

Tesis Doctoral

Estudio magnetoestructural y cinético
de las transiciones de fase en estado
sólido de aleaciones metaestables
basadas en Fe

Autor:

Alejandro F. Manchón Gordón

Directores:

Javier S. Blázquez Gámez

Clara F. Conde Amiano

Dpto. de Física de la Materia Condensada

Facultad de Física

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2021

A mis padres

Agradecimientos

Son muchas las personas que han contribuido, de una manera u otra, a que este trabajo haya salido a la luz. En estas líneas me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento:

Sin duda alguna, mi mayor agradecimiento se lo debo a mi director de tesis, Javier Blázquez. Por tu confianza y paciencia conmigo, por todos tus consejos, que me han enriquecido no solo a nivel académico. Por tu disposición siempre a ayudar por muy liado que estés y tu forma natural y cercana de tratar a tus estudiantes. Por todo eso y mucho más, gracias.

A mi directora de tesis, Clara Conde, quien me ha entregado lo mejor de ella durante estos años, tanto a nivel científico como humano. Su lealtad, rectitud, transparencia y paciencia son valores que admiro y conservaré como ejemplo a seguir.

Quisiera extender este agradecimiento a los demás miembros del Grupo Sólidos no Cristalinos, quien han influido directa o indirectamente en la realización de esta Tesis Doctoral. Especial mención al que ha sido su responsable durante muchos años, Alejandro Conde. Me siento afortunado de haber podido aprender de ti. A John, por su inestimable ayuda en el laboratorio.

A todo el Dpto. de Física de la Materia Condensada, en el que he tenido el privilegio de colaborar en labores docente. Especial mención a su director, Javier Romero, por su entrega.

I warmly thank Professor Peter Svec from Institute Physics of Slovak Academy of Sciences for his care during my scholarship and constructive comments on my work. I wish to address special thanks to Professor Tadeusz Kulik from the Warsaw University of Technology for giving me the opportunity to be part of his group. Thank to Maciej Kowalczyk, for all his help during my stay in Warsaw and his scientific guidance. Thanks to Anna Wójcik from the Institute of Metallurgy and Materials Science of the Polish Academy of Sciences for TEM measurements. It was a pleasure to collaborate with them.

A la Universidad de Sevilla por la financiación de esta tesis y las diferentes estancias de investigación realizadas a través de su V Plan Propio de Investigación.

Por supuesto, tengo que agradecer a mis compañeros de “Juventudes Condensadas”,

con los que más y mejores momentos he compartido. A Luis, en ti no he encontrado solo un compañero, sino a un gran amigo. A Chapelet, por sus siempre sabias palabras y su corazón de oro. A Antonio, por sus antoñadas y enseñarnos que otros desayunos eran posibles. A Pablo, por saber darle ese maravilloso toque de humor a todas las situaciones. A Cristina y Ester, por su facilidad para crear momentos inolvidables. A Ana, por confiar en mí mucho más de lo que yo lo hago. A la nueva generación, Antonio y Raúl, mucha suerte y ánimo con lo que venga. Gracias a los alumnitos, Juan, Fernando, Iván, por esas pachangas que nos devolvían la vida. A Álvaro, la estrella del equipo.

También se lo tengo que agradecer a los de siempre. A Mariscal, por estar siempre ahí, sin excusas, por ayudarme a desconectar con nuestros viajes, aunque sea insoportable. A Guillermo, la persona más fuerte que conozco, tu entereza en los malos momentos es brutal. A Rocío, por esta maravillosa portada. A Javi, por una amistad que, después de tantos años, nos llevó a vivir juntos el año más difícil de nuestras vidas. A Darío y Pablo, por ser mi familia en Sevilla. A todos aquellos que, aún en la distancia, se han hecho notar estos años: M^a Jesús, Javi Compi, Jesús, Pina, María, Miriam.

A Aurora, por tu apoyo, cariño y comprensión. Por los buenos y los malos ratos, y por los que nos quedan por vivir, gracias.

Por encima de todo, a mis padres. Gracias por lo orgullosos que estáis de mí, esto también os pertenece. Podría escribir más páginas de las que tiene esta tesis agradeciándoos todo lo que habéis hecho por mí y todo lo que me habéis dado. Por eso, os dedico esta tesis y todos los logros que consiga en mi vida. A mi hermano, gracias por hacer el camino más fácil durante tantos años. A mi abuelo, por sus anécdotas, que permiten saltar de la tristeza a la alegría en un momento.

Muchas gracias a todos.

