lingotes.

- *Fundición de formas*

Cuando el proceso de fundición tiene como objetivo producir un componente de forma compleja, se prepara un molde con una cavidad que define la forma de dicho componente. La tabla 1 muestra la clasificación de los procesos de fundición de forma. (Schey, 2002)

Tabla 1. Clasificación de los procesos de fundición de forma

Molde desechable		Molde permanente	
Modelo permanente	Modelo desechable	Semipermanente (corazón de arena)	Permanentes (corazón de metal)
<ul style="list-style-type: none">• Moldeo en:• Arena• Arcilla Verde• Capa seca• Silicato• Fosfato• Cemento• Aceite• Resina• Sin hornear• Caja fría• Caja tibia• Caja caliente• Concha• Vacío	<ul style="list-style-type: none">• Moldeo con lechada• Yeso• Cerámico	<ul style="list-style-type: none">• Gravedad invertida• Presión baja	<ul style="list-style-type: none">• Matriz-Cámara caliente-Cámara fría-Semisólido

1.2 Solidificación

Para comenzar la solidificación de un metal desde la fundición, debe producirse un cambio de energía libre negativo, después de esto ocurrirá un proceso de nucleación, homogénea o heterogénea según las condiciones en las que se encuentre el sistema, y después habrá una etapa de crecimiento. La nucleación es el agrupamiento de los átomos en el orden de la nueva fase para formar núcleos dentro de la fase previa, los núcleos estables crecerán en tamaño por el movimiento y reordenamiento de los átomos, ya que es necesario alcanzar una energía de activación.

En la mayoría de los casos de solidificación se tienen lugares dentro del sistema donde la nucleación se da de forma preferente, debido a que en estos lugares la energía de activación es menor que en otros. A esto se le conoce como nucleación heterogénea. Para alcanzar este tipo de nucleación es necesario que: a) los núcleos alcancen un tamaño crítico, si esto no ocurre entonces los núcleos vuelven a disolverse en el líquido y b) la temperatura del líquido debe ser menor a la temperatura de solidificación para poder iniciar la solidificación. La diferencia entre la temperatura de solidificación y la temperatura de nucleación se conoce como subenfriamiento, y cuanto mayor es este, menor es la energía de activación. El subenfriamiento del líquido mencionado en la nucleación homogénea generalmente no se observa, ya que en la práctica se vierte el líquido dentro de un molde que tiene una temperatura mucho más baja. Por lo tanto, la parte del líquido que entra en contacto con la superficie del molde alcanza rápidamente el subenfriamiento necesario, con lo que se favorece la nucleación en las paredes del molde.

Además de las paredes, las impurezas no metálicas presentes en la fase líquida también sirven como punto de inicio de la nucleación, a estos procesos se les conoce como nucleación heterogénea. Algunos de los numerosos núcleos formados siguen solidificando hacia el interior en forma perpendicular a las paredes del molde y opuesta a la dirección de extracción de calor. Este proceso de enfriamiento líquido-sólido sigue a lo largo de toda la solidificación. (Martínez, 2015)

La metaestabilidad de la aleación fundida subenfriada permite el inicio del crecimiento dendrítico (fig. 1), ya sea por nucleación en algún sitio favorable dentro del mismo metal, en la pared del molde o a través de un evento desencadenante inducido por contacto del metal fundido con un núcleo del cristal. Las ramas dendríticas continúan creciendo y ensanchándose al mismo tiempo, hasta que finalmente el espacio entre ellas se llena con sólido. Mientras tanto, las ramas exteriores comienzan a hacer contacto con dendritas contiguas, que se han desarrollado en forma completamente independiente, al mismo tiempo. Todos estos cristales vecinos estarán orientados en forma diferente debido a que proceden de distintos núcleos. Luego el número de núcleos va a ser igual al número de dendritas o granos. Las aleaciones de colada a menudo solidifican bajo condiciones de bajos gradientes térmicos y velocidades de enfriamiento relativamente altas. Bajo estas circunstancias esperan formarse en la microestructura sin la ayuda del flujo calórico impuesto por la dirección de transferencia de calor. Estas dendritas tienen una orientación aleatoria en el espacio, aunque cada una es de nuevo un solo cristal. (Martin, 2010). El crecimiento de las

dendritas está obligado a seguir las direcciones cristalográficas preferenciales. (Dantzing, 2016).

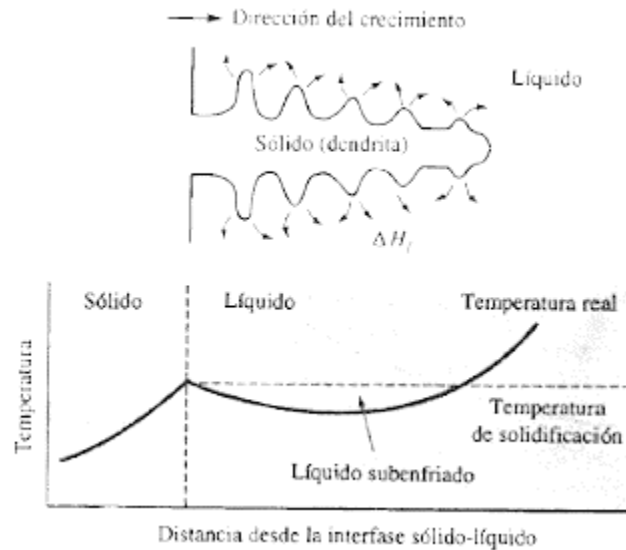


Figura 1. Crecimiento dendrítico

1.2.1 Solidificación rápida

Los términos “Tecnología de solidificación rápida” y “Procesado por solidificación rápida” hacen referencia a técnicas y procesos utilizados en el laboratorio o la industria en los que la velocidad de enfriamiento del metal fundido excede los 10^4 K/s y frecuentemente sobrepasa los 10^8 K/s (C. Suryanarayana, 2018). En la solidificación rápida se produce: refinamiento extremo de tamaño de grano, una extensión de la solubilidad en estado sólido de un metal en otro, formación de nuevas fases cristalinas metaestables, así como una reducción considerable de la microsegregación. A partir de estas investigaciones se desarrollaron una gran variedad de procesos de solidificación rápida. La tabla 2 muestra el cambio de velocidad de enfriamiento y tamaño de grano asociados obtenidos por solidificación rápida comparados con los alcanzados con métodos convencionales.

Tabla 2. Velocidades de enfriamiento y tamaños de grano asociados a diversos procesos de solidificación. (Martínez, 2015)

Velocidad de enfriamiento (K/s)	Designación	Procesos y productos	Espesor	Tamaño de grano
A. Procesos por solidificación normal				
10^{-6} - 10^{-3}	Muy baja	Grandes fundiciones en arenas y lingotes	6m	0.5-5mm (500-5000 μ m)
10^{-3} - 10^0	Baja	Fundiciones estándar y lingotes	0.2-6m	50-500 μ m
10^0 - 10^3	Media	Cintas delgadas, fundición en dado y atomización normal	6-20mm	5-50 μ m
B. Procesados por solidificación rápida				
10^3 - 10^6	Alta	Atomización de polvo fino, melt extrusión y melt extraction	0.2-6mm (200-6,000 μ m)	0.5-5 μ m
10^6 - 10^9	Ultra alta	Melt spinning, depositación por atomización, electro y laser beam glazing	6-200 μ m	0.05-0.5 μ m

1.2.1 Solidificación “*ultra-rápida*” (“*melt spinning*”)

La técnica de “*melt-spinning*” es un método comúnmente usado para producir aleaciones en forma de cintas y alambres largos y continuos por solidificación rápida (T.R. Anantharaman, 1987).

El proceso de “*melt-spinning*” deriva su nombre del hecho de que involucra la extrusión del metal fundido para producir cintas en una forma parecida a la usada en la manufactura de fibras textiles sintéticas. En este método una pequeña cantidad de la aleación es fundida dentro de un crisol, y después es eyectado por presurización a través de un pequeño orificio sobre una rueda de Cu que gira a altas velocidades. La figura 2 muestra un esquema del proceso. Estos parámetros pueden ser controlados cuidadosamente para obtener el tamaño,

forma y espesor de las cintas deseadas, lo que conlleva al desarrollo de ecuaciones empíricas o por análisis teórico de la hidrodinámica y condiciones térmicas que prevalecen durante este proceso.

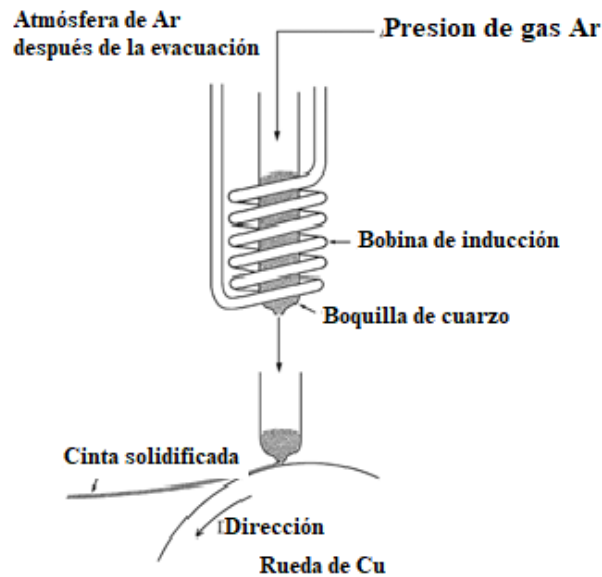


Figura 2. Ilustración esquemática del proceso de “*melt-spinning*”

Kavesh, visualizó dos posibles modos de la formación de cintas dominados por transporte de energía en equilibrio. Bajo condiciones límite, el transporte entre el metal fundido y la rueda implica transferencia de calor, θ *momentum* o ambos. Si el transporte de energía es mucho más rápido que el transporte de *momentum*, entonces ocurre la formación de una capa límite sólida adyacente a la zona de temple, logrando la propagación interna del enfriamiento en el líquido. Kavesh, analizó este fenómeno, demostrando que el ancho W y el espesor promedio t de la cinta están relacionados con la velocidad del flujo volumétrico, Q , del metal fundido y la velocidad de la rueda, V_s , mediante las siguientes ecuaciones:

$$\ln[wv_s] = c + n \ln[Qv_s] \dots \dots \dots [1]$$

$$\ln[tv_s] = -c + (1 - n) \ln[Qv_s] \dots \dots \dots [2]$$

Donde c y n son constantes. c es controlada por el ángulo entre el chorro del material fundido y la superficie de la rueda.

El análisis de equilibrio de energía de Kavesh muestra que W es independiente de V_s y que t puede variar inversamente a V_s . Por otra parte, Libermann y Graham consideraron el balance de energía en la columna del líquido durante la eyección desde el orificio y mostraron que el área de la sección transversal A_R , de la cinta está dada por:

$$A_R = \pi \phi^2 (p/8\xi)^{\frac{1}{2}} V_R \dots \dots \dots [3]$$

Donde ϕ es el diámetro de inyección, P es la presión de inyección y ξ es la densidad de la aleación fundida. V_R es la velocidad de la cinta, pero es igual a V_s .

Anthony y Cline argumentaron que todas las variaciones observadas en la forma y dimensiones de las cintas son el resultado de la presencia de una inestabilidad dentro del metal fundido y del proceso de estabilidad óptima en la geometría de la boquilla, la velocidad del chorro y la cantidad de metal fundido. Sus resultados se resumen a continuación:

- 1) Para que la boquilla produzca un chorro sin flujo turbulento y que éste sea laminar con una velocidad uniforme sobre la sección transversal, y con una contracción mínima del chorro al salir de la boquilla, es necesario que el chorro tenga una geometría convergente y con una presión constante. La longitud de la boquilla L_N y el radio R_N deben satisfacer la siguiente condición

$$L_N \leq 0.02R_N(Re)_N$$

- 2) Donde $(Re)_N$ es el número de Reynolds en la boquilla. El ángulo de convergencia de la boquilla, α' , está relacionado con R_N por la ecuación:

$$\alpha' \geq \tan^{-1} \left(\frac{R_{res}}{50R_N} \right) \dots \dots \dots [4]$$

Donde R_{res} es el radio del depósito de alimentación del metal líquido a la boquilla

- 3) La velocidad V_j del chorro que expulsa la boquilla puede exceder el valor dado por:

$$V_j = 0.13L_j \left(\frac{\gamma}{\rho R_j^3} \right)^{0.5} \dots \dots \dots [5]$$

Donde L_j y R_j son la longitud del chorro y el radio respectivamente y γ y ρ son la tensión superficial y la densidad del líquido.

- 4) La velocidad de inyección V_j está relacionada con el ancho de la cinta W y el espesor promedio t por la ecuación:

$$W = R_j^2 (V_j/V_s)^t \dots \dots \dots [6]$$

Donde V_j es la velocidad de la rueda y R_j es el radio del chorro. (T. R. Anantharaman, 1984, C. Suryanarayana, 2018)

Los parámetros de optimización involucrados en el proceso de “*melt-spinning*” son los siguientes:

Crisol: El material del crisol es seleccionado con base en la compatibilidad química con la aleación fundida, la capacidad de manejo de la temperatura, resistencia a los choques térmicos, baja conductividad térmica y baja porosidad. La alúmina y el cuarzo son los materiales más comunes de los que se fabrican los crisoles. Las boquillas (orificios) son típicamente de sección circular con diámetros de 50 a 1250 μm . Las boquillas están hechas del material refractario adecuado, el cual dependerá de la naturaleza del tipo de metal

procesado. Algunos de los materiales usados para las boquillas son alúmina, grafito, SiC, zafiro y vidrio pyrex.

Presión de inyección: La presión de inyección está típicamente en un intervalo de 5-70 kPa dependiendo de la velocidad de fusión. El uso de una alta presión de eyección resulta en el mejoramiento de cubrimiento y por lo tanto un mejor contacto térmico entre el chorro de metal y el sustrato. La presión de eyección requerida incrementa a medida que disminuye el diámetro de la boquilla del crisol.

Rueda: Las ruedas para el “*melt-spinning*” están hechas de una gran variedad de materiales incluyendo cobre, acero inoxidable, cromo y molibdeno. Siendo el cobre el material más usado. El principal propósito de la rueda es extraer el calor de la cinta de la manera más rápida posible, mientras permite que el chorro de metal fundido cubra la rueda y forme la cinta.

Velocidad de la rueda: La velocidad de la rueda es un parámetro importante, a mayores revoluciones se tendrá una cinta más delgada.

Las velocidades de solidificación que se alcanzan en la rueda son típicamente de alrededor de $10^5 - 10^6$ Ks⁻¹. Las dimensiones típicas que se producen son de 2-5mm en ancho y un espesor de 20-50µm. (T.R. Anantharaman, 1987).

1.2.1.1 Descripción de la solidificación en procesos de enfriamiento ultrarrápido

Si el metal fundido se enfría lo suficientemente rápido, éste puede solidificar directamente en un estado metaestable, es decir, sin pasar por una nucleación y crecimiento de una fase estable. El término “metastabilidad” se refiere al exceso de energía “*frozen in*” durante la solidificación rápida, la cual implica un estado metaestable fuera del equilibrio.

Después del subenfriamiento es necesario una precondition de solidificación fuera del equilibrio del metal fundido dentro de una fase metaestable. El primer paso es iniciar la cristalización y consecuentemente los límites de fusión subenfriados son nucleados, para seleccionar la fase estable o metaestable y de inicio de la solidificación, la cual, depende de las características termodinámicas y cinéticas. La energía de activación para formar el núcleo crítico de la respectiva fase sólida depende de la energía interfacial, la fuerza termodinámica motriz, la presencia de defectos y la potencia catalítica.

Turnbull y Fisher, desarrollaron los conceptos básicos de la teoría cinética de la nucleación, primero la nucleación homogénea y después la heterogénea debido a las fases externas dentro de la fusión o en la interfase. Con un énfasis especial en el efecto transitorio que llega a ser importante cuando el líquido es enfriado rápidamente.

Las fluctuaciones atómicas del líquido dan lugar a la formación instantánea de sitios de nucleación. Por encima de la temperatura de fusión, estos sitios de nucleación pueden decaer espontáneamente, debido a que la energía libre de Gibbs del líquido es más baja que de la del

sólido. (Fig. 3) Sin embargo, el líquido puede ser subenfriado lo suficientemente $\Delta T = T_E - T > 0$ para que la energía libre de Gibbs del sólido llegue a ser menor que la del líquido por la diferencia $\Delta G_v = G^S - G^L < 0$. Consecuentemente, se espera un crecimiento espontáneo por parte de los núcleos para formar un cristal, la figura 5 muestra la variación del tamaño de un cristal bajo subenfriamiento, los cristales no pueden nuclear encima de la temperatura inicial de nucleación T_n y no puede ocurrir un crecimiento debajo de temperatura de transición vítrea T_g , el tamaño del cristal llega a un valor mínimo cuando incrementa el subenfriamiento. En otras palabras, un núcleo implica una interfase sólido-líquido, con energía σ que es siempre positiva y por lo tanto actúa como una barrera para la cristalización. La energía libre de formación de un núcleo de n átomos está dada por:

$$\Delta G_n = n \cdot \Delta G_v + A_n \cdot \sigma \dots \dots [7]$$

Donde A_n es el área superficial del núcleo. Como se muestra en la figura 4, ΔG_n es inicialmente positiva y pasa a través de un tamaño crítico de núcleo, n^* . Los núcleos menores a n^* tienden a reducirse mientras que los que son más grandes que n^* tienden a crecer.

Bajo la suposición de un equilibrio dinámico entre los núcleos formados y su decaimiento, el número de núcleos N_n^e esta dado por:

$$N_n^e = N \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{kT}\right) \dots \dots [8]$$

Donde N es el número total de átomos en el líquido y k la constante de Boltzmann.

En la práctica, la nucleación heterogénea tiene lugar de manera dominante respecto a la homogénea. Para este caso, el número de sitios de nucleación es mucho más pequeño. La nucleación homogénea puede llevarse a cabo si se reduce la barrera de la energía de activación, ΔG_n para la formación del tamaño crítico del núcleo.

Para que la nucleación homogénea se lleve a cabo requiere de un máximo subenfriamiento bajo condiciones de procesamiento fijas, porque necesita de una alta energía de activación para formar núcleos críticos. (Howard, 1993, I.T.H Chang, 2000).

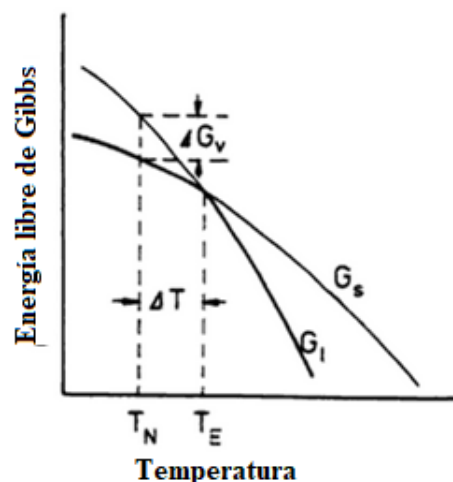


Figura 3. Dependencia de la temperatura de la energía libre de las fases sólida y líquida

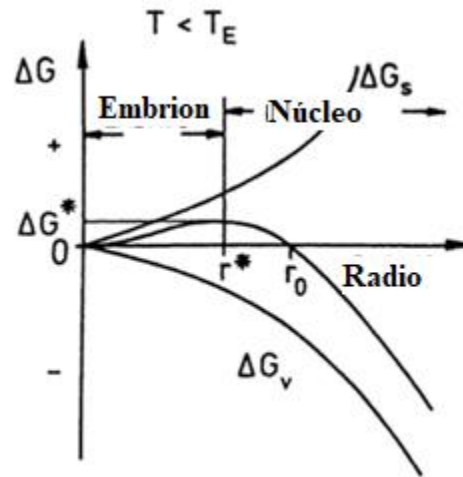


Figura 4. Cambio de energía libre durante la formación del núcleo como función del radio

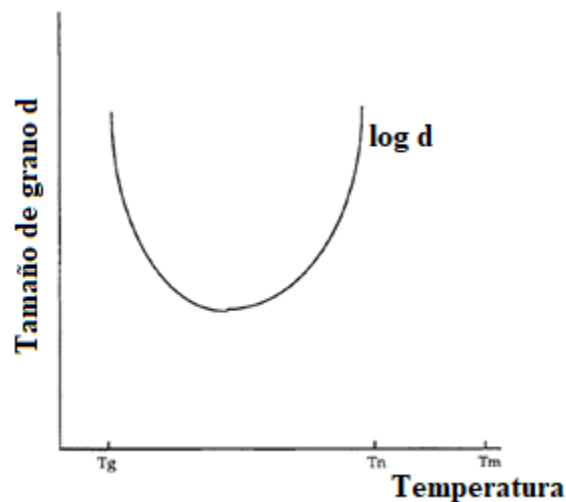


Figura 5. Tamaño de grano contra temperatura.

1.2.1.2 Diagramas TTT

El concepto de velocidad crítica de enfriamiento se puede explicar mejor con un diagrama tiempo-temperatura-transformación (T-T-T) para una aleación hipotética. La temperatura se representa en el eje de las "y" y el tiempo en el eje de las "x". La curva de transformación que tiene forma de C representa a cualquiera valor de temperatura en el tiempo requerido para iniciar la transformación en una fase sólida estable (cristalización). Si la aleación es enfriada desde el estado líquido bajo condiciones de equilibrio, esto es, una solidificación

extremadamente lenta la cual requiere de tiempos muy largos el producto siempre será un sólido cristalino. Incluso si la aleación es enfriada ligeramente rápido (representado en la curva “1” en la figura 6), la solidificación ocurre a una temperatura T_1 y a un tiempo t_1 y el producto de la transformación es todavía un sólido cristalino. Una situación similar puede ocurrir si la aleación todavía es solidificada a altas velocidades. Pero si la aleación líquida es solidificada a una velocidad de enfriamiento mayor a la representada por la curva “2”, la cual pertenece a la curva tangente C en su nariz (temperatura a la cual la formación de la fase cristalina toma lugar en corto tiempo), entonces la formación del cristal no se lleva a cabo. En lugar de eso, el líquido puede ser retenido en condiciones de sobreenfriamiento (o subenfriamiento). Si la temperatura de este líquido subenfriado disminuye a un más (sin que la cristalización se lleve a cabo), la viscosidad del líquido continúa incrementado, y alcanza un valor de 10^{12} Pa s, la cual es típica del estado sólido. En otras palabras, el líquido subenfriado es ahora “frozen in” y se forma una fase vítrea, a una temperatura debajo de T_g .

La velocidad de enfriamiento representada por la curva “2” hace referencia a la *velocidad de enfriamiento crítica* y es comúnmente designada por el símbolo R_c . El significado de este valor es que, si la aleación líquida es enfriada bajo esta velocidad, entonces es posible la formación completa de una estructura vítrea, previendo que el líquido subenfriado es enfriado por debajo de la temperatura T_g sin que ocurra cambio alguno en el líquido.

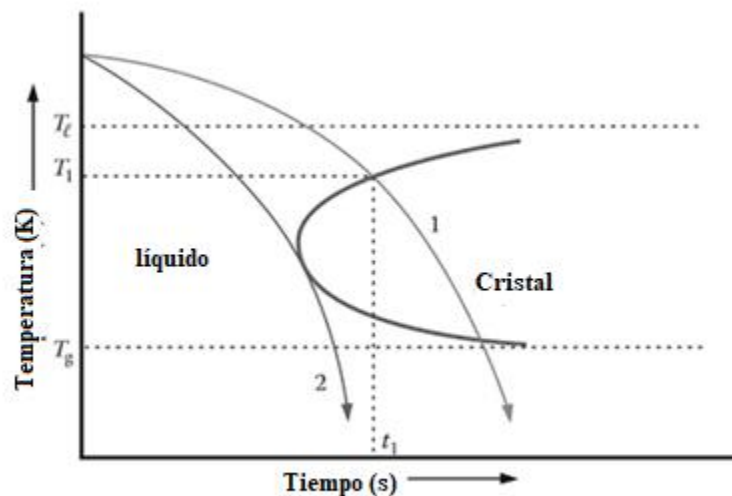


Figura 6. Diagrama tiempo-temperatura-transformación (T-T-T) para una aleación hipotética. La aleación líquida es enfriada por encima de la temperatura de liquidus, T_l , indicada por la curva “1”. La solidificación inicia a la temperatura T_1 en el tiempo t_1 . El resultado es un sólido cristalino. Sin embargo, si la misma aleación líquida es enfriada, de nuevo desde T_1 pero mucho más rápido que lo indicado en la curva “1” (es decir, siguiendo la curva “2”) el líquido estará en un estado de subenfriamiento y entonces será enfriado debajo de la temperatura de transición T_g . Se dice entonces que el líquido es “frozen in” y se forma una fase vítrea. La velocidad de enfriamiento representado por la curva “2” hace referencia a la velocidad crítica de enfriamiento.

