



FACULTAD DE FÍSICA

GRADO EN FÍSICA

**Caracterización de Materiales Magnéticos Blandos para
Aplicaciones Energéticas**

AUTOR: GONZALO RIVERA SIERRA

TUTORES: VICTORINO FRANCO GARCÍA Y LUIS MIGUEL MORENO RAMÍREZ

DEPARTAMENTO: Física de la Materia Condensada

ÁREA DE CONOCIMIENTO: Física de la Materia Condensada

D Gonzalo Rivera Sierra

Sevilla, mayo de 2023

AGRADECIMIENTOS

Antes de empezar con el desarrollo del trabajo, me gustaría mostrar mis agradecimientos a todas las personas que, aunque hayan aportado un granito de arena o una playa entera, han sido de ayuda vital para la realización de este.

A mis tutores Luis Miguel Moreno Ramírez y Victorino Franco García, por todo el tiempo que me han dedicado para tanto resolver dudas como para ayudarme con toda la parte experimental, aun teniendo el calendario hasta arriba.

A los integrantes del grupo de investigación de sólidos no cristalinos que han estado presentes en la realización del trabajo: Jia Yan Law y Álvaro Díaz García; y a los alumnos realizando doctorado en este grupo: Jorge y Aun Schawz, que tanto me han ayudado y me han hecho más amena la realización de la experiencia.

A mi pareja que tantos ánimos me ha dado en momentos fáciles, no tan fáciles, difíciles y no tan difíciles y que, además, me ha mostrado su ayuda en todo lo que estuviera a su alcance.

A mis compañeros de clase, que me han ayudado en toda duda que pudiera tener al realizar este tipo de trabajo.

A mis amigos por todo el apoyo constante durante los meses de realización del trabajo.

Y, por último, a mi familia por el apoyo cuando las cosas no iban bien y el entender que no puedo estar en contacto con ellos todo el tiempo que me gustaría.

Muchas gracias a todos, con estos apoyos todo es más fácil.

ÍNDICE

1	RESUMEN	1
2	INTRODUCCIÓN	2
2.1	Materiales magnéticos blandos	3
2.2	Aleaciones de alta entropía	6
2.3	Objetivos	8
3	MÉTODOS EXPERIMENTALES	9
3.1	Fundido por arco y tratamientos en horno resistivo	9
3.2	Difracción de rayos X	10
3.3	Microscopía electrónica de barrido	12
3.4	Magnetometría de muestra vibrante	19
4	RESULTADOS	21
4.1	Síntesis de las aleaciones	21
4.2	Análisis microestructural	23
4.3	Análisis composicional	26
4.4	Análisis magnético	35
5	CONCLUSIONES	41
6	BIBLIOGRAFÍA	44

1 RESUMEN

Los materiales magnéticos blandos tienen una gran importancia en el ámbito energético y, por consiguiente, en el campo de investigación de materiales. Recientemente, han salido a luz las aleaciones de alta entropía como materiales magnéticos blandos, las cuales, aparte de conseguir grandes propiedades magnéticas, tienen unas propiedades mecánicas, como la dureza o la tenacidad, que tienen una gran importancia para diversas aplicaciones. Además de estas propiedades adicionales a las magnéticas, estas aleaciones se obtienen con técnicas de síntesis convencionales, es decir, no requieren de técnicas complejas como muchos de los materiales magnéticos blandos con menores coercitividads como los materiales amorfos y nanocristalinos.

En este trabajo se obtiene una aleación de alta entropía que actúa como referencia y que ya ha sido estudiada en la bibliografía ($\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Co}_{27.7}\text{Al}_{7.0}\text{Ta}_{5.0}$) y, adicionalmente, una nueva aleación a partir de la referencia reemplazando el Ta por Nb ($\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Co}_{27.7}\text{Al}_{7.0}\text{Nb}_{5.0}$). Ambas muestras serán sometidas a un tratamiento térmico con el fin de estudiar su efecto en las propiedades del material as-cast. Ambas composiciones son caracterizadas microestructural y magnéticamente. La caracterización microestructural se realizará mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que para la caracterización magnética se empleará un magnetómetro de muestra vibrante con ayuda de un horno para variar la temperatura de la muestra.

Los resultados obtenidos muestran que ambas aleaciones de alta entropía muestran una única fase cristalina FCC sin la aparición de fases secundarias, aunque se detecta segregación de Ta y Nb, respectivamente. Como resultado a destacar, la composición propuesta con Nb muestra unas propiedades más prometedoras, con menores coercitividads y mayores valores de imanación de saturación que las muestras de referencia que contienen Ta. En ambas composiciones el tratamiento térmico provoca cambios sustanciales en ciertas propiedades que se explican por la variación composicional que estos producen.

2 INTRODUCCIÓN

Un material ferromagnético se define como aquel que muestra imanación en ausencia de campo magnético aplicado. Cuando se aplica un campo magnético exterior, la imanación de estos materiales muestran un característico comportamiento histerético. Así, se puede trazar el correspondiente ciclo de histéresis, único para cada material y simétrico en ambos ejes, como

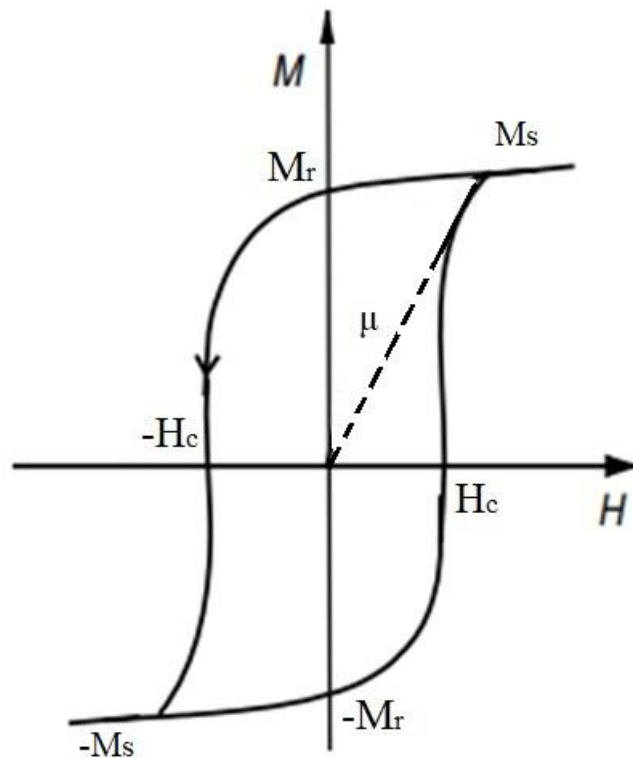


Figura 1. Ciclo de histéresis típico cualitativo de un material ferromagnético donde "M" es la magnetización del material y "H" es el campo externo aplicado. [1].

el mostrado en la Figura 1, donde el eje x es el campo aplicado (H) y el eje y es la imanación del material (M). En este se ilustra la respuesta magnética del material en función del campo aplicado, imanándose y desimanándose, siguiendo dicho ciclo al aumentar o disminuir el campo. Existen principalmente dos magnitudes usadas para caracterizar los ciclos de histéresis: la coercitividad y la remanencia. La coercitividad, lo que en la Figura 1 es H_c , es el valor del campo magnético necesario para anular la magnetización en el material previamente saturado, es decir, el corte del ciclo con el eje X. Por otro lado, la remanencia es, análogamente, el valor de la magnetización del material cuando el campo externo aplicado es nulo, lo que en la Figura 1 es M_r .

El ciclo de histéresis estará influenciado por las pérdidas que sufre el material cuando se magnetiza y desmagnetiza. Las dos fuentes principales que generan estas pérdidas son:

- Pérdidas por histéresis.
- Pérdidas por corrientes parásitas o de Foucault.

Las pérdidas por histéresis se producen cuando se magnetiza y desmagnetiza el material, lo que genera que el material tenga una tendencia a disipar energía en forma de calor. Este proceso se debe a que la relación entre la magnetización del material con el campo externo aplicado, es decir, el ciclo de histéresis no sigue una tendencia lineal reversible, sino que hay una cierta área entre la curva de imanación y desimanación. Esta energía disipada como calor a raíz de las imanaciones y desimanaciones, a medida que aumenta, puede causar un aumento de temperatura en el material.

Por otro lado, las pérdidas por corrientes de Foucault se producen cuando el material se somete a un campo magnético alterno. Este campo crea corrientes eléctricas internas en el material, lo que a su vez produce una disipación de energía en forma de calor y, así, afectar a la respuesta magnética y a la forma de la curva histéresis del material.

Los principales métodos para reducir estas pérdidas (área entre las curvas que forman el ciclo de histéresis) son, en primer lugar, recurrir a materiales con un alto valor de resistividad eléctrica, ya que esto disminuye las corrientes parásitas y utilizar materiales con una estructura de grano ultrafino, en la cual se facilita el desplazamiento de las paredes de dominio, lo que reduce las pérdidas por histéresis. Por último, en función de las condiciones de trabajo específicas que se nos presenten, se puede estudiar la forma y tamaño específica que deben mostrar estos materiales para que reduzcan las pérdidas. [1], [2].

2.1 Materiales magnéticos blandos

Un buen material magnético blando es aquel que presenta una histéresis pequeña, baja magnetostricción, alta imanación de saturación (M_s , mostrada en la Figura 1) y la mayor permeabilidad magnética posible. Esta permeabilidad, μ , es referida al campo interno del material y da cuenta de la relación entre coercitividad y polarización. Esta permeabilidad está representada en la Figura 1 de manera cualitativa. Mientras que la magnetostricción es la respuesta mecánica del material ante cambios en el campo magnético aplicado.

Estos materiales tienen un papel fundamental en el mundo energético actual, debido a su función como núcleos magnéticos en transformadores, motores o generadores eléctricos. Así, cuanto menor sea la coercitividad, menores serán las pérdidas energéticas y, por lo tanto, mayor será su eficiencia energética.

Actualmente, los materiales más ampliamente usados son aleaciones cristalinas basadas en hierro, los aceros eléctricos. Esto se debe a su alta abundancia y bajo precio, así como por la facilidad para su obtención. Estos aceros se utilizan en motores baratos para productos de consumo como lavadoras, aspiradoras, frigoríficos o ventiladores, donde las pérdidas son de poco interés para el fabricante, ya que tienen una coercitividad entre 40 y 80 A/m.

Por otro lado, tenemos las aleaciones basadas en hierro (Fe) y níquel (Ni), en las cuales se pueden obtener una gran variedad de útiles propiedades magnéticas. En este caso, el beneficio económico viene dado por una gran variedad de componentes magnéticos de formas y tamaños muy diversos. La característica en la que resaltan estas aleaciones es en la baja coercitividad (consiguiendo valores mínimos de ~ 3 A/m), que se obtiene mediante un tratamiento térmico cuidadosamente controlado.

Alternativamente, las aleaciones amorfas basadas en cobalto (Co) e hierro (Fe) muestran los valores de permeabilidad más altos alcanzados hasta el momento, consiguiendo la coercitividad más baja de todos los materiales magnéticos blandos (~ 0.5 A/m). Sin embargo, el empleo de Co, un material crítico y poco abundante, así como las complejas técnicas de síntesis, como el enfriamiento ultrarrápido a unos 10^6 K/min, hacen inviable su uso a gran escala.

Otro grupo de materiales magnéticos blandos a destacar son las ferritas. Estos son materiales cerámicos compuestos de óxido de hierro y otros metales, como zinc o níquel, que al ser espinelas ferrimagnéticas, tienen una coercitividad más alta y una imanación de saturación más baja que las aleaciones vistas anteriormente, pero que por su carácter aislante no sufren las pérdidas por corrientes de Foucault y son utilizadas en sistemas en los que se trabaje con altas frecuencias. [1], [2].

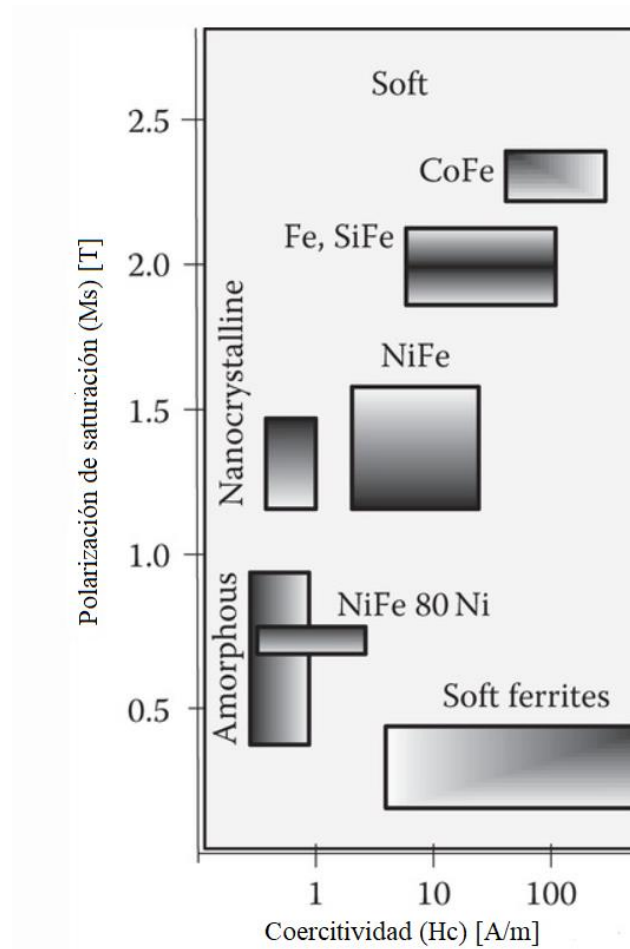


Figura 2. Rango de coercitividad y saturación de los diferentes materiales magnéticos blandos más conocidos. [20].

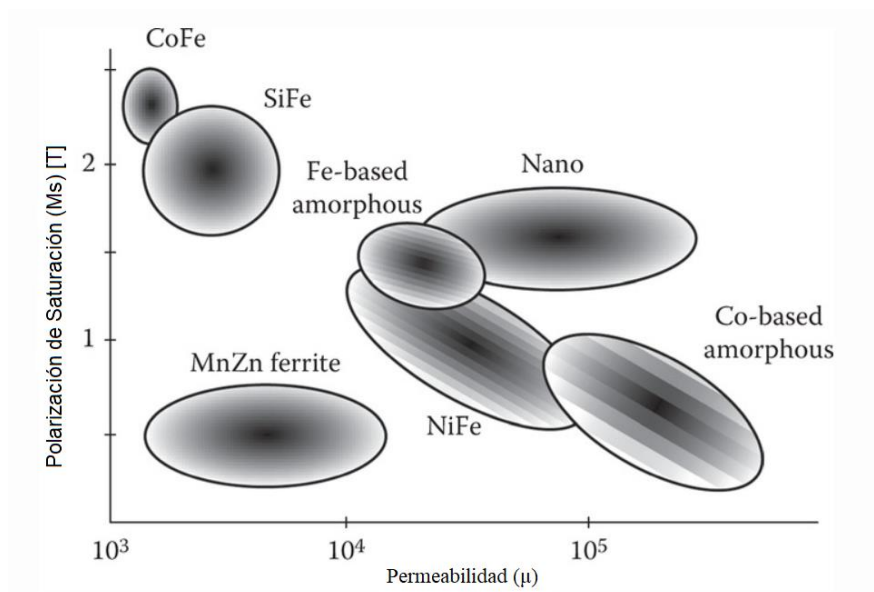


Figura 3. Gráfica comparativa de la permeabilidad y saturación de los diferentes materiales magnéticos blandos más conocidos. [20].