Resumen

Esta tesis se centra en el análisis de las transformaciones de fase en estado sólido que exhiben ciertas aleaciones metaestables basadas en Fe. Para ello se ha analizado la evolución estructural y magnética que experimentan diferentes sistemas durante las transiciones que presentan, así como su cinética. En primer lugar, se han analizado aleaciones amorfas binarias y tipo FINEMET, utilizadas como precursores para el desarrollo de aleaciones nanocristalinas. La comparación sistemática de los resultados obtenidos a través de diferentes técnicas de caracterización ha permitido analizar tanto el proceso de amorfización mecánica como las fases resultantes del proceso de desvitrificación. Para su caracterización cinética se ha desarrollado un modelo a partir de la teoría clásica de cristalización asumiendo varios procesos simultáneos. Este modelo permite la descripción de los procesos de desvitrificación que dan lugar a varias fases y se ha extendido a un conjunto de múltiples microprocesos para la descripción del proceso de nanocristalización. En segundo lugar, se ha evaluado la estabilidad de la transformación martensítica en sistemas Heusler Ni-Fe-Ga obtenidos por enfriamiento rápido. Aunque ésta técnica de producción permite la obtención de muestras metaestables monofásicas de la fase modulada 14M a temperatura ambiente, la transformación martensítica es especialmente sensible a la temperatura y la presión hidrostática. La alta velocidad de crecimiento de la fase austenita impide que la transformación martensítica sea descrita mediante la teoría clásica de cristalización, mostrándose que realmente responde a un proceso autocatalítico de primer orden. Finalmente, varios factores experimentales que pueden afectar a una correcta caracterización magnética de los sistemas estudiados han sido evaluados a partir de datos experimentales y cálculos numéricos. En particular, el análisis de la respuesta teórica de sistemas heterogéneos ha permitido proporcionar una serie de ecuaciones simples con las que estimar los parámetros de la distribución de temperaturas de transición.

Abstract

This thesis focuses on the analysis of the solid-state phase transformations of certain metastable Fe-based alloys. For this purpose, the structural and magnetic behavior of different transitions, as well as their kinetics, have been characterized. Firstly, Fe-based binary and FINEMET-type amorphous alloys, which are used as precursors for the development of nanocrystalline alloys, have been analyzed. A systematic comparison of the results obtained through different characterization techniques has allowed the characterization of both the mechanical amorphization process and the phases resulting from devitrification. For their kinetic analysis, a model was developed based on the classical crystallization theory assuming several simultaneous processes. This model describes devitrification processes that give rise to several phases and it has been extended to a set of multiple microprocesses for the description of the nanocrystallization process. Secondly, the stability of the martensitic phase transformation in Heusler Ni-Fe-Ga systems obtained by the melt-spinning technique has been evaluated. Although this production technique allows obtaining metastable monophasic samples of the modulated 14M phase at room temperature, the martensitic transformation is particularly sensitive to temperature and hydrostatic pressure. The high growth rate of the austenite phase prevents martensitic transformation from being described by the classical crystallization theory, which corresponds to a first order autocatalytic process. Finally, several experimental factors that can affect a correct magnetic characterization of the studied systems have been evaluated from experimental data and numerical calculations. In particular, the analysis of the theoretical response of heterogeneous systems has provided a series of simple equations to estimate the parameters of the distribution of transition temperatures.

Índice

RESUMEN	VII
ABSTRACT	IX
NOTACIÓN	XIII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 TRANSICIONES DE FASE	3
1.2 ALEACIONES AMORFAS Y NANOCRISTALINAS	6
1.3 ALEACIONES HEUSLER	8
1.4 OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS	14
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	17
2.1. TÉCNICAS DE PRODUCCIÓN	18
2.1.1. <i>Aleado mecánico</i>	18
2.1.2. <i>Solidificación rápida sobre rueda fría</i>	19
2.1.3. <i>Horno de arco</i>	20
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL	20
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	21
2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	22
2.4.1. <i>Difracción de rayos X</i>	22
2.4.2. <i>Espectroscopía Mössbauer</i>	24
2.4.3. <i>Microscopías electrónicas</i>	26
2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	28
3. PRODUCCIÓN DE INTERMETÁLICOS BINARIOS A PARTIR DE ALEACIONES AMORFAS ..	31
3.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES AMORFAS $Fe_{70}X_{30}$ ($X=Zr$ y Nb)	32
3.1.1. <i>Evolución microestructural</i>	32
3.1.2. <i>Evolución morfológica</i>	35
3.1.3. <i>Evolución de los entornos locales de Fe</i>	36
3.1.4. <i>Estimación de la composición de los nanocristales</i>	40
3.1.5. <i>Correlación entre la microestructura y los entornos locales</i>	41
3.1.6. <i>Caracterización magnética</i>	44
3.2. DESVITRIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES AMORFAS	44
3.2.1. <i>Aleación $Fe_{70}Zr_{30}$</i>	47
3.2.2. <i>Aleación $Fe_{70}Nb_{30}$</i>	53
3.3. CONCLUSIONES	57
3.4. CONCLUSIONS	58