La forma de los diagramas T-T-T y la temperatura y el tiempo en la nariz se determinan mediante la competencia entre el incremento de la fuerza motriz para la nucleación (debido al incremento del subenfriamiento) y el decremento de la movilidad atómica (debido a la baja temperatura). Es posible calcular teóricamente la velocidad crítica de enfriamiento para diferentes aleaciones mediante la teoría de cinética de cristalización isotérmica. (C. Suryanarayana, 2018).

1.2.1.3 Ventajas de las técnicas de solidificación rápida.

Propiedades mecánicas

La fractura se produce por una concentración de esfuerzos cortantes elevada. De la misma forma, cuando se someten a esfuerzos de tensión, presentan esfuerzos cortantes altamente localizados a lo largo de la dirección del máximo esfuerzo.

Si se producen aleaciones amorfas, debido a la ausencia de dislocaciones y la alta deformación localizada hacen que el endurecimiento por trabajo en frío desaparezca. Se presentan valores de esfuerzos de fractura y dureza Vickers mucho más altos (en promedio 60% más alto para ambas propiedades).

Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de los vidrios metálicos son altamente sensibles a su composición química, en virtud de la cual es posible observar un intervalo amplio de valores de campo coercitivo, que pueden ir desde 79.6 A/m hasta 7960 A/m en Fe-P-C y Co-P. En sistemas multicomponentes como Fe-Ga-P-C-B-Si, se puede disminuir más el campo coercitivo H_c (3 A/m) y aumentar simultáneamente la saturación M_s hasta 1.4T.

En general los vidrios metálicos poseen campos coercitivos muy reducidos, típicamente del orden de unidades de A/m. Debido a estos valores marginales H_c las aleaciones amorfas se consideran como excelentes materiales ferromagnéticos blandos. La anisotropía es el resultado de los esfuerzos residuales y el ordenamiento direccional durante el proceso de solidificación rápida, e influye de manera determinante en la formación y distribución de dominios magnéticos en el interior del material y, por consiguiente, en su comportamiento magnético. (Pimiento, 2011)

Capítulo 2

Propiedades Magnéticas de los materiales

2.1 Cantidades magnéticas básicas

2.1.1 Inducción magnética y magnetización

La respuesta de un material a la aplicación de un campo magnético, H , se llama inducción magnética (Nicola, 2010) o densidad de flujo magnética B (Mathias, 2008). La relación entre B y H es una propiedad del material. La ecuación que relaciona B y H es:

$$B = H + 4\pi M \text{ [cgs]} \dots [9]$$

$$B = \mu_0(H + M) \text{ [SI]} \dots [10]$$

Donde M es la magnetización del medio, la cual es definida como el momento magnético por unidad de volumen.

$$M = \frac{m}{V} \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3} \dots [11]$$

M es una propiedad del material y depende tanto del momento magnético individual de los iones, átomos o moléculas constituyentes, y sobre cómo estos momentos dipolares interactúan entre sí. (Nicola, 2010). Generalmente, se da en una escala de longitud que es lo suficientemente grande como para realizar un promedio de al menos varios momentos magnéticos atómicos. Bajo esta condición, la magnetización se puede considerar como un campo vectorial. En el vacío no ocurre magnetización M . (Mathias, 2008)

2.1.2 Susceptibilidad y permeabilidad

Si la magnetización M es paralela a un campo magnético externo H :

$$M = XH \dots [12]$$

Con X siendo la susceptibilidad magnética, el material se denomina material lineal.

En esta situación una relación lineal entre B y H permanece

$$B = \mu_0(1 + X)H$$

$$= \mu_0\mu_r H \dots [13]$$

Siendo $\mu_r = 1 + X$ la permeabilidad relativa. Los valores típicos para la permeabilidad relativa son:

- En vacío $\mu_r = 1$
- Materia en general $\mu_r \geq 1$
- Posible en la materia $\mu_r \sim 100.000$

La susceptibilidad (X) indica cual es la respuesta de un material (es decir, su magnetización, M) a un campo magnético aplicado. (Nicola, 2010)

$$X = \frac{M}{H} \frac{emu}{cm^3 Oe} \dots [14]$$

Como M es el momento magnético por unidad de volumen, X también se refiere al volumen de la unidad y algunas veces se denomina susceptibilidad al volumen y se le da el símbolo X_v para enfatizar este hecho. Otras susceptibilidades se pueden definir de la siguiente manera:

$X_m = X_v / \rho =$ susceptibilidad de masa (emu /Oe g), donde $\rho =$ densidad,

$X_A = X_v A =$ susceptibilidad atómica (emu = Oe g átomo), donde $A =$ peso atómico,

$X_M = X_v M' =$ susceptibilidad molar (emu = Oe mol), donde $M' =$ peso molecular (B.D. Cullity, 2009)

2.1.2.1 Clasificación de los materiales de acuerdo con la susceptibilidad magnética

- **Diamagnéticos**

El diamagnetismo es un efecto de inducción. Un campo magnético externo H induce dipolos magnéticos que están orientados perpendicularmente con respecto al campo de excitación debido a la regla de Lenz. Por lo tanto, la susceptibilidad diamagnética es negativa y muy pequeña (del orden de 10^{-4} o menos):

$$\chi^{dia} = \text{const.} < 0 \dots [15]$$

- **Paramagnéticos**

Una condición previa crucial para la aparición del paramagnetismo es la existencia de dipolos magnéticos permanentes en los átomos constituyentes. Estos se orientan bajo la acción de un campo magnético externo H . La orientación puede verse obstaculizada por fluctuaciones térmicas.

Los momentos magnéticos pueden ser localizados o de naturaleza itinerante:

-Momentos localizados

Son causados por electrones de una capa interna que está solo parcialmente llena. Esta clase de material exhibe el llamado paramagnetismo de Langevin. La susceptibilidad $\chi^{Langevin}$ depende de la temperatura. Cuando el material se calienta, sigue la ley de Curie dada por:

$$\chi^{\text{Langevin}}(T) = \frac{c}{T} \dots [16]$$

-Momentos itinerantes

Los electrones casi libres en la banda de valencia tienen un momento magnético permanente de $1\mu_B$ siendo μ_B el magnetón de Bohr. Este tipo se llama paramagnetismo de Pauli. La susceptibilidad correspondiente es casi independiente de la temperatura:

$$\frac{\partial \chi^{\text{Pauli}}}{\partial T} \approx 0 \dots [17]$$

Las magnitudes de estas susceptibilidades son muy diferentes:

$$\chi^{\text{Pauli}} \ll \chi^{\text{Langevin}} \dots [18]$$

- **Magnetismo colectivo**

La susceptibilidad exhibe una funcionalidad significativamente más complicada de diferentes parámetros en comparación con diamagnetismo y paramagnetismo:

$$\chi^{\text{coll}} = \chi^{\text{coll}}(T, H, \dots) \dots [19]$$

El magnetismo colectivo es el resultado de una interacción de intercambio entre dipolos magnéticos permanentes. Para materiales que muestran magnetismo colectivo, se produce una temperatura crítica T^* que se caracteriza por presentar una magnetización espontánea por debajo de T^* , es decir, los dipolos magnéticos exhiben una orientación que no requiere de la acción de campos magnéticos externos.

El magnetismo colectivo está dividido en tres subclases

-Ferromagnetismo

La temperatura crítica T^* es llamada temperatura de Curie T_C . El ferromagnetismo se presenta cuando para temperaturas T en el intervalo $0 < T < T_C$. Los momentos magnéticos exhiben una orientación preferencial. Todos los momentos magnéticos están alineados paralelamente ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$).

-Ferrimagnetismo

La red se descompone en dos subredes ferromagnéticas A y B que exhiben magnetización diferente:

$$\mathbf{M}_A \neq \mathbf{M}_B \dots [20]$$

Mientras

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B \neq 0 \text{ para } T < T_C \dots [21]$$

Con M siendo la magnetización total

Los ferrimagnéticos son algo así como antiferromagnéticos, en la medida en que los dipolos se alinean antiparalelo; sin embargo, algunos de los momentos dipolares son más grandes que otros, por lo que el material tiene un momento magnético general neto. Ferromagnéticos y ferrimagnético tienden a concentrar el flujo magnético en sus interiores.

-Antiferromagnetismo

Antiferromagnetismo es una situación especial del ferrimagnetismo con la temperatura crítica T^* siendo llamada Temperatura de Néel T_N y es caracterizada por

$$|\mathbf{M}_A| = |\mathbf{M}_B| \neq 0 \text{ para } T < T_N \dots [22]$$

Y

$$\mathbf{M}_A = -\mathbf{M}_B \text{ (e.g. } \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow) \dots [23]$$

Por lo tanto, la magnetización total desaparece

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B \equiv 0 \dots [24]$$

El magnetismo colectivo se convierte en paramagnetismo por encima de la temperatura crítica T_c con el comportamiento característico correspondiente de la susceptibilidad inversa. La dependencia de la temperatura de la magnetización y la susceptibilidad magnética para diversos tipos de materiales magnéticos se resume en la Fig. 7.

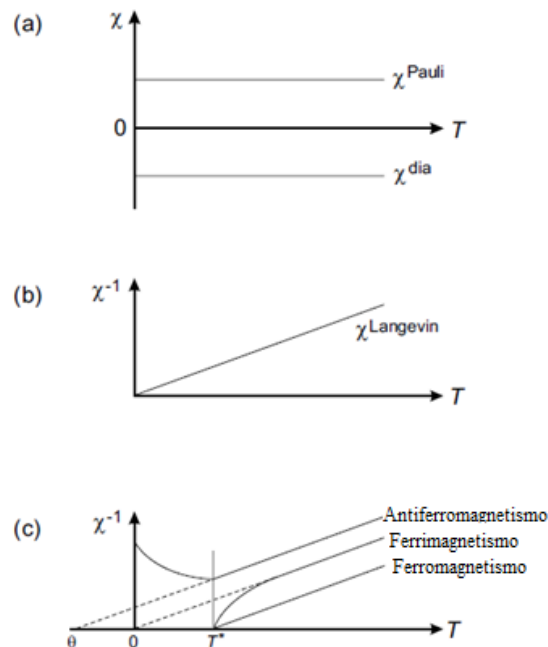


Figura 7. Dependencia de la temperatura de la susceptibilidad magnética χ y la susceptibilidad magnética inversa χ^{-1} en el caso de (a) diamagnetismo y paramagnetismo de Pauli, (b) paramagnetismo de Langevin, (c) ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo siendo T^* la temperatura crítica y θ la temperatura paramagnética de Curie.

La figura 8 resume la clasificación de los materiales magnéticos con base en la susceptibilidad.

La Figura 9 muestra esquemáticamente estos diferentes tipos de materiales magnéticos.

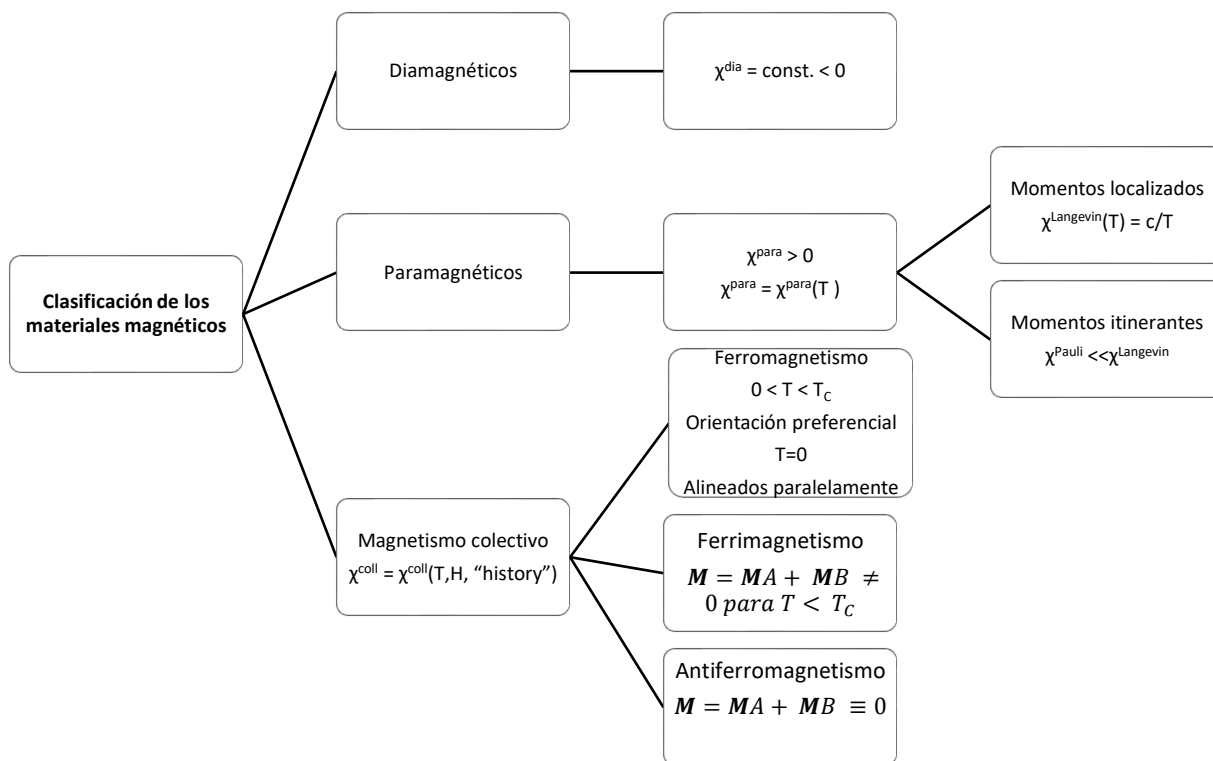


Figura 8. Clasificación de los materiales magnéticos con base en su susceptibilidad χ

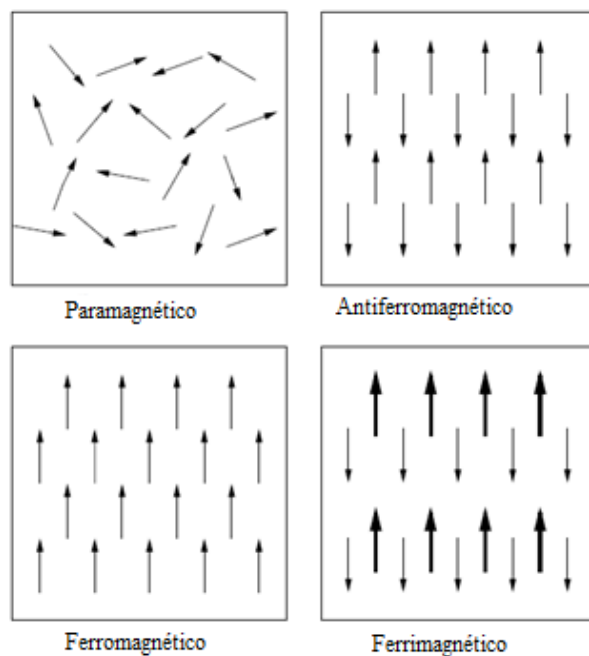


Figura 9. Orden de los dipolos magnéticos en materiales magnéticos.

2.2 Interacción de intercambio

En 1928 Heisenberg demostró que el hecho que puedan darse distintas orientaciones entre los momentos magnéticos implica una fuerte interacción entre ellos, la cual denominó “fuerzas de intercambio”, las cuales son de origen cuántico.

La interacción de intercambio refleja la repulsión de Coulomb de dos electrones cercanos, generalmente en átomos vecinos, actuando en conjunto con el principio de Pauli, que prohíbe a los dos electrones entrar en el mismo estado cuántico. Los electrones no pueden estar en el mismo lugar si tienen el mismo giro. Hay una diferencia de energía entre las $\uparrow_i\uparrow_j$ y $\uparrow_i\downarrow_j$ configuraciones de los giros de los átomos vecinos i, j .

La energía de interacción entre dos átomos, con momentos de espín S_i y S_j e integral de intercambio J_{ex} , se expresa como:

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_i \cdot S_j = -2J_{ex}S_i \cdot S_j \cos\theta \dots \dots [25]$$

Donde E_{ex} es la energía de intercambio y depende de la orientación relativa de los espines vecinos S_i y S_j (A.P Guimaraes, 1998)

2.2.1 Intercambio en metales

El principal mecanismo de intercambio en metales ferromagnéticos y antiferromagnéticos implica la superposición de los orbitales atómicos parcialmente localizados de los átomos adyacentes. Otros mecanismos de intercambio implican la interacción de electrones puramente deslocalizados o de electrones localizados y deslocalizados en el metal.

2.2.2 Intercambio directo

La interacción de intercambio directo entre los espines, S_i , de electrones localizados en aislantes se describe por el modelo Hamiltoniano de Heisenberg

$$H_{ex} = - \sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j \dots \dots [26]$$

La interacción de intercambio directo cae rápidamente con la distancia, de modo que la interacción entre otros vecinos es efectivamente cero.

2.2.3 Interacción RKKY

El intercambio está mediado por los electrones de valencia; por lo tanto, no es una interacción directa. Este tipo de acoplamiento de intercambio es de largo alcance y anisotrópico, lo que a menudo resulta en arreglos de giro complicados. Además, posee un comportamiento oscilante. Por lo tanto, el tipo de acoplamiento, de naturaleza ferro o antiferromagnético, es una función de la distancia entre los momentos magnéticos. (Mathias, 2008)

Para electrones libres, la polarización es proporcional a la función RKKY

$$F(\xi) = (\sin \xi - \xi \cos \xi) / \xi^4, \dots [28]$$

donde $\xi = 2k_F r$, k_F es el vector de onda de Fermi (figura 10). Esta polarización de giro oscilante resulta del potencial diferente visto por los electrones de conducción \uparrow y \downarrow en el sitio de momento local.

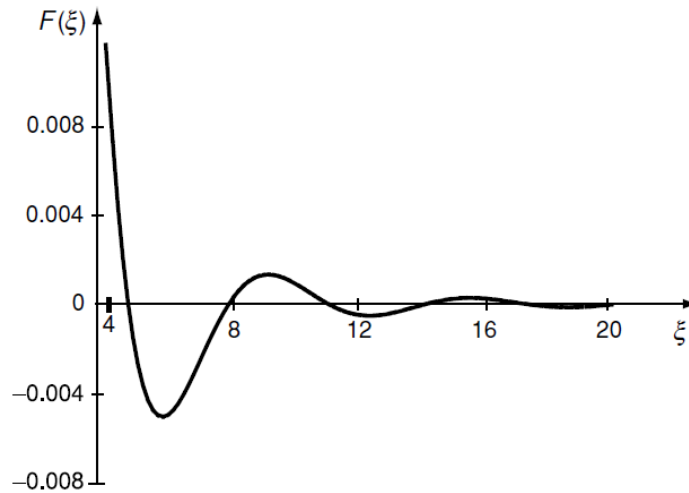


Figura 10. La función RKKY $F(\xi)$. Tenga en cuenta que $F(\xi)$ se vuelve muy grande cuando $\xi < 4$.

2.3 Curva Bethe Slater

La curva de Bethe-Slater (BS) describe la relación entre el acoplamiento de intercambio y las distancias interatómicas. Basado en un argumento simple de superposiciones orbitales, predice con éxito la transición del antiferromagnetismo al ferromagnetismo, al atravesar la serie 3d.

El comportamiento magnético de los elementos 3d tales como cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel fueron de gran interés para los primeros investigadores de la teoría cuántica del magnetismo. Slater publicó valores de las distancias interatómicas r_{ab} y el radio de la subcapa incompleta d, r_d de algunos metales de transición. Encontró que los valores r_{ab}/r_d parecían correlacionarse con el signo de la interacción de intercambio. Para grandes valores de r_{ab}/r_d el intercambio fue positivo mientras que para valores pequeños fue negativo.

Bethe encontró la integral de intercambio para los electrones en dos átomos de un electrón para obtener J como una función del espacio interatómico y el radio de los orbitales d que está dada por:

$$J = \iint \psi_a^*(r_1)\psi_b^*(r_2) \left[\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{21}} \right] \psi_b(r_1)\psi_a(r_2) d\tau \dots [27]$$

Donde r_{ab} es la distancia entre las capas electrónicas atómicas, r_{21} es la distancia entre los dos electrones, r_{a2} y r_{b1} son las distancias entre los electrones y su respectivo núcleo. La evaluación de esta integral se hizo utilizando los resultados de Slater y se encontró que la integral de intercambio J es positiva para pequeños r_{12} y r_{ab} . También es positiva para valores grandes de r_{a2} y r_{b1} . La integral de intercambio puede ser, por lo tanto, graficada contra la relación r_{ab}/r_d donde r_d es el radio del orbital $3d$. Esto nos da la curva de Bethe-Slater como se muestra en la figura 11, la cual separa correctamente los elementos ferromagnéticos $3d$ como el hierro, cobalto y níquel de los elementos $3d$ antiferromagnéticos Cr y Mn .

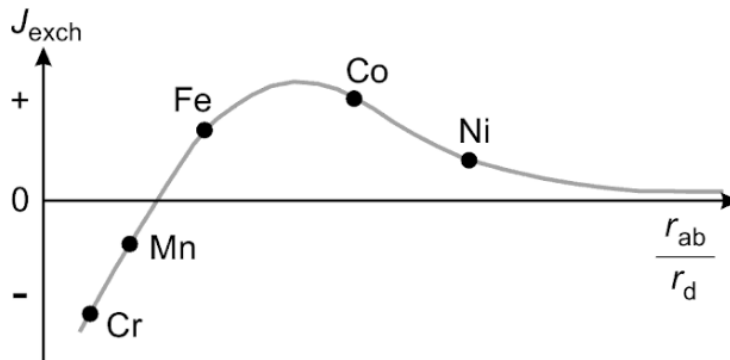


Figura 11. Curva de Bethe-Slater representando la variación de la integral de intercambio J con espacio interatómico r_{ab} y radio de la capa d incompleta r_d . Se indican el signo de la integral de intercambio para varios elementos magnéticos en esta curva.

Esto significa que, si dos átomos de el mismo tipo se aproximan entre si sin alterar el radio de sus capas $3d$, entonces r_{ab}/r_d decrece. Cuando r_{ab}/r_d es grande entonces J es pequeño y positivo. Como la relación decrece, J primero incrementa y después de alcanzar un máximo disminuye, para finalmente hacerse negativa, indicando un ordenamiento antiferromagnético con valores pequeños de r_{ab} . El ferromagnetismo ocurre para la constante de intercambio $J > 0$, mientras que $J < 0$ resulta en antiferromagnetismo. La naturaleza exacta de la interacción de intercambio es, por lo tanto, dependiente del espacio interatómico e Inter electrónico. (Jiles ,1998).

2.4 Anisotropía magnética

El término "anisotropía magnética" se refiere a la dependencia de las propiedades magnéticas en la dirección en la que se miden (Nicola, 2010). Existen varios tipos de anisotropía, los cuales se describen a continuación.

2.4.1 Anisotropía magneto-cristalina

Es causada por la interacción spin-orbita de los electrones. Debido a esta interacción, los espines prefieren alinearse a lo largo de ejes cristalográficos bien definidos. Por lo tanto, hay direcciones en el espacio en las que es más fácil magnetizar un material magnético que en otras. Distintos materiales tienen diferentes ejes fáciles. En el hierro cúbico (bcc) centrado en el cuerpo, el eje fácil es la dirección 100 (el borde del cubo). Por supuesto, dado que el hierro bcc es un cristal cúbico, las seis orientaciones de borde de cubo ($\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle \bar{1}00 \rangle$, $\langle 0\bar{1}0 \rangle$ y $\langle 00\bar{1} \rangle$) son, de hecho, ejes fáciles. La diagonal del cuerpo es el eje duro de magnetización y otras orientaciones, como la diagonal de la cara, son intermedias. En la figura 12 se muestra una celda unitaria de hierro, con las direcciones de magnetización fácil, media y dura.

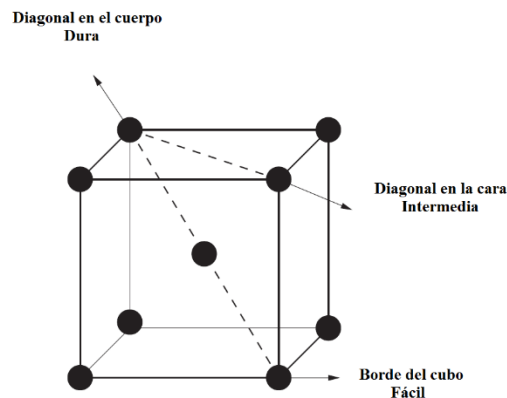


Figura 12. Direcciones de magnetización fáciles, medias y duras en una celda unitaria de hierro bcc.

Las expresiones convencionales para la energía de anisotropía en diferentes simetrías son:

$$\text{Hexagonal: } E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K'_3 \sin^6 \theta \sin^6 \Phi \dots [29]$$

$$\text{Tetragonal: } E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K'_2 \sin^4 \theta \cos 4\Phi + K_3 \sin^6 \theta + K'_3 \sin^6 \theta \sin 4\Phi \dots [30]$$

$$\text{Cúbica: } E_a = K_{1c} (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + k_{2c} (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \dots [31]$$

donde α_i son los cosenos de dirección de la magnetización, K son llamadas las constantes de anisotropía y θ es el ángulo entre la magnetización y el eje c (J.M.D Coey, 2009).