2.2 Aleaciones de alta entropía

Con todo lo visto en el apartado anterior, parece que ya tenemos cómo deben ser todas las propiedades de los materiales magnéticos blandos. Sin embargo, dependiendo de qué aplicación le demos a cada material, este deberá tener unas características físicas, no solo magnéticas, que se adapten a dicha aplicación. Por ejemplo, los materiales magnéticos blandos aplicados en motores eléctricos a menudo deberán soportar cargas mecánicas elevadas, con lo cual, debemos obtener aleaciones magnéticas blandas que tengan alta resistencia y ductilidad.

Centrándonos en este caso, el objetivo es encontrar un tipo de material magnético blando con este perfil multipropiedad, en el que además de tener las características magnéticas deseadas debe ser dúctil y resistente frente a la distorsión mecánica. Estas propiedades mecánicas en los materiales metálicos se producen por defectos en la red y por dislocaciones cristalinas. Sin embargo, estos defectos pueden anclar las paredes de dominio magnético, lo que provoca un aumento de la coercitividad del material, perdiendo así su carácter magnético blando. Con todo esto, la tarea de obtener un material magnéticamente blando y que a su vez sea mecánicamente fuerte es la de encontrar un equilibrio entre dos estrategias de diseño excluyentes entre sí.

Para resolver este dilema, recientemente, han salido a la luz las aleaciones de alta entropía, o también llamadas, aleaciones multicomponentes [3]. Esta se define como la combinación de al menos 5 elementos con concentraciones alrededor del 20 % atómico en una misma estructura cristalina. Se ha de destacar que estas aleaciones son obtenidas mediante técnicas de síntesis convencionales, es decir, no requieren técnicas complejas que reduzcan su potencial aplicabilidad. La etiqueta de alta entropía viene del alto desorden atómico existente en comparación con las aleaciones tradicionales (principalmente binarias o ternarias). Este desorden da las propiedades mecánicas mencionadas anteriormente y, además, se ha demostrado que tienen un alto potencial como material magnético blando. De hecho, estas aleaciones pueden cerrar el conflicto existente entre aleaciones cristalinas y amorfas, es decir, pueden obtener coercitividades por debajo de 1 A/m mediante técnicas de síntesis convencionales. En el artículo [4] se realiza un estudio muy completo de la aleación de alta entropía con una composición de $\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Co}_{27.7}\text{Al}_{7.0}\text{Ta}_{5.0}$ en porcentaje atómico, comprobando que tiene unas propiedades magnéticas blandas y además unas propiedades mecánicas que se ajustan a todo lo mencionado anteriormente. En este trabajo se va a tratar de replicar y mejorar dicha aleación.

En la Figura 4 podemos ver la comparación de una estructura cristalina FCC de un elemento, con lo cual, con mínima entropía en a), en la que los átomos del elemento, A, están ordenados perfectamente en su red, y en b) la de una aleación de 5 componentes de alta entropía en la que los átomos de los elementos coexisten en las mismas posiciones. Además, en la Figura 5 podemos ver otra perspectiva de una aleación de alta entropía similar a la de la Figura 4 b), en la que vemos que en las posiciones de la red coexisten varios elementos.

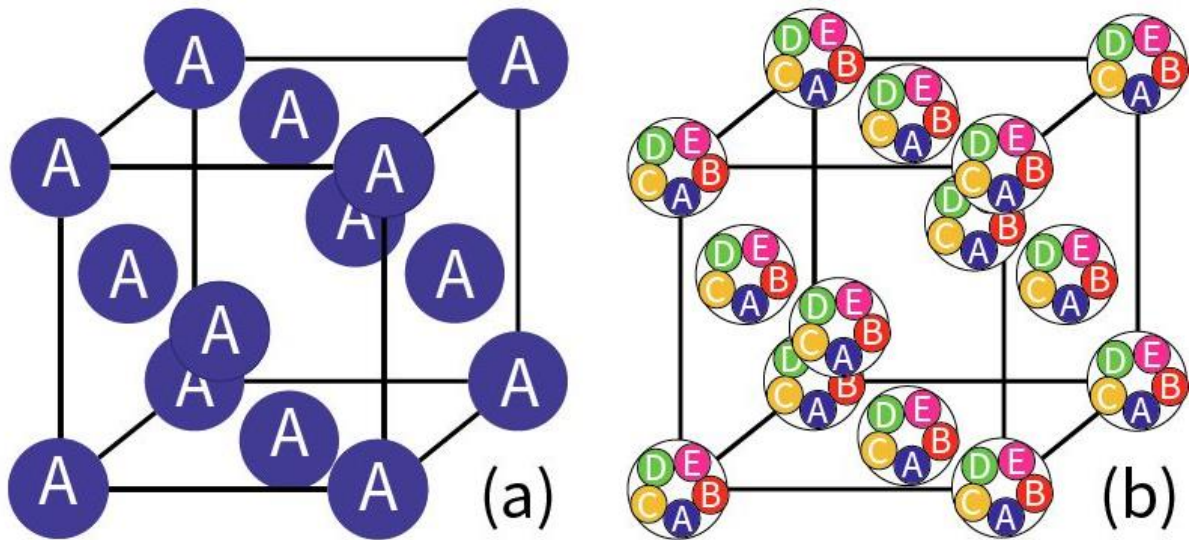


Figura 4. Estructura cristalina (FCC) con baja entropía en (a), en la que los átomos de la red son de un sólo contiene un elemento A, y con alta entropía en (b), en la que coexisten átomos de varios elementos distintos A, B, C, D, E.

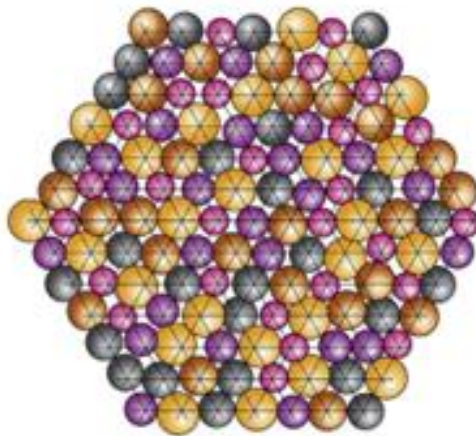


Figura 5. Representación atómica de una solución compleja y concentrada donde no hay una especie de átomo dominante. La variabilidad en las posiciones de los átomos contribuye a una entropía configuracional en exceso.[21].

2.3 Objetivos

Este trabajo tiene como objetivo general la síntesis y caracterización de una prometedora aleación de alta entropía de composición $\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Co}_{27.7}\text{Al}_{7.0}\text{Ta}_{5.0}$ [4], con propiedades magnéticamente blandas. Además, se propone una nueva variante composicional reemplazando el Ta por Nb, es decir, con composición $\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Co}_{27.7}\text{Al}_{7.0}\text{Nb}_{5.0}$. Ambas composiciones se sintetizarán mediante fundido por arco eléctrico para posteriormente someterse a un tratamiento térmico con el fin de homogeneizar las muestras. Tanto la muestra obtenida del fundido como la tratada térmicamente, serán caracterizadas. La caracterización microestructural y composicional se llevará a cabo mediante las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido con opción de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva. La caracterización magnética se llevará a cabo mediante magnetometría de muestra vibrante con opción para la variación de la temperatura de la muestra.

3 MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.1 Fundido por arco y tratamientos en horno resistivo

Para la síntesis de nuestras aleaciones vamos a tener que utilizar un horno de fusión de arco y para el posterior tratamiento térmico, con el fin de aumentar el tamaño de grano y observar las diferencias estructurales y magnéticas, vamos a utilizar un horno resistivo.

El horno de fusión de arco compacto utilizado es de la marca Edmund Bühler GmbH y modelo MAM-1, este se muestra en la Figura 6. Este está diseñado para cantidades de fusión de aproximadamente 5-20g a una temperatura de hasta 3500 °C (3773 K), está compuesto por una pequeña cámara de fusión, un electrodo móvil libre y refrigerado por agua, una placa de crisol refrigerada y un fuerte generador de fusión integrado. [5].



Figura 6. Horno de arco compacto Edmund Bühler GmbH MAM-1. [5].

El horno resistivo que se ha utilizado es uno convencional, en el que introduciremos nuestras muestras en una probeta sellada en atmósfera de argón. Este tratamiento se realizará por 4 días (96 horas) a 900 °C (1173 K).

3.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que nos permite conocer la estructura cristalina de los materiales, pero para comprenderla hay que tener claro ciertos conceptos.

Toda radiación X puede ser dispersada por un átomo, pero si juntamos muchos de ellos en un espacio dado y hacemos incidir esta radiación, las ondas dispersadas de todos los átomos pueden interferir entre sí. Si estas ondas, además de interferir, están en fase, interfieren de manera constructiva y obtenemos haces difractados en direcciones específicas. Estas direcciones que obtenemos están dadas por la longitud de onda de la radiación incidente en el conjunto de átomos y por la disposición y geometría de nuestro conjunto de átomos. Este conjunto de átomos ordenados con cierta geometría será la estructura cristalina de nuestro material a estudiar. La ley de Bragg nos va a dar estas direcciones en las cuales se produce la interferencia constructiva de los haces difractados [6]. Esta ley se muestra en la ecuación (1)

$$\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (1)$$

donde d es el espaciado interplanar y 2θ es el ángulo de dispersión.

Ahora, supongamos que obtenemos un espectro de difracción de rayos X como el mostrado en la Figura 7, donde en el eje x se representa el ángulo de dispersión de las ondas, 2θ , y en el eje y la intensidad de la radiación recolectada en cada dirección. Entonces, teniendo en cuenta que, si la estructura cristalina es cúbica (como las que vamos a tratar en esta experiencia), la distancia entre planos, d , está relacionada con los índices de Miller de cada plano y con el parámetro reticular de la celda primitiva tal que

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (2)$$

y relacionando esta ecuación con la ecuación (1), se obtiene

$$\text{sen}^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

Con esta ecuación, estamos en posición de, a raíz del parámetro reticular y el ángulo de difracción de los máximos, saber los índices de Miller de los planos en los que se han dispersado estas ondas y, por consiguiente, la estructura cristalina del material de estudio. [7].

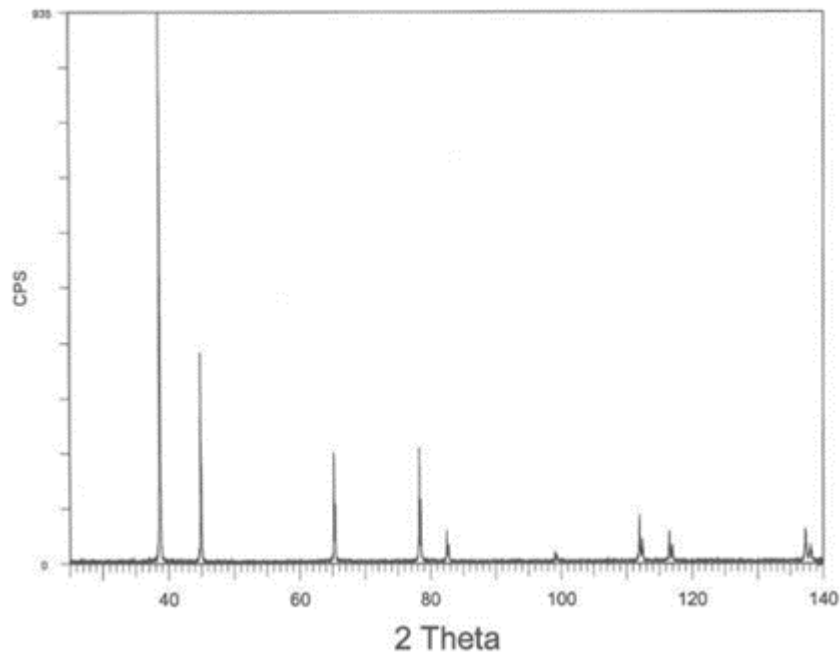


Figura 7. Espectro de difracción de rayos X del aluminio a modo de ejemplo. [6].

La obtención de los espectros de difracción de rayos X de las muestras ha sido realizada con un difractómetro de rayos X para estudio de capas y superficies, modelo D8 Discover A25 de la marca Bruker. Este es un difractómetro versátil con cuna de Euler, goniómetro horizontal ($\theta:2\theta$) y fuente de Cu ($\lambda_{K\alpha_1} = 1.54060 \text{ \AA}$). Este fue configurado en haz puntual con detector de área (Vântec) para estudios de microdifracción (resolución espacial de $50\mu\text{m}$), incidencia rasante, textura y tensiones residuales. El difractómetro usado se muestra en la Figura 8, está disponible en el laboratorio de rayos X de uno de los centros de investigación de la Universidad de Sevilla, el CITIUS [8], y las condiciones experimentales de medida para nuestras muestras fueron impuestas por los responsables correspondientes del centro [9].

Debido a las propiedades mecánicas de este tipo de aleaciones tratadas, ya mencionadas en el apartado 2.2, nos fue imposible molerlas para obtener una fracción de estas en polvo para realizar así un análisis de difracción en polvo y ver la estructura cristalina en todas las direcciones, no solo en una superficie. Por lo cual, se pulieron las 4 muestras de manera en que en todas obtengamos una cara casi completamente plana. Una vez realizado estos pulidos a las muestras, se colocaron todas con una base de plastilina, para que el plano de la muestra tenga la dirección deseada (horizontal), en el sistema de

rendijas Soller disponible en el CITIUS para hacer todas las medidas de las dispersiones de rayos X.



Figura 8. Difractómetro D8 Discover A25 para estudio de capas y superficies. [9].

3.3 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, sus siglas en inglés) es una de las herramientas de caracterización más utilizadas por científicos e ingenieros en el ámbito de los materiales. Estos microscopios nos dan información de muy alta resolución sobre la química y la cristalografía local de nuestras muestras. Estos datos, junto con la información morfológica de nuestras muestras, nos van a permitir caracterizarlas microestructuralmente. Una buena descripción cualitativa de las señales que se generan cuando un haz de electrones interactúa con una muestra sólida, y que por consiguiente se

generarán en el interior del microscopio, se muestra en la Figura 9. Las señales más frecuentemente detectadas en el microscopio son los electrones retrodispersados de alta energía, los electrones secundarios de baja energía y los rayos X, mientras que las señales menos comunes son los electrones Auger, la catodoluminiscencia y las mediciones de la corriente inducida por el haz. [10].