4. CARACTERIZACIÓN MAGNETOESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN HEUSLER $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}$	61
4.1. ALEACIÓN OBTENIDA POR ENFRIAMIENTO ULTRARRÁPIDO	62
4.1.1. <i>Caracterización estructural</i>	62
4.1.2. <i>Efecto de los tratamientos térmicos</i>	65
4.1.3. <i>Caracterización magnética</i>	69
4.1.4. <i>Efecto de la presión</i>	71
4.2. POLVOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA CINTA	75
4.3. MUESTRA PRODUCIDA POR HORNO DE ARCO	82
4.4. CONCLUSIONES	87
4.5. CONCLUSIONS	88
5. ANÁLISIS CINÉTICO DE LAS TRANSFORMACIONES	89
5.1. MODELOS CINÉTICOS DE CRISTALIZACIÓN	90
5.2. TRANSFORMACIONES EN LAS QUE SE FORMAN VARIAS FASES	94
5.2.1. <i>Comparación con datos experimentales</i>	95
5.2.1.1. Aleación $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{30}$	96
5.2.1.2. Aleación $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$	98
5.3. NANOCRISTALIZACIÓN ENTENDIDA COMO UN CONJUNTO DE MICROPROCESOS	102
5.3.1. <i>Comparación con datos experimentales: nanocrystalización de aleaciones FINEMET</i>	106
5.4. TRANSFORMACIONES MAGNETOESTRUCTURALES EN ALEACIONES HEUSLER	112
5.5. CONCLUSIONES	120
5.6. CONCLUSIONS	122
6. GEOMETRÍA Y HETEROGENEIDAD EN MUESTRAS MAGNÉTICAS	125
6.1. GEOMETRÍA DE LA MUESTRA	126
6.2. HETEROGENEIDAD EN LA MUESTRA	134
6.2.1. <i>Fuentes y efectos de distribuciones</i>	135
6.2.2. <i>Determinación experimental de los parámetros de la distribución</i>	137
6.2.3. <i>Aplicación del procedimiento propuesto</i>	144
6.2.3.1. Aleación $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ parcialmente amorfa	144
6.2.3.2. Manganitas $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ dopadas con Ni	146
6.2.4. <i>Extensión del procedimiento propuesto a otras fenomenologías</i>	152
6.2.4.1. EOS Arrott-Noakes: exponentes críticos	152
6.2.4.2. EOS Bean-Rodbell	156
6.3. CONCLUSIONES	159
6.4. CONCLUSIONS	160
7. CONCLUSIONES FINALES	163
8. GENERAL CONCLUSIONS	167
LISTA DE PUBLICACIONES/PUBLICATION LIST	171
REFERENCIAS	173

ACRÓNIMOS

AM	Horno de arco
A-N	Arrott-Noakes
B-R	Bean-Rodbell
BF	Campo claro
BSE	Electrones retrodispersados
DF	Campo oscuro
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
DTA	Análisis térmico diferencial
EDS	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
EOS	Ecuación de estado
FM	Ferromagnético
FOPT	Transición de fase de primer orden
GoF	Bondad del ajuste
JMAK	Teoría clásica de nucleación y crecimiento Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov
MA	Aleado mecánico
MCE	Efecto magnetocalórico
MS	Espectroscopía Mössbauer
MT	Transformación martensítica
PM	Paramagnético
PPMS	Plataforma de medida de propiedades físicas
RT	Temperatura ambiente
RQ	Enfriamiento ultrarrápido
SADP	Diagrama de difracción de área seleccionada
SE	Electrones secundarios
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SOPT	Transición de fase de segundo orden

TEM	Microscopía electrónica de transmisión
VSM	Magnetómetro de muestra vibrante
XRD	Difracción de rayos X
XRF	Fluorescencia de rayos X

SÍMBOLOS

a, b, c	Parámetros reticulares
d	Tamaño de partícula de polvo
A_{start}	Temperatura de inicio de la fase austenita
A_{end}	Temperatura de finalización de la fase austenita
\mathcal{B}_J	Función de Brillouin
B_{HF}	Campo magnético hiperfino
D	Tamaño de cristal
E_a	Energía de activación
f_N	Fracción transformada máxima del N -ésimo proceso
g	Factor de Landé
G	Energía libre de Gibbs
$\mu_0 H$	Campo magnético
$\mu_0 H_{app}$	Campo magnético aplicado
$\mu_0 H_D$	Campo desimanador
J	Momento angular
k	Factor de frecuencia
k_B	Constante de Boltzmann
M	Imanación
M_S	Imanación de saturación
M_{start}	Temperatura de inicio de la fase martensita
M_{end}	Temperatura de finalización de la fase martensita
n	Exponente de Avrami
n_H	Exponente de la dependencia de ΔS_M con el campo magnético
n_N	Exponente de Avrami del N -ésimo proceso
N_D	Factor desimanador
R	Radio del cristal
s	Factor de desacoplamiento
t	Tiempo
T	Temperatura
T_{ann}	Temperatura de tratamiento térmico