2.4.2 Anisotropía de forma

Las muestras policristalinas sin una orientación preferencial de los granos no poseen ninguna anisotropía magnetocristalina. Un comportamiento isotrópico general con respecto a la energía que se necesita para magnetizarlo en una dirección arbitraria solo se da para una forma esférica. Si la muestra no es esférica, entonces ocurren una o más direcciones específicas que representan ejes de magnetización fáciles que son causados únicamente por la forma. Este fenómeno se conoce como anisotropía de forma. (Mathias, 2008).

2.4.3 Magnetostricción

Cuando una sustancia se expone a un campo magnético, sus dimensiones cambian. Este efecto se llama magnetostricción.

La magnetostricción lineal depende de la dirección de la magnetización en relación con los ejes del cristal, aunque, por supuesto, no en el sentido de su orientación a lo largo de una dirección particular. (J.M.D Coey, 2009)

2.4.4 Anisotropía magnética inducida

Como su nombre lo sugiere, la anisotropía magnética inducida no es intrínseca a un material, sino que se produce mediante un tratamiento (como el recocido) que tiene características direccionales. (Nicola, 2010).

a. Recocido magnético

El término "recocido magnético" se refiere al calentamiento y enfriamiento lento de una muestra en presencia de un campo magnético. En las aleaciones de metal, esto crea un eje fácil de magnetización paralelo al campo aplicado. Las curvas de histéresis esquemática se muestran en la Fig. para una aleación FeNi enfriada en un campo orientado paralelo Fig. 13 (a)) y perpendicular (figura 13 (b)) al campo de medición aplicado posteriormente. El recocido magnético induce la anisotropía porque causa un orden direccional (J.M.D Coey, 2009)

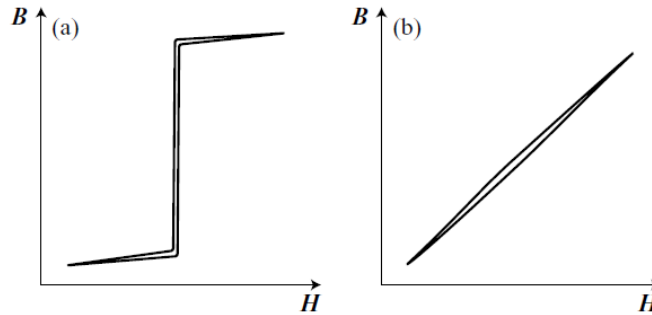


Figura 13. Los ciclos de histéresis esquemáticos de permalloy después del recocido y enfriamiento (a) en un campo longitudinal y (b) en un campo transversal. . En *Magnetic Materials* (p.142), por Nicola A. Spaldin, 2003, USA: Cambridge

b. Deformación plástica

La reordenación de pares de átomos no solo ocurre durante el recocido en un campo magnético externo sino también por la deformación plástica. Por lo tanto, este tipo de anisotropía inducida se denomina anisotropía magnética por laminado. Su ocurrencia se explica esquemáticamente para el ejemplo de una aleación de FeNi. Después de un fuerte laminado en frío que reduce el espesor en aproximadamente un 98%, ocurre una recristalización (ASM Handbook, 1990); después de la recristalización, se crea una gran anisotropía uniaxial, con el eje fácil en el plano de la lámina y perpendicular a la dirección de laminado (Nicola, 2010)

Como resultado, la magnetización posterior paralela a la dirección de laminación tiene lugar completamente por rotación de dominio, dando una curva B-H lineal, y una permeabilidad aproximadamente constante en una amplia gama de campos aplicados. La geometría y la curva de magnetización se muestran en la figura 14.

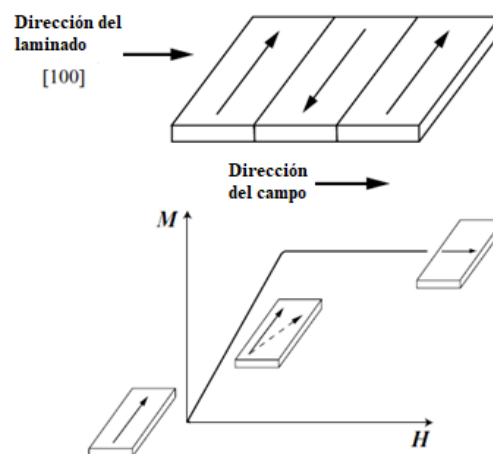


Figura 14. Laminado en frío de isopermTM y la curva de magnetización resultante.

2.5 Dominios Magnéticos

Los dominios ferromagnéticos son pequeñas regiones en materiales dentro de los cuales todos los dipolos magnéticos están alineados paralelamente entre sí. Cuando un material ferromagnético está en su estado desmagnetizado, los vectores de magnetización en diferentes dominios tienen diferentes orientaciones, y la magnetización total promedia a cero. Como se ilustra en la figura 15.

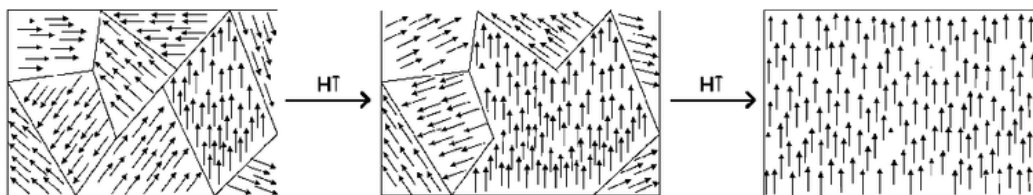


Figura 15. Esquema de dominios magnéticos de un ferromagneto alineándose con un campo creciente.

2.5.1 Pared de dominio

Los límites entre dos dominios magnéticos contiguos en materiales ferromagnéticos se llaman paredes de dominio (Nicola, 2010). Una clasificación de las paredes de dominio puede ser dada por el ángulo de la magnetización entre dos dominios vecinos con la pared como límite. Figura 16.

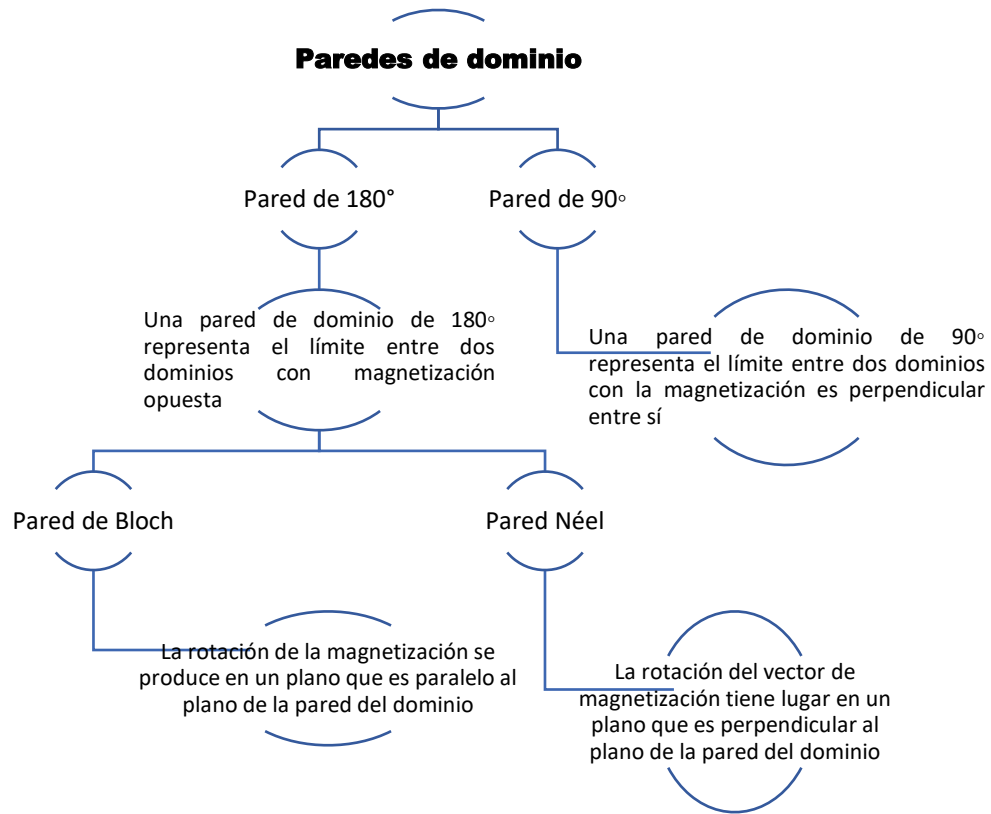


Figura 16. Clasificación de los dominios de paredes dada por el ángulo de la magnetización entre dos dominios vecinos con la pared como límite.

2.6 Ciclos de histéresis

La característica práctica esencial de cualquier material ferromagnético es la respuesta irreversible no lineal de la magnetización M a un campo magnético H impuesto. Esta respuesta se resume en el ciclo de histéresis (fig. 17).

El ciclo combina información sobre una propiedad magnética intrínseca, la magnetización espontánea M_s que existe dentro de un dominio de un ferromagneto, y dos propiedades extrínsecas, la remanencia M_r y la coercitividad H_c , que dependen de una serie de factores extraños que incluyen la forma de la muestra, rugosidad superficial, defectos microscópicos e historial térmico, así como la velocidad a la que se barre el campo para rastrear el bucle. (J.M.D Coey, 2009).

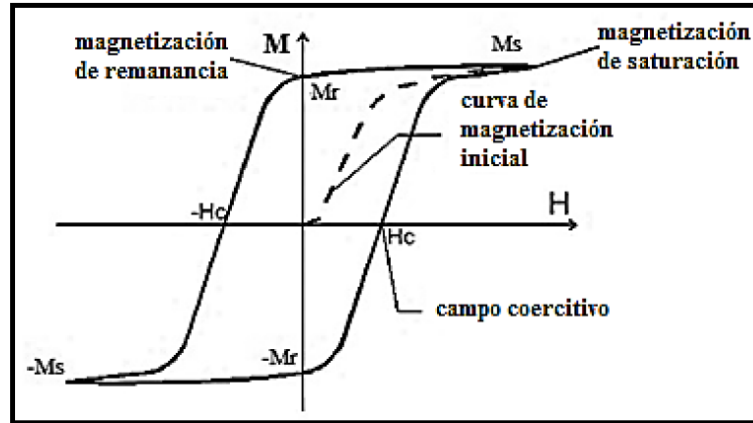


Figura 17. Curva de magnetización inicial (línea punteada) y ciclo de histéresis (línea continua)

El material magnético comienza en el origen en un estado no magnetizado

- Magnetización de saturación: comprende a la magnetización con todos los momentos magnéticos alineados en la misma dirección.
- Campo de remanencia: es el campo magnético residual del material que queda al pasar de H_{\max} a $H=0$.
- Campo coercitivo: es la energía necesaria para llevar a cero la magnetización del material mediante un campo de desmagnetización H aplicado después de saturar el material. (J. Zamora, 2017)

La figura 18 resume las características de clasificación de los materiales ferromagnéticos.

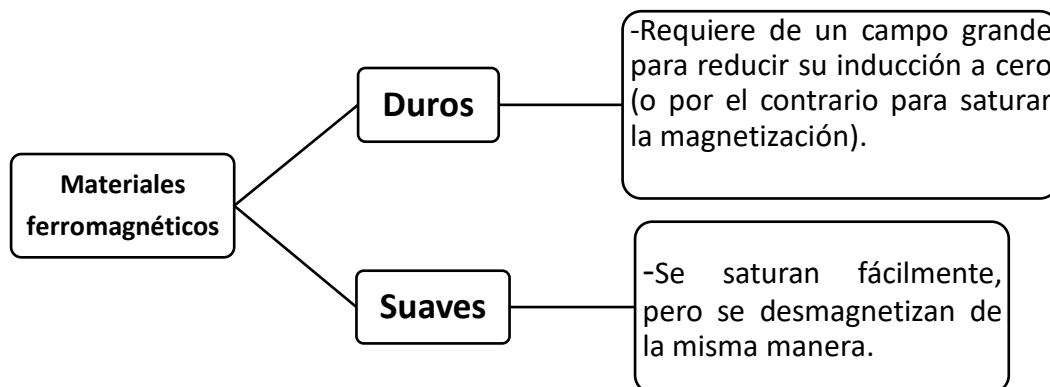


Figura 18. Clasificación de los materiales ferromagnéticos con base en su valor de coercitividad.

La idoneidad de los materiales ferrimagnéticos y ferromagnéticos para aplicaciones particulares se determina en gran medida a partir de las características mostradas por sus ciclos de histéresis. (Nicola, 2010).

2.7 Efecto magnetocalorico

El efecto magnetocalórico consiste en la variación de temperatura de un material cuando se somete a un campo magnético exterior. Este cambio de temperatura está asociado en general a transiciones de fase orden-desorden magnético, de primer y de segundo orden (A. Waske, N. Raghunathan, 2018). La eficiencia de enfriamiento en los refrigeradores magnéticos es más alta (30-60%) comparada con los sistemas de refrigeración basados en compresión y expansión de gases (< 15%) (M. Balli, 2017, B. Yu, 2010). Además, los refrigeradores magnéticos pueden ser más compactos cuando se construyen con sustancias sólidas como materiales activos (M. Balli, 2017).

Para explicar un ciclo de refrigeración basado en el EMC, debemos tomar en cuenta la entropía del material, la cual tiene dos contribuciones principales: la entropía de la red cristalina y la entropía magnética de los momentos magnéticos asociados a la red cristalina.

El mecanismo para sistemas de refrigeración que funcionen a partir del efecto magnetocalórico se puede dividir en cuatro etapas. En un estado inicial el material se encuentra a una temperatura específica mayor a los 0 K, con sus espines orientados de manera aleatoria, como se ejemplifica en la Figura 19.

Si se aplica un campo magnético en condiciones adiabáticas, los dipolos magnéticos del material se alinean en dirección al campo aplicado. Este ordenamiento preferencial produce una disminución en la entropía magnética, que se compensa con un aumento en la entropía de la red, el cual se manifiesta como un aumento en la temperatura del sistema, pues al ser un sistema adiabático no hay flujo de calor.

Después se pone el material en contacto con un fluido enfriador a una temperatura menor (manteniendo el campo H), se genera un flujo de calor saliente del material hacia el fluido, lo que implica una disminución de la temperatura del sistema. Si se vuelve a una condición adiabática y se remueve el campo magnético, los espines se orientarán de manera aleatoria generando un aumento en la entropía magnética y una disminución de la entropía de la red. Lo que a su vez se manifiesta como una disminución de la temperatura total del sistema. Si el proceso anterior se realiza de manera cíclica haciendo uso de un líquido enfriador, se tendría como resultado un sistema de refrigeración magnética. (V. Franco, 2012).

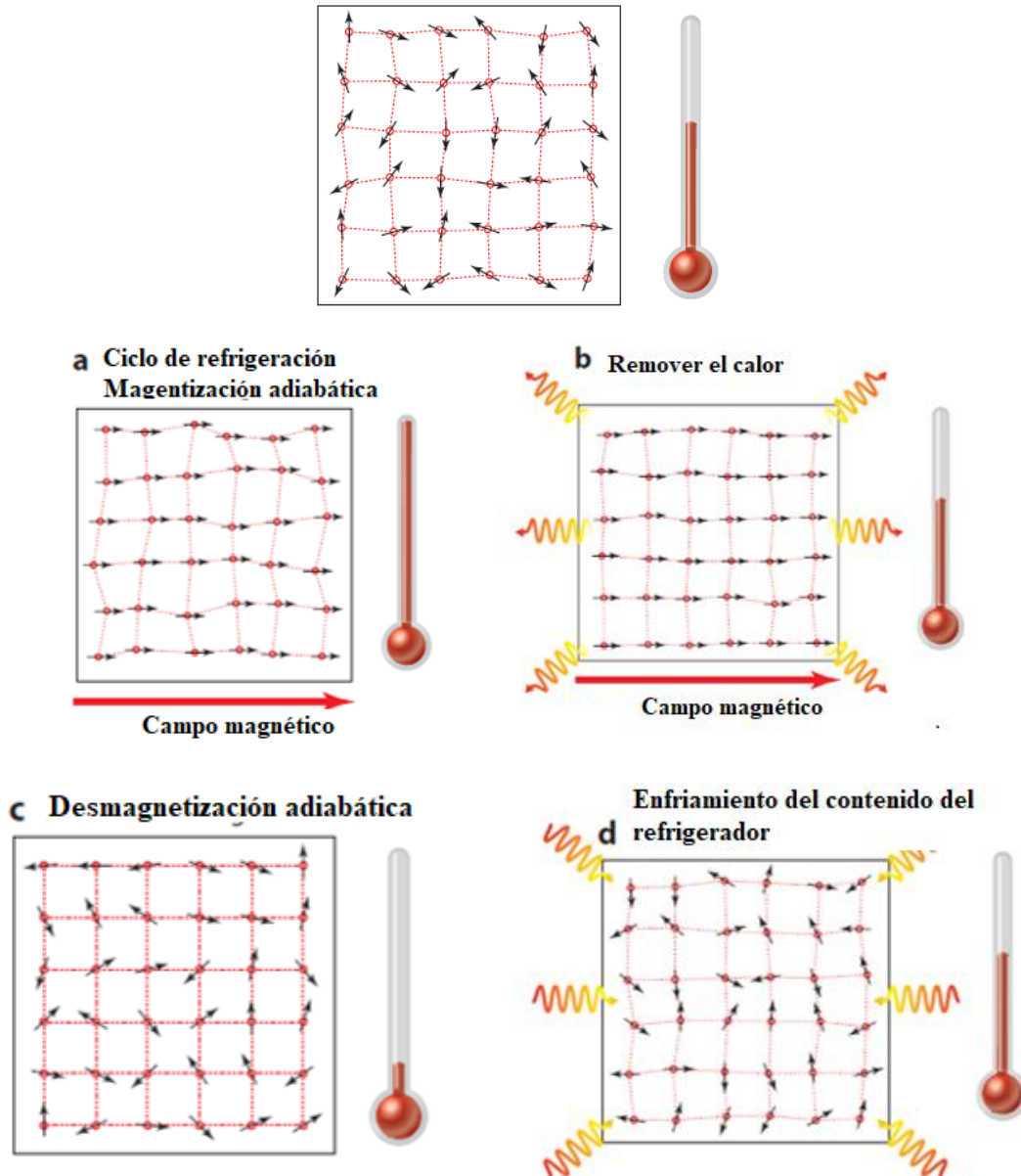


Figura 19. Las cuatro etapas de un ciclo de refrigeración magnética: (a) magnetización adiabática, (b) remoción del calor, (c) desmagnetización adiabática y (d) enfriamiento del contenido del refrigerador.

El cambio de entropía (S) de un material magnético tras la aplicación de un campo magnético (H) se relaciona con el de la magnetización (M) con respecto a la temperatura (T) a través de la relación termodinámica de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \dots \dots \dots [32]$$

El cambio de entropía magnética es calculado por

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, H) - S_M(T, 0) \dots \dots \dots [33]$$

$$= \int_0^H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \dots \dots \dots [34]$$

Para las mediciones de magnetización realizadas a intervalos de campo y temperatura discretos, la $\Delta S_M(T, H)$ se puede calcular aproximadamente mediante la siguiente expresión

$$\Delta S_M(T, H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H \dots \dots \dots [35]$$

La magnitud del cambio de la entropía magnética y su dependencia de la temperatura y el campo magnético están fuertemente relacionados con la naturaleza de la transición de fase magnética correspondiente.

La mayoría de los materiales ferromagnéticos muestran una transición de fase magnética de segundo orden. Cabe señalar que una transición de primer orden puede concentrar el EMC en un rango de temperatura estrecho, mientras que las transiciones de segundo orden generalmente se extienden en un amplio rango de temperatura, lo que es beneficioso para la refrigeración magnética activa. (M.H.Phan, 2007).

2.9 Propiedades del Gd y las aleaciones MnCoSi-B

2.8.1 Gadolinio (Gd)

El Gadolinio es un elemento de símbolo Gd y número atómico 64, el cual pertenece al grupo de Tierras Raras, específicamente a la familia de los Lantánidos. Es un metal de aspecto plateado blancuzco. Sus propiedades generales, tanto magnéticas como mecánicas se muestran en la tabla 3. (ASM Handbook, Properties of Pure Metals, 1990)

Tabla 3. Propiedades del Gd

Propiedades		
Propiedades generales	Magnéticas	Mecánicas
<ul style="list-style-type: none"> • Maleable • Dúctil • Alta susceptibilidad a la oxidación • Estructura HCP $24^{\circ}\text{C} < T < 1265^{\circ}\text{C}$ y BCC $T > 1265^{\circ}\text{C}$. • Densidad 7.89g/cm^3 • Temperatura de fusión: 1313°C • Temperatura de ebullición: 3273°C • Capacidad calorífica C_p: 37.070 J/(mol K) a 298.15 K 38.242 J/(mol K) a 1500 K • Conductividad térmica: 12.900 W/(mK) a 150 K 10.700 W/(mK) a 310 K 10.468 W/(mK) a 285.15 K • Tensión superficial del líquido: 0.664 N/m^2 • Coeficiente de expansión térmica A 100°C Lineal $9.4\text{ }\mu\text{m/m} \cdot \text{K}$ Eje a $9.1\text{ }\mu\text{m/m} \cdot \text{K}$ Eje c $10.0\text{ }\mu\text{m/m} \cdot \text{K}$ Volumétrico 28.2×10^{-6} por K 	<ul style="list-style-type: none"> • Susceptibilidad magnética 0.177 mks a 77°C. • Magnetización de saturación: 2.63T a 0K, 1.43 T a 300K • Temperatura de Curie 293.3K • Entropía magnética 5.6 J/kgK 	<ul style="list-style-type: none"> • Resistencia a la tracción: 118MPa • Límite elástico: 15MPa • Elongación máxima 37% • Máxima reducción de área: 56% • Dureza: 37 HV policristalino 23 HV cara prismática 69 HV plano basal • Coeficiente de Poisson: 0.259 • Exponente de endurecimiento por deformación: 0.37 • Módulo elástico (27°C) Tensión: 54.8 GPa Cizalla: 21.8 GPa Normal 37.9 GPa

A partir de la figura 20 es posible determinar el valor de entropía máxima para un campo aplicado de 2T es aproximadamente 5.6 J/kgK , a una temperatura cercana a 290K . (Asomoza, 1982, Rodríguez, 2016).

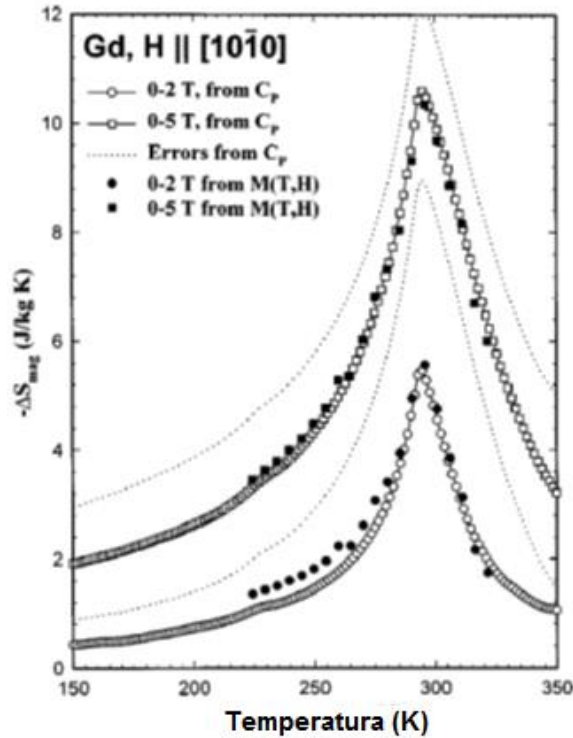


Figura 20. Curva del Cambio de la entropía magnética respecto a la temperatura para Gadolinio puro

2.8.2 Aleaciones MnCoSi-B

Las aleaciones MnCoSi presentan un gran potencial como tecnología de refrigeración magnética. Este tipo de aleaciones exhiben un estado antiferromagnético no colineal (AFM) en el cual, las espirales giran a través de una serie de planos basales de Mn y Co a lo largo del-eje c en el estado fundamental. Con la aplicación de un campo magnético, experimenta una transición metamagnética a un estado de alta magnetización (HM) por debajo de la temperatura de Neel ($T_N \sim 380$ K), lo que produce un considerable efecto magnetocalórico.

El efecto magnetocalórico presente en las aleaciones MnCoSi se origina principalmente en la transición metamagnética aguda inducida por el alto campo magnético de los estados de AFM a HM. Cuando la temperatura es inferior a 350 K, el campo magnético crítico requerido para impulsar la transición es superior a 2 T, lo que da lugar a un cambio de entropía cercano a cero para una variación del campo magnético $\Delta H = 2.0$ Tesla. Por otro lado, debido a la naturaleza de primer orden de la transición, también se produce una gran histéresis magnética, lo que lleva a un alto nivel de pérdidas por histéresis. La tabla 4 resume algunas propiedades de esta aleación. (J.Q. Zhao, 2018, Jun Liu, 2017, J.W. Lai, 2014).