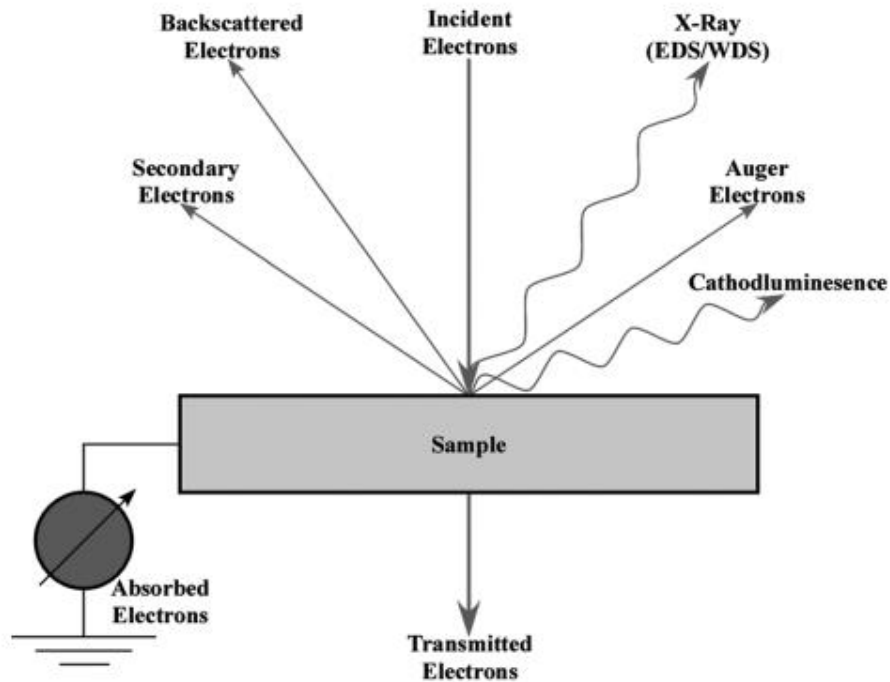


Figura 9. Ilustración esquemática de las posibles señales creadas cuando un haz de electrones interactúa con una muestra sólida. [22].

A diferencia de la microscopía electrónica de transmisión convencional (TEM, sus siglas en inglés), en SEM se miden las señales emitidas por la muestra en función de la posición del haz enfocado de electrones incidente sobre la misma. Esto nos permite que la imagen se recoja de manera secuencial en toda la superficie de la muestra. Sin embargo, este funcionamiento involucra dos problemas de importancia crítica en el estudio de las imágenes resultantes:

- La naturaleza de la sonda de electrones incidente en la muestra.
- La forma en la que los electrones incidentes interactúan con la materia.

En la Figura 9 podemos observar todas las señales que salen de nuestra muestra de estudio cuando un haz de electrones incide sobre ella. Todas ellas se pueden utilizar para formar imágenes. Sin embargo, tal y como se ha mencionado anteriormente, las más utilizadas para la formación de estas imágenes son electrones secundarios (Secondary Electrons,

SE) y electrones retrodispersados (BackScattered Electrons, BSE). [11]. Estos dos son los que vamos a medir nosotros en nuestro microscopio electrónico de barrido para obtener las imágenes.

Para obtener la composición del material el microscopio registra la señal de rayos X saliente del material. Estos rayos X son producidos a raíz de fluorescencia de rayos X por excitación electrónica, en la cual, con el haz de electrones incidente en el material podemos excitar electrones de los átomos del material a capas superiores o incluso extraerlo del átomo, estos electrones al desexcitarse volviendo al estado inicial o al dejar vacantes, si son extraídos del material, pueden producir rayos X característicos del átomo que los emita. Estos son producidos por las desexcitaciones de los electrones previamente excitados o de los electrones de capas superiores al ocupar la vacante generada si se ha extraído del átomo el electrón. Así, registrando esta señal con un espectrómetro de dispersión de energía de Rayos X, EDS (Energy Dispersive Spectrometer), para microanálisis, incorporado en el microscopio electrónico de barrido, podemos obtener el espectro de radiación de fluorescencia de rayos X de los átomos que componen el material y, así, obtener información precisa sobre la composición de este. En la Figura 10 se puede observar un espectro de fluorescencia de rayos X producida en una de nuestras aleaciones en el microscopio electrónico de barrido usado en este trabajo.

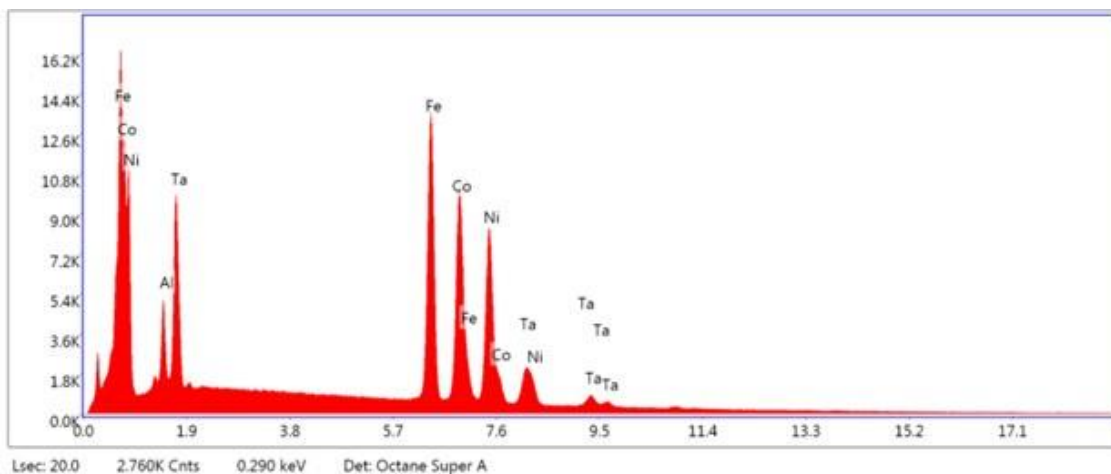


Figura 10. Espectro de dispersión de energía de Rayos X de la aleación $Fe_{32.6}Ni_{27.7}Co_{27.7}Al_{7.0}Ta_{5.0}$ a modo de ejemplo. En el eje y se representa la intensidad de la radiación y en el eje x la energía de esta.

En nuestra experiencia se utilizará un microscopio electrónico de barrido de alta resolución FEI Teneo, mostrado en la Figura 11. Este puede realizar estudios de muestras muy diferentes, desde muestras eléctricamente aislantes hasta muestras magnéticas (nuestro caso). Permite obtener imágenes de la superficie de muestras tanto pulidas como

con topografía abrupta, pudiendo obtener, imágenes de grandes regiones de la muestra a alta magnificación mediante pegado. Tiene capacidad para realizar estudios de composición elemental a raíz de un software incorporado, MAPS, que realiza y monta de manera automática las imágenes microestructurales, para así poder barrer grandes áreas de trabajo, además, permite mostrar y guardar hasta 4 señales de los detectores simultáneamente. La cámara de muestras es de gran capacidad y versatilidad y el portamuestras permite montar hasta 18 muestras a la vez, pudiendo navegar de manera rápida y fácil por las distintas muestras. Este portamuestras del interior de la cámara de muestras se muestra en la Figura 12, que es una imagen tomada con el propio microscopio de su interior [12].



Figura 11. Microscopio electrónico de barrido FEI Teneo. [12].

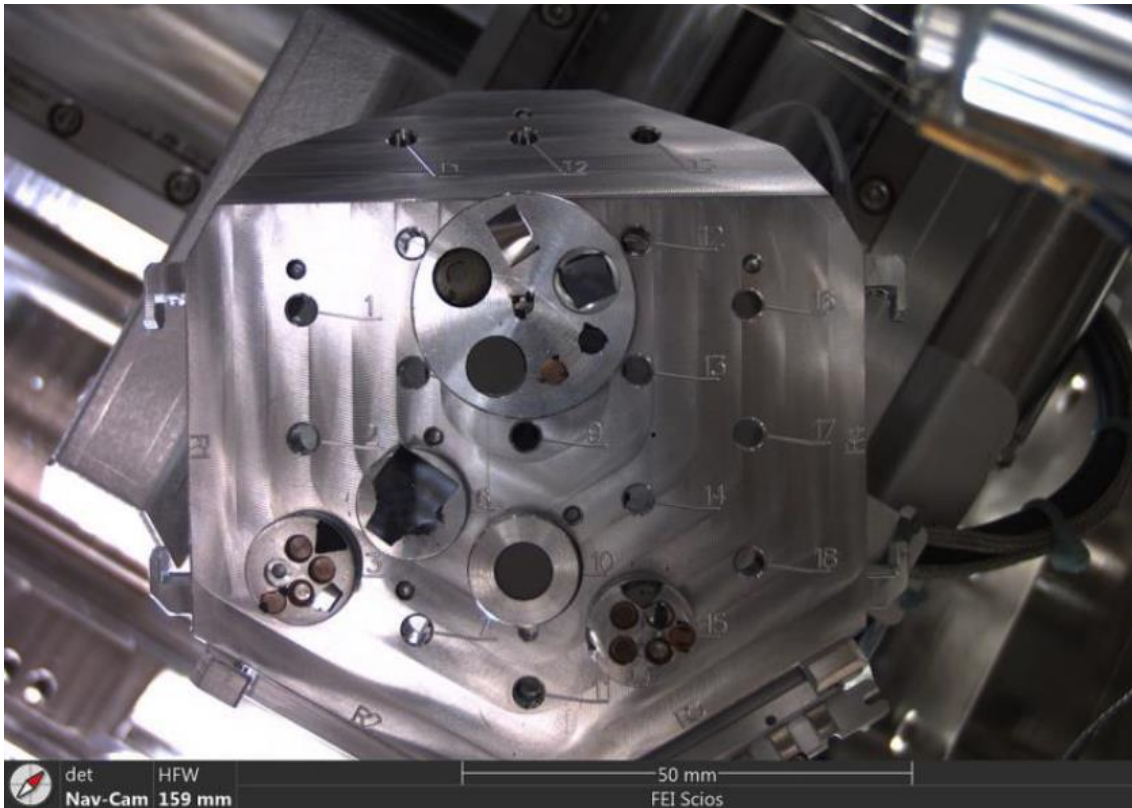


Figura 12. Interior de la cámara de muestras del microscopio electrónico de barrido FEI Teneo. [12].

Para el montaje de las muestras en el interior del microscopio y realizar las correspondientes medidas, lo primero que se realizó fue conseguir láminas finas de las muestras (espesor aproximado de 1 mm). Esto se hizo con una cortadora IsoMet 5000 como la mostrada en la Figura 13. Esta es una sierra lineal automática que incluye el sistema SMARTCUT de ajuste automático de la velocidad de avance, que permite realizar cortes consistentes y de calidad, evitando daños a la máquina y a la muestra. Un sistema de posicionamiento de muestras de 2 μm permite realizar aplicaciones de precisión y posibilita el corte de muestras delicadas sin peligro de deformación [12].

Una vez obtenidas las láminas de cada muestra a estudiar, se embuten de dos en dos (las que contienen tántalo en una resina y las que contienen niobio en otra resina) en resina para adecuarse al portamuestras de nuestro microscopio electrónico de barrido y para poder ser pulidas a nivel microscópico. Este proceso se realizará con la prensa de montaje automático en caliente Buehler Simplimet 1000 como la mostrada en la Figura 14. [12].

Cuando ya tenemos las muestras embutidas en resina, se procede al pulido microscópico, para ello vamos a hacer un pulido progresivo, en el que los primeros serán con papel de lija con granos más gruesos e iremos disminuyendo este tamaño de grano hasta el nivel

de 1 μm . Este pulido se llevará a cabo con una pulidora automática con control de presión y tiempo Buehler Ecomet 250, mostrada en la Figura 15. [12].



Figura 13. Cortadora IsoMet 5000. [12].



Figura 14. Prensa de montaje automático en caliente Buehler Simplimet 1000. [12].

Métodos experimentales

En total se realizaron 12 procesos de pulido, que, como hemos dicho, fue gradual en tamaño de grano del papel de lija y en tiempo, variando este entre 15 y 5 minutos en cada proceso.

Con todo esto realizado, ya estamos en posición de obtener las medidas correspondientes con el microscopio electrónico de barrido. Las dos pastillas de resina con las muestras de tántalo y niobio, respectivamente, se medirán por separado en el microscopio, es decir, introducimos una pastilla y hacemos las medidas y posteriormente sacamos esta y metemos la otra. Las imágenes que vamos a obtener con el microscopio serán en modo de electrones retrodispersados (BSE) o en modo de electrones secundarios (SE), tal y como se ha mencionado anteriormente, esto está relacionado con la radiación electrónica que mide el detector para registrar la imagen y así tener diferentes tipos de obtención de la misma imagen. Todas estas fueron tomadas con un voltaje de aceleración del haz de electrones incidentes en la muestra de 20 kV.



Figura 15. Pulidora automática Buehler Ecomet 250. [12].

3.4 Magnetometría de muestra vibrante

La magnetometría de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés) es una técnica muy versátil para obtener el valor del momento magnético de una muestra cuando esta vibra perpendicularmente a un campo de magnetización uniforme. Esta pertenece a la clase de técnicas de medición magnética más usadas en laboratorios de investigación. El instrumento y la técnica fueron desarrollados por Simon Foner en 1959 [13]. Este método se basa en la ley de inducción magnética de Faraday para obtener los valores de magnetización de la muestra y, además, se pueden detectar cambios tan pequeños en la magnetización como 10^{-6} emu (10^{-9} A·m², en unidades del SI, [14]). En nuestro caso, colocamos la muestra magnética en el montaje ilustrado en la Figura 16 y la Figura 17.

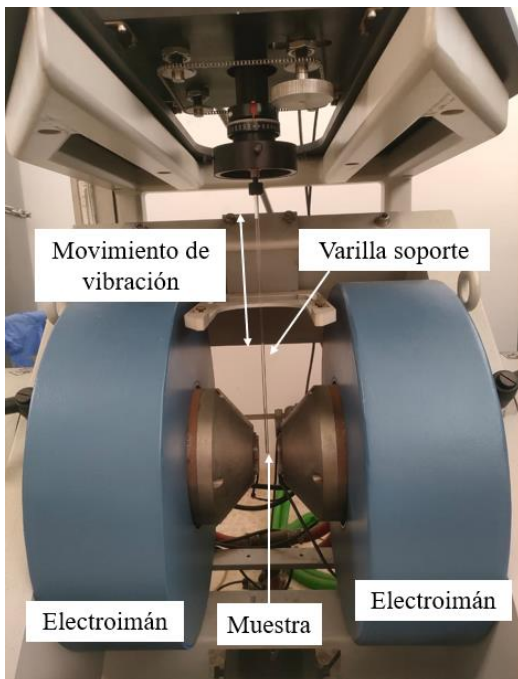


Figura 16. Montaje completo del VSM usado en este trabajo.

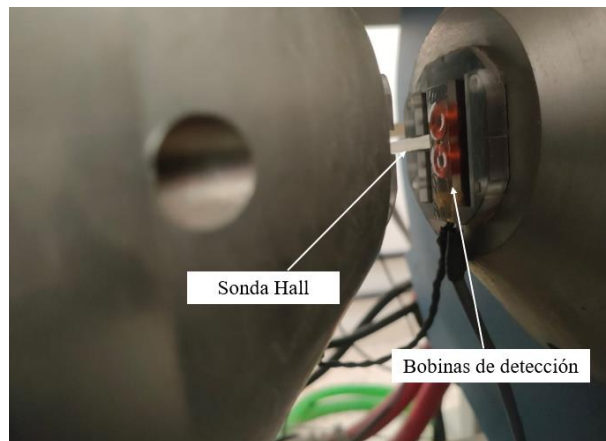


Figura 17. Zona interior de los electroimanes, donde se encuentran una sonda Hall y las bobinas de detección para obtener las medidas de la imanación en la muestra.