T_C	Temperatura de Curie
T_M	Temperatura de inicio de la transición martensítica
\overline{T}_C	Temperatura de Curie media
T_C^A	Temperatura de Curie de la fase austenita
T_C^M	Temperatura de Curie de la fase martensita
T_C^γ	Temperatura de Curie de la fase γ
T_{inf}	Temperatura de inflexión de la imanación
T_o	Temperatura de equilibrio termodinámico
T_{onset}	Temperatura de inicio de la transformación
T_{peak}	Temperatura de pico
T_{MCE}	Temperatura de pico del máximo de ΔS_M
T_χ	Temperatura de pico de χ paramagnética
T_t	Temperatura de transición
Q	Desdoblamiento cuadrupolar
X	Fracción transformada
X^*	Fracción transformada extendida
β	Velocidad de calentamiento/enfriamiento
Γ	Anchura de línea espectral de espectros Mössbauer
δ	Interfase amorfo-cristal
δ_{iso}	Desplazamiento isomérico
δ_{M-M}	Distancia metal-metal
ΔH	Variación de entalpía
ΔG_{M-A}	Variación de energía libre de Gibbs entre las fases martensita y austenita
ΔG_{A-M}	Variación de energía libre de Gibbs entre las fases austenita y martensita
ΔT_C	Desviación estándar de la distribución de T_C
ΔS_M	Cambio de entropía magnética
η	Parámetro de orden de B-R
λ_{Cr}	Longitud de onda de la línea $K\alpha$ del cromo
λ_{Cu}	Longitud de onda de la línea $K\alpha$ del cobre
σ	Imanación específica
χ	Susceptibilidad magnética
χ_p	Susceptibilidad paramagnética

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen brevemente los principios básicos sobre los que se apoya este trabajo, incluyendo las transiciones de fase termomagnéticas y las principales características de la estructura y propiedades magnéticas de los materiales estudiados (amorfos, nanocristalinos y aleaciones Heusler). Finalmente, se indican los objetivos y la estructura de la tesis.

This chapter briefly describes the basic principles of this thesis, including thermomagnetic phase transitions as well as the main features of the structure and the magnetic properties of the studied magnetic materials (amorphous, nanocrystalline and Heusler alloys). Finally, the objectives and structure of the thesis are stated.

El objetivo principal de toda actividad investigadora en el área de ciencia y tecnología de materiales es el estudio de la relación existente entre la estructura y las propiedades de los mismos, de forma que éstos puedan ser utilizados o transformados en productos necesarios o solicitados por la sociedad. Mientras que el hombre primitivo tuvo acceso a un número de materiales muy restringido, presentes en la naturaleza, con el paso del tiempo se han desarrollado diferentes técnicas para producir materiales con propiedades superiores a las de los naturales. Sin embargo, la comprensión de la relación entre los elementos estructurales de los materiales y sus propiedades tan sólo se viene desarrollando en los últimos 200 años. Este conocimiento ha permitido alterar y adaptar las características de los materiales proporcionándoles nuevas propiedades que permiten satisfacer las necesidades de nuestra sociedad. En este sentido, las transiciones de fase en estado sólido juegan un papel crucial a la hora de acondicionar las propiedades y las características de los sistemas. En algunos casos, estos cambios pueden ser una ventaja que permita una potencialidad adicional, mientras que, en otros casos, las transformaciones de fase deben evitarse para mantener la microestructura específica responsable de las propiedades deseadas. Este hecho es especialmente importante en el caso de los sistemas metaestables, como las aleaciones amorfas (1-5) y los polímeros (6, 7), para los que no es sencillo recuperar el estado metaestable una vez que ocurre la cristalización. También afecta el carácter metaestable a aquellos materiales cristalinos para los que, mediante un tratamiento de enfriamiento rápido o proceso mecánico, se quiere evitar la configuración de fases termodinámicamente estables (*v.g.* presencia de precipitados). Actualmente, los sistemas metaestables son utilizados en un amplio espectro de aplicaciones tecnológicas, debido a la mejora que puede darse en sus propiedades con respecto a las de los sistemas que se encuentran en un estado termodinámicamente estable.

En general, las propiedades de los materiales son sensibles a la microestructura (tamaño de grano, fracción de fases en sistemas multifásicos, microtensiones, etc.), y tanto la obtención de la microestructura deseada como su conservación están íntimamente relacionadas con la cinética de los procesos que llevan al material hacia su estado termodinámicamente estable. Por ello, la comprensión de los mecanismos básicos de la cinética de la transformación de fase es de vital importancia para optimizar los sistemas o establecer comparaciones en el rendimiento y las perspectivas de vida de un dispositivo. Teniendo en cuenta todas las consideraciones anteriores, es particularmente interesante el uso de modelos cinéticos simples, que describan y predigan las principales características de una transformación, usando sólo unos pocos parámetros generales para describir el material y las condiciones a las que esté sometido.