Tabla 4. propiedades de la aleación MnCoSi.

Propiedades	
Generales	Magnéticas
<ul style="list-style-type: none">• Estructura ortorrómbica tipo TiNiSi• Altamente Frágil	<ul style="list-style-type: none">• Temperatura de Néel 380K• Temperatura de Curie de 390-410K• Entropía magnética 6.2 J/KgK

Capítulo 3

Metodología Experimental

3.1 Cálculo de Composiciones (% Peso)

Se parte de Gd puro de la marca Alfa-Aesar, sin tratamiento previo a su procesamiento, debido a que el estudio consta en el análisis de su forma pura.

Se lleva a cabo la preparación de 2 aleaciones bajo la siguiente composición química en % atómico (%at).

- MnCoSi
- MnCoSiB_[0.5]

Para lo cual fue necesario convertir de porcentaje en peso (%at) a % wt, utilizando la siguiente expresión:

$$\%wt = \frac{\%at}{\sum \%at * PM} \dots \dots [36]$$

Donde %at representa el porcentaje atómico por cada elemento constituyente de la aleación y PM el peso molecular.

A partir del cálculo anterior se determina la masa necesaria de cada elemento para poder preparar lingotes de 3g. (ver tabla 5). Se emplean metales puros Mn, Si y Co con purezas de 95.95%, 99.9999% y 99.99%, respectivamente. Se pesan en una balanza analítica de la marca OHAUS modelo EO2140.

Tabla 5. Representación de los valores de los elementos para la preparación de los lingotes.

Sistema	Elemento	% Atómico	% Peso	Masa (g)
MnCoSi	Mn	33.33	0.3870	1.1610
	Co	33.33	0.4151	1.2454
	Si	33.33	0.1978	0.5935
MnCoSiB_[0.5]	Mn	33.22	0.3867	1.1601
	Co	33.22	0.4148	1.2444
	Si	33.22	0.1976	0.5930
	B	0.33	0.0007	0.0022

3.2 Síntesis del material.

3.2.1 Fundición en Horno de arco eléctrico

Los lingotes iniciales de las aleaciones MnCoSi y $\text{MnCoSiB}_{[0.5]}$ se preparan mediante horno de arco eléctrico de la marca Bühler modelo Mini Arc Melting System MAM-1 (figura 21), con una masa de 3 g para cada aleación. Debido a la diferencia en los puntos de fusión entre los elementos constituyentes, se procede a ordenarlos de la siguiente manera: se coloca una pequeña porción de Mn en la base de crisol, enseguida se deposita el Si y en la parte superior el Co, esto con la finalidad de minimizar las pérdidas de los componentes durante la fundición (principalmente del Mn). Posteriormente, se añade el Mn restante debajo del lingote fundido inicialmente, se refunde el lingote 4 veces (Figura 22). Este mismo procedimiento se emplea para la fabricación del sistema $\text{MnCoSiB}_{[0.5]}$ colocando al B en la parte inferior del crisol debido a que este tiende a brincar cuando es sometido al calor directo del arco eléctrico.



Figura 21. Horno de arco

El proceso de fundición se realiza en vacío del orden de 10^{-2} hPa impuesto por una bomba mecánica y una atmosfera controlada de Argón con la finalidad de eliminar la presencia de oxígeno e impurezas que afectaran el buen procesamiento del material; Además, se emplea Ti como elemento de sacrificio para absorber el oxígeno remanente dentro de la cámara de fundición.

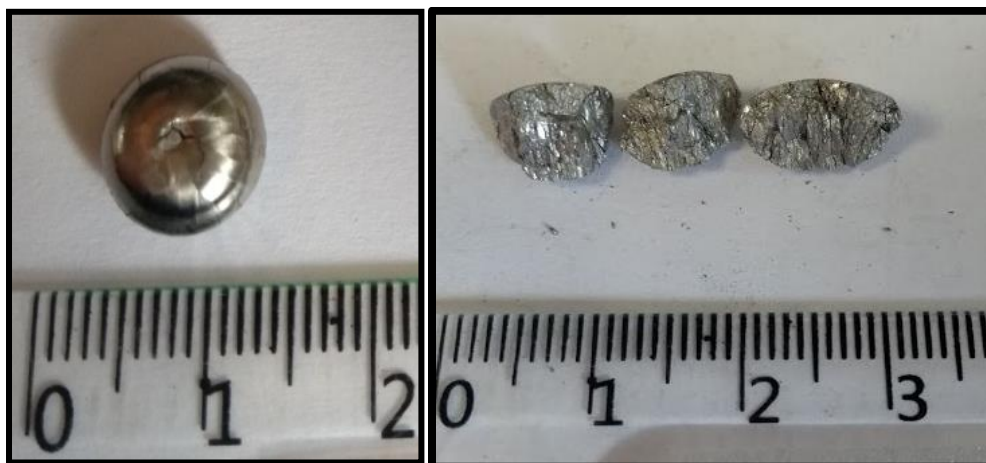


Figura 22. Lingote inicial de las aleaciones MnCoSi(B) obtenido en horno de arco eléctrico

3.2.2 Colada por Succión en molde de Cu

A partir de los lingotes fabricados por el proceso de fundición en horno de arco, se obtienen conos en atmosfera inerte (Ar) con las siguientes dimensiones: 5 mm de diámetro superior, 2mm de inferior, y 2.5 cm de longitud (fig.24), mediante el proceso de colada por succión en molde de cobre (MnCoSi-C y MnCoSiB_[0.5]-C). En donde se coloca el lingote inicial sobre un molde de cobre, para lo cual se emplea una platina diferente a la convencional. (Figura 23), la cual esta acoplada a un sistema de colada por succión, que consta de dos cámaras: una cámara primaria en la que se funde la aleación y una cámara secundaria donde se realiza la colada en un molde de cobre que, a su vez, está enfriado con sistema de recirculación de agua que permite un enfriamiento de hasta 10³ K/s. Ambas cámaras están conectadas a través de un molde con un orificio, la base del molde está conectada a una fuente de vacío que, cuando se libera, provoca una diferencia de presión.(J. Zamora, 2017).



Figura 23. Platina empleada para el proceso de succión en molde de Cu

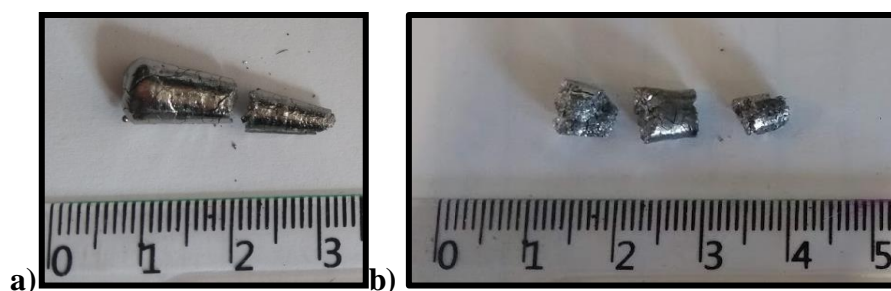


Figura 24. Cono fragmentado colado por gravedad en molde de Cu pertenecientes a la aleación a) MnCoSi y b) MnCoSiB_[0.5].

3.2.3 Solidificación ultra-rápida o “melt-spinning”

Los lingotes obtenidos mediante horno de arco eléctrico, correspondientes a las aleaciones MnCoSi-M y MnCoSiB_[0.5]-M se procesaron por medio del equipo melt-spinner Edmund Bühler model SC System, véase figura 25, en el que se emplea un crisol de cuarzo con un

orificio de 0.6mm de diámetro, el cual se coloca dentro de las espiras de una bobina inductora para fundir el material haciendo circular una corriente eléctrica. La aleación fundida se eyectó a una presión de 0.4 Bar sobre una rueda de cobre con una velocidad tangencial de 22m/s para el sistema MnCoSi-M y 30 m/s para MnCoSiB_[0.5]-M, a una distancia de 1.5mm entre crisol y rueda.

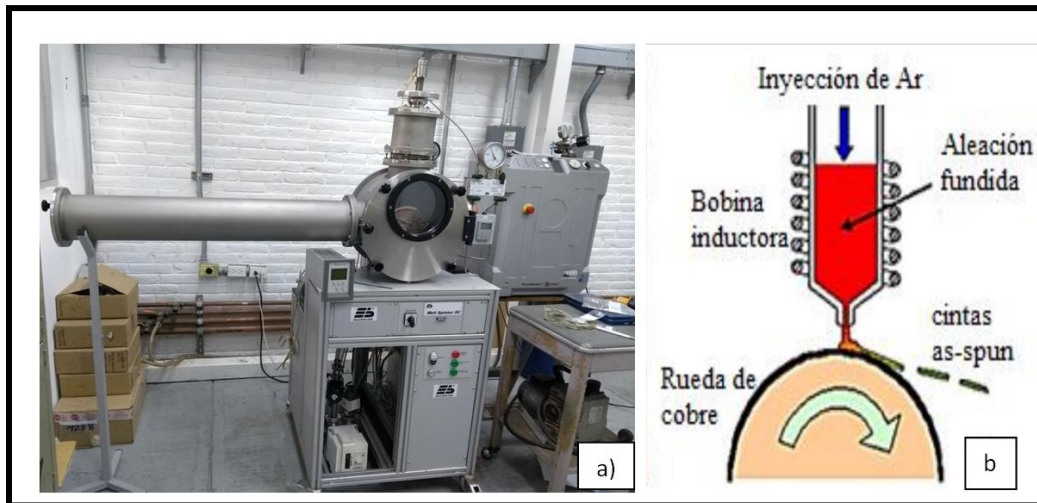


Figura 25. a) Equipo melt-Spinner y b) esquema del procesamiento del material a través de “melt-spinning”

El Gd puro (Gd-M) se procesa de igual manera por “melt-spinning”, partiendo de un fragmento de 2g del material puro, el cual se coloca dentro del crisol de cuarzo con un orificio de 0.5mm de diámetro, bajo una presión de eyección de 0.4 Bar y una velocidad en la rueda de 35 m/s a una distancia de 1.6mm del crisol a la rueda.

El sistema se purgo para eliminar el oxígeno presente y la cámara se llevó a $\frac{3}{4}$ de atmósfera de Helio.

El material obtenido, son cintas continuas de $1.17\mu\text{m} \pm 3.23$ de espesor, $1.28 \text{ mm} \pm 0.14$ de ancho y longitud variable para el Gd. Sin embargo, para los sistemas MnCoSi y MnCoSiB_[0.5] se generó polvo (figura 26). Estas características están determinadas por la plasticidad de la aleación, lo cual se explica con base en los planos de deslizamiento presentes en cada sistema.



Figura 26. a) Cintas de Gd puro, b) polvo de MnCoSi y c) MnCoSiB_{0.5} obtenidas por “melt-spinning”

3.3 Caracterización microestructural

3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se obtienen los patrones de difracción de las aleaciones y el Gd puro con un difractómetro de la marca Siemens modelo D5000 (Fig. 27), utilizando una lámpara de Co. Las mediciones se llevan a cabo en un tiempo 1 hora 53 minutos, en un intervalo de medición del ángulo de incidencia de 15° a 100°, con un paso de 0.02° y un tiempo de medición de 1.7s. El voltaje de operación fue de 35 kV y la corriente de 30 mA.



Figura 27. Difractómetro Siemens D5000.

3.3.2 Microscopía electrónica de Barrido (MEB)

En las aleaciones MnCoSi y MnCoSiB_[0.5] se realizan mapeos elementales para observar la distribución de los elementos y asegurar que se encuentren completamente homogéneos. Así como EDS's (espectroscopía por dispersión de energía de rayos X) para determinar la composición química y establecer la estequiometría.

También se obtienen imágenes a grandes magnificaciones (5000-10000 aumentos) para ver la morfología, el cambio de microestructura y las orientaciones cristalográficas por cada método de obtención para el Gd puro y las aleaciones MnCoSi-B con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 7600F (Fig. 28).



Figura 28. Microscopio electrónico de barrido JEOL-7600F.

3.3.3 Metalografía

Se lleva a cabo la preparación metalográfica del Gd en bulto y en cintas con base en la ASTM E-3 11 (2017).

3.3.3.1 Gd en bulto

Para el Gd en esta presentación es necesario realizar un corte del material y obtener un área superficial aproximada de 1cm², posterior a esto se desbasta con lija 600 a 2000 con agua. Se realiza el pulido empleando pasta de diamante de 1 μm como abrasivo y gasolina blanca como lubricante a una velocidad de 250 rpm. Al finalizar el desbaste y el pulido se somete la

muestra a un baño ultrasónico en 2-propanol durante 15 minutos para remover las partículas provenientes de la lija y la pasta.

El método de ataque se determinó con base en la ASTM E-407 07 (2015), para esto se emplea la mezcla de ácidos con las proporciones que se muestran en la tabla 6:

Tabla 6. Reactivos empelados para el ataque de Gd

Reactivos	Cantidad (mL)
7.5mL	HNO ₃
5mL	CH ₃ COOH
2.5mL	H ₃ PO ₄
10mL	CH ₃ H ₆ O ₃
0.5mL	H ₂ SO ₄

El ataque se lleva a cabo durante 9 segundos empleando una torunda.

3.3.3.2 Gd en cintas

Se procede a cortar la cinta en trozos de 1 cm aproximadamente, estas se van agrupando de canto y cuando se tiene un número considerable se colocan sujetadores de plástico en cada extremo para asegurar una posición rígida y poder embeberlas en baquelita.

Una vez embebidas, se realiza el desbaste, pulido y baño ultrasónico bajo las mismas condiciones que para Gd-B.

El ataque químico se realiza empleando los mismos reactivos mostrados en la tabla 6, sin embargo, se hace una dilución de la mezcla al 90% y se procede a atacar durante 1 segundo empleando una torunda.

3.4 Caracterización magnética

3.4.1 Magnetometría de muestra vibrante (MMV)

Se realizan mediciones para la obtención de curvas de histéresis con un campo aplicado de 2×10^4 Oe y 3×10^4 Oe a temperatura ambiente, así como Curvas de termomagnetización de 200 a 400K a 500 Oe y de 300 a 500 K a 100 Oe e isothermas por cada 5 grados a 2T para MnCoSi-B y Gd respectivamente con un magnetómetro de muestra vibrante marca Quantum Desing MPMS3 (figura 30).

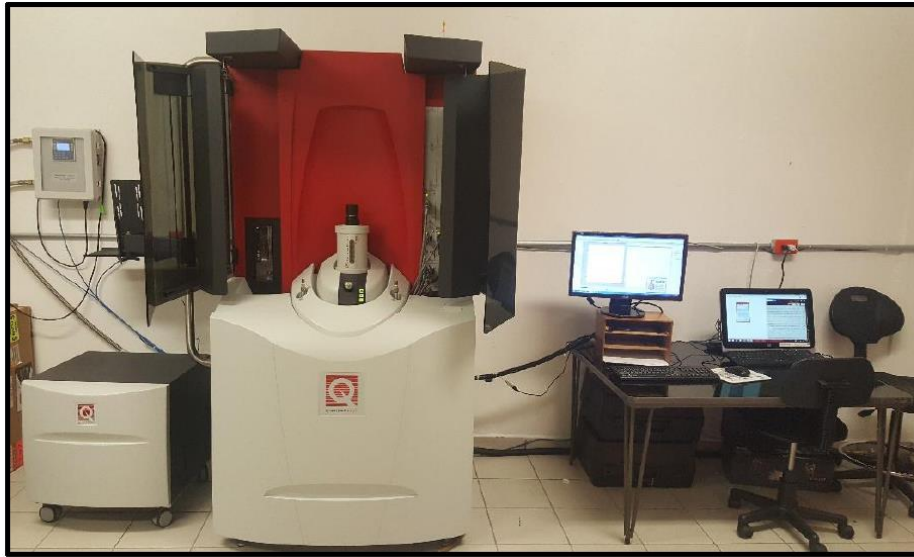


Figura 30. Magnetómetro de muestra vibrante Quantum Design MPMS3.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Caracterización microestructural y magnética del Gd

4.1.1 Difracción de rayos X

Los difractogramas correspondientes a Gd en bulto (Gd-B) y Gd procesado por “*melt-spinning*” (Gd-M) se muestran en la figura 31. Se observa que la fase identificada para ambos corresponde a Gd puro de acuerdo con la ficha ICDD [01-071-7444]. Además, no existe presencia de reflexiones pertenecientes a fases secundarias, lo que corrobora la monofasidad del material. La intensidad de los picos varía en cada uno de los difractogramas de rayos X, mostrando mayor intensidad para Gd-B, excepto en el plano (002) donde se aprecia un incremento significativo para Gd-M. Esta variación se puede atribuir a la posible formación de textura cristalina en el Gd-M.

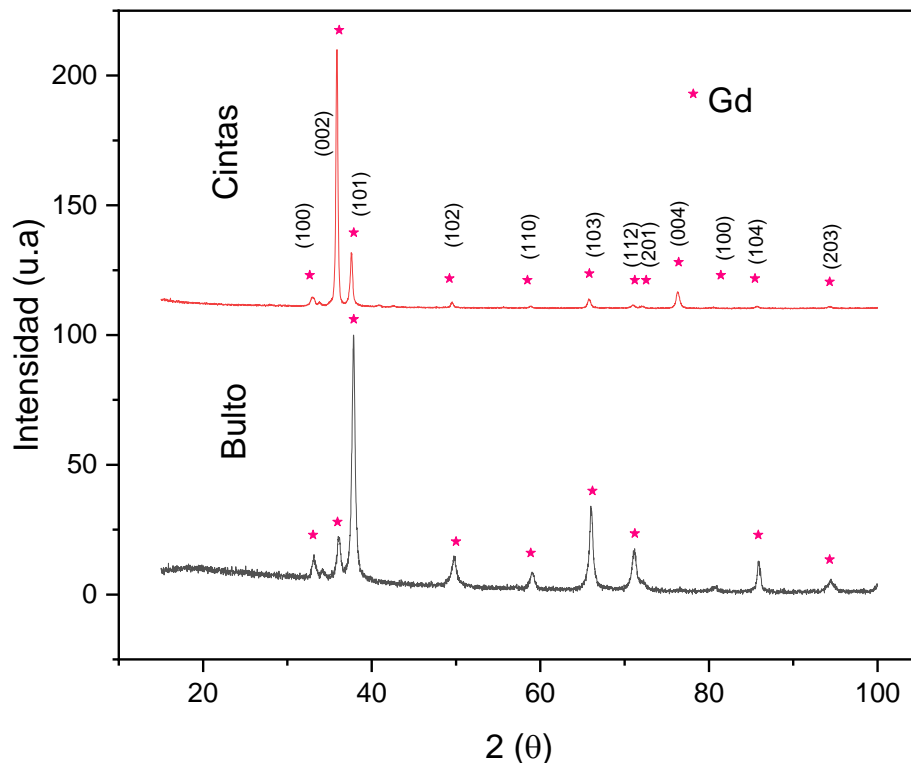


Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de Gd puro en bulto y procesado por “*melt-spinning*”.

Por otra parte, se determinaron los valores de los parámetros de red y celda unitaria a partir de las posiciones de menor ángulo de los difractogramas con base en las ecuaciones 37 y 38, reportados en la tabla 7, presentan variaciones menores que se pueden atribuir a que las distancias interatómicas son muy sensibles a los esfuerzos residuales (M.L Fdz.-Gubieda, 2000, J.M Barandiaran, 1996) que fueron generados por la alta rapidez de enfriamiento en “*melt-spinning*” causando una deformación en la red. En específico, se observa una leve reducción del 0.37 % del volumen de celda para Gd-M (Tabla 7).

Tabla 7. Estructuras y parámetros de red de las fases identificadas por difracción de rayos X en Gd.

Aleación	Fase	Estructura	Parámetros de red calculado (Å)	Volumen de celda (Å³)	Parámetro de red y volumen de celda reportado en la ficha ICDD [01-071-7444], (Å)
Gd-B	Gd	Hexagonal	$a=3.629\pm0.005$ $b=5.775\pm0.004$	65.882 ± 0.223	$a=3.636$ $b=5.7826$ $V=66.21 \text{ Å}^3$
Gd-M	Gd	Hexagonal	$a=3.620\pm0.013$ $b=5.789\pm1.080$	65.639 ± 0.577	$a=3.636$ $b=5.7826$

Cálculos

Lámpara de Co con $\lambda=1.790\text{Å}$

Cálculos para obtener el parámetro de red

$$n\lambda = 2d\sin\theta \dots \dots \dots [37]$$

- **Hexagonal**

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a} \right) + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots [38]$$

4.1.2 Metalografía

En la Fig. 32 se observa la metalografía del Gd en bulto donde se muestra el límite de grano y la presencia de impurezas pertenecientes a Cu y Ca que fueron verificadas mediante EDS (Figura 33 a) y b)), las cuales, son propias del mineral y del proceso de obtención.

Debido al método de obtención del Gd, que involucra técnicas donde ocurre la formación selectiva de complejos, extracciones de solventes y cromatografía de intercambio iónico. El gadolinio puro está disponible a través de la reducción de GdF_3 con el metal de calcio. (Web elements).

Presenta tamaños de grano grandes, los cuales se estiman mayores a $400\mu m$, aunque no lograron ser cuantificados con precisión aún a bajos aumentos. Esta microestructura contrasta notablemente con la obtenida en condiciones de “*melt-spinning*”, donde ocurrió un refinamiento de grano con tamaños típicos del orden de $4\mu m$.

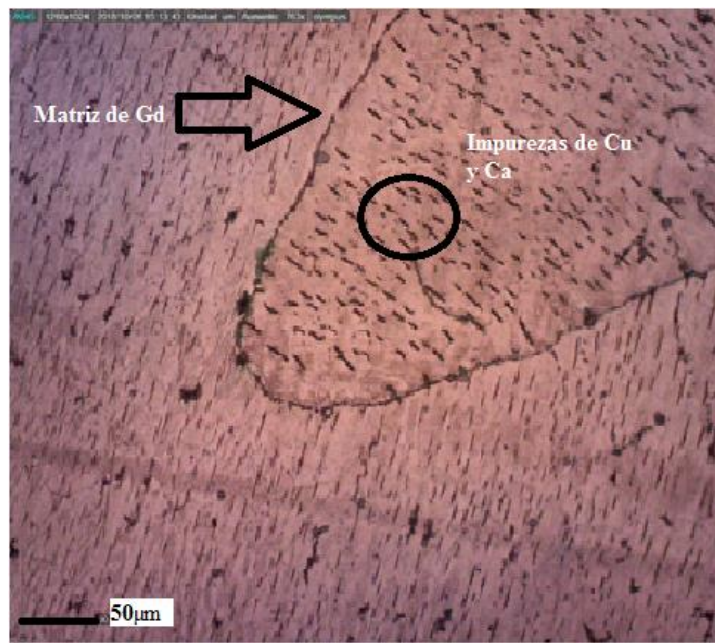


Figura 32. Metalografía de Gd puro en bulto, donde se muestra la matriz de Gd y las impurezas de Cu y Ca presentes, así como el grano revelado con un tamaño promedio estimado de $400\mu m$.

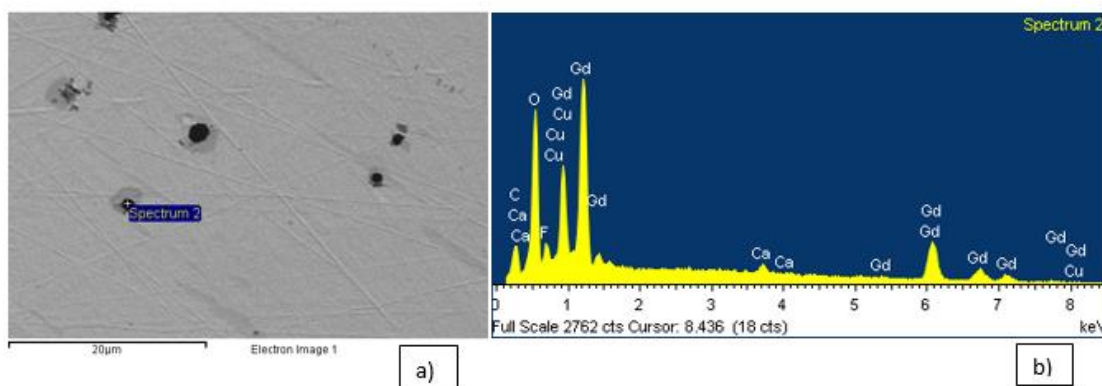


Figura 33. a) Micrografía de SEM de Gd-B, b) Espectro EDS correspondiente a las impurezas de Cu y Ca.

La microestructura del Gd procesado mediante “*melt-spinning*” se muestra en la figura 34, donde se presentan granos coloreados en diferentes tonalidades (Figura 34 a)).