Para obtener la medición, la muestra se somete a una vibración constante vertical a una frecuencia fija, f , de aproximadamente 75 Hz y a una amplitud fija de entre 1 y 3 mm. El cambio del flujo magnético que genera la muestra en unas bobinas de detección, proporcional al momento magnético de la misma, provoca una fuerza electromotriz inducida en ellas. El voltaje inducido se introduce en un amplificador lock-in, eliminando así el ruido de las medidas, para obtener la información del momento magnético de la muestra. Por otro lado, las bobinas de captación están diseñadas para asegurar una respuesta lineal a lo largo de la longitud de la vibración y eliminar la señal del campo DC aplicado, así, obtenemos valores de la medición muy precisos.

Métodos experimentales

La posición óptima de la muestra en el montaje se denomina “punto de silla” y se determina mediante una calibración del momento máximo en altura y momento mínimo en el eje de los polos electromagnéticos a campo aplicado constante.

Cabe destacar que los VSM son instrumentos extremadamente flexibles y se pueden construir con electroimanes convencionales para campos moderados ($H < 2.5$ T) o con imanes superconductores donde se adquieren campos aplicados mucho mayores. Además, el entorno de la muestra se puede diseñar para que alcance tanto temperaturas criogénicas (~ 2 K) como altas temperaturas (~ 1000 K), lo que nos va a permitir medir las temperaturas de Curie de las diferentes muestras tratadas en este trabajo. [15], [16].

Por último, para proceder con las medidas de las propiedades magnéticas, vamos a montar nuestras muestras en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) totalmente integrado de marca Lake Shore y modelo 7400-S Series. Este magnetómetro se muestra en la Figura 18 y es el mismo que el mostrado en la Figura 16 y la Figura 17 en más detalle. Está basado en electroimanes de baja sensibilidad al ruido (low-noise floor electromagnet-based, en inglés) que presentan una capacidad de trabajo bajo el amplio rango de temperaturas de 4.2 K a 1273 K (-269 °C a 1000 °C). Este tiene una amplia variedad de configuraciones de uso, que incluyen criostatos de baja temperatura, bobinas vectoriales, autorrotación y un horno de alta temperatura, que en nuestra experiencia nos va a permitir medir las temperaturas de Curie de las muestras. [17].



Figura 18. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) totalmente integrado Lake Shore 7400-S Series. [17].

4 RESULTADOS

4.1 Síntesis de las aleaciones

Como ya se ha mencionado en el apartado 2.3, las aleaciones a realizar son $\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Co}_{27.7}\text{Al}_{7.0}\text{Ta}_{5.0}$, a la que denominaremos FNCA-Ta (por las iniciales de los solutos utilizados), y $\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Co}_{27.7}\text{Al}_{7.0}\text{Nb}_{5.0}$, a la que denominaremos FNCA-Nb por la misma razón, en porcentaje atómico.

Se prepararon 5 gramos de cada muestra para tener suficiente cantidad de cada muestra para su posterior estudio tanto microestructural como magnético. Para ello, hay que convertir el porcentaje atómico de cada elemento en masa de este. Estas masas se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2. Para realizar estos cálculos se ha tenido que usar las masas atómicas de cada elemento, obtenidas de [18]. Cabe destacar que todos los elementos usados para la síntesis de estas aleaciones son de una pureza muy elevada (> 99 %).

Tabla 1. Masa de cada elemento de la aleación FNCA-Ta.

Elemento	Porcentaje atómico (%)	Masa soluto teórica (g)	Masa componente experimental ± 0.0001 (g)
Fe	32.6	1.47474	1.4747
Ni	27.7	1.31699	1.3170
Co	27.7	1.32238	1.3222
Al	7.0	0.15300	0.1530
Ta	5.0	0.73289	0.7326

Resultados

Tabla 2. Masa de cada elemento de la aleación FNCA-Nb.

Elemento	Porcentaje atómico (%)	Masa soluto teórica (g)	Masa componente experimental ± 0.0001 (g)
Fe	32.6	1.58800	1.5881
Ni	27.7	1.41813	1.4180
Co	27.7	1.42393	1.4234
Al	7.0	0.16475	0.1651
Nb	5.0	0.40519	0.4056

Hay que destacar que las masas de cada componente se han obtenido dividiendo masas mucho más grandes de ese elemento con técnicas de corte clásicas, por lo cual, para los materiales más mecánicamente resistentes (Fe, Co y Nb), obtuvimos muchos trozos de masas muy pequeñas. Así, fue necesario pasar todos los trozos de cada elemento por el horno de arco mencionado en la sección 3.1. Este nos permitió fundir en una misma pieza cada elemento. Esta fundición se realizó en atmósfera de argón. En total se realizaron 3 fundiciones para cada elemento con el fin de que se compacte bien estructuralmente. Una vez terminadas estas fundiciones, se eliminó el óxido superficial que se hubiera creado en cada elemento (si se ha creado) puliendo con una multiherramienta Dremel 3000 o papeles de lija convencionales. Con todo esto se obtienen las masas de las tablas anteriores.

Una vez que tenemos ya todos los elementos en su porción de masa correspondiente y preparado para poder ser compuesta la aleación, procedemos a ello. En el mismo horno, colocamos todos los elementos de cada material juntos (resguardamos el aluminio debajo de todos, ya que es el más sensible a la radiación que usamos), primero hacemos la fundición del FNCA-Ta y después del FNCA-Nb. En los dos procedemos de manera similar, de manera que realicemos 4 fundiciones para tener la seguridad de formar homogéneamente la aleación a nivel microestructural. En cada fundición, vamos a perder masa por la misma y por el posterior pulido del óxido creado, pero la única pérdida de masa que tenemos que cuidar es la producida en el proceso de fundición, ya que nos puede afectar en la aleación. Sin embargo, tenemos, en las dos aleaciones, una pérdida de masa por fundición muy pequeña. Estos valores se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Pérdidas de masa por fundición en las aleaciones.

Aleación	Pérdida de masa por fundición ± 0.0006 (g)	Pérdida relativa de masa de la aleación por fundición
FNCA-Ta	0.0075	0.15%
FNCA-Nb	0.0063	0.13%

Por último, se dividieron ambas aleaciones en dos partes para realizar a una de las partes de cada una de ellas un tratamiento térmico especial con el fin de cambiar el tamaño de grano de estas y comparar todos los resultados obtenidos con las que no han sido tratadas. Este tratamiento térmico fue realizado en el horno resistivo mencionado en la sección 3.1 a 900°C (1173 K) durante 4 días (96 horas). Para este proceso se colocaron las aleaciones, protegidas de la radiación con una lámina de tántalo, en una probeta en la que se realizó vacío de argón tal y como se mencionó anteriormente. Así, obtuvimos un total de 4 aleaciones:

- FNCA-Ta ($\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Co}_{27.7}\text{Al}_{7.0}\text{Ta}_{5.0}$).
- FNCA-Ta-900C-4d ($\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Co}_{27.7}\text{Al}_{7.0}\text{Ta}_{5.0}$ tratada térmicamente).
- FNCA-Nb ($\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Co}_{27.7}\text{Al}_{7.0}\text{Nb}_{5.0}$).
- FNCA-Nb-900C-4d ($\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Co}_{27.7}\text{Al}_{7.0}\text{Nb}_{5.0}$ tratada térmicamente).

4.2 Análisis microestructural

Empezaremos con el análisis de los espectros de difracción de rayos X obtenidos para cada muestra. Esta se va a realizar sobre superficies planas y pulidas de las muestras, como se ha mencionado en la sección 3.2. Los espectros de cada muestra se muestran en la Figura 19 por separado y en la Figura 20 sobre la misma gráfica. En estas, se muestra que los ángulos de los máximos coinciden con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC, sus siglas en inglés) y, además, comparando mejor en la Figura 20, se puede ver que los máximos de los espectros de cada muestra coinciden perfectamente, con lo cual podemos concluir, únicamente con los espectros de difracción rayos X, en primera instancia, que las 4 aleaciones muestran una única fase cristalina con estructura cúbica centrada en las caras.

Resultados

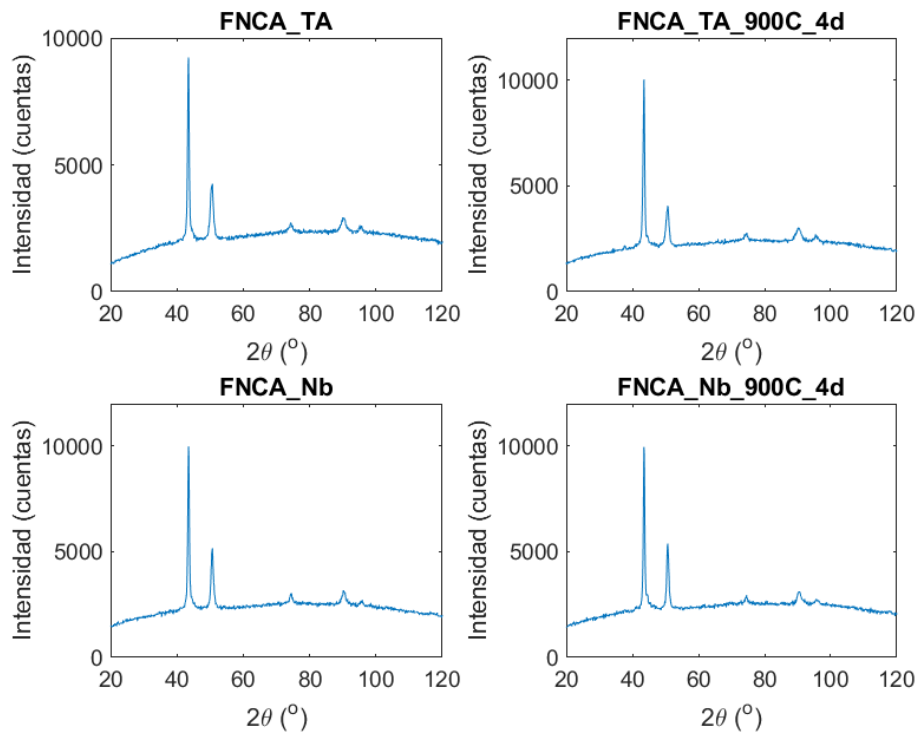


Figura 19. Espectro de dispersión de rayos X para las 4 muestras mostradas por separado.

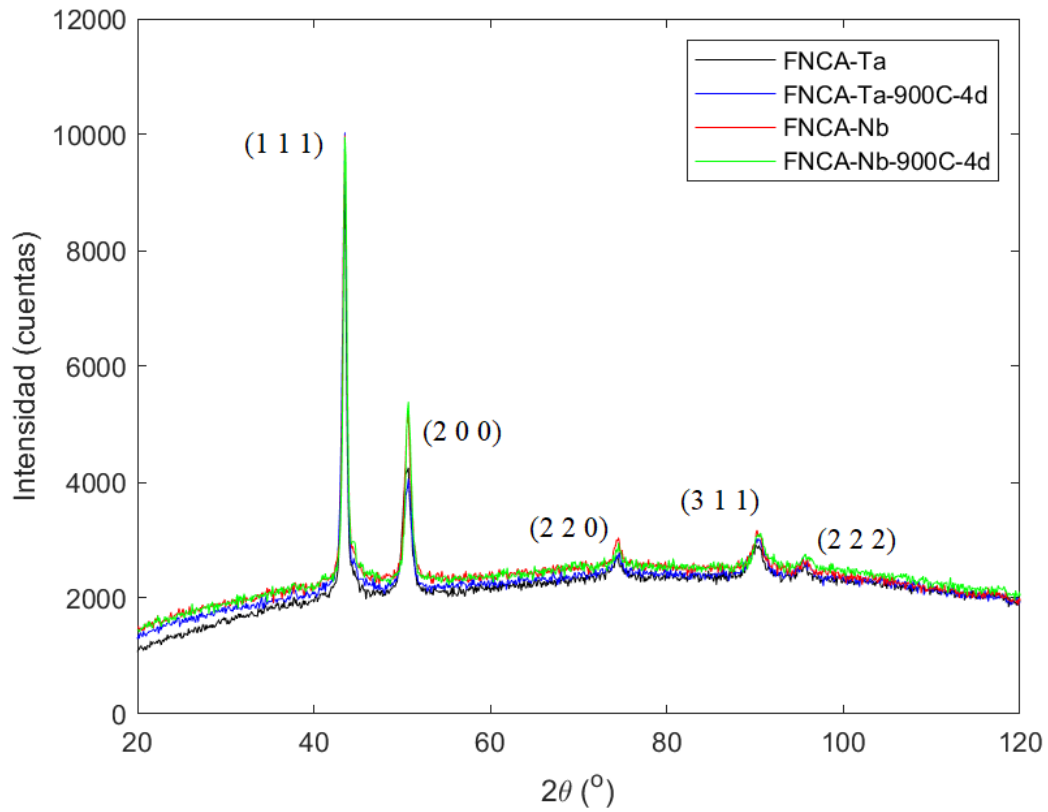


Figura 20. Espectros de dispersión de rayos X de las 4 muestras en una misma gráfica.

Con el valor de los ángulos de los máximos, los valores de los índices de Miller para los planos de difracción, la longitud de onda de la radiación incidente en las muestras (fuente de Cu $\lambda_{K\alpha_1} = 1.54060 \text{ \AA}$) y la ecuación (3) podemos obtener el valor de los parámetros de red que muestra cada estructura de cada aleación. Estos valores se muestran en la Tabla 4 solo para la aleación FNCA-Ta, ya que los ángulos de los máximos son prácticamente los mismos para todas las aleaciones.

Tabla 4. Cálculo del parámetro de red para cada máximo de difracción de la aleación FNCA-Ta.

$(h^2 + k^2 + l^2)$ de los planos de difracción	Ángulo de difracción (θ) [°]	Parámetro de red (a) [Å]
3	21.7524	3.60014
4	25.3531	3.59789
8	37.1554	3.60731
11	45.2069	3.60005
12	47.7574	3.60446

Así, podemos decir que el parámetro de red de nuestra estructura FCC de cada aleación es aproximadamente 3.60 Å. Por último, cabe destacar que se puede ver una diferencia en la intensidad de los máximos de las aleaciones que contienen niobio frente a las que contienen tántalo. Las primeras tienen una intensidad significativamente mayor que las segundas. Esto puede deberse a una diferente configuración composicional de los átomos de niobio en su aleación respecto a los átomos de tántalo en la suya, en el que, aunque no las veamos nosotros, puede que se estén dirigiendo a formar otra fase complementaria a la FCC.

En el artículo en el que nos estamos apoyando, [4], obtienen para la muestra de tántalo los mismos resultados del espectro de dispersión de rayos X que nosotros, pero identificando a parte de la fase FCC otra fase $L1_2$, lo que nos da un indicio que la suposición de la intensidad de los máximos puede ser correcta. Hay que destacar que en el artículo este espectro se obtuvo con los rayos X del cobalto como radiación incidente, que tiene mayor longitud de onda y, por lo tanto, no identifican tantos planos de difracción como nosotros. Para verificar la existencia de esta diferencia composicional, vamos a

Resultados

realizar este tipo de análisis composicional con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

4.3 Análisis composicional

Vamos a realizar el análisis composicional por separado para cada aleación ya que vamos a obtener imágenes de mapeos composicionales e iremos comparando por separado cada aleación con la anterior o anteriores.