1.1 Transiciones de fase

Las transiciones de fase (8-10) ocurren cuando existe una discontinuidad en la energía libre de Gibbs, G , de un sistema para una selección de variables termodinámicas. De acuerdo con la clasificación de Ehrenfest (11), el orden de una transición se define según el orden más pequeño de la derivada de G que presenta la discontinuidad. Así, las transiciones de fase de primer orden (FOPT) se caracterizan por una discontinuidad en la primera derivada de G (v.g. imanación, volumen) y una divergencia en la segunda derivada (v.g. susceptibilidad magnética, capacidad calorífica), lo que implica tanto la existencia de un calor latente en la transición, como la coexistencia de fases y la aparición de fenómenos de histéresis. Por otro lado, una transición de fase de segundo orden (SOPT) se caracteriza por una discontinuidad en la segunda derivada de G , mientras que su primera derivada es continua. Estrictamente hablando, la descripción anterior sólo es cierta en el caso de sistemas infinitos y sin defectos, ya que, en el caso de sistemas reales, las discontinuidades nunca se observan y, en general, se habla de una región crítica de la transición de fase. De hecho, se ha realizado un esfuerzo considerable a la hora de determinar correctamente el orden de las transiciones y, en particular, en el caso de las transiciones magnéticas (12-14), que siguen la clasificación general, motivado tanto por estudios fundamentales de las diferentes transiciones de fase como por el importante papel que desempeña el cambio de fase de los materiales en diferentes áreas tecnológicas (v.g. almacenamiento de datos en memorias ópticas regrabables (15), almacenamiento de energía térmica (16) o refrigeración magnética (17)).

El estudio de las transiciones de fase en sistemas metaestables no es simple. Aunque bajo la acción de perturbaciones externas dichos sistemas experimentan una evolución hacia un estado de equilibrio termodinámicamente estable, dicho tránsito puede desarrollarse en varios procesos, que pueden implicar la formación de nuevas fases metaestables, aunque más energéticamente favorables que los de partida. Por otro lado, este tipo de transiciones son irreversibles y no es sencillo recuperar el estado metaestable una vez establecida la fase termodinámicamente estable. La combinación del estudio cinético de la transformación y microestructural de las fases que se forman permite una visión global de la transición, que precisa del empleo de distintas técnicas y el consiguiente estudio coordinado de los resultados. En particular, las aleaciones amorfas y nanocristalinas son estructuras metaestables que se diferencian del estado cristalino en que carecen de orden de largo alcance o está limitado a volúmenes muy pequeños. Sin embargo, la metastabilidad puede corresponder a la presencia de soluciones sólidas supersaturadas o a desorden atómico en estructuras poliatómicas. La tendencia al equilibrio termodinámico lleva, en el caso de las primeras, a la

precipitación de fases secundarias y, en el caso de las segundas, a un aumento del parámetro de orden.

Si bien las diferencias entre las FOPT y las SOPT se van a analizar a través del comportamiento de las transiciones magnéticas (18, 19), la pluralidad de estados magnéticos en estado sólido implica la existencia de muchos tipos de dichas transiciones. En lo que respecta al estudio que nos compete, nos centraremos en las transiciones entre fases ferromagnéticas (FM) y paramagnéticas (PM).

Como ya citó William Gilbert en 1600 en su tratado *De Magnete* (20), el orden magnético se encuentra por debajo de una temperatura crítica. Dicha temperatura, en el caso de SOPT, se conoce como temperatura de Curie, T_C . La Figura 1.1a muestra de forma esquemática el comportamiento magnético de un material ferromagnético cerca de su T_C . La curva negra representa la imanación en un dominio magnético en función de la temperatura, $M(T)$, a campo cero. A la temperatura $T=T_C$, la imanación desaparece y el material se hace paramagnético. La formación de dominios magnéticos es el mecanismo mediante el cual los materiales ferromagnéticos reducen su energía magnetostática, que se maximizaría en una configuración de imanación homogénea. Cuando se aplica un campo magnético a la muestra, se observa cierta imanación en la región de temperaturas $T>T_C$, que correspondería a la fase paramagnética, debido a la subsistencia de un alineamiento parcial de los espines magnéticos (curva roja en la Fig. 1.1a). En este trabajo, este tipo de transformación se estudiará en todos los sistemas analizados en este trabajo.

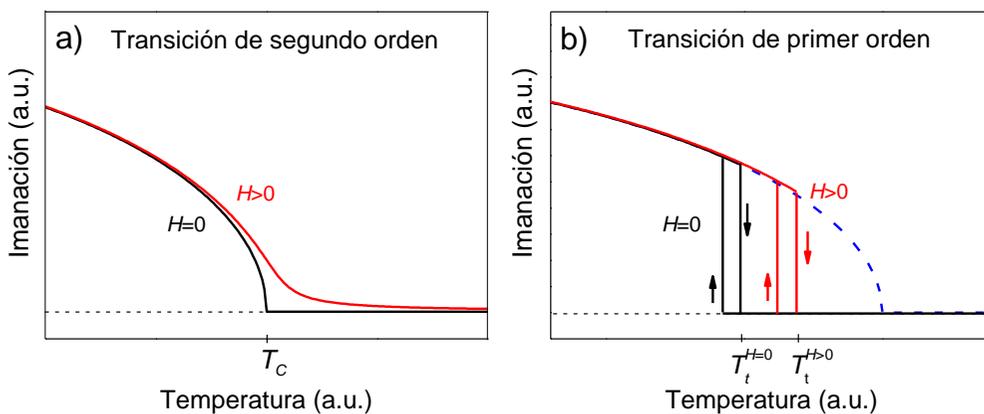


Figura 1.1. Representación esquemática de una transición magnética de un dominio magnético para a) segundo orden y b) primer orden con histéresis térmica sin aplicar campo magnético (negro) y en presencia de campo (rojo).