En la figura 34 b) se observa una cinta a mayores aumentos (50X) en la que se aprecian granos equiaxiales en el centro y granos columnares en los bordes de la cinta, debido al gradiente de solidificación generado durante su procesamiento. El tamaño promedio se estimó de $4.83\mu\text{m}\pm 1.33$ con base en la figura 35.

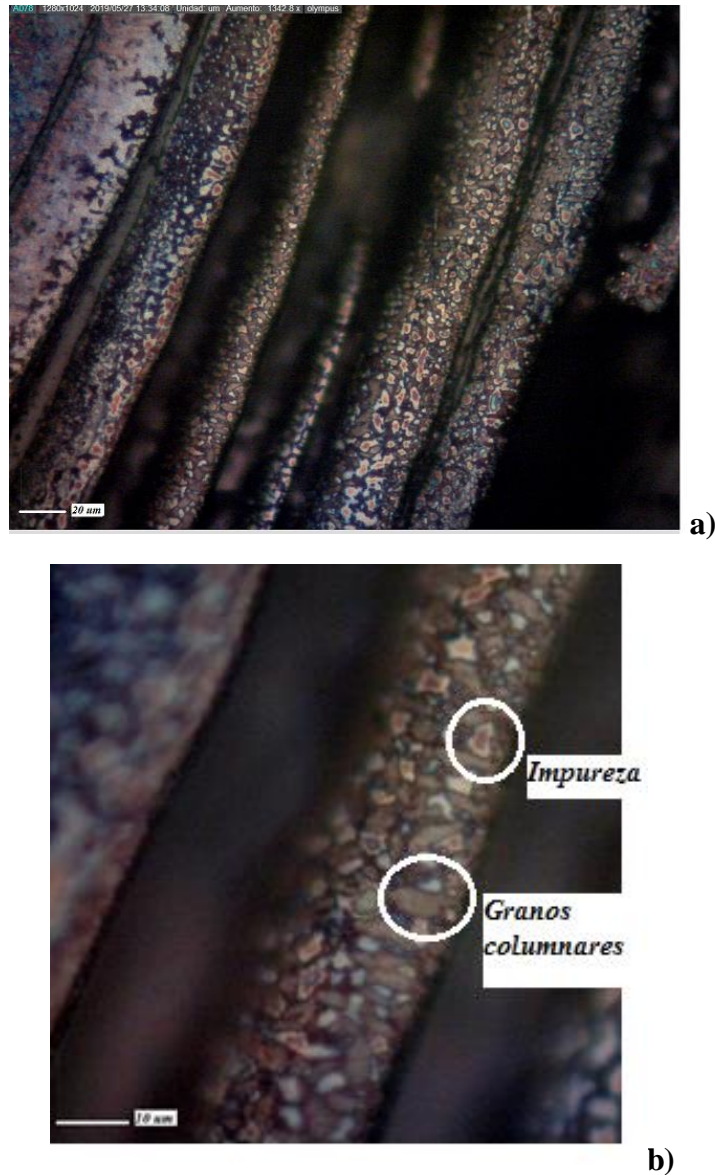


Figura. 34. Metalografía de cintas de Gd puro donde se muestran los granos equiaxiales al centro y columnares en las orillas revelados en diferentes tonalidades.

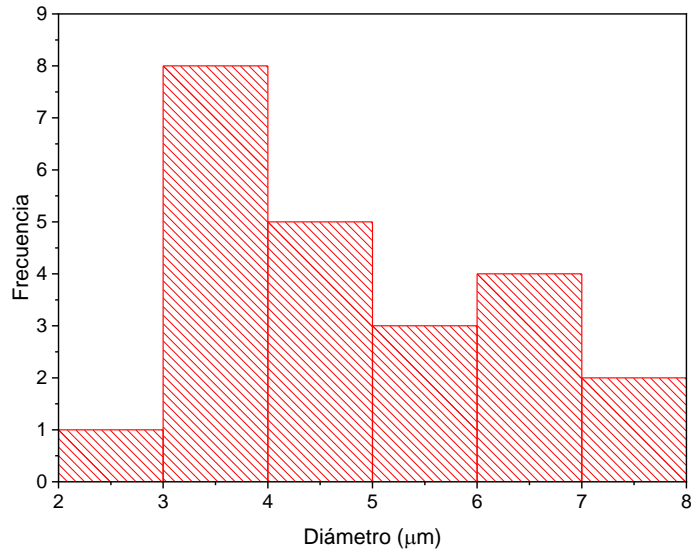


Figura 35. Histograma correspondiente al tamaño de partículas del Gd obtenida por medio de solidificación “ultra-rápida”, cuyo tamaño promedio se determinó en $4.83\mu\text{m}\pm 1.33$

4.1.3 Magnetómetro de muestra vibrante (MMV)

En la figura 36 se muestran los ciclos de histéresis para las muestras Gd-B y Gd-M, las cuales presentan un comportamiento magnético típico de materiales ferromagnéticos suaves, es decir, poseen campos coercitivos (H_c) menores a 30 Oe y valores de magnetización de saturación (M_s) mayores a 50 emu/g, estos valores se reportan en la Tabla 8, donde se aprecia un decremento de M_s en condición de enfriamiento “ultra-rápido”, cuyo origen se discute más adelante. El valor de H_c se mantiene constante para ambas condiciones.

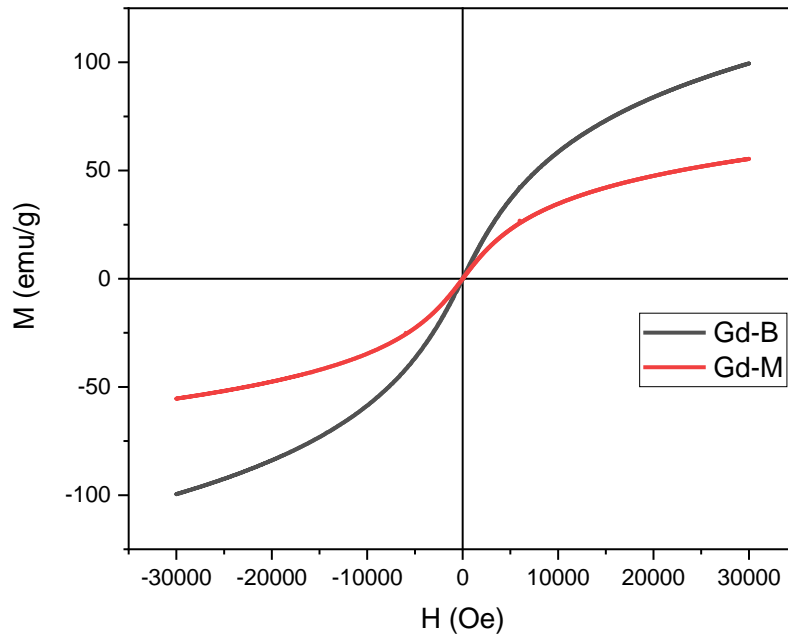


Figura 36. Ciclos de histéresis a 300K para Gd-B y Gb-M

Tabla 8. Valores de saturación magnética y campo coercitivo de Gd en bulto y obtenido por “Melt-Spining”

Aleación	M_s [emu/g]	H_c [Oe]
Bulto		
Gd	95	28
“Melt-Spining”		
Gd	55	28

Las curvas de termomagnetización para Gd-M y Gd-B se observan en la figura 37, en donde para la primera muestra, se observa claramente la transición de Curie (T_c) del Gd puro (entre 290 y 300 K). Otra transición es visible a 250 K en forma de escalón, la cual puede estar asociada a impurezas o alguna fase secundaria no observable por DRX. La transición de Curie para Gd es similar en ambas muestras, ya que el Gd-B presenta una $T_c=293$ K y el Gd-M una $T_c=291$ K.

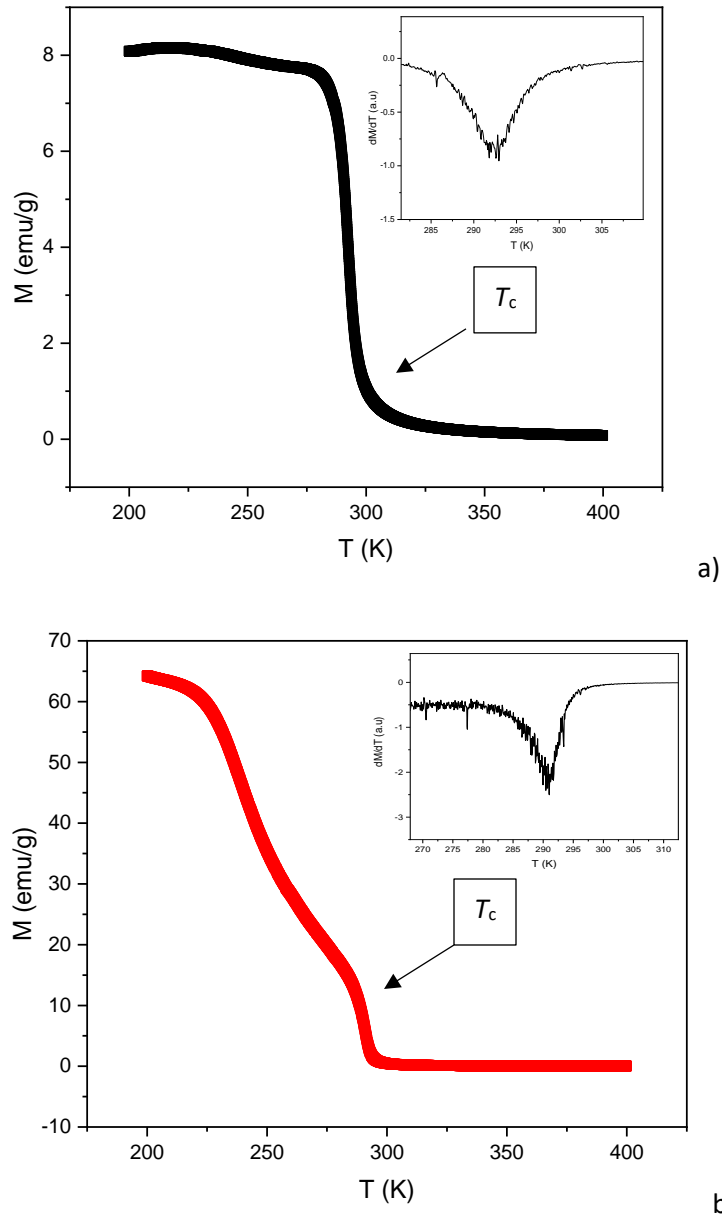


Figura 37. Curvas de termomagnetización para a) Gd-B y b) Gd-M donde se indica el cambio de pendiente, el cual corresponde a la Temperatura de curie.

La insignificante disminución observada en la T_c para la muestra Gd-M puede asociarse a la reducción de su celda unitaria (la cual presentó un volumen ligeramente menor a la muestra Gd-B, como se determinó mediante XRD, Tabla 7). Esta correlación es posible en virtud de que la T_c es proporcional al parámetro de red “ a ” como lo sugiere la siguiente ecuación 39 para T_c en la aproximación de campo medio [J. Zamora, 2017]:

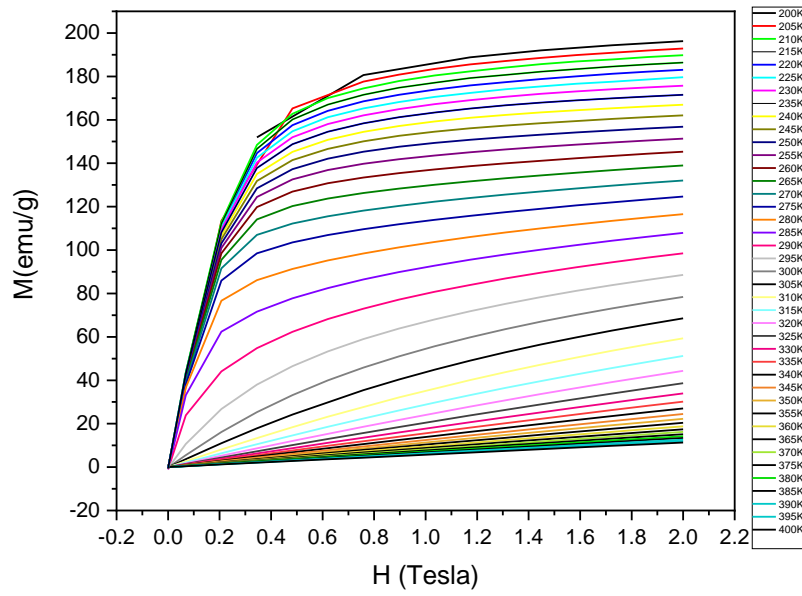
$$T_c = \frac{Aaz}{3K_B} \dots \dots \dots [39]$$

Donde A es la constante de intercambio, K_B es la constante de Boltzman ($K_B=1.3806 \times 10^{-23}$ J/K) y z es el número de coordinación. De forma adicional, cabe señalar que A es también muy susceptible a las distancias interatómicas, por lo que la variación en los parámetros de red puede influir también en los valores de T_c (J. Zamora, 2017).

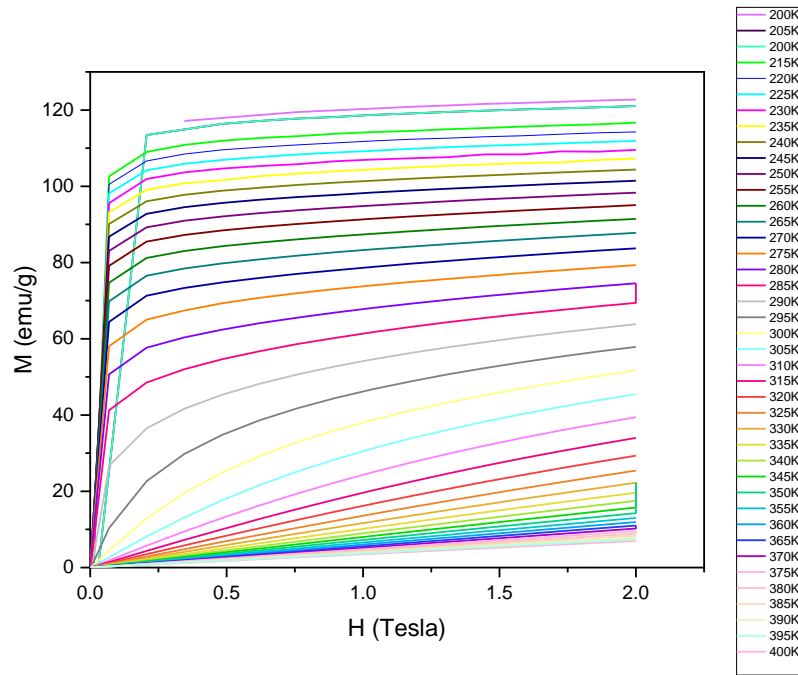
Cabe hacer notar también que es muy significativa la diferencia en la pendiente de las curvas $M(T)$ justo en la transición de Curie (Figura 37): Para la muestra en condiciones de colada, dicha pendiente es casi totalmente vertical (Fig. 37 a), mientras que para la muestra “*Melt-Spining*” la pendiente que presenta la curva $M(T)$ es notoriamente menor (Fig. 37 b). En esta técnica, la pendiente de la curva $M(T)$ en T_c brinda información sobre la homogeneidad química y estructural de los granos constituyentes de la microestructura: Cuando un material policristalino presenta granos del mismo tamaño y con la misma composición química, todos los granos tienen exactamente la misma T_c y por tanto, la transición en la curva $M(T)$ se presenta totalmente vertical (pendiente infinita). Por el contrario, cuando los granos constituyentes presentan variaciones químicas (como segregación) o microestructurales (defectos superficiales, variaciones en parámetros de celda o tamaños de grano muy variables), la T_c puede tener también variaciones de grano a grano y, en consecuencia, en vez de una transición de Curie bien definida, se tiene un conjunto de transiciones cuya envolvente en la curva $M(T)$ aparece con pendiente negativa. En la Fig.37b la pendiente negativa de $M(T)$ en T_c es indicativa de variaciones químicas o estructurales, lo cual es congruente con la metalografía de la cinta de Gd, la cual muestra diferentes tonalidades para los granos revelados. Esta variación de tonos se debe a la variación de la composición química causada por la oxidación de la muestra. Además, se observa la presencia de granos tanto columnares como equiaxiales, lo cual indica una clara heterogeneidad microestructural.

Por su parte, la aleación Gd-M muestra de forma mucho más marcada la transición magnética a 250 K, lo que sugiere que el proceso de solidificación “*ultra-rápida*” favorece la formación de una segunda fase magnética. Dado que el valor de M_s de esta segunda fase es mayor que la de Gd puro, la presencia de dicha fase explica la reducción en M_s de la Tabla 8, ya que la medición se hizo a temperatura ambiente.

Con el objetivo de cuantificar el EMC mediante el cambio de entropía magnética del material ΔS_m (según la Ec.35), se midieron isotermas de magnetización para las dos muestras de Gd (Fig.38a-b), en las que se observa un cambio de comportamiento de lineal a logarítmico a 295K y 300K para Gd en ambas gráficas, lo cual indica la transición de Curie.



a)



b)

Figura 38. Isotermas para a) Gb-B y b) Gd-M que muestran un comportamiento de lineal a logarítmico, la transición entre estos corresponde a la temperatura de Curie.

La curva de entropía magnética para Gd-B y Gd-M (Fig. 39) indica que bajo condiciones de enfriamiento “*ultra-rápido*” ocurre un decremento en la entropía magnética pasando de 5.14 J/KgK a 3.47 J/KgK disminuyendo así su aplicación para refrigeración magnética (Tabla 8). Esta sensible reducción en la entropía magnética se debe a lo siguiente: en la Ecuación 34 que establece que la entropía magnética es directamente proporcional a la integral de la

derivada parcial de la magnetización respecto a la temperatura, $\partial M/\partial T$. Esta derivada corresponde precisamente a la pendiente de la recta tangente a la curva $M(T)$ (Fig.37), por lo que, de dicha Figura es posible apreciar que la pendiente cambia notoriamente en la transición de Curie para la muestra Gd-M respecto a la muestra Gd-B, lo que a su vez afecta el valor de la entropía magnética (notoriamente menor en Gd-M respecto a Gd-B).

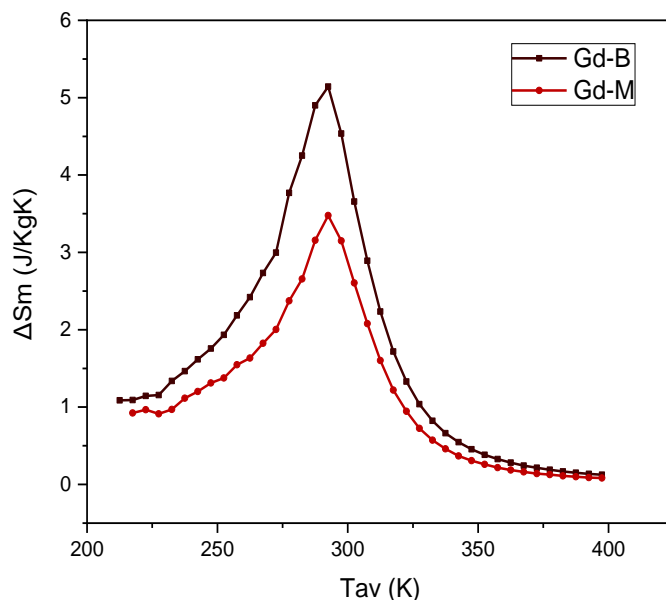


Figura 39. Curva de entropía magnética para Gd-B y Gd-M

Tabla 8. Entropía magnética para Gd-B y Gd-M

Aleación	ΔS_m (J/KgK)	T_c [K]
Bulto		
Gd	5.14	293
Melt-Spinning		
Gd	3.47	291

4.2 Caracterización microestructural y magnética de la aleación MnCoSi

4.2.1 Difracción de rayos X

En la figura 40 se pueden observar los patrones de DRX correspondientes a las aleaciones MnCoSi en donde la fase identificada para los dos sistemas corresponde a MnCoSi con base en la ficha ICDD [01-078-0986]. Los difractogramas muestran una notable similitud, es decir, los mismos picos, en los mismos ángulos de incidencia, lo que indica que en ambos sistemas se presenta la misma estructura cristalina que es ortorrómbica.

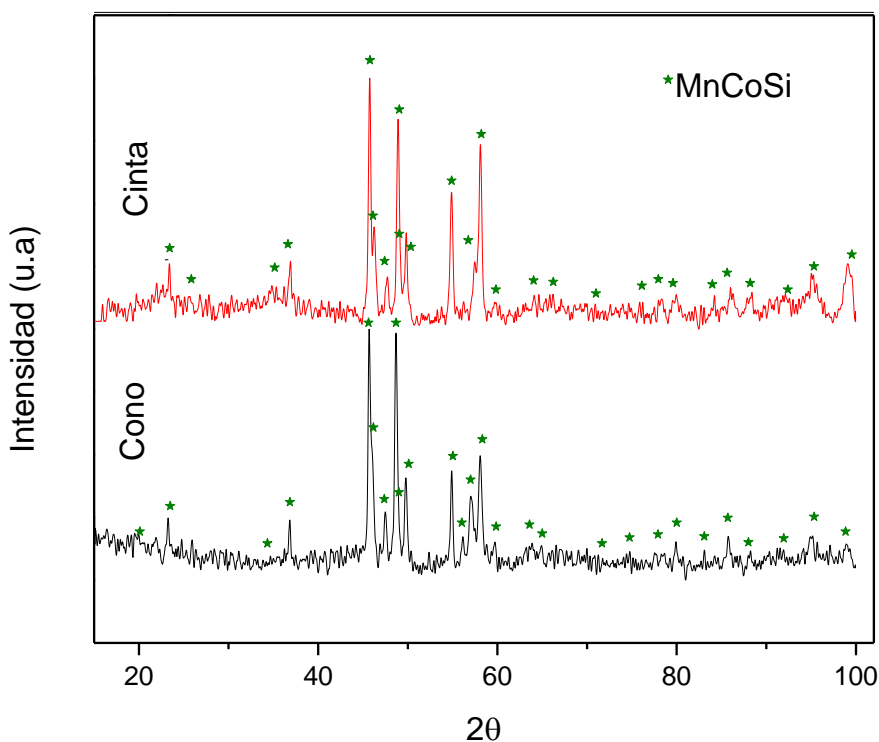


Figura 40. Patrones de difracción de rayos X de las aleaciones MnCoSi obtenidas por colada y “metl-spinning”

A partir de las reflexiones de mayor intensidad, en términos del ángulo de difracción, la distancia interplanar y los índices de Miller de los planos difractantes (Ec.40), se determinaron los parámetros de red experimentales y el volumen de la celda unitaria, los cuales se muestran en la tabla 9. Donde estos valores son consistentes con los reportados en la ficha ICDD [00-030-0448]. Se observa que los valores para MnCoSi presentan variaciones menores en los parámetros de celda a y c , lo que equivale a un insignificante reducción de 0.14 % en el volumen de celda para MnCoSi-M (respecto a la muestra colada). Estas

variaciones se pueden atribuirse principalmente a los esfuerzos residuales internos que produce el método de “*melt-spinning*”.

Tabla 9. Estructuras y parámetros de red de las fases identificadas por difracción de rayos X en las aleaciones MnCoSi

<i>Aleación</i>	<i>Fase</i>	<i>Estructura</i>	<i>Parámetros de red calculado (Å)</i>	<i>Volumen de celda (Å³)</i>	<i>Parámetro de red y volumen de celda reportado en la ficha ICDD [00-030-0448], (Å)</i>
<i>MnCoSi-C</i>	<i>CoMnSi</i>	<i>Ortorrómbica</i>	<i>a=5.776±0.292 b=3.694±0.113 c=6.903±0.117</i>	<i>147.866±1.092</i>	<i>a=5.819 b=3.691 c=6.853 V=147.19 Å³</i>
<i>MnCoSi-M</i>	<i>CoMnSi</i>	<i>Ortorrómbica</i>	<i>a=5.799±7E-4 b=3.717±0.065 c=6.849±0.016</i>	<i>147.647±2.211</i>	<i>a=5.819 b=3.691 c=6.853</i>

Cálculos

Lámpara de Co con $\lambda=1.790\text{Å}^0$

Cálculos para obtener el parámetro de red

- **Ortorrómbica**

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots [40]$$

4.2.2 Microscopía electrónica de Barrido (MEB)

Los mapeos elementales de las aleaciones MnCoSi se presentan en la figura 41. Donde bajo condiciones de colada se muestra una distribución homogénea para todos los elementos (Mn, Co y Si). La aleación procesada por “*melt-spinning*” presenta algunos espacios en negro,

estos se atribuyen principalmente a que los mapeos no se llevaron a cabo sobre una superficie lisa.