La primera aleación que vamos a analizar es la que contiene tántalo sin realizar el tratamiento térmico (FNCA-Ta). Obtuvimos una imagen en modo BSE y otra en modo SE, modos ya mencionados en la sección 3.3. Estas imágenes se obtuvieron en una zona en la que se observaba bastante bien diferentes zonas composicionales y, a su vez, que el haz de electrones se dispersara y observara de manera correcta. La imagen en modo BSE la podemos observar, con las especificaciones técnicas del microscopio y el haz de electrones incidente, en la Figura 21. En esta se muestra el contraste composicional de nuestra muestra en modo BSE y una ampliación de 2500. Se puede ver claramente como se manifiestan diferentes zonas composicionales en función de si es una zona más clara u oscura en la figura.

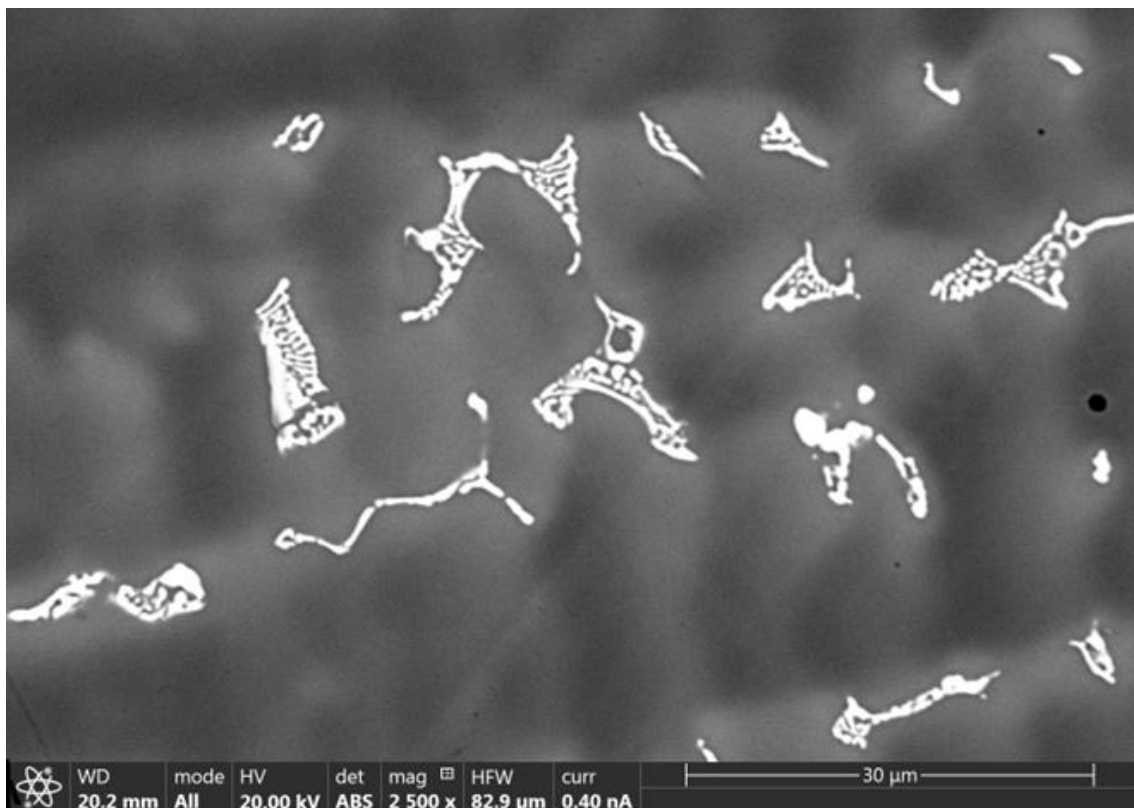


Figura 21. Imagen FNCA-Ta en modo BSE.

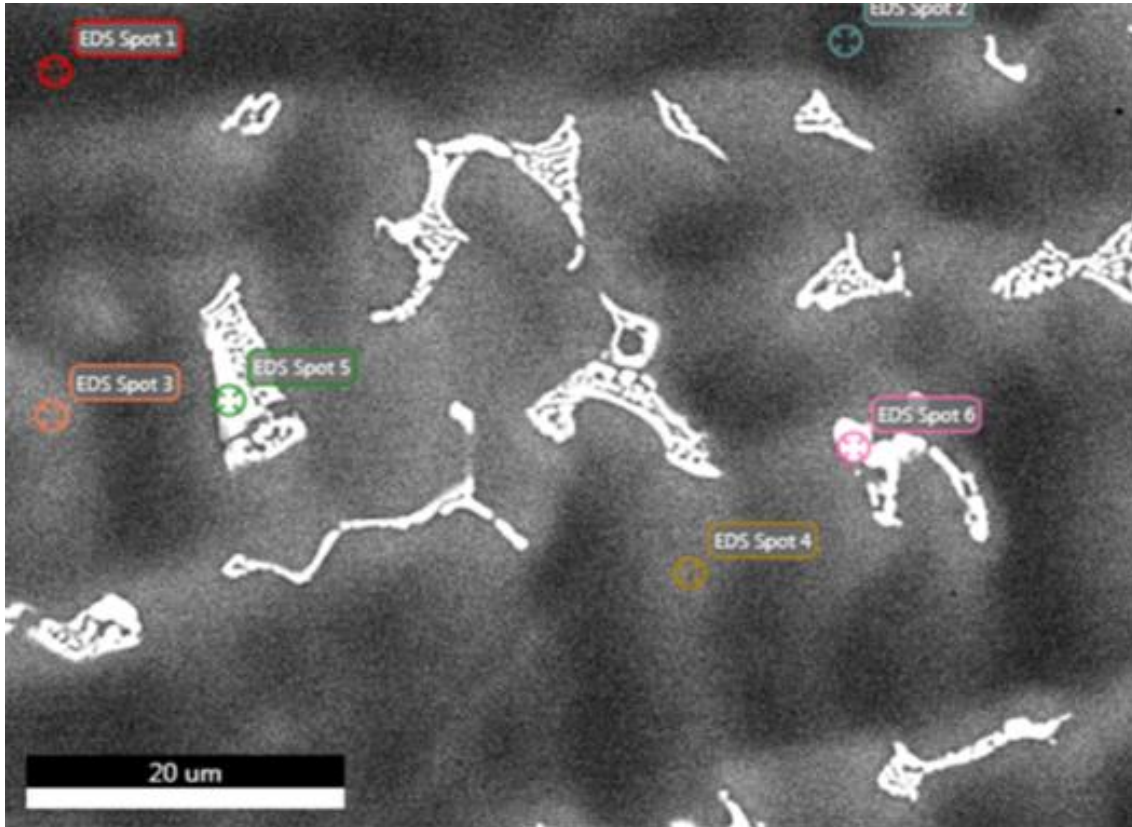


Figura 22. Imagen del análisis composicional con los puntos marcados donde se hizo un estudio de la composición atómica de la aleación FNCA-Ta (2 en zona clara, 2 en zona media y 2 en zona oscura).

Ahora, vamos a hacer un estudio composicional atómicamente de la imagen de la Figura 21, para ello vamos a analizar la composición en los puntos representados en la Figura 22, en la que hemos cogido 2 puntos en zona clara, 2 puntos en zona media y otros dos puntos en zona oscura. En la Tabla 5, se muestra la composición de la aleación en cada punto.

Tabla 5. Composición atómica de la aleación FNCA-Ta en cada punto de la imagen de la Figura 22.

Punto de estudio	Composición en porcentaje atómico
Spot 1 (oscuro)	Fe _{36.97} Ni _{26.17} Co _{27.68} Al _{7.18} Ta _{2.00}
Spot 2 (oscuro)	Fe _{36.84} Ni _{26.23} Co _{27.57} Al _{7.10} Ta _{2.31}
Spot 3 (medio)	Fe _{33.13} Ni _{27.57} Co _{27.49} Al _{7.37} Ta _{4.43}
Spot 4 (medio)	Fe _{31.96} Ni _{27.38} Co _{27.33} Al _{7.39} Ta _{3.63}
Spot 5 (claro)	Fe _{31.35} Ni _{25.90} Co _{27.87} Al _{7.03} Ta _{7.85}
Spot 6 (claro)	Fe _{32.05} Ni _{27.92} Co _{27.38} Al _{7.96} Ta _{4.69}

Resultados

Observando los resultados obtenidos en la Tabla 5, se puede concluir que tenemos dos composiciones diferentes coexistiendo en el cristal, en la que en una hay un enriquecimiento de tántalo y un empobrecimiento de hierro (zona clara) y en la otra, de manera viceversa, un enriquecimiento en hierro y un empobrecimiento de tántalo (zona oscura). La zona media la podemos interpretar como una transición entre estas dos composiciones.

A simple vista podemos ver que la zona oscura es la que principalmente vamos a tener en casi toda la aleación, excepto en algunas zonas que nos aparece la zona clara. Para apoyar numéricamente esta observación, se van a representar el porcentaje de área de estas zonas claras, menos abundantes en la Tabla 9. Así, al ser tan poco este porcentaje, podemos concluir en que la composición principal existente en la aleación es la que existe entre las zonas oscuras y medias, mientras que en las zonas claras hay una escasez de esta fase composicional principal debido a la introducción de tántalo.

Análogamente, vamos a analizar ahora los resultados de la microscopía SEM de la aleación que contiene tántalo tratada térmicamente (FNCA-Ta-900C-4d). En la Figura 23 se obtiene una imagen en modo BSE buscando la misma configuración que la imagen obtenida para la muestra FNCA-Ta, Figura 21.

De nuevo, se pueden ver varias posibles zonas composicionales en función de la claridad del color mostrado, aunque con algo menos de profundidad que en el caso anterior, es decir, en la muestra FNCA-Ta parece diferenciarse mejor las zonas oscuras y la media entre ellas. Esto puede deberse a una mayor segregación del tántalo por el tratamiento térmico y, así, que la mayoría del tántalo se agrupe únicamente en las zonas claras.

Ahora, procedamos a hacer el análisis composicional cuantitativo en los puntos de la Figura 24, que es el mismo mapeo que el de la Figura 23. Procediendo de manera similar a la anterior muestra, vamos a coger 2 puntos en zona clara, 2 en media y 2 en oscura para así analizar de manera completa estas zonas composicionales. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

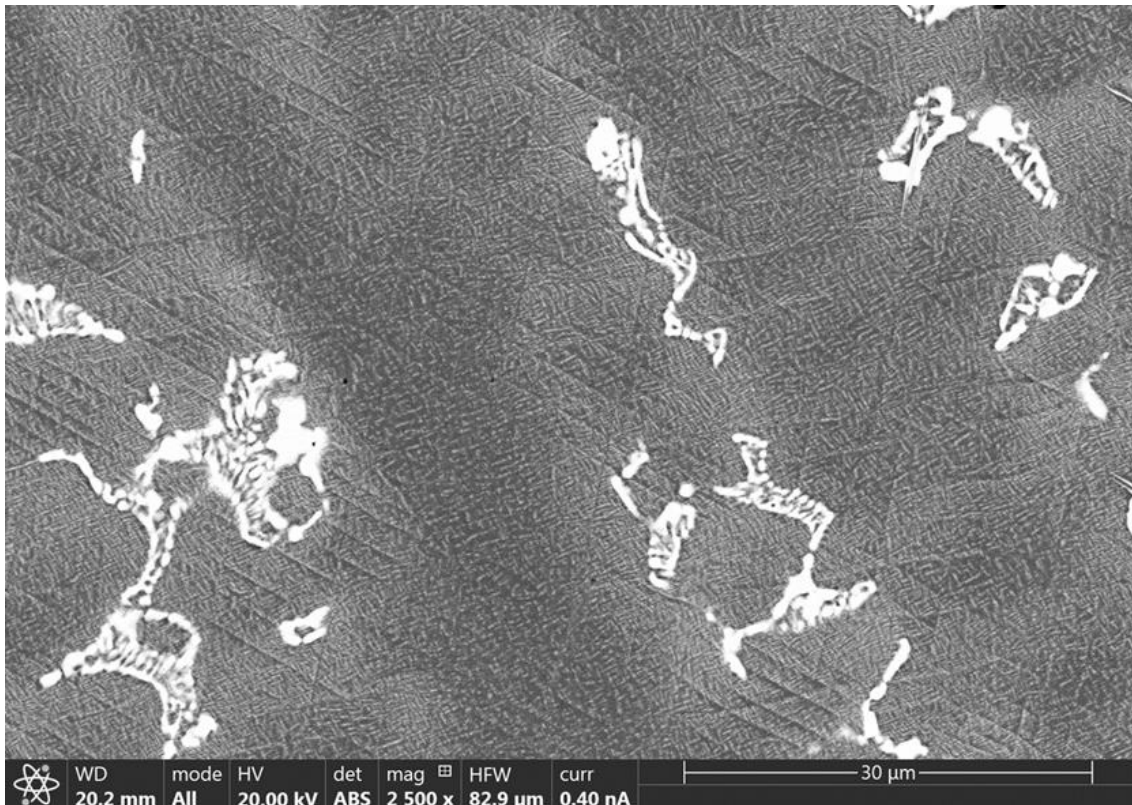


Figura 23. Imagen FNCA-Ta-900C-4d en modo BSE.

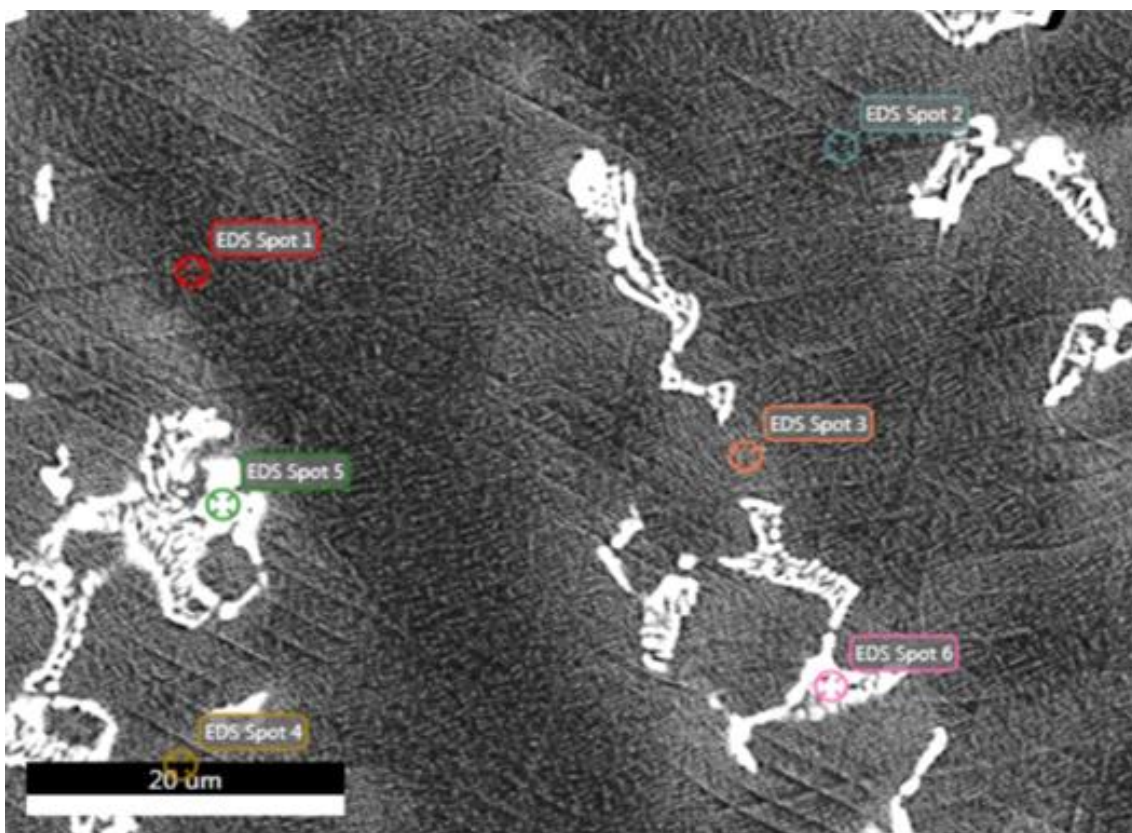


Figura 24. Imagen del análisis composicional con los puntos marcados donde se va a hacer un estudio de la composición atómica de la aleación FNCA-Ta-900C-4d (2 en zona clara, 2 en zona media y 2 en zona oscura).