En contraste con una SOPT, en la Fig. 1.1b se ha representado esquemáticamente una transición típica de primer orden, donde se puede observar claramente una

discontinuidad en la imanación a la temperatura de transición, T_t . En el caso ideal representado, al calentar el material en ausencia de campo (trazo negro) la fase ferromagnética, estable a temperaturas bajas, se transforma en la fase de alta temperatura, que tiene una T_C inferior a la de transformación, por lo que es paramagnética a T_t . En principio, la fase estable a baja temperatura se mantendría ferromagnética hasta que alcanzara su T_C , pero la imanación se hace cero bruscamente por la transición magnetoestructural, dando lugar a un fenómeno de histéresis, es decir, la transformación ocurre a diferentes temperaturas en el calentamiento y en el enfriamiento. En presencia de un campo magnético (trazo rojo) se induce un desplazamiento de T_t debido a que el campo magnético estabiliza la fase de mayor imanación (la de baja temperatura en nuestro caso), gracias al término $-\mu_0MH$ del Hamiltoniano. Por tanto, el efecto en T_t será tanto mayor cuanto mayor sea el campo aplicado y/o el cambio de imanación entre las fases. Estrictamente hablando, un material magnético con una FOPT siempre exhibe cierta histéresis térmica. En este trabajo, este tipo de transición magnetoestructural se analizará en aleaciones Heusler.

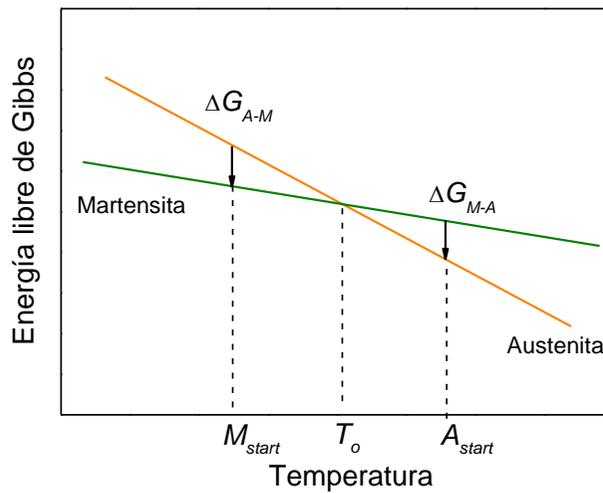


Figura 1.2. Representación esquemática de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para las fases austenita y martensita en la región cercana a la transición martensítica. T_o es la temperatura de equilibrio termodinámico, M_{start} y A_{start} son las temperaturas de inicio de las fases martensita (baja entropía) y austenita (alta entropía), respectivamente.

Para explicar el fenómeno de histéresis en las FOPT, en la Figura 1.2 se ha representado esquemáticamente la energía libre de Gibbs, en función de la temperatura, en la región de una transformación estructural (particularizado para una transformación martensítica). A la temperatura T_o , en la que se alcanza el equilibrio térmico entre las fases de alta y baja temperatura (austenita y martensita, respectivamente), la energía

de Gibbs es idéntica en ambas fases. Para que la transformación comience se requiere cierta fuerza motriz y , por ello, el sistema debe ser enfriado por debajo de T_o para que la formación de la fase martensita comience (igualmente, deberá ser calentado por encima de T_o para que se inicie la formación de la fase austenita). Es pues esta diferencia de energía libre de Gibbs entre las fases martensita y austenita, ΔG_{M-A} , y entre las fases austenita y martensita, ΔG_{A-M} , respectivamente, la que actúa como fuerza impulsora de la transición en ambos sentidos, y la que describirá cuánta energía gana el sistema durante la transformación. Esta fuerza motriz aumenta cuanto más subenfriado o sobrecalentado se encuentre el sistema. A la temperatura de inicio de la fase martensita, M_{start} , dicha ganancia supera la barrera energética de la transición y , por tanto, ésta comienza.

1.2 Aleaciones amorfas y nanocristalinas

Las aleaciones amorfas hacen referencia a sistemas sólidos metálicos sin orden de largo alcance, aunque presentan orden de corto alcance ($<10 \text{ \AA}$) y , en algunos casos, incluso de medio alcance ($10\text{-}30 \text{ \AA}$) (21). La no existencia de orden de largo alcance condiciona el comportamiento físico de estos materiales, que puede diferir de sus equivalentes cristalinos. De hecho, cuando la longitud microestructural es del orden de las longitudes características (en el caso de las propiedades magnéticas, la longitud de intercambio) aparecen nuevas fenomenologías, como es el caso de aleaciones amorfas (22), nanocristales (23) y aleaciones bifásicas nanocristalinas (24). En particular, las aleaciones amorfas han sido exhaustivamente estudiadas en las últimas décadas debido tanto a su particular fenomenología como por sus interesantes propiedades físicas (magnéticas, mecánicas, etc.) desde un punto de vista tecnológico (25).