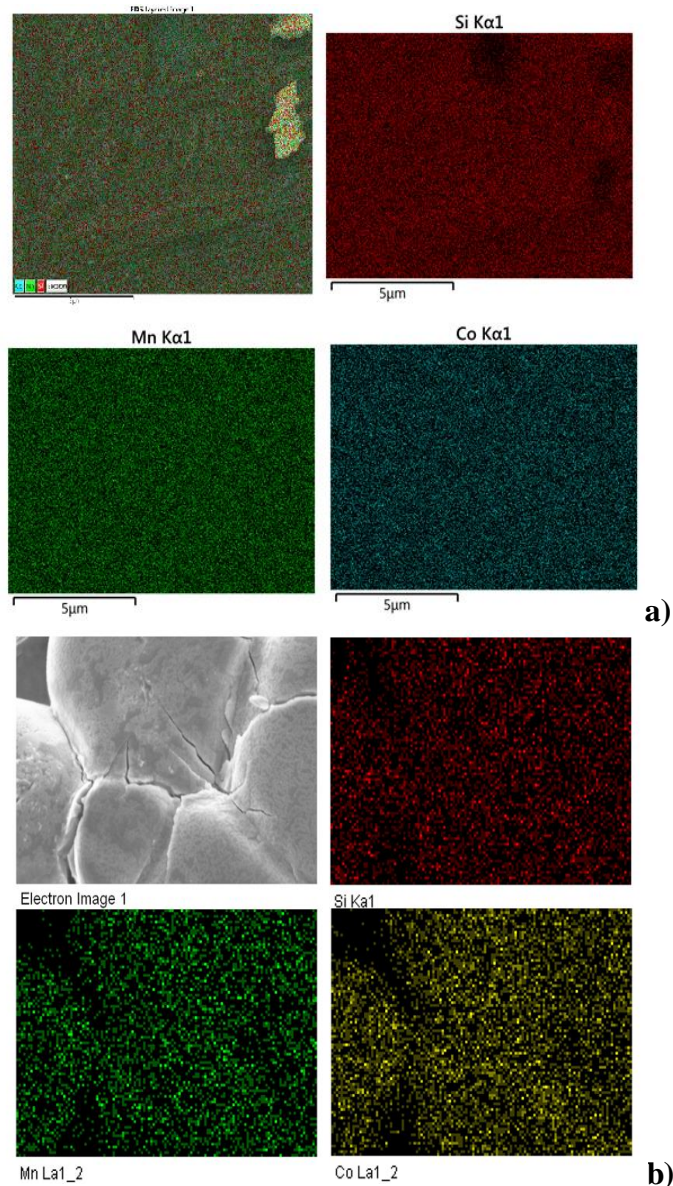


Figura 41. Mapeos elementales de las aleaciones a) *MnCoSi-C* y b) *MnCoSi-M*. En ambos casos se muestra una distribución homogénea.

Las micrografías de MEB de las aleaciones MnCoSi en condiciones de colada (fig. 42 a) y “*melt-spinning*” (fig. 42 b)) muestran que el proceso de obtención repercute significativamente en la morfología y tamaño de grano debido a la rapidez de enfriamiento que se presenta, las micrografías de MEB revelan que bajo condiciones de colada, donde ocurre un enfriamiento más lento (10^3 - 10^4 K/s) (T.R. Anantharaman, 1987) se tienen granos columnares dendríticos de $0.24 \mu\text{m} \pm 0.04$ de ancho y 3.20 ± 0.64 de largo.

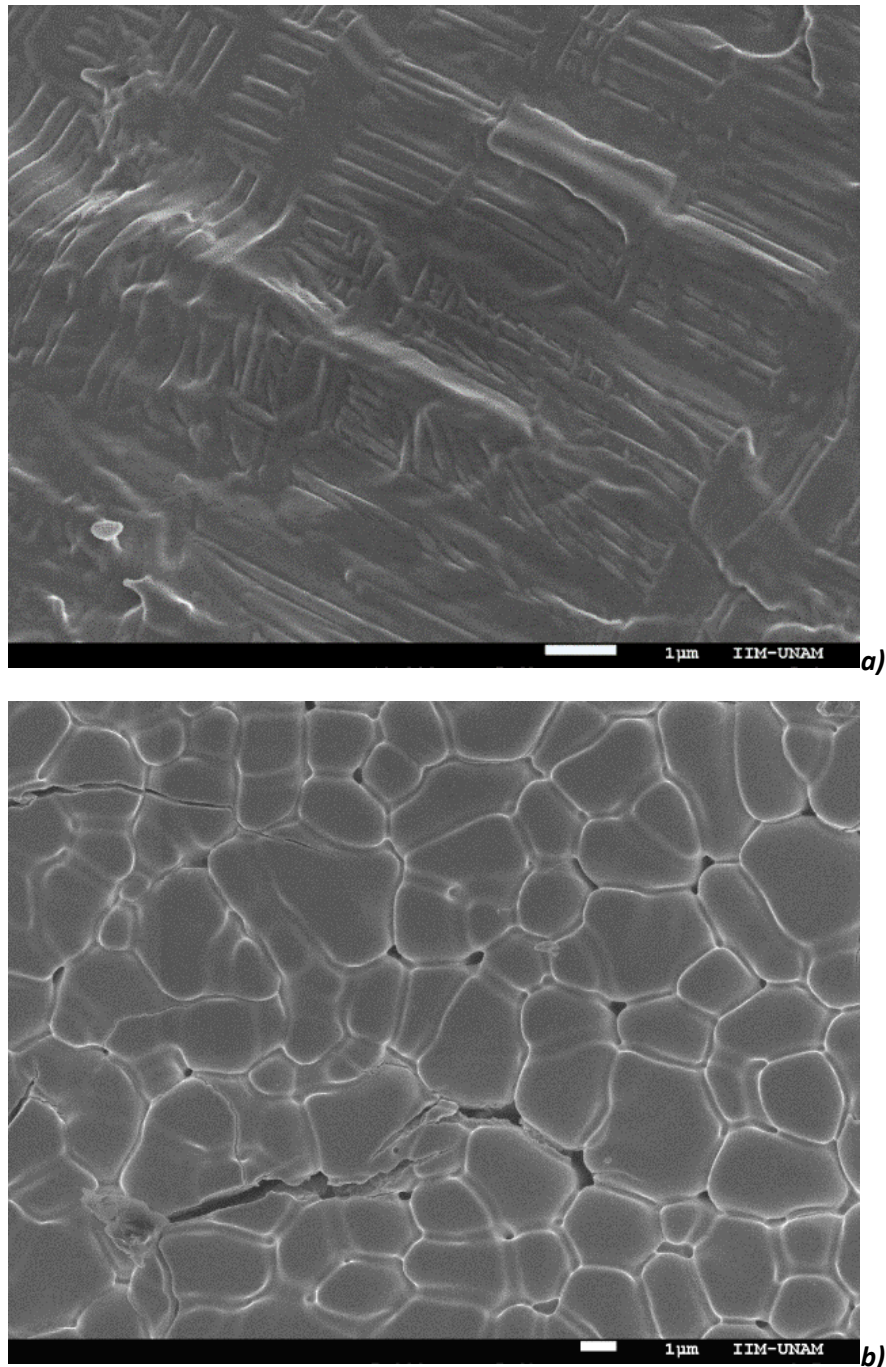


Figura 42. Microestructuras de la aleación MnCoSi obtenida por a) colada en molde de Cu donde se muestra la presencia de granos columnares dendríticos y b) solidificación “ultra-rápida” con granos equiaxiales observadas a 5,000 y 10,000 aumentos.

El sistema MnCoSi procesado en “*melt-spinning*” cuya rapidez de enfriamiento se encuentra de 10^4 - 10^6 K/s (T.R. Anantharaman, 1987) tiene granos equiaxiales sin ninguna orientación preferencial con tamaños promedio de $2.13\mu\text{m}\pm 1.5$ como se ilustra en el histograma de la figura 43 .La obtención de estructuras celulares, así como la variación en tamaños tiene que ver con la alta extracción de calor y transferencia de “*momentum*” durante el proceso. En

donde si se tiene que la transferencia de calor supera a la de “*momentum*” entonces ocurre la propagación interna del líquido y por ende la formación de las cintas (Howard, 1993).

La diferencia de morfologías (granos columnares dendríticos y equiaxiales) es debida a la difusión la cual se favorece con tiempos más largos propiciando granos más grandes, sin embargo, para colada también influye de manera importante la geometría del molde, que en este caso fue en forma de cono, dadas las condiciones se limitó aún más la difusión en las zonas estrechas, generando las morfologías y tamaños obtenidos.

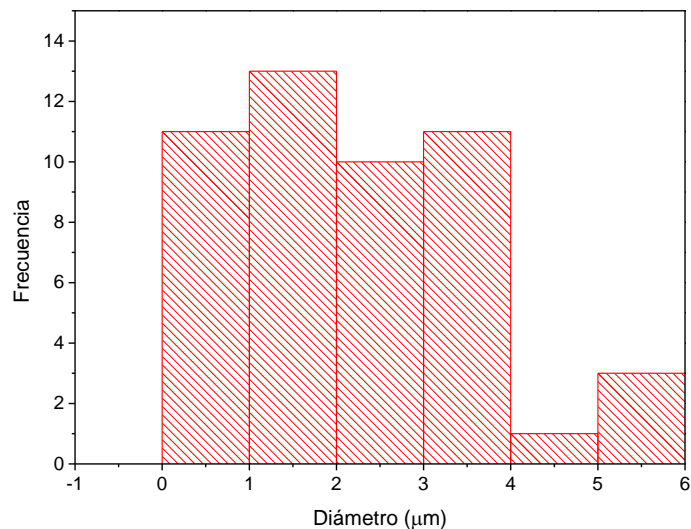


Figura 43. Histograma correspondiente al tamaño de partículas de la aleación MnCoSi obtenida por solidificación ultra-rápida, cuyo diámetro promedio se determinó en $2.13\mu\text{m}\pm 1.55$

La figura 44 muestra las mediciones de EDS’s llevados a cabo en secciones de granos columnares (espectro 1, 2, 3 y 4) y zonas dendríticas (espectro 5, 6 y 7) de la aleación MnCoSi obtenida por colada.

Los porcentajes de cada elemento químico obtenidos se reportan en la tabla 10. Con base en esta se puede observar que no existe una variación significativa del porcentaje atómico de los elementos en las diferentes zonas analizadas (dendritas y granos columnares dendríticos), por lo tanto no se podría tratar de dos fases, si no de la existencia de un gradiente de solidificación en el que la parte que se encontraba en contacto con las paredes del molde de Cu solidificó primero que aquellas que se encontraban más al centro, por lo que no todos los puntos de nucleación crecieron lo suficiente para lograr formar granos columnares en todo el cono.

Cabe destacar que los granos columnares dendríticos tienen diferentes orientaciones cristalográficas, las cuales se atribuyen principalmente a que cada uno proviene de un punto de nucleación distinto, además de que estos continúan creciendo en el interior en forma perpendicular a las paredes del molde y opuesta a la dirección de extracción de calor (Martínez, 2015).

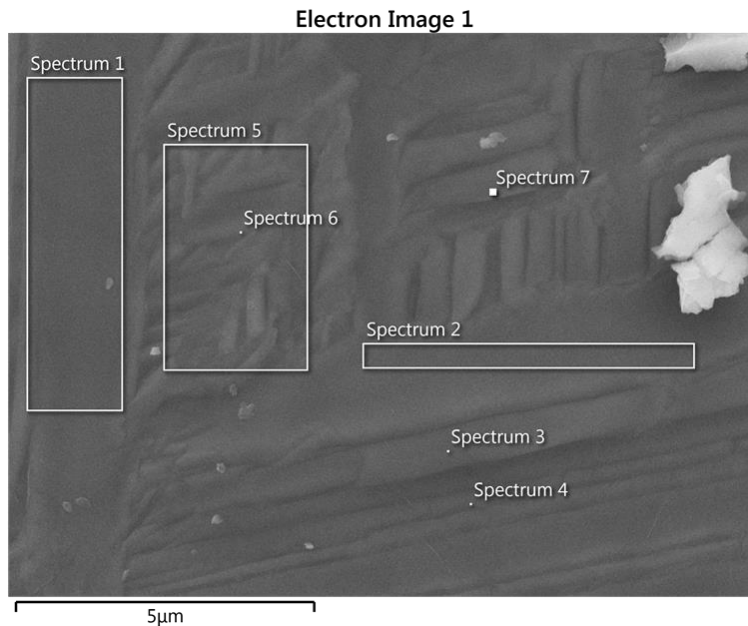


Figura 44. Mediciones de EDS's llevados a cabo en diferentes secciones de la muestra MnCoSi-C

Tabla 10. Porcentaje atómico de cada elemento revelado por EDS en diferentes secciones de la muestra MnCoSi-C

Elemento	% atómico							Promedio
	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5	Espectro 6	Espectro 7	
Si	31.07	31.13	31.13	30.8	31.82	31.59	30.6	31.16±0.42
Mn	34.42	34.39	34.42	34.45	33.71	34.3	34.64	34.33±0.29
Co	34.51	34.48	34.45	34.75	34.47	34.11	34.76	34.50±0.21

En la figura 45 se muestran las mediciones de EDS llevado a cabo en la superficie de la cinta. La tabla 11 reporta la estequiometría obtenida de la aleación MnCoSi-M, los resultados revelan un notable incremento en el % atómico para Co y pérdidas de Si y Mn. La falta de estos conlleva a una menor formación de la fase MnCoSi (comparada con la aleación MnCoSi-C), lo que afecta el desempeño magnético de esta aleación, como se discute en la siguiente sección.

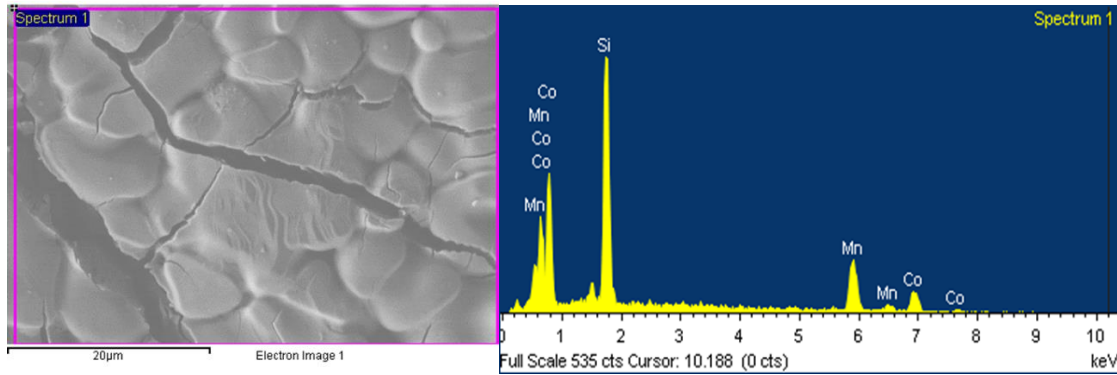


Figura 45. Mediciones de EDS llevado la superficie de la cinta MnCoSi

Tabla 11. Porcentajes atómicos promedio obtenidos por EDS para la aleación MnCoSi-M

Aleación	Elemento	% Atómico	% Atómico
		Mediciones	establecido
EDS			
MnCoSi-M	Mn	28.96	33.33
	Co	40.82	33.33
	Si	30.22	33.33

4.2.3 Magnetometría de muestra vibrante

Los ciclos de histéresis para cada una de las aleaciones MnCoSi se pueden observar en la Fig. 46, en la que se tiene también un comportamiento típico de un material magnético suave. Los valores de la magnetización de saturación y campo coercitivo se reportan en la Tabla 12. La aleación MnCoSi-M presenta una disminución de la M_s respecto a MnCoSi-C debido a la menor cantidad de fase ortorrómbica magnética que sugieren los datos EDS.

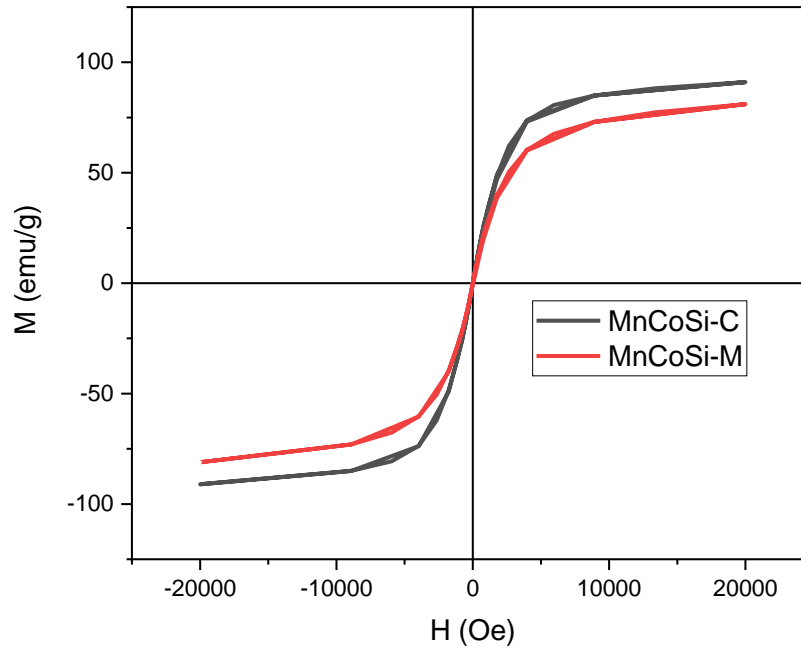


Figura 46. Ciclos de histéresis llevado a cabo a temperatura ambiente de la aleación MnCoSi obtenidas por colada y “Melt-Spinning”.

Tabla 12. Valores de saturación magnética y campo coercitivo de las aleaciones MnCoSi obtenidas por colada y “Melt Spinning”

Aleación	M_s [emu/g]	H_c [Oe]
Colada		
MnCoSi	90.19	2.5
Melt-Spinning		
MnCoSi	80.81	4

La figura 47 muestra las curvas de termomagnetización de las aleaciones MnCoSi-C y MnCoSi-M, donde la transición de Curie estimada con la primera derivada presenta valores de 384K y de 388K para “*melt spinning*” y colada respectivamente. A diferencia de las muestras de Gd, en este caso se observa que ambas curvas $M(T)$ son similares, dado que la pendiente en T_c en cada caso cambia levemente. Esta diferencia puede atribuirse al cambio en la morfología de las microestructuras obtenidas (granos columnares y equiaxiales), los cuales pueden afectar la transición de Curie al presentar una heterogeneidad estructural o química, como ya se explicó anteriormente. Se observa también un aumento en la T_c para la muestra MnCoSi-M, el cual puede relacionarse con el exceso de Co detectado para esta muestra. El cobalto presenta la T_c más alta de todos los materiales magnéticos conocidos (1404 K).

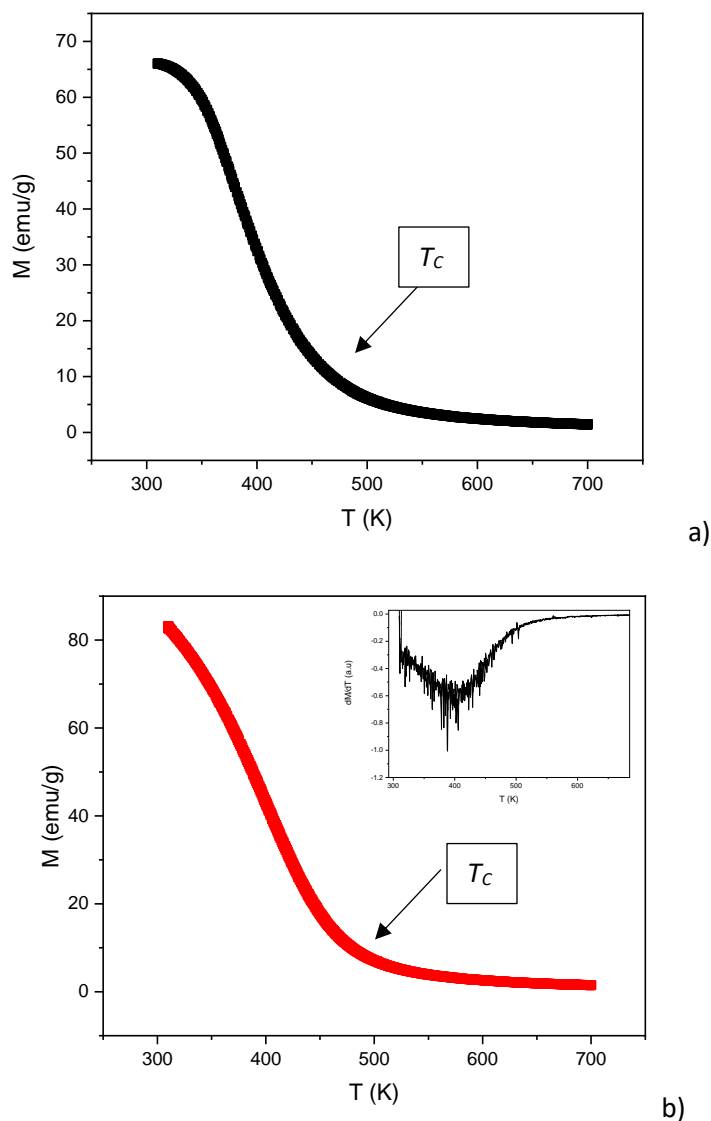
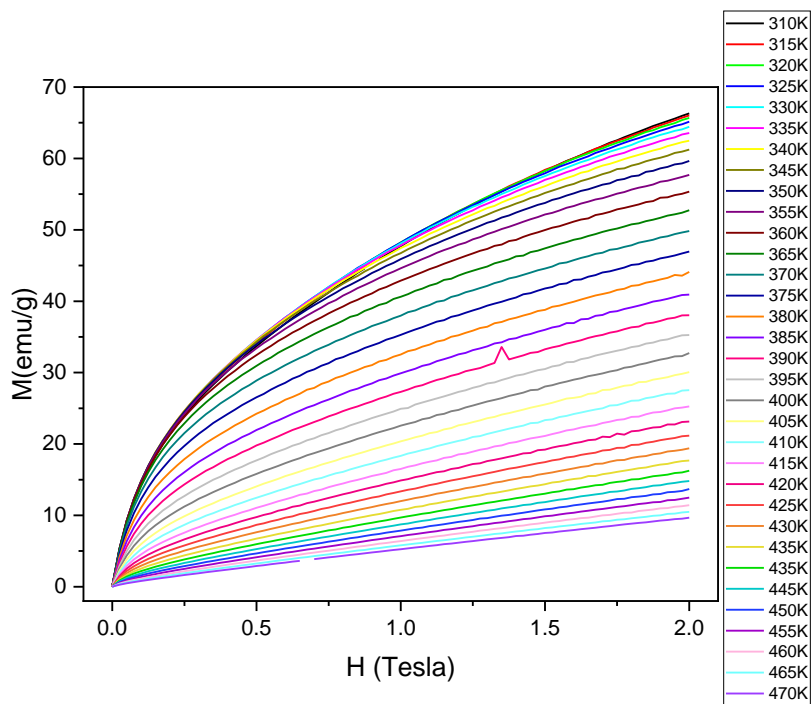
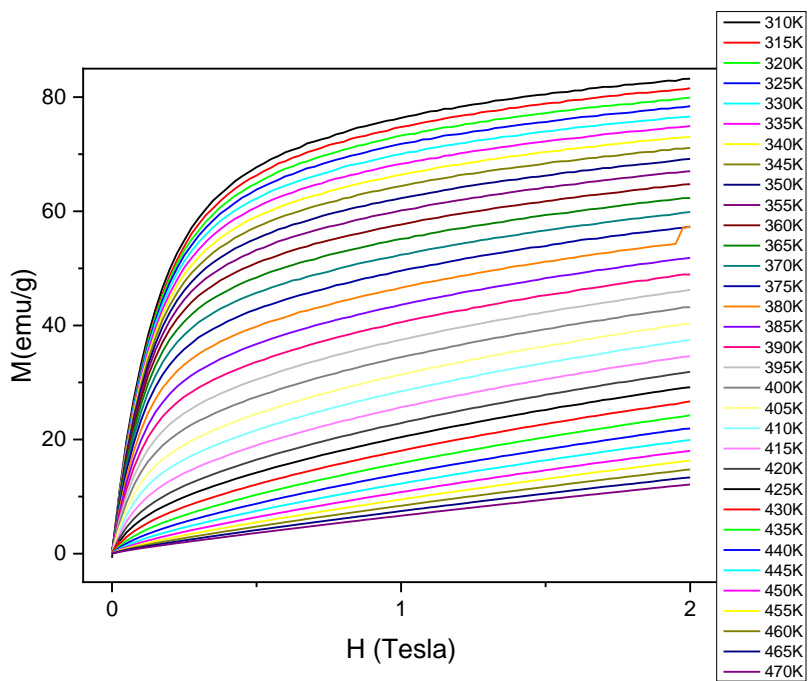


Figura 47. Curvas de Termomagnetización de la aleación a) MnCoSi-C y b) MnCoSi-M donde se indica el cambio de pendiente correspondiente a la temperatura de Curie.