Resultados

Tabla 6. Composición atómica de la aleación FNCA-Ta-900C-4d en cada punto de la imagen de la Figura 24.

Punto de estudio	Composición en porcentaje atómico
Spot 1 (oscuro)	Fe _{34.90} Ni _{27.23} Co _{27.02} Al _{7.73} Ta _{3.11}
Spot 2 (oscuro)	Fe _{39.09} Ni _{24.81} Co _{27.40} Al _{6.61} Ta _{2.10}
Spot 3 (medio)	Fe _{31.48} Ni _{29.09} Co _{26.97} Al _{8.08} Ta _{4.38}
Spot 4 (medio)	Fe _{32.34} Ni _{28.90} Co _{26.99} Al _{7.69} Ta _{4.07}
Spot 5 (claro)	Fe _{28.76} Ni _{12.58} Co _{34.62} Al _{2.02} Ta _{22.01}
Spot 6 (claro)	Fe _{26.76} Ni _{16.01} Co _{30.14} Al _{3.94} Ta _{23.16}

Analizando, ahora, la Tabla 6, vemos que hay el mismo efecto composicional en la muestra tratada y sin tratar, pero con una diferencia crucial, la segregación del tántalo aquí es muchísimo mayor, llegando desde el 5% (valor teórico) al 23%. Es claro que esta segregación se ha aumentado debido al tratamiento térmico de la aleación, que, al afectar al tamaño de grano de los elementos, ha producido más diferencia composicional entre ellos.

Aunque el tántalo es el más afectado, este tratamiento también ha afectado a todos los demás elementos, empobreciendo al hierro ligeramente y al níquel y aluminio drásticamente y enriqueciendo ligeramente al cobalto en zonas claras, sin embargo, en zonas oscuras, se empobrece el tántalo y enriquece el hierro, tal y como en la muestra anterior. Por lo cual, podemos concluir que el tratamiento térmico ha alterado bastante composicionalmente nuestra muestra en las zonas enriquecidas en tántalo, rechazando con aún más anhelo la fase composicional principal que se mencionaba anteriormente (fase composicional formada en las zonas oscuras, fase principal, ver Tabla 9).

En la aleación que contiene tántalo sin tratar teníamos que la composición principal se agrupaba en zonas donde no había tántalo, dejando este en las zonas menos abundantes (zonas claras), con el tratamiento térmico se ha obtenido que estas zonas sean más abundantes en tántalo y abruptas, es decir, se forman zonas de área mayor distribuyéndose menos por la aleación y, además, observando la vemos que el área total es ligeramente mayor, lo que nos da indicio de que la fase composicional de transición se ha reducido mucho. Esto tendrá implicaciones magnéticas cruciales en la aleación.

Ahora, vamos a analizar la composición de la aleación que contiene niobio sin tratar térmicamente FNCA-Nb, procediendo de manera similar a las anteriores, se obtiene que la imagen tomada en modo BSE de una zona con características similares a las mencionadas anteriormente se muestra en la Figura 25.

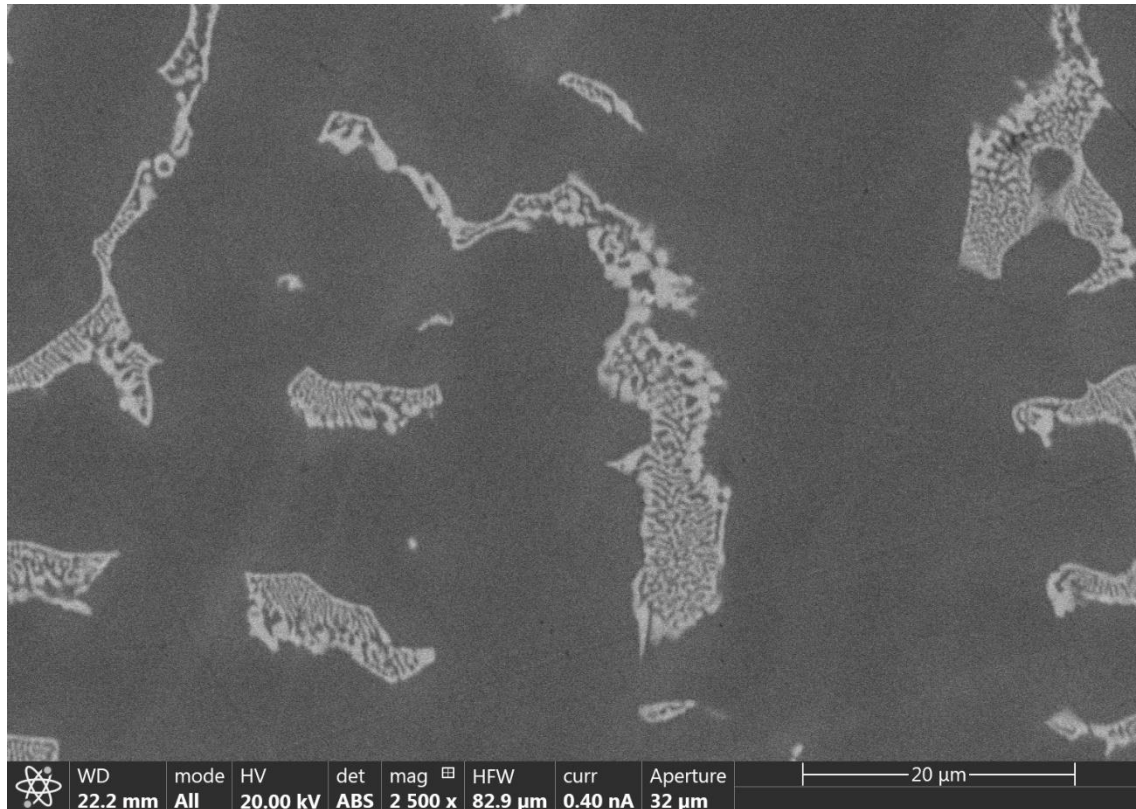


Figura 25. Imagen FNCA-Nb en modo BSE.

En esta figura podemos ver, igual que en las figuras anteriores varias zonas composicionales diferentes, pero en primera instancia, podemos decir que ahora no se ve de manera tan evidente la zona de composición intermedia entre la oscura y la clara, en este caso, casi que solo tenemos zona clara y oscuro. Esto puede ocurrir porque el niobio repela más intrínsecamente, es decir, sin necesidad de tratamiento térmico, la fase composicional principal formada (composición de las zonas oscuras).

Ahora, procedamos a hacer el análisis composicional cuantitativo en los puntos de la Figura 26, que es el mismo mapeo que el de la Figura 25. En este caso, al ver la poca abundancia de zona de transición composicional, optamos por coger solo 3 puntos de estudio composicional, teniendo uno en cada zona. Los resultados composicionales se muestran en la Tabla 7.

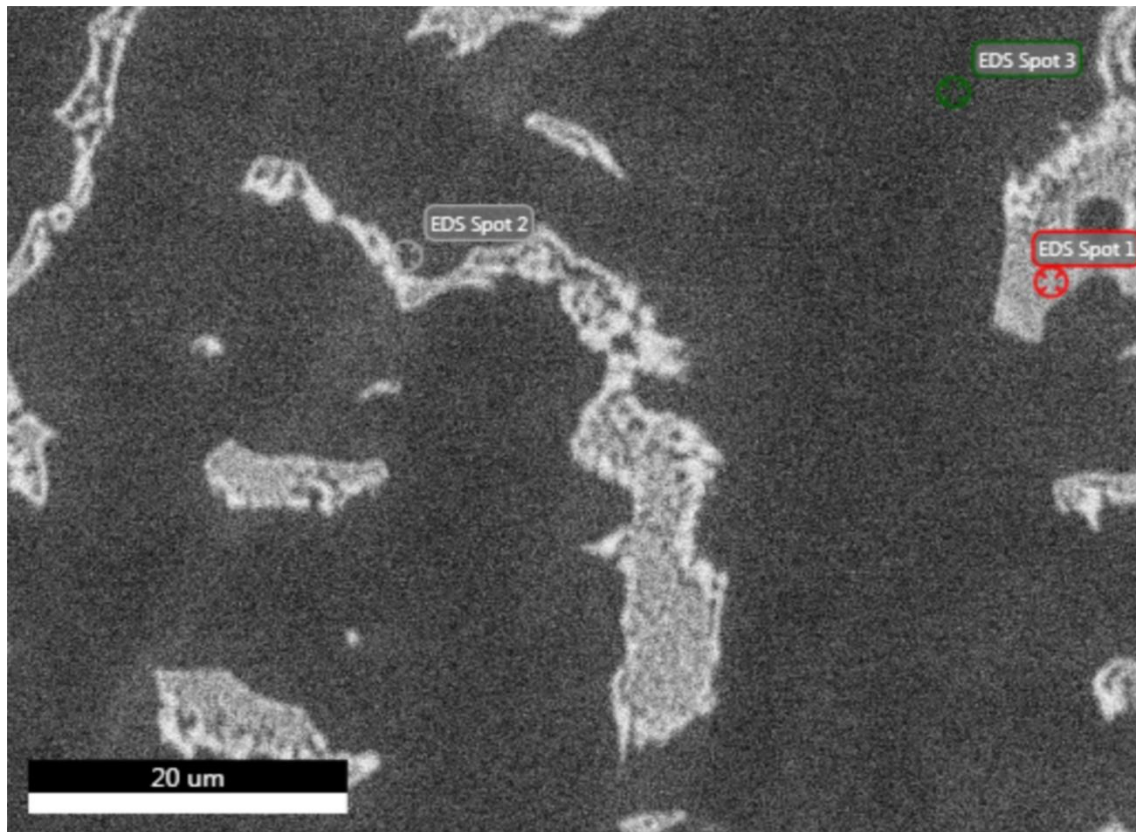


Figura 26. Imagen del análisis composicional con los puntos marcados donde se va a hacer un estudio de la composición atómica de la aleación FNCA-Nb (1 en zona clara, 1 en zona media y 1 en zona oscura).

Tabla 7. Composición atómica de la aleación FNCA-Nb en cada punto de la imagen de la Figura 26.

Punto de estudio	Composición en porcentaje atómico
Spot 1 (claro)	$\text{Fe}_{27.78}\text{Ni}_{25.33}\text{Co}_{28.43}\text{Al}_{5.89}\text{Nb}_{12.57}$
Spot 2 (medio)	$\text{Fe}_{33.30}\text{Ni}_{27.61}\text{Co}_{27.82}\text{Al}_{7.50}\text{Nb}_{3.78}$
Spot 3 (oscuro)	$\text{Fe}_{36.44}\text{Ni}_{26.67}\text{Co}_{28.24}\text{Al}_{6.87}\text{Nb}_{1.77}$

Analizando ahora la Tabla 7, podemos observar que ahora el niobio, tal y como habíamos supuesto al ver que había poca zona de transición, repele aún más que en la muestra de tántalo sin tratar (FNCA-Ta) la fase composicional principal de la aleación, estando estas zonas en un área y una concentración de niobio, en este caso, mayor (Tabla 9) que en la aleación FNCA-Ta. También podemos observar que la zona media, zona de transición composicional, casi que se compone como la zona oscura, es decir, esta zona es en esta aleación casi inexistente.

De nuevo, el hierro es el elemento que más se empobrece en las zonas menos abundantes ricas en niobio.

Por último, vamos a analizar la composición de la aleación que contiene niobio y que ha sido tratada térmicamente (FNCA-Nb-900C-4d). De nuevo, buscamos una zona que cumpla con las especificaciones anteriormente mencionadas y obtenemos la imagen composicional en esta zona en modo BSE, esta se muestra en la Figura 27.

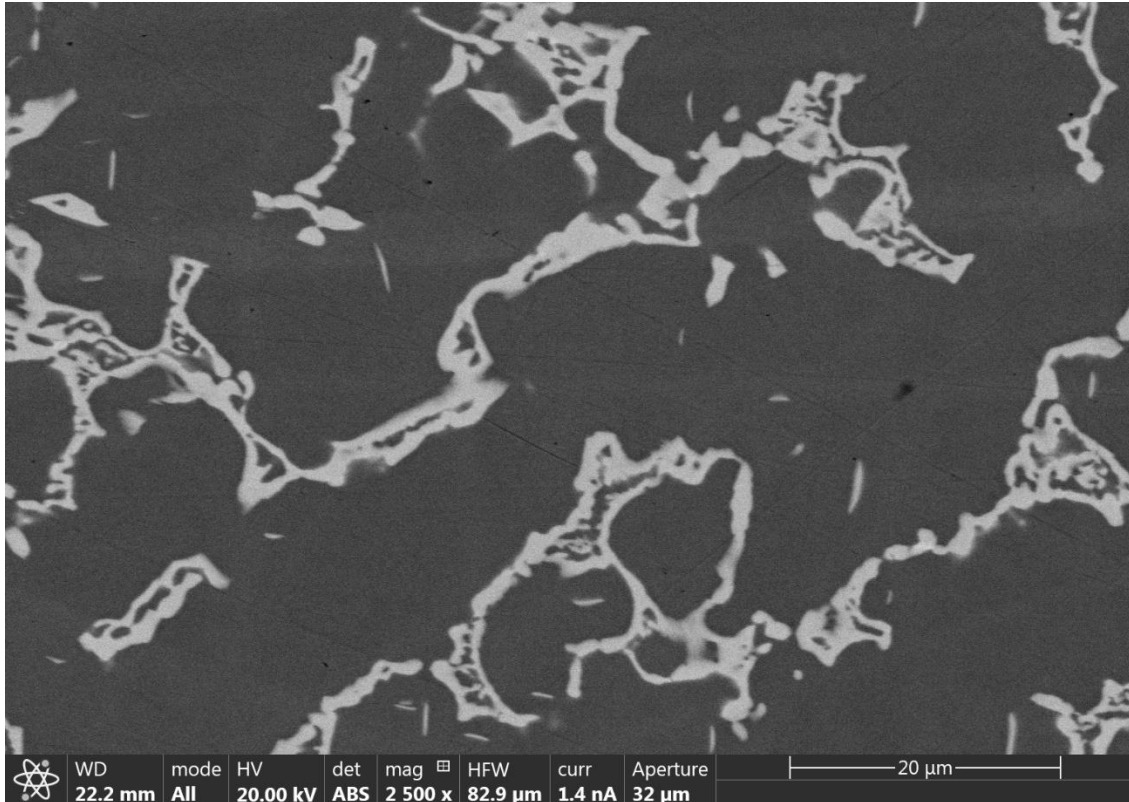


Figura 27. Imagen FNCA-Nb-900C-4d en modo BSE.