La preparación de aleaciones amorfas se lleva a cabo principalmente mediante técnicas de enfriamiento ultrarrápido. En este tipo de técnicas, la aleación, en estado líquido, se enfría a velocidades elevadas, del orden de 10^6 K/s , lo que permite mantener la estructura desordenada del material, característica del estado líquido, en estado sólido. De esta forma, se obtiene una aleación amorfa o, en algunos casos, cristales embebidos en una matriz amorfa, en forma de cinta de un espesor del orden de las decenas de micras. En ambos casos, las fases resultantes del proceso, o al menos alguna de ellas, tienen un carácter metaestable.

La producción de aleaciones amorfas por técnicas de enfriamiento ultrarrápido posee ciertas limitaciones composicionales. Por ejemplo, la presencia de dos puntos eutécticos en el diagrama de fases del sistema binario Fe-Zr (26, 27) limita la aplicación

de estas técnicas a la producción de aleaciones amorfas en composiciones cercanas a $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ y $\text{Fe}_{25}\text{Zr}_{75}$. Por otro lado, en el caso de aleaciones amorfas Fe-Nb, la baja solubilidad del niobio en la estructura cristalina de la fase α -Fe y la gran diferencia entre las temperaturas de fusión de ambos elementos, 1811 K para el Fe y 2750 K para el Nb (28), limita la producción de sistemas Fe-Nb homogéneos a concentraciones superiores a un 33 % at. Nb (29). Por tanto, es necesario el uso de otras técnicas para la producción de muestras amorfas con composiciones alejadas de las eutécticas.

Alternativamente a las técnicas de enfriamiento ultrarrápido, las aleaciones amorfas pueden prepararse mediante la incorporación de defectos en la red cristalina, aumentando el desorden hasta un punto crítico en el que la red se vuelve inestable y se forma la aleación amorfa. Entre los diferentes procedimientos que pueden transformar completa o parcialmente aleaciones en fases amorfas podemos encontrar los tratamientos a altas presiones (30, 31), la irradiación con iones o electrones (32), la absorción de hidrógeno (33) o el aleado mecánico (34), técnica en la que nos centramos a continuación.

La producción de aleaciones amorfas mediante aleado mecánico ha sido extensamente analizada (35) desde los trabajos de Koch a principios de los 80 del siglo pasado (34). Durante la molienda, la energía se transfiere al material a través del choque y la fricción de las partículas de polvo con los elementos de la molienda, de forma que el material es sometido a diferentes fenómenos, como la fractura y la soldadura en frío, así como a una deformación plástica importante, que marcan la evolución de la morfología del polvo. De esta forma, el aleado mecánico permite la obtención, de una forma sencilla, de materiales con microestructura nanométrica sin las limitaciones composicionales que implican las técnicas de enfriamiento ultrarrápido. Pese a ser evidente que los mecanismos de producción de la fase amorfa en el caso del aleado mecánico y de las técnicas de enfriamiento ultrarrápido son diferentes, diversos análisis térmicos y microestructurales han mostrado un comportamiento similar de las estructuras amorfas obtenidas por ambas técnicas (35, 36).

Las aleaciones amorfas han despertado un interés considerable debido a sus sobresalientes propiedades, que superan con creces, en algunos casos, a la de sus homólogos cristalinos. Además, pueden constituir puntos de partida como precursores para la formación de aleaciones nanocristalinas obtenidas a través de su cristalización controlada. En este proceso, para el caso concreto de las aleaciones basadas en Fe, muchos cristales pequeños de α -Fe están inmersos en una matriz amorfa residual (25), que progresivamente se enriquece en los elementos de baja solubilidad en la fase cristalina. Una característica común en la composición de estas aleaciones es la presencia de elementos (metaloides en el caso de las aleaciones

basadas en Fe (25)) que facilitan la obtención del amorfo. Por otro lado, la presencia de elementos con baja solubilidad en la fase cristalina y muy baja difusividad (Nb, Zr para las aleaciones basadas en Fe (25)), limita el crecimiento de la fase cristalina a la escala nanométrica. En algunos casos, se ha comprobado que la adición de pequeñas cantidades de otros elementos incrementa el proceso de nucleación, refinando la microestructura nanocristalina (37). Por ejemplo, la adición de 1% at. de Cu en las aleaciones basadas en Fe proporciona numerosos sitios de nucleación heterogénea dispersos en el material, relacionados con los pequeños clústeres de Cu que precipitan en estadios previos a la nanocristalización, lo que incrementa la tasa de nucleación (38).