La figura 48 muestra las isothermas del sistema MnCoSi para ambos métodos de obtención. Al igual que para el caso del Gd, se aprecia la diferencia de un cambio de comportamiento de lineal a logarítmico: dicha transición indica la temperatura de Curie.



a)



b)

Figura 48. Isothermas para a) MnCoSi-C y b) MnCoSi-M que muestran un comportamiento de lineal a logarítmico, la transición entre estos corresponde a la temperatura de Curie.

Las curvas de entropía magnética de los sistemas MnCoSi se muestran en la figura 49, donde se aprecia que el valor de entropía es muy similar en ambos casos (Tabla 13), teniendo como diferencia principal el pico de cada curva, el cual ocurre a la T_c de cada muestra. Dado que la T_c de MnCoSi-M es mayor, el pico de la curva de entropía ocurre a mayor temperatura. La pequeña variación observada en el cambio de entropía está relacionada con el cambio de pendiente $\delta M/\delta T$ de la curva $M(T)$ ya descrito, el cual es directamente proporcional al ΔS (Ec.37).

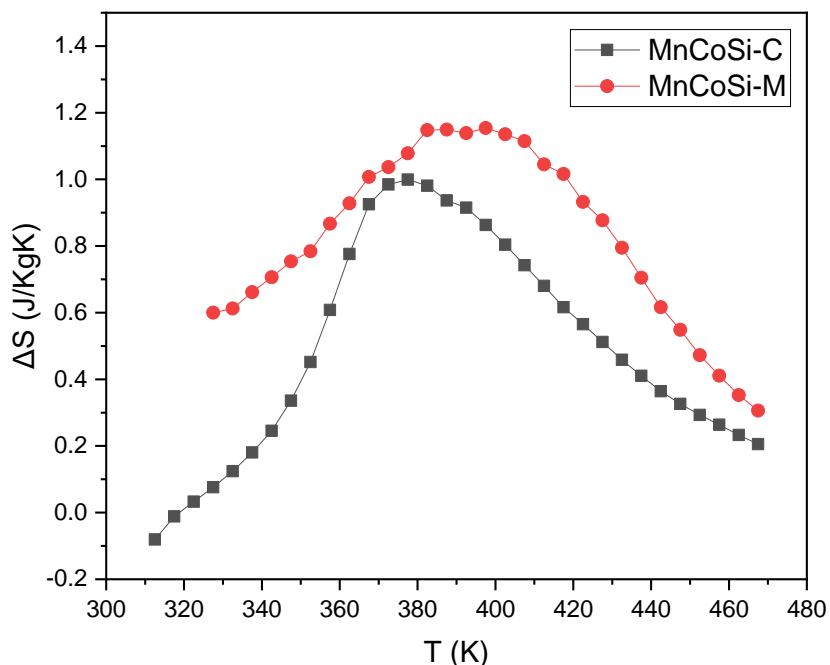


Figura 49. Curvas de entropía para a) MnCoSi-C y b) MnCoSi-M

Tabla 13. Valores de entropía magnética y temperatura de curie para MnCoSi

Aleación	Método de síntesis	ΔS_m (J/KgK)	T_c (K)
MnCoSi	Colada	0.999	384
	Melt spinning	1.007	388

4.3 Caracterización microestructural y magnética de la aleación MnCoSiB_[0.5]

3.3.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X para la aleación MnCoSiB_[0.5] se muestran en la figura 50, para ambos métodos de obtención se tiene nuevamente que los picos corresponden al igual que el sistema MnCoSi a la ficha ICDD [00-030-0448], los dos sistemas presentan los mismos ángulos de incidencia e intensidades similares, así como la misma fase.

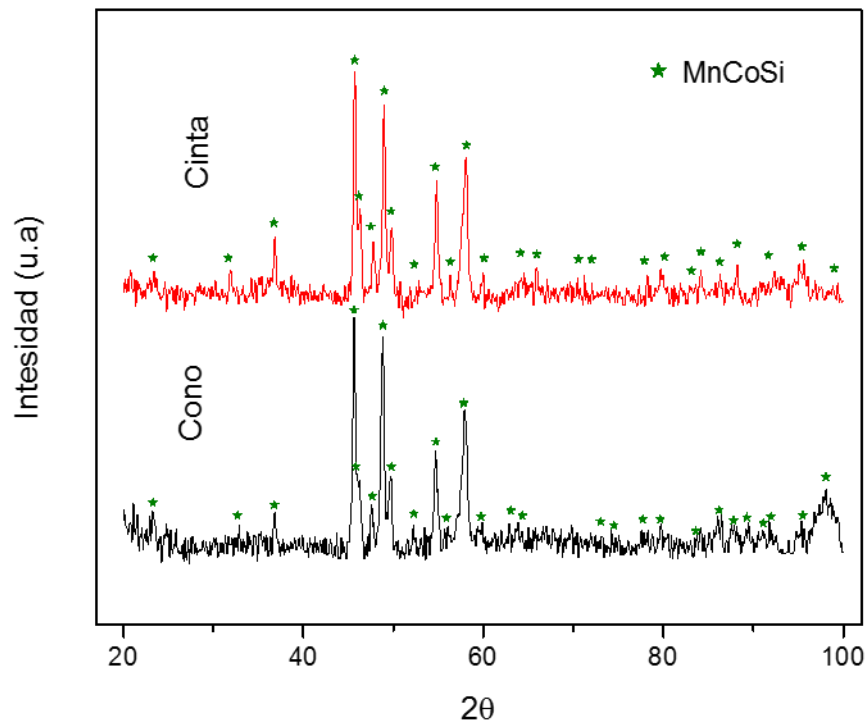


Figura 50. Patrones de difracción de rayos X de las aleaciones MnCoSiB_[0.5] obtenidas por colada y “metl-spinning”

Con base en la tabla 14 se tienen los valores de parámetros de red y volumen de celda experimentales, en donde se aprecia que ocurre un decremento de a y un incremento de b y c en MnCoSiB_[0.5]-M respecto a MnCoSiB_[0.5]-C y por ende una diferencia de 0.76 % en el volumen de celda. Estos cambios, como ya se mencionó para el sistema MnCoSi y Gd, son causados por los esfuerzos residuales generados por la solidificación “ultra-rápida” que deforman la celda y la diferencia en el acomodo de los átomos que afecta las distancias de enlace.

Para estas aleaciones con Boro, debido al menor radio atómico de este elemento (comparado con el radio atómico de los otros elementos constituyentes), es muy factible que los átomos de B se incorporen de manera intersticial en la celda, como lo sugiere la variación observada

en los parámetros de red. Otro indicador de la incorporación del boro en la celda unitaria, es el efecto observado en las propiedades magnéticas de estas aleaciones MnCoSiB, en particular en los valores de M_s y T_c , los cuales son significativamente diferentes respecto a las aleaciones MnCoSi, como se discutirá más adelante.

Tabla 14. Estructuras y parámetros de red de las fases identificadas por difracción de rayos X en las aleaciones $MnCoSiB_{[0.5]}$

<i>Aleación</i>	<i>Fase</i>	<i>Estructura</i>	<i>Parámetros de red calculado (Å)</i>	<i>Volumen de celda (Å³)</i>	<i>Parámetro de red y volumen de celda reportado en la ficha ICDD [00-030-0448] (Å)</i>
<i>MnCoSiB_{[0.5]-C}</i>	<i>CoMnSi</i>	<i>Ortorrómbica</i>	$a=5.819\pm0.073$ $b=3.682\pm0.029$ $c=6.853\pm0.092$	147.15 ± 0.658	$a=5.819$ $b=3.691$ $c=6.853$ $V=147.19 \text{ Å}^3$
<i>MnCoSiB_{[0.5]-M}</i>	<i>CoMnSi</i>	<i>Ortorrómbica</i>	$a=5.756\pm0.070$ $b=3.721\pm0.061$ $c=6.923\pm0.141$	148.280 ± 3.664	$a=5.819$ $b=3.691$ $c=6.853$

4.3.2 Microscopía electrónica de Barrido

Con base en la figura 51 a) y b), se observan los mapeos elementales para condiciones tanto de colada como “*melt spinning*” los cuales muestran una distribución homogénea.

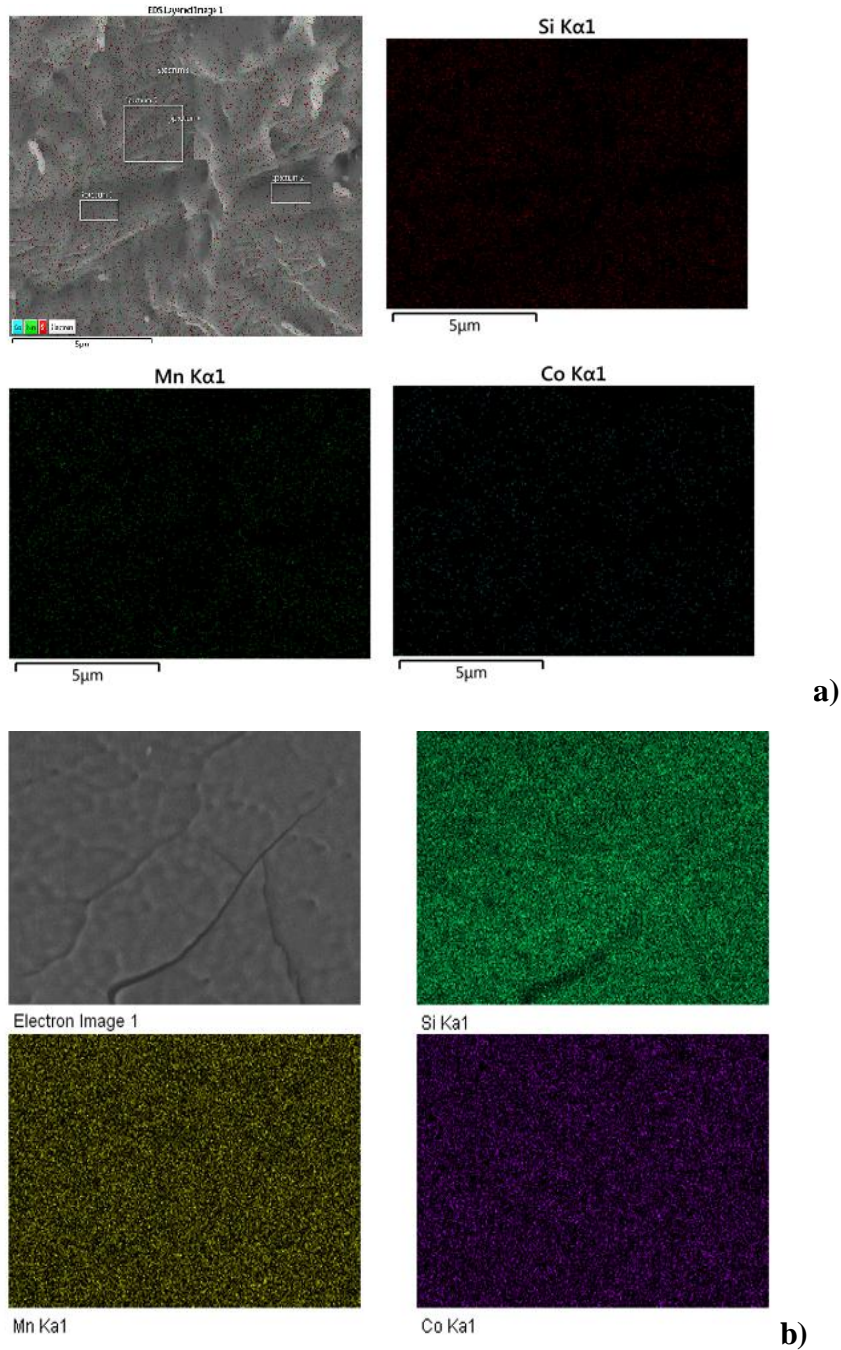


Figura 51. Mapeo elemental de la aleación a) $MnCoSiB_{0.5-C}$ y b) $MnCoSiB_{0.5-M}$

Al igual que el sistema MnCoSi se llevaron a cabo mapeos sobre zonas dendríticas (espectro 3, 4 y 5) y columnares (espectros 1 y 2) para observar la variación de la composición química en cada zona (fig. 52). Los valores obtenidos se reportan en la tabla 15, en la que se muestran ligeras variaciones de los porcentajes atómicos en cada zona, mostrándose un ligero incremento de Si en la zona dendrítica, sin embargo, no el suficiente para considerarse como segregado. Por lo tanto, sólo se tiene la presencia de una fase, como ya se explicó anteriormente para el sistema MnCoSi, esta diferencia en crecimiento y orientación se debe a la forma del molde y la dirección de extracción de calor.

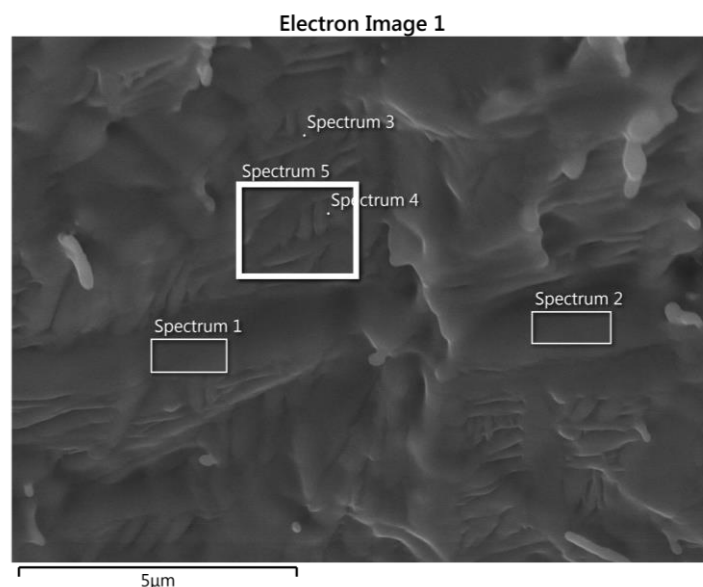


Figura 52. Mediciones de EDS's llevados a cabo en diferentes secciones de la muestra MnCoSi-C

Tabla 15. Porcentaje atómico de cada elemento revelado por cada EDS en diferentes secciones

Elemento	% atómico					Promedio
	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5	
Si	34.03	34.55	36.40	36.36	35.13	35.29±1.06
Mn	33.86	35.99	33.73	34.53	34.25	34.47±0.90
Co	32.10	29.45	29.87	29.11	30.62	30.23±1.18

Por su parte, la figura 53 muestra la zona sobre la cual se llevó a cabo la medición de EDS de la cinta, la estequiometría reportada en la tabla 16, indica que para MnCoSiB_{[0.5]-M} existe Co en mayor proporción y falta de Mn y Si, esta variación porcentual influirá sobre las propiedades magnéticas, abordadas posteriormente.

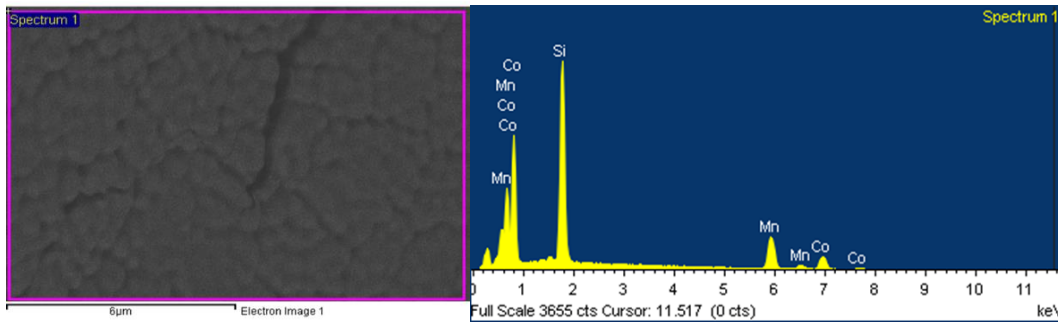


Figura 53. EDS llevado a cabo sobre la superficie de la cinta $MnCoSiB_{[0.5]}$

Tabla 16. Porcentajes atómicos promedio obtenidos por EDS para las aleaciones $MnCoSiB_{[0.5]}$

Aleación	Elemento	% Atómico EDS global	%Atómico promedio EDS puntual	% Atómico establecido
MnCoSiB_{0.5}-M	Mn	29.35	28.66±0.03	33.22
	Co	44.24	42.47±0.06	33.22
	Si	26.40	28.86±0.09	33.22

Las micrografías de MEB de las aleaciones $MnCoSiB_{[0.5]}$ en condiciones de colada (fig. 54 a)) y “*melt-spinning*” (fig.54 b)) al igual que el sistema MnCoSi muestran granos columnares dendríticos de $27.9\ \mu\text{m}\pm 0.04$ de largo y $1.20\ \mu\text{m}\pm 0.64$ de ancho y se aprecia mayormente la presencia de dendritas y orientaciones preferenciales de estas mismas bajo condiciones de colada y granos equiaxiales con tamaños promedio de $0.76\ \mu\text{m}\pm 1.17$ para “*melt-spinning*” con base en la figura 55 , lo cual se adjudica como ya se explicó anteriormente a la diferencia de velocidad de enfriamiento, así como las condiciones de forma de molde y a los gradientes de solidificación.

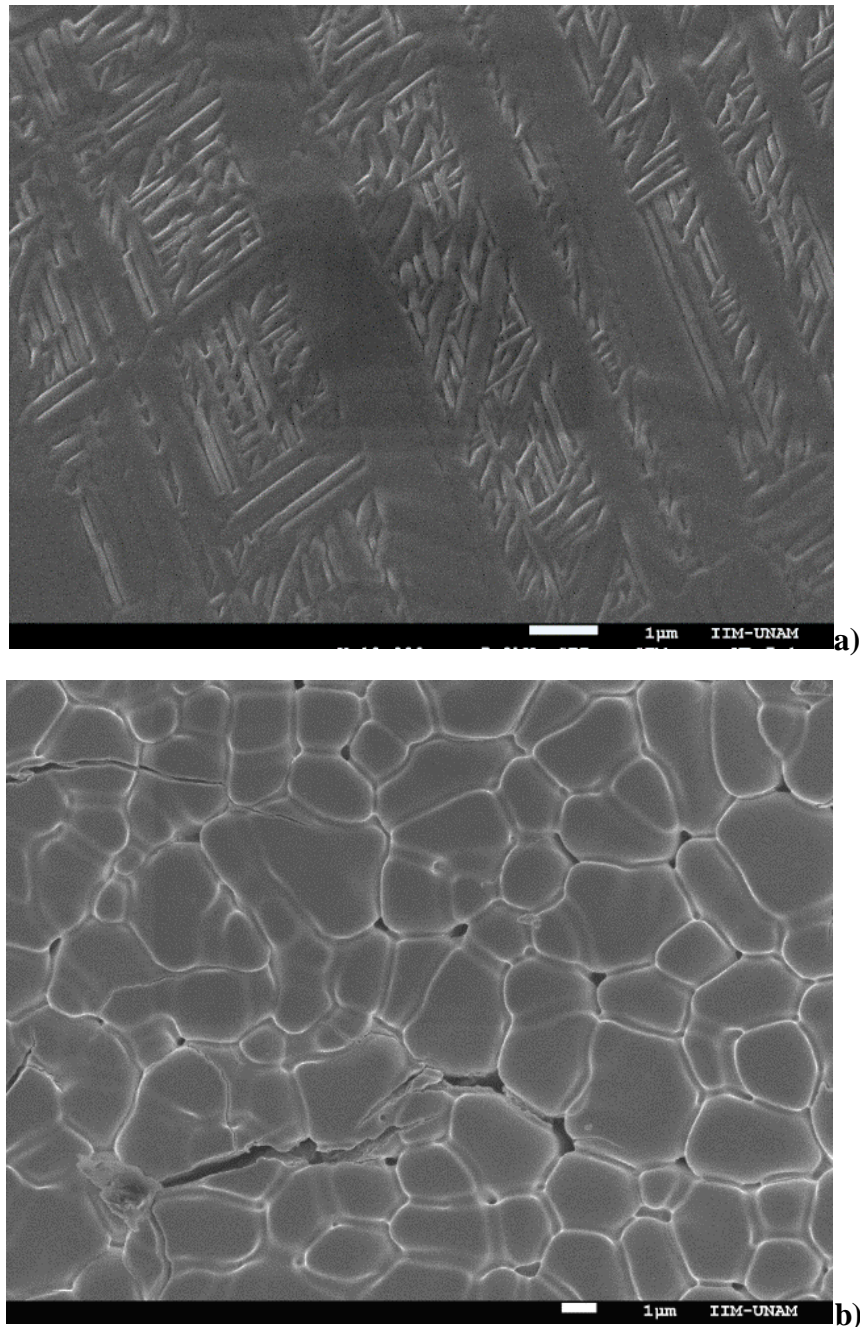


Figura 54. Microestructuras de la aleación $MnCoSiB_{[0.5]}$ obtenida por a) colada en molde de Cu que muestra la presencia de granos columnares dendríticos y b) solidificación “ultra-rápida” con una estructura celular a 10,000 y 5,000 aumentos.

Cabe destacar que se tiene una disminución del tamaño de grano para condiciones de “*melt-spinning*” comparando ambos sistemas ($MnCoSi$ y $MnCoSiB_{[0.5]}$), esto tiene que ver con las condiciones de procesamiento, ya que para $MnCoSi$ se empleó una velocidad de la rueda de 22 m/s, mientras que para $MnCoSiB_{[0.5]}$ fue de 30 m/s, esto influye directamente en la velocidad de enfriamiento.

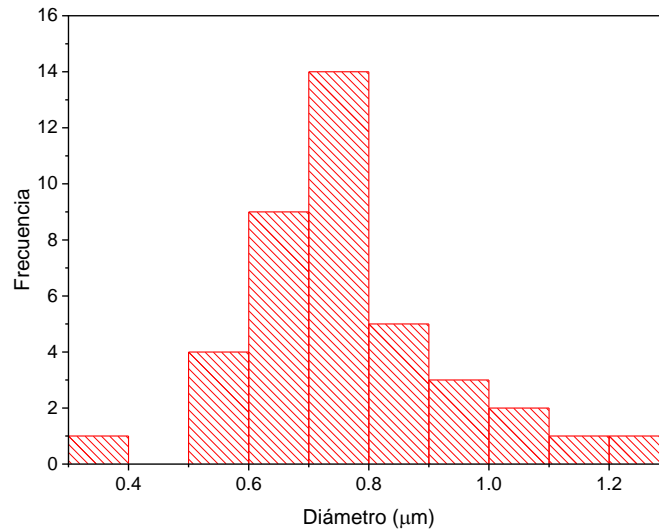


Figura 55. Histograma correspondiente al tamaño de partículas de la aleación MnCoSi obtenida por solidificación ultra-rápida, cuyo tamaño promedio se determinó en $0.76\mu\text{m}\pm 1.17$

4.3.3 Magnetometría de Muestra Vibrante

Al igual que los dos sistemas analizados anteriormente (Gd y MnCoSi) se tiene un comportamiento típico de materiales ferromagnéticos suaves (figura 56), para los valores de M_s y H_c reportados en la tabla 17, se observa un decremento de la M_s para condiciones de colada respecto a “melt-spinning”. Este aumento en la M_s puede estar relacionado con el exceso en Co reportado por EDS, lo que podría favorecer la segregación de este elemento en su forma elemental y a su vez, tener una mayor contribución por sus altos valores de magnetización de saturación.

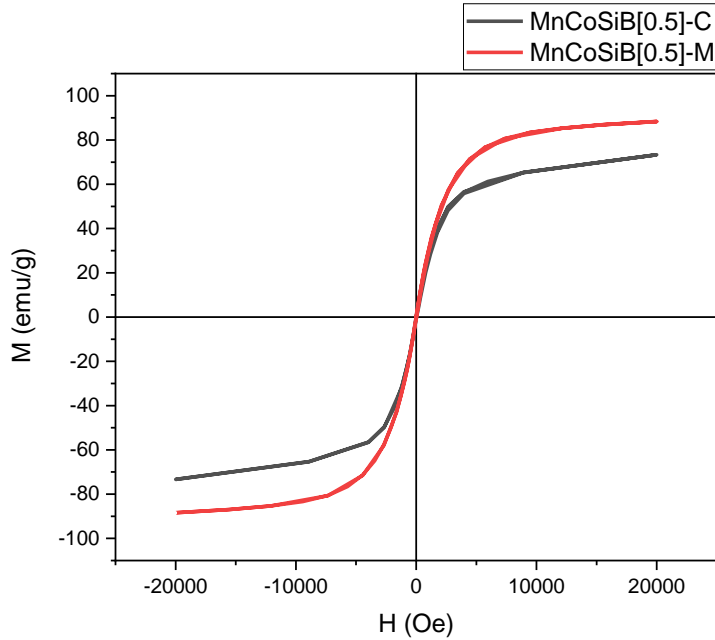


Figura 56. Ciclos de histéresis de la aleación $MnCoSiB_{[0.5]}$ obtenidas por colada y “Melt-Spinning”.

Tabla 17. Valores de saturación magnética y campo coercitivo de las aleaciones $MnCoSiB_{[0.5]}$ obtenidas por colada y “Melt Spinning”.