Observando esta figura, podemos concluir que aquí la zona de transición composicional ha desaparecido por completo, se diferencia bastante bien que hay dos únicas zonas composicionales, en la que en la oscura tenemos la fase composicional principal de la aleación y en las zonas claras las zonas que no ocupa esta fase. Esto, tal y como hemos mencionado en la aleación FNCA-Nb, es debido a la aparición de niobio que repele esta fase composicional aún más que el tántalo, pero si esta aleación es, además, tratada térmicamente, se hace mucho más evidente este efecto. En este caso, las zonas claras son más abundantes, pero se puede ver que esta mejor distribuida en la aleación.

Ahora, procedamos a hacer el análisis composicional cuantitativo en los puntos de la Figura 28, que es el mismo mapeo que el de la Figura 27. En este caso, de manera similar

Resultados

al caso de la aleación FNCA-Nb, al ver la poca abundancia de zona de transición composicional, optamos por coger solo 3 puntos de estudio composicional, teniendo uno en cada zona. Los resultados composicionales cuantitativos se muestran en la Tabla 8.

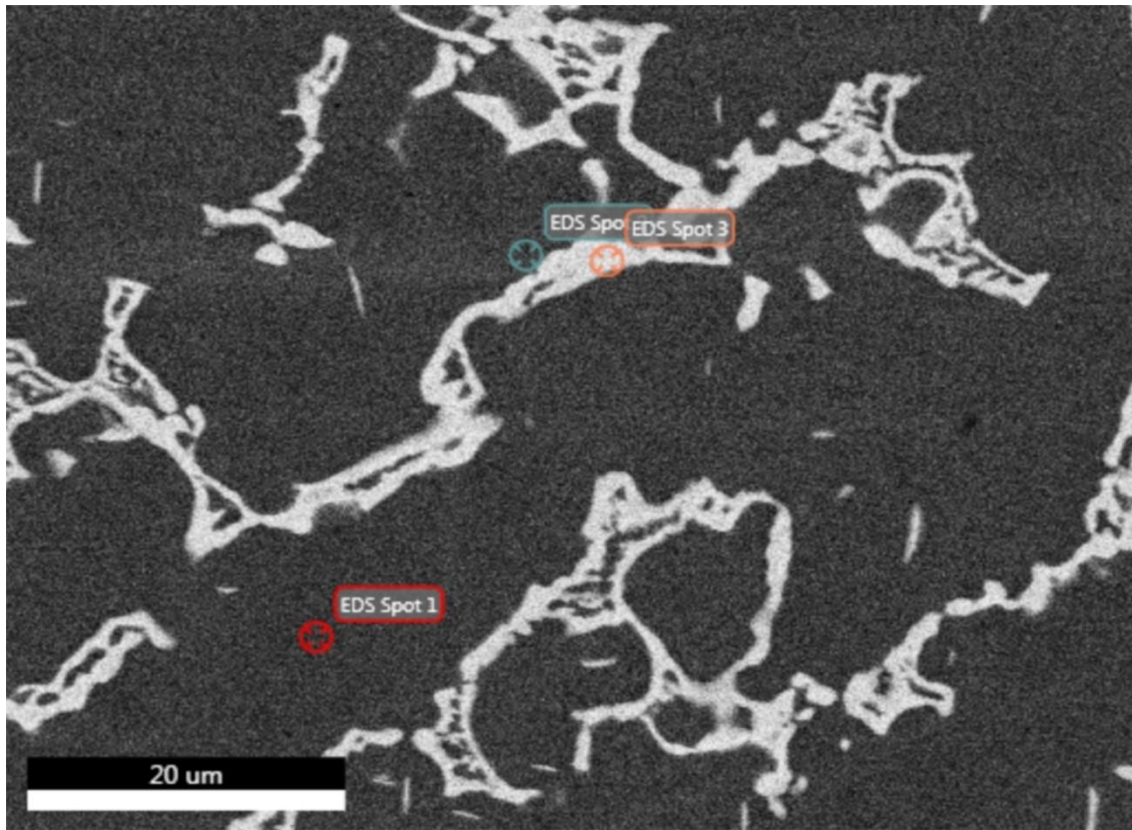


Figura 28. Imagen del análisis composicional con los puntos marcados donde se va a hacer un estudio de la composición atómica de la aleación FNCA-Nb-900C-4d (1 en cada zona, clara, media y oscura).

Tabla 8. Composición atómica de la aleación FNCA-Nb-900C-4d en cada punto de la imagen de la Figura 28.

Punto de estudio	Composición en porcentaje atómico
Spot 1 (oscuro)	$\text{Fe}_{35.47}\text{Ni}_{26.67}\text{Co}_{26.67}\text{Al}_{7.56}\text{Nb}_{1.63}$
Spot 2 (medio)	$\text{Fe}_{34.70}\text{Ni}_{28.64}\text{Co}_{27.19}\text{Al}_{7.78}\text{Nb}_{1.70}$
Spot 3 (claro)	$\text{Fe}_{25.41}\text{Ni}_{16.48}\text{Co}_{33.95}\text{Al}_{2.32}\text{Nb}_{21.85}$

Analizando la Tabla 8, vemos efectivamente que el tratamiento térmico ha eliminado por completo la zona composicional de transición y ha enriquecido mucho en niobio las zonas menos abundantes (zonas claras). Así, la fase composicional del material aparece con un empobrecimiento bastante importante de niobio y un enriquecimiento en hierro. En este

caso, en las zonas menos abundantes se ha empobrecido drásticamente tanto el hierro como níquel y aluminio, sin embargo, ha aumentado el cobalto, de manera similar a lo que ocurría con el tratamiento realizado en la muestra de tántalo.

Para finalizar con el análisis composicional de nuestras aleaciones vamos a representar en una tabla el porcentaje de área que ocupan las zonas composicionales menos abundantes, ricas en tántalo y niobio, en la aleación. Estos cálculos se han realizado en las zonas analizadas anteriormente, pero se puede aproximar a toda la aleación.

Tabla 9. Porcentaje de área de las zonas composicionales menos abundantes, ricas en tántalo y niobio.

Aleación	Porcentaje de área de las zonas composicionales menos abundantes (%)
FNCA-Ta	4.5892
FNCA-Ta-900C-4d	6.7368
FNCA-Nb	7.4186
FNCA-Nb-900C-4d	15.151

Aunque ya ha sido mencionado anteriormente, se puede ver en la tabla que en ambas aleaciones aumenta esta área con el tratamiento, siendo el aumento en la aleación de niobio mucho más acentuado que en la de tántalo. Estos resultados y la distribución de estas zonas en las aleaciones van a ser factores cruciales para las propiedades magnéticas.

4.4 Análisis magnético

Debido a que las muestras a colocar en el VSM para las medidas magnéticas tienen que ser mucho más pequeñas que en todos los métodos anteriores, vamos a coger una pequeña porción de estas láminas obtenidas tras el preparado para la microscopía para así poder montar éstas en la varilla del montaje de la Figura 16 de la sección 3.4. Usamos para su pegado un pegamento cerámico que aguanta altas temperaturas. Las masas empleadas se muestran en la Tabla 10.

Con esto, estamos en posición de realizar un estudio de las propiedades magnéticas de nuestras aleaciones de alta entropía. Para ello, lo primero que vamos a hacer es medir el ciclo de histéresis a temperatura ambiente de cada aleación. En todos los ciclos se ha configurado el VSM para que aplique un campo máximo en una dirección y en la contraria

Resultados

de 15 kOe (equivalente en el SI a $\approx 1.2 \cdot 10^6 \text{ A/m}$) con un incremento variable en función de la parte del ciclo de histéresis en la que nos encontremos (siendo el paso menor a bajos campos para así tener bien definida la zona dónde se producen las mayores variaciones de imanación y tener valores fiables de coercitividad y remanencia). Estos ciclos de histéresis se muestran en la Figura 29 y la Figura 30. En la primera de ellas se muestran los ciclos completos y en la segunda estos ciclos ampliados de tal manera que se pueda comparar bien el comportamiento a bajo campo (es decir, las coercitividades y remanencias). Con estos ciclos, se han obtenido los valores cuantitativos de las coercitividades, remanencias e imanaciones de saturación de las 4 aleaciones, recogidos en la Tabla 11.

Tabla 10. Masas de las muestras colocadas en el magnetómetro de muestra vibrante.

Aleación	Masa $\pm 0.001 \text{ (mg)}$
FNCA-Ta	2.024
FNCA-Ta-900C-4d	3.068
FNCA-Nb	2.151
FNCA-Nb-900C-4d	4.556

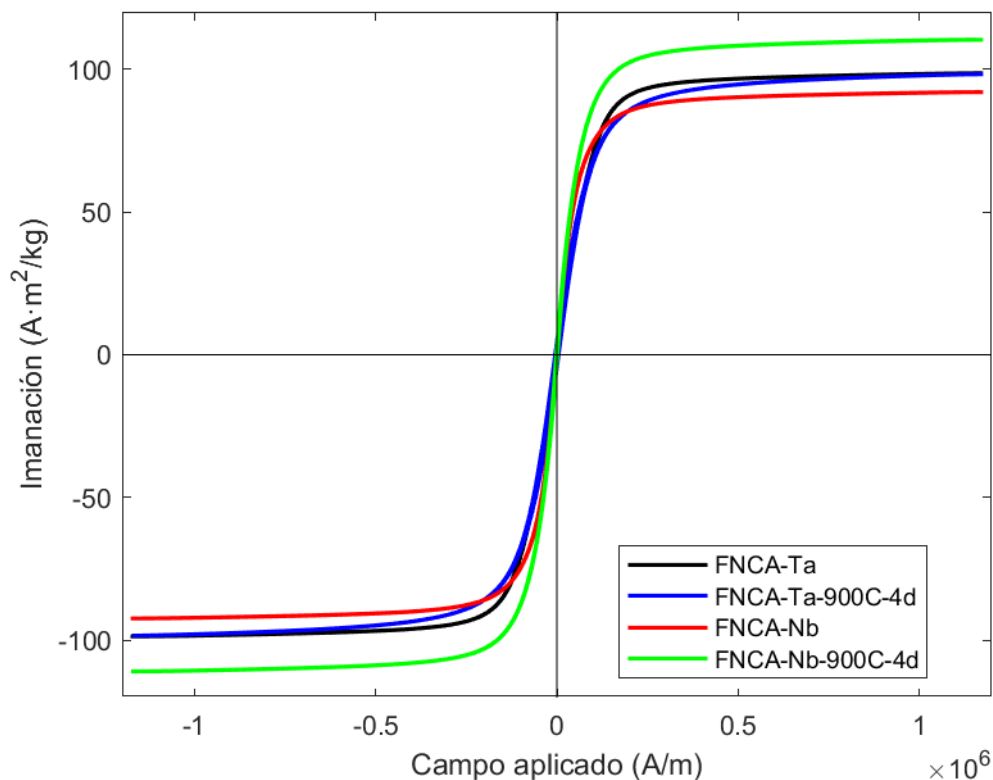


Figura 29. Ciclos de histéresis de las 4 aleaciones sobre la misma gráfica.

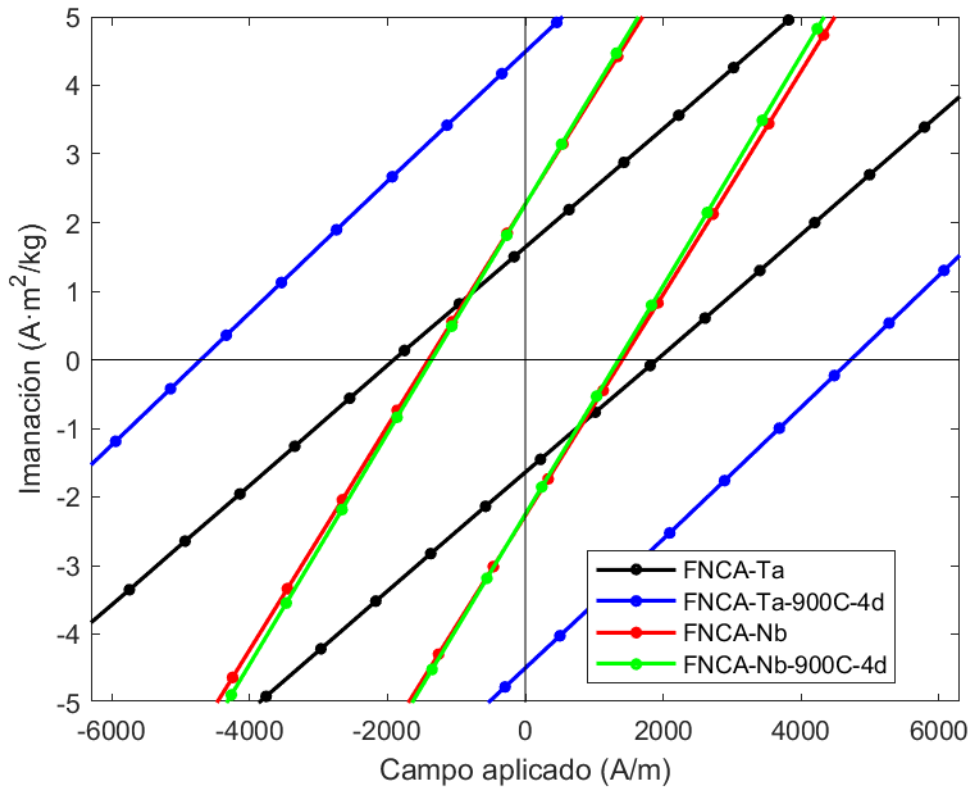


Figura 30. Ciclos de histéresis de las 4 aleaciones sobre la misma gráfica amplificado para comparar coercitividades y remanencias.

Tabla 11. Valores cuantitativos de las coercitividades, remanencias e imanaciones de saturación de las aleaciones.

Aleación	Campo coercitivo ± 8 (A/m)	Remanencia ± 0.01 (A·m ² /kg)	Imanación de saturación ± 0.1 (A·m ² /kg)
FNCA-Ta	1902	1.65	98.6
FNCA-Ta-900C-4d	4711	4.50	98.2
FNCA-Nb	1409	2.27	91.9
FNCA-Nb-900C-4d	1353	2.25	110.0

Ahora, con este mismo magnetómetro y usando la opción disponible de incorporar un horno, hemos obtenido la dependencia de la imanación de las muestras en función de la temperatura a un campo externo aplicado constante de 100 Oe (7958 A/m) y en un

Resultados

intervalo aproximado de temperaturas desde 50°C hasta 500°C (323K hasta 773K). El campo es pequeño para poder determinar bien la temperatura de Curie, pero lo suficientemente alto para obtener una buena señal a medir. Estas dependencias, con la imanación de las muestras normalizadas, se muestran en la Figura 31. Analizando estas curvas, podemos obtener la temperatura de Curie de nuestras aleaciones, siendo estas el punto de máxima bajada (mínimo valor de la pendiente y máximo en valor absoluto), es decir, la temperatura a la cual nuestras aleaciones dejan de ser ferromagnéticas para ser paramagnéticas perdiendo así la imanación espontánea. Realizando los cálculos necesarios para obtener estos puntos de las gráficas, se obtienen las temperaturas de Curie de las muestras que son mostradas en la Tabla 12.