Aleación	M_s [emu/g]	H_c [Oe]
Colada		
MnCoSiB_[0.5]	72.73	2
Melt-Spinning		
MnCoSiB_[0.5]	80.43	12.5

Las curvas de termomagnetización para $MnCoSiB_{[0.5]-C}$ y $MnCoSiB_{[0.5]-M}$ se observan en la figura 57, donde se muestra claramente el cambio de pendiente que indica la transición de Curie. Con ayuda de la primera derivada se estimó el valor de T_c (Tabla 18). Los valores de T_c presentan una clara diferencia en cada sistema: para enfriamiento “*ultra rápido*”, se tiene un valor de 430 K, mientras que la aleación por colada es de 388 K. La T_c de la muestra en condiciones de colada es muy parecida a la aleación $MnCoSi$ sin boro, mientras que la aleación $MnCoSiB-M$ presenta una T_c considerablemente mayor, probablemente asociada al exceso de Co, elemento que se caracteriza por poseer una T_c muy alta. El aumento en los

parámetros de red contribuye también al aumento en T_c , ya que la transición de Curie es directamente proporcional a dichos parámetros de red.

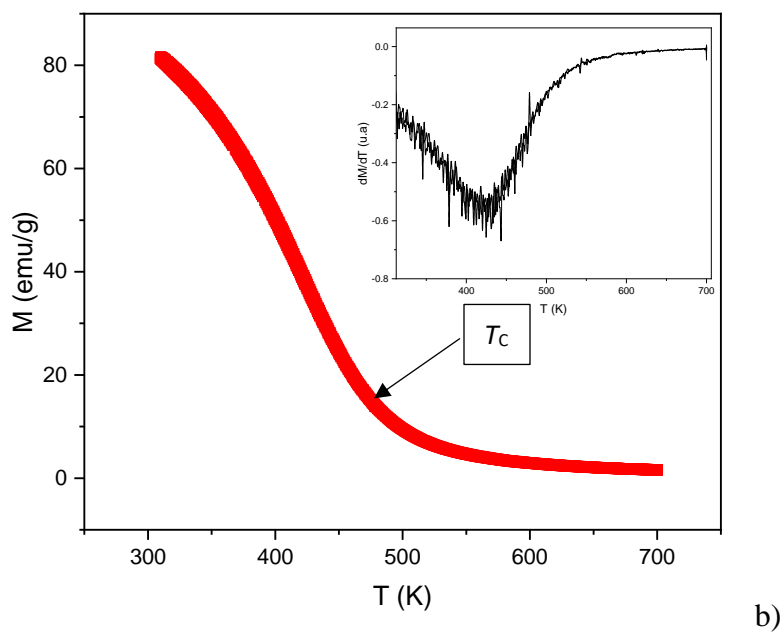
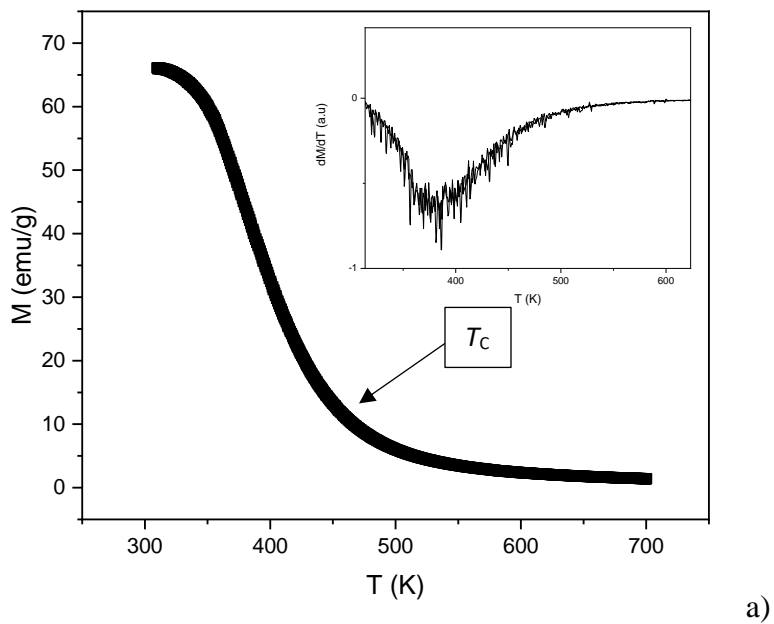


Figura 57. Curvas de termomagnetización para a) $MnCoSiB_{10.5}J-C$ y b) $MnCoSiB_{10.5}J-M$ donde se indica el cambio de pendiente el cual corresponde a la temperatura de Curie, estimada a partir de la primera derivada.

Las isothermas (fig. 58) muestra el cambio de comportamiento de lineal a logarítmico al igual que en los dos sistemas anteriores.

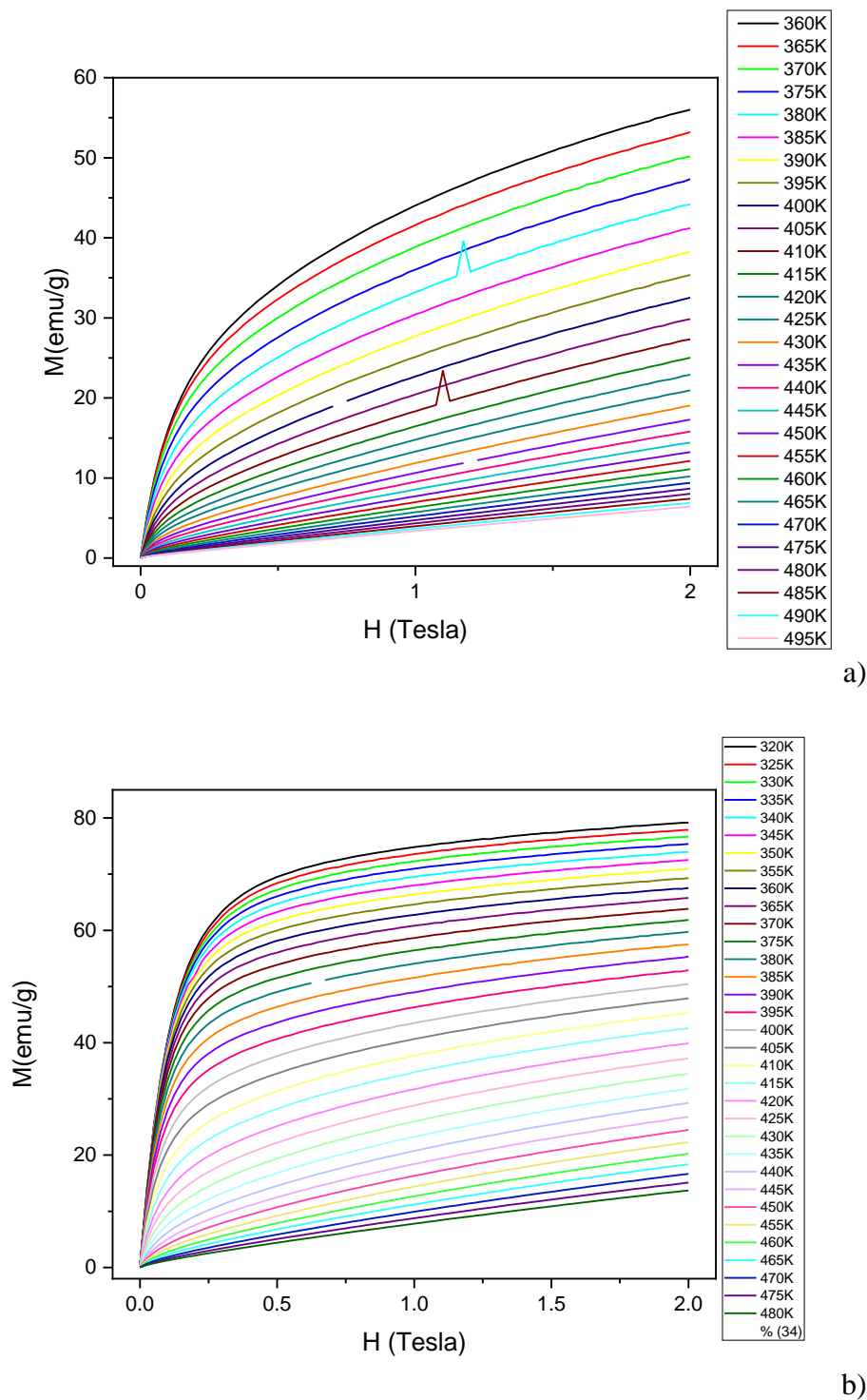


Figura 58. Isothermas para a) $MnCoSiB_{0.5}-C$ y b) $MnCoSiB_{0.5}-M$ donde se muestra un comportamiento de lineal a logarítmico el cual indica la transición de Curie.

Las curvas de entropía magnética muestran el punto máximo para cada sistema en distintos valores (fig. 59), la condición de mayor entropía y por lo tanto más viable para su aplicación en refrigeración magnética es la de “*melt-spinning*” con 1.142 J/KgK, esto se muestra en la tabla 18, al igual que la temperatura de Curie cuya variación ya se discutió anteriormente.

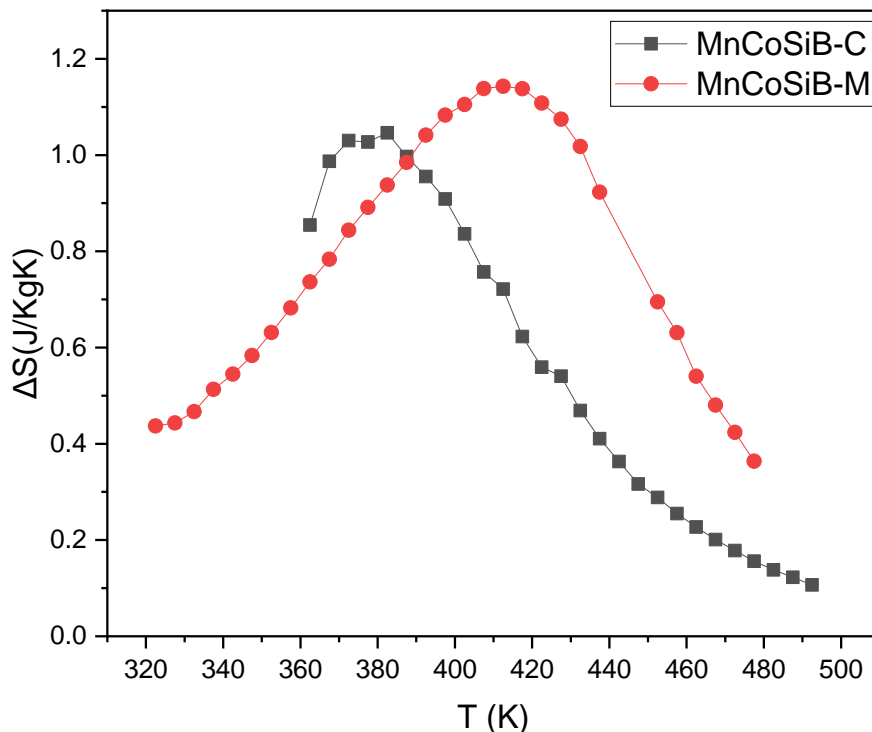


Figura 59. Curvas de entropía para la aleación $MnCoSiB_{[0.5]}$

Tabla 18. Valores de entropía y temperatura de Curie para $MnCoSiB_{[0.5]}$

Aleación	Método de síntesis	ΔS_m (J/KgK)	T_c (K)
$MnCoSiB_{[0.5]}$	Colada	1.046	386
	Melt spinning	1.142	430

Discusión

De acuerdo con los resultados descritos anteriormente, para el caso del Gd ocurre un considerable refinamiento de grano de $400\mu\text{m}$ a $4\mu\text{m}$ cuando se procesa mediante “melt-spinning”. Tomando en cuenta esto, así como la precipitación de una segunda fase y las variaciones del parámetro de red, se puede establecer un claro efecto de la microestructura en las propiedades magnéticas del Gd. Las diferencias de M_s se adjudican principalmente a la presencia de una fase secundaria, la cual no se identificó en rayos X debido al límite de detección del equipo. Por su parte, los cambios de pendiente observados en las curvas de termomagnetización (los que a su vez tienen que ver con la homogeneidad tanto química como microestructural de las muestras) tienen un claro efecto en la entropía magnética, ya que dicha pendiente es directamente proporcional al cambio de entropía que caracteriza al efecto magnetocalórico. La posible fase secundaria no contribuye a las mediciones magnéticas debido a que dichas mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a esta temperatura, dicha fase secundaria es paramagnética.

Por su parte, las aleaciones MnCoSi y MnCoSiB_[0.5] tanto para colada como “melt-spinning” muestran morfologías muy parecidas: se tienen granos columnares dendríticos (colada) y granos equiaxiales (“melt-spinning”) en ambas composiciones. La diferencia se presenta en los tamaños. En condiciones de colada, los tamaños mayores son para MnCoSiB_[0.5], mientras que para “melt-spinning” los granos son más pequeños para el mismo sistema. Esta variación se explica para condiciones de enfriamiento “ultra-rápido”, por el cambio de velocidad de la rueda para cada sistema, mientras que para condiciones de colada podría estarse reflejando el efecto del boro, como se vio en las micrografías (fig.42 a) y 54 a)). El sistema que presenta este elemento tiene granos columnares más grandes, sin embargo, un mayor número de dendritas; mientras que para MnCoSi los granos columnares tienen dimensiones menores, pero casi no se aprecia la presencia de dendritas.

Los métodos de síntesis empleados permiten obtener aleaciones con geometrías diferentes: conos para colada y cintas en “melt-spinning”. Sin embargo, debido a que las velocidades de enfriamiento y el principio de fundición son diferentes (ya que en uno se emplea un arco eléctrico y en otro inducción), esto repercute sobre la cantidad de fase formada. Por esta razón se observan variaciones en los mapeos y porcentajes atómicos para cada sistema.

Los parámetros de red experimentales calculados en cada sistema muestran variaciones por método de síntesis y por composición química. Para método de síntesis, como ya se mencionó anteriormente, dicha variación se adjudica a la presencia de esfuerzos residuales por la alta velocidad de enfriamiento, así como al reajuste atómico. Para el caso de composición química esta diferencia en la aleación MnCoSiB se podría atribuir a la presencia de los átomos de Boro, los cuales debido a su radio atómico menor (comparado con el resto de los átomos constituyentes) podrían estar incorporándose de forma intersticial en la red, causando así su deformación.

En cuanto a las propiedades magnéticas, las aleaciones MnCoSi(B) también presentan variaciones significativas, las cuales se adjudican a la cantidad de fase ortorrómbica formada (MnCoSi), ya que para el caso de MnCoSi, ocurre un decremento de la M_s de las cintas por

la disminución de la cantidad de fase MnCoSi. La variación de los parámetros de red afecta principalmente la transición de Curie, la cual depende del parámetro de red de la celda unitaria.

Para el sistema MnCoSiB_[0.5], la M_s de las cintas aumenta. Para esta aleación, los valores de las mediciones de EDS indican que existe un exceso de Co, lo que puede favorecer la segregación de Co elemental, el cual posee una alta magnetización de saturación, la cual, a su vez, beneficia el valor total de M_s . Para este sistema el aumento apreciable de la T_c está relacionado con la posición intersticial de los átomos de boro que a su vez generan la variación de los parámetros de red, los cuales tiene una clara influencia sobre la interacción de intercambio y, por tanto, sobre la T_c como se ha explicado en la aproximación de campo medio.

Conclusiones

- Para los materiales metálicos estudiados, se observaron diferencias muy notorias en las microestructuras según la técnica de solidificación empleada. Esta diferencia en las microestructuras radica en la forma de colar el material, donde una se llevó de manera convencional en un molde de Cu y la otra sobre una rueda giratoria, esto conllevó a la diferencia en morfologías teniéndose granos columnares dendríticos (colada en molde) y equiaxiales (“*melt-spinning*”), lo cual a su vez está influenciado por la velocidad de enfriamiento. En el primer caso, se favorece la cristalización de granos columnares porque las paredes del molde propician puntos de nucleación que crecen en forma perpendicular a las paredes del molde y opuesta a la dirección de extracción de calor, mientras que, en el segundo caso, se favorece la precipitación de granos equiaxiales por la alta tasa de extracción de calor y por las dimensiones de menor tamaño, que ayudan a tener un menor gradiente de solidificación y así una estructura más homogénea.
- En el Gd la magnetización de saturación en condiciones de “*melt-spinning*” se ve afectada por la presencia de una fase secundaria no identificada por DRX, la cual pertenece posiblemente a un óxido de este metal.
- La temperatura de Curie para Gd varía debido a la velocidad de enfriamiento, la cual repercute en las distancias interatómicas debido a los esfuerzos generados en condiciones de “*melt-spinning*” afectando los parámetros de red y la homogeneidad química y microestructural, lo cual a su vez influye en la interacción de intercambio. La interacción de intercambio es directamente proporcional a la T_c .
- La técnica de colada en molde de Cu favoreció la formación de la fase MnCoSi a diferencia de “*melt-spinning*” donde se propició la segregación de Co, lo cual se debe al alta de enfriamiento que se alcanza con esta técnica. Lo que afecta la difusión y mejor homogenización de los elementos químicos.
- La magnetización de saturación de las aleaciones MnCoSi se ve afectada por la cantidad de fase MnCoSi formada y por la segregación de Co elemental, el cual favorece un valor de magnetización de saturación mayor.
- La temperatura de Curie para las aleaciones MnCoSiB_[0.5] incrementa en condiciones de “*melt-spinning*”, debido a que la posición intersticial del átomo de boro produce la deformación de la red, modificando las distancias interatómicas.
- La morfología de la microestructura en las aleaciones MnCoSi (granos dendríticos y equiaxiales) afecta las pendientes de las curvas de termomagnetización lo que a su vez repercute en la temperatura de Curie.

Bibliografía

- [1] Alloy Phase Diagrams Vol. 3. ASM Handbook, 1992.
- [2] American Society for Metals, "METALLIC GLASSES", American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073, (1987) pp. 97-160.
- [3] ASM Handbook, ASM International (1990). Properties of Pure Metals, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Vol 2. Pág. 1099–1201.
- [4] ASM Metals Handbook, Vol 02. Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials.
- [5] Asomoza, R. Fert, A y Reich, R. (1982). Gadolinium-heavy rare earth alloys: preparation, metallographic study and extraordinary hall. Laboratorio de Física de Sólidos asociado al Centro Nacional de Investigación Científica de la Universidad de París. París, Francia.
- [6] ASTM E-3 11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens
- [7] ASTM E-407 07 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys.
- [8] ASTM E-112 13 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
- [9] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, "The magnetocaloric effect and its applications" Bristol : Institute of Physics, 2003.
- [10] A.P Guimaraes,(1998) "Magnetism and Magnetic Resonance in Solids", Ed. Wiley - Interscience Publication.
- [11] A.Waske et al, MRS Bulletin 43 (2018) 269-272.
- [12] B.D.Cullity.(1956). Elements of X-RAY Diffraction. Addison-Wesley publishing company, Inc. USA. Pc. 461.
- [13] B.D. Cullity, C.D. Graham (2009) "Introduction to Magnetic Materials" WILEY. Segunda edición United States of America. Pp. 1-18, 197-357.
- [14] B.F.Yu, et al Int.J.Refrigeration 26 (2003) 622-636.
- [15] B. Yu, et al, Int.J. Refrigeration 33 (2010)1029-1060.
- [16] Cahn R.W., Haasen P., Physical Metallurgy: Alloys Rapidly Quench from the Melt, Vol. 2,3rd ed. Pc. 1779-1852, 1983.
- [17] Craik, J. Derek, "Magnetism: Principles and Applications", (1995) pp.20-115.
- [18] C. Suryanarayana & R. Inoue. (2018). "Bulk metallic glasses" USA. CRC Press. Segunda edición. Pc. 47-49, 141-143.
- [19] Dantzing J.A.(2016) Solidification. Lausanne. Suiza. Segunda edición. Pc. 446-451
- [20] Donal R. Askeland Edit Thomson, 3ra Edición México (1998).
- [21] Doyle Lawrence E., Manufacturing Processes and Materials for Engineers, pp. 121-124, 1984.
- [22] E.J.R. Plaza, J.C.P. Campoy, J.Magn Magn Mater 321 (2009) 446-449.
- [23] Howard H. Libermann (1993). Rapidly Solidified alloys. USA. Dekker. Pc. 78-89.
- [24] H. warlimont and R. Boll, (1982) J. Magn. and Magn. Mat., 26 97-105.
- [25] I.T.H Chang. (2000). Handbook of Nanostructured and Nanotechnology .U.K.Academic Press. Pc. 502-508.

- [26] Jiles D. (1998). "Introduction to magnetism and magnetic materials. Taylor and Francis. Segunda edición. Pp. 299-300.
- [27] Jones H., Microstructure Rapidly Solidified Materials, pp. 145-156, 1984.
- [28] Jun Liu a, Yu Si a, Yuanyuan Gong. Journal of Alloys and Compounds 701 (2017) 858-863.
- [29] J.M Barandiaran, P. Gorria, I. Orue, M.L Fdz.-Gubieda, F. Plazaola and A. Hernando, Phys. Rev B 54 (1996) 3026.
- [30] J.M.D Coey. (2009)"Magnetism and Magnetic Materials". Cambridge. Primera edición United States of America. Pp. 1-19, 92-95, 128-174, 231-244.
- [31] J.Q. Zhao a, H.X. Zhu a, C.L. Zhang a. Journal of Alloys and Compounds 735 (2018) 959-963
- [32] J.W. Lai, Z.G. Zheng, R. Montemayor. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 372 (2014) 86–90.
- [33] J. Zamora Mendieta. Propiedades magnéticas de aleaciones MnBi obtenidas mediante procesos de solidificación rápida. Tesis doctoral. México (2017) pc.76, 82.
- [34] K.H.J. Buschowland y F.R de Buer. (2003). "Physics of Magnetism and Magnetic Materials". KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS. Segunda edición. Ney York. Pp. 3-5,97-102,109-111.
- [35] Mangonon P.L., The Principles of Mterials Slection for Engineering Design, 1ª edición, Pearson Education, pp. 429-437, 2001.
- [36] Martin Glicksman. (2010). Principles of Solidification: an introduction to modern casting and crystal growth cencepts Springer Verlag. USA New York. Pc. 308-313.
- [37] Martínez Manuel. Obtención y caracterización de aleaciones Al-Ni nanoestructuradas. Tesis de maestría. UNAM. (2015) pc. 22-23.
- [38] Mathias Getzlaff. (2008) "Fundamentals of magnetism". Springer. Segunda edición. United States of America. Pp.1-43, 89-124.
- [39] M. A. Wahab. "Solid States Physics Structure and Properties of Materials", segunda edición (2005), pp. 505.
- [40] M. Balli, et al, Appl Phys Rev 4 (2017) 021305.
- [41] M. Hsini et al, J.Superduc Novel Magn 2018. DOI 10.1007/s10948-017-4167-5.
- [42] M.H.Phan et al, J. Magn Magn.Mater. 308(2007) 325-340.
- [43] M.L Fdz.-Gubieda, A. Garcia-Arribas, J.M. Barandiaran, R. Lopez Antón, I. Orue, P.Gorria, S. Pizzini and A. Fontaine, Phys. Rev. B 54 (1996) 3026.
- [44] Nicola A. Spaldin. (2010)" Magnetic materials, fundamentals and aplications". Cambridge. Segunda ediciónUnited States of America. Pp. 3-37, 65-95.
- [45] N.Raghu Ram et al, J.Supercon Novel Magn. 2018. DOI 10.1007/s10948-018-4666-z.
- [46] Pimiento Sandro. (2011). Vidrios metálicos: conceptos fundamentales. Editorial académica española. Pc. 39-45.
- [47] Q.Dong et al, J. Magn Magn Mater 319 (2007) 56-59.

- [48] Rodríguez Pereira Ana. Síntesis y Caracterización de aleaciones magnetocalóricas Gd.Fe. Tesis doctoral. Instituto tecnológico de Costa Rica. (2016). Pc. 17-22.
- [49] Schey J. A., Procesos de Manufactura, Mc Graw-Hill interamericana, 2002.
- [50] S.Yu et al, Phys Rev B 57 (1998) 3478-3490.
- [51] T. R. Anantharaman, 1984. Metallic Glasses Production, Propierties and Aplications, Materials Science Surveys No. 2, pp. 47-56.
- [52] T.R. Anantharaman & C. Suryanarayana. (1987). Rapidly Solidified Metals. USA. Trans Tech Publications.Pc. 47-.56.
- [53] V. Franco et al, Annu.Rev.Mater.Res. 42 (2012) 305-342.
- [54] V.K Pecharsky, K.A. Gschneider, Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, J. Magn. Mater. 200 (1999) 44.
- [55] Web elements. Consultado en <https://www.webelements.com/gadolinium/>
- [56] William D. Callister Jr. (1995). Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales. Edit. Reverte México.
- [57] William F. Smith. (1998). Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Edit. McGrall-Hill, 3ra Edición España