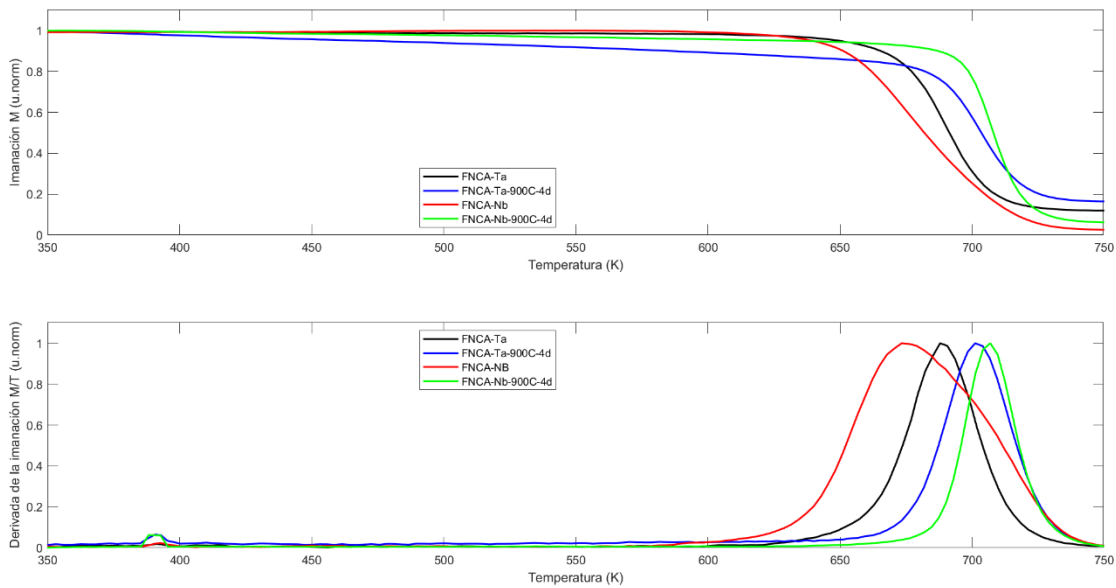


Figura 31. Dependencia de la imanación (arriba) y su derivada en valor absoluto (abajo) en función de la temperatura. Ejes y en unidades de normalización.

Tabla 12. Valores de las temperaturas de Curie de las 4 aleaciones.

Aleación	Temperatura de Curie ± 1 (K)
FNCA-Ta	689
FNCA-Ta-900C-4d	703
FNCA-Nb	675
FNCA-Nb-900C-4d	708

Analizando ahora los ciclos de histéresis de la Figura 29 y la Figura 30 y apoyándonos en los valores numéricos de la Tabla 11, vemos, en principio, que las muestras, tal y como

se esperaba, tienen valores de coercitividads bajas, aunque altas en comparación a los mejores materiales blandos como pueden ser las aleaciones amorfas y nanocristalinas. En comparación a la literatura, la aleación obtenida de Ta muestra valores más altos de coercitividads y valores más bajos de imanación de saturación, que se deben a las distintas técnicas de síntesis usadas que pueden dar lugar a diferencias significativas en la microestructura y composición de estas (por ejemplo, nosotros observamos segregación de Ta mientras que ellos observan la coexistencia de dos fases). Sin embargo, en nuestro trabajo observamos claramente que las aleaciones que contienen niobio son significativamente más blandas (menores coercitividads) que las que contienen tántalo. También, comparando el tratamiento térmico de cada una de ellas, vemos que han provocado efectos diferentes. En las de niobio se ha aumentado la imanación de saturación (M_s) y se ha disminuido la coercitividad de manera muy discreta, mientras que en las de tántalo, se ha aumentado significativamente la coercitividad, pero se ha mantenido la imanación de saturación.

Si analizamos ahora los valores obtenidos en la Tabla 12, vemos que la temperatura de Curie aumenta ligeramente con ambos tratamientos térmicos, siendo el aumento en la aleación de niobio algo más grande debido a la mayor diferencia en la imanación de saturación entre la tratada y la que no está tratada térmicamente.

Observemos ahora el efecto del tratamiento térmico, tal y como hemos mencionado anteriormente, este tratamiento de las aleaciones se hace con el fin de homogeneizar las muestras, aunque también hace crecer el tamaño medio de grano. Hemos visto que este tratamiento ha aumentado significativamente la coercitividad de la aleación de tántalo y ha aumentado la imanación de saturación de la aleación de niobio.

Una posible explicación para el aumento de la coercitividad en el tratamiento térmico de la aleación que contiene tántalo puede venir causado por razones composicionales, así, volviendo al estudio que hicimos de estas aleaciones que contienen tántalo en la sección 4.3, podemos observar que las zonas composicionales menos abundantes, en las que obteníamos más tántalo, al realizar el tratamiento se acumularon en zonas específicas más grandes y distribuyéndose menos por la aleación, lo que, como estas zonas escasean en hierro, cobalto y níquel, pueden anclar bastante más las paredes de dominio que en el caso en el que estas zonas estuvieran más repartidas por el material y estas paredes pudieran atravesar estas zonas de manera más fluida. En el caso de las muestras que contienen niobio vemos que la distribución de estas zonas en la aleación más homogénea que en la

Resultados

aleación sin tratar y el tamaño de las regiones es menor, dando lugar a que la coercitividad mejore ligeramente. Sin embargo, para poder dar una explicación más precisa se necesita de nuevas técnicas (por ejemplo, microscopía de efecto Kerr para observar los dominios magnéticos) ya que es un fenómeno complejo que involucra características intrínsecas y extrínsecas del material.

El motivo del gran aumento de la imanación de saturación de la aleación tratada de niobio respecto a la sin tratar, se debe a que hay mayor proporción de elementos magnéticos (Fe, Co y Ni) en la fase principal tras el tratamiento, lo que hace que aumente el momento magnético efectivo. Podemos ver que el Nb llega tras el tratamiento a valores de 1.7 at. % en las zonas oscuras e intermedias mientras que sin el tratamiento llega a hasta 3.8 at. % en las zonas intermedias. Para las muestras que contienen Ta, el porcentaje se encuentra por encima de las de Nb, explicando su menor imanación de saturación. Además, el tratamiento no produce cambios sustanciales en el contenido de Ta de la fase principal lo que puede explicar que la imanación de saturación permanezca constante.

5 CONCLUSIONES

En este trabajo se han sintetizado satisfactoriamente dos aleaciones de alta entropía con propiedades prometedoras para aplicaciones como magnéticos blandos, una muestra de referencia ya estudiada en la literatura con composición $\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Co}_{27.7}\text{Al}_{7.0}\text{Ta}_{5.0}$ [4] y que hemos replicado y una nueva reemplazando el Ta por Nb de composición $\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Co}_{27.7}\text{Al}_{7.0}\text{Nb}_{5.0}$ que muestra propiedades mejoradas con respecto a la muestra de referencia.

Antes de revisar todos los resultados obtenidos para las diferentes aleaciones, hay que destacar que todos estos resultados han sido obtenidos con una fiabilidad muy elevada debido a la precisión de todos los dispositivos experimentales usados, destacando desde las balanzas utilizadas, con un gran número de cifras significativas y un error minúsculo para nuestras medidas, hasta los montajes descritos en la sección 3, todos con error minúsculo incluso para las medidas muy cercanas a 0, como las coercitividads y remanencias.

Empezando por la síntesis, los distintos fundidos fueron satisfactorios logrando incorporar todos los elementos de una manera estable. Se realizaron 4 fundidos y en todos ellos las masas perdidas para cada aleación son inferiores al 0.2 %, por lo que puede indicar que las fundiciones han sido realizadas satisfactoriamente y no se han perdido elementos en el proceso.

Una vez realizada la síntesis de las aleaciones y el tratamiento térmico de una parte de cada una de ellas, se obtienen las 4 aleaciones de estudio. Este tratamiento térmico es algo convencional con el fin de mejorar la homogeneidad de las muestras obtenidas tras el fundido. A estas se le realizan la difracción de rayos X con la finalidad de ver las diferentes fases cristalinas que presentan las aleaciones. Los resultados obtenidos nos indican que la síntesis ha sido realizada de manera correcta, ya que todas ellas tienen una única fase cristalina FCC, mientras que en la literatura para la aleación que contiene tántalo [4] se obtienen dos fases cristalinas coexistiendo en la aleación.

Posteriormente realizamos la microscopía electrónica de barrido a las aleaciones para observar la composición microestructural. Vemos que en las 4 aleaciones ocurre el mismo

Conclusiones

efecto, en el que, depende de la aleación, el tántalo o el niobio se agrupaba en unas zonas específicas poco abundantes en la aleación, es decir, no se incorporan homogéneamente. Estas zonas se forman por la baja solubilidad del Ta y el Nb en la estructura, esto, se debe a que ambos tienen un mayor radio iónico que el resto de los elementos presentes (Fe, Co, Ni y Al). Con el tratamiento térmico de las aleaciones, en estas la segregación del Ta y el Nb en toda la aleación se hace mucho más acentuada, aumentando aún más la concentración de los elementos magnéticos (Fe, Co y Ni) en la fase principal y enriqueciendo aún más de tántalo y niobio las zonas segregadas, llegando a concentraciones en porcentaje atómico de tántalo y niobio por encima de 20 %, siendo un 5 % el valor teórico. Esto se debe a la baja difusividad del tántalo y el niobio.

Por último, realizamos el estudio de las propiedades magnéticas de las aleaciones, en las que vemos algunas diferencias tanto entre las aleaciones con tántalo y niobio como entre las tratadas de cada una de ellas respectivamente. Vemos que, con las aleaciones de niobio propuestas, usando la misma síntesis y mismo tratamiento, se reduce bastante el campo coercitivo respecto de las aleaciones de tántalo que tomamos como referencia. Esto ocurre tanto para las muestras sin y con tratamiento térmico. Además, observamos que el tratamiento ha tenido distintos efectos en las dos composiciones, en la de tántalo ha aumentado el campo coercitivo de manera muy evidente y deja la imanación de saturación aproximadamente al mismo valor, mientras que la de niobio deja aproximadamente similar el campo coercitivo y aumenta de manera muy significativa la imanación de saturación. Para estos efectos ya se han propuesto posibles causas en la sección de resultados, 4.4.

Con todo esto, podemos concluir que, por un lado, hemos replicado de manera satisfactoria una aleación de alta entropía recientemente propuesta, reduciendo las fases cristalinas que presenta esta y, así, dando otro enfoque a todas las propiedades obtenidas. Por otro lado, hemos propuesto y obtenido una nueva aleación de alta entropía en la que hemos conseguido mejores propiedades magnéticas, con unos valores de campo coercitivo más pequeños que la aleación de referencias y con una imanación de saturación mayor gracias a los tratamientos térmicos propuestos. Además, se está trabajando (aunque queda fuera de este trabajo fin de grado) en la mejora de las muestras obtenidas, empleando la técnica de fundido por inducción, así como probar nuevas condiciones para los tratamientos térmicos con el fin de reducir la segregación del tántalo y niobio y ver su influencia en las propiedades magnéticas.

Estos resultados han sido enviados (a la espera de su aceptación) a la Conferencia de Materiales Magnéticos Blandos edición 26 (26th Soft Magnetic Materials Conference, SMM), que se celebrará en Praga, República Checa, del 4 al 7 de septiembre de 2023 [19].

6 Bibliografía

- [1] J. M. D. Coey, *Magnetism and magnetic materials*, vol. 9780521816144. 2010. doi: 10.1017/CBO9780511845000.
- [2] B.D. Cullity y C. D. Graham, «Introduction to Magnetic Materials, Second Edition», *IEEE Pres&Wiley, New Jersey, USA*, 2009.
- [3] «HEA Pathways | TMS Studies». https://www.tms.org/portal/PUBLICATIONS/Studies/HEA_Pathways/portal/Publications/Studies/heaPathways/heaPathways.aspx?hkey=ff3e2069-7685-4a04-aa90-a2d5b913e563 (accedido 6 de mayo de 2023).
- [4] L. Han *et al.*, «A mechanically strong and ductile soft magnet with extremely low coercivity», *Nature*, vol. 608, n.º 7922, 2022, doi: 10.1038/s41586-022-04935-3.
- [5] «Kompakter Lichtbogenofen MAM-1 - Edmund Bühler GmbH». <https://www.edmund-buehler.de/de/materialtechnik/lichtbogenschmelzen/kompakter-lichtbogenofen-mam-1> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [6] C. Suryanarayana y M. G. Norton, *X-Ray Diffraction*. Boston, MA: Springer US, 1998. doi: 10.1007/978-1-4899-0148-4.
- [7] B.D. Cullity, *Elements of X-RAY DIFFRACTION Second Edition*. 1978.
- [8] «CITIUS». <https://citius.us.es/web/> (accedido 11 de mayo de 2023).
- [9] «CITIUS | Laboratorio de Rayos X». <https://citius.us.es/web/servicio.php?s=lr#equipo> (accedido 11 de mayo de 2023).
- [10] G. Dehm, J. M. Howe, y J. Zweck, *In-Situ Electron Microscopy: Applications in Physics, Chemistry and Materials Science*. 2012. doi: 10.1002/9783527652167.
- [11] J. I. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US, 2003. doi: 10.1007/978-1-4615-0215-9.
- [12] «CITIUS | Microscopía». <https://citius.us.es/web/servicio.php?s=mic> (accedido 11 de mayo de 2023).

- [13] S. Foner y E. D. Thompson, «Test of Spin-Wave Theory with Precision Magnetization Measurements», *J Appl Phys*, vol. 30, n.º 4, 1959, doi: 10.1063/1.2185901.
- [14] «Conversion between CGS or Gaussian to SI magnetic units [Encyclopedia Magnetica]». https://www.e-magnetica.pl/conversion_between_cgs_or_gaussian_to_si_magnetic_units (accedido 24 de mayo de 2023).
- [15] A. O. Adeyeye y G. Shimon, «Growth and Characterization of Magnetic Thin Film and Nanostructures», *Handbook of Surface Science*, vol. 5, pp. 1-41, ene. 2015, doi: 10.1016/B978-0-444-62634-9.00001-1.
- [16] T. Thomson, «Magnetic properties of metallic thin films», *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications: Structure, Processing and Properties*, pp. 454-546, 2013, doi: 10.1533/9780857096296.2.454.
- [17] «7400-S Series VSM». <https://www.lakeshore.com/products/categories/overview/discontinued-products/discontinued-products/7400-s-series-vsm> (accedido 13 de mayo de 2023).
- [18] T. Prohaska *et al.*, «Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report)», *Pure and Applied Chemistry*, vol. 94, n.º 5, pp. 573-600, may 2022, doi: 10.1515/PAC-2019-0603.
- [19] «PROCEEDINGS OF THE ANNUAL CONFERENCE ON MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, 26TH, 1980.», en *Journal of Applied Physics*, 1980. doi: 10.1063/1.329656.
- [20] S. Tumanski, «Magnetic Materials», pp. 117-158, jun. 2011, doi: 10.1201/B10979-4.
- [21] D. B. Miracle y O. N. Senkov, «A critical review of high entropy alloys and related concepts», doi: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
- [22] D. Brandon y W. D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials: 2nd Edition*. 2008. doi: 10.1002/9780470727133.