La aleación nanocristalina con composición en porcentaje atómico $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$, desarrollada en 1988 (39), que recibe el nombre comercial de FINEMET, mejoró espectacularmente las propiedades magnéticas blandas de sus precursores amorfos, con una alta imanación de saturación en fase cristalina, magnetostricción casi nula (al ser opuestas en las fases amorfa y cristalina) y una coercitividad extremadamente baja (<1 A/m). La microestructura de esta aleación contiene nanocristales ferromagnéticos de la fase α -Fe(Si) embebidos en una matriz amorfa residual, también ferromagnética, pero con una temperatura de Curie inferior, que permite el acoplamiento magnético entre los nanocristales (24). Esta microestructura específica, en la que los dominios magnéticos engloban numerosos nanocristales, hace que se reduzca a cero la anisotropía magnetocristalina (40), y es la responsable de las excelentes propiedades magnéticas blandas de estas aleaciones.

La fuerte dependencia de las propiedades de las aleaciones nanocristalinas con su microestructura hace que la cinética del proceso de nanocristalización sea especialmente interesante para optimizar diferentes parámetros como la estabilidad térmica de las aleaciones, el tamaño de los cristales o la fracción transformada. En este trabajo, se ha analizado la nanocristalización de dos aleaciones amorfas tipo FINEMET preparadas por enfriamiento ultrarrápido y la de dos aleaciones amorfas Fe-Zr y Fe-Nb preparadas por aleado mecánico.

1.3 Aleaciones Heusler

Las aleaciones Heusler llevan el nombre de Friedrich Heusler, que descubrió en 1903 que la adición de Al convertía a las aleaciones Cu-Mn en materiales ferromagnéticos, aun cuando la aleación no contenía ningún elemento ferromagnético entre sus constituyentes (41). Hoy en día este tipo de materiales comprende más de 1000 compuestos y ha captado la atención de los investigadores debido a que presentan,

asociadas a su transformación martensítica, interesantes fenomenologías en algunas composiciones, como el efecto de memoria de forma magnética, una magnetorresistencia elevada (42) y un enorme efecto magnetocalórico (43), que las han convertido en materiales de gran interés tecnológico (44).

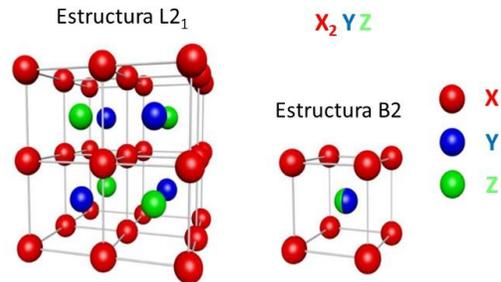


Figura 1.3. Ilustración esquemática de las estructuras $L2_1$ y $B2$ en aleaciones Heusler con composición X_2YZ . Los átomos X, Y, y Z se muestran en rojo, azul y verde, respectivamente.

La composición típica de las aleaciones Heusler es X_2YZ y su estructura cristalina se representa esquemáticamente en la Figura 1.3. Los elementos X, Y y Z ocupan posiciones no equivalentes en la estructura $L2_1$ con grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Dicha estructura puede considerarse como cuatro subredes cúbicas centradas en las caras (fcc) desplazadas a lo largo de la diagonal del cubo. Los átomos X configuran dos de estas subredes con orígenes en $(0,0,0)$ y $(1/2,1/2,1/2)$, mientras que los átomos Y y Z configuran las otras dos subredes con orígenes en $(1/4,1/4,1/4)$ y $(3/4,3/4,3/4)$, respectivamente (45). Generalmente, los elementos X e Y corresponden a elementos de transición 3d y 4d, pero en la subred Y pueden incorporarse tierras raras y la subred Z contiene elementos térreos, carbonóideos o nitroenoideos (44).

El desorden atómico en la estructura Heusler juega un papel muy importante en sus propiedades (46), siendo el estado desordenado más importante la estructura $B2$, que también se muestra en la Fig. 1.3. En ella, los átomos de las subredes Y y Z se encuentran mezclados. Por lo tanto, la celda unidad puede describirse como una celda cúbica simple de estructura tipo cloruro de cesio, donde los átomos X ocupan los vértices y los átomos Y y Z ocupan, al 50%, la posición central. Una estructura aún más desordenada correspondería a una celda monoatómica bcc, donde los átomos X, Y y Z se pueden encontrar en todas las posiciones atómicas.

A baja temperatura, algunas aleaciones Heusler presentan transformación martensítica en el enfriamiento desde una fase austenita cúbica de alta simetría a una fase martensita de baja simetría, que puede aparecer en diferentes estructuras cristalográficas. Entre ellas se encuentra la estructura tetragonal simple conocida como martensita no modulada o estructura $L1_0$, descrita por primera vez por Martynov y

Kokorin en aleaciones Ni_2MnGa (48). La relación cristalográfica entre la estructura austenita $L2_1$ y la estructura martensita $L1_0$ se muestra en la Figura 1.4. Por otro lado, la fase martensita puede presentar estructuras moduladas, relacionadas con la estructura tetragonal, siendo más comunes las fases 10M y 14M. Una vista cenital de la estructura tetragonal, Figura 1.4c, facilita apreciar la modulación en las fases 10M y 14M. El número de modulación de la fase hace referencia a la repetición de la estructura, mientras que la M hace referencia a la conversión de la estructura tetragonal a una monoclinica como resultado de la distorsión asociada con la modulación (49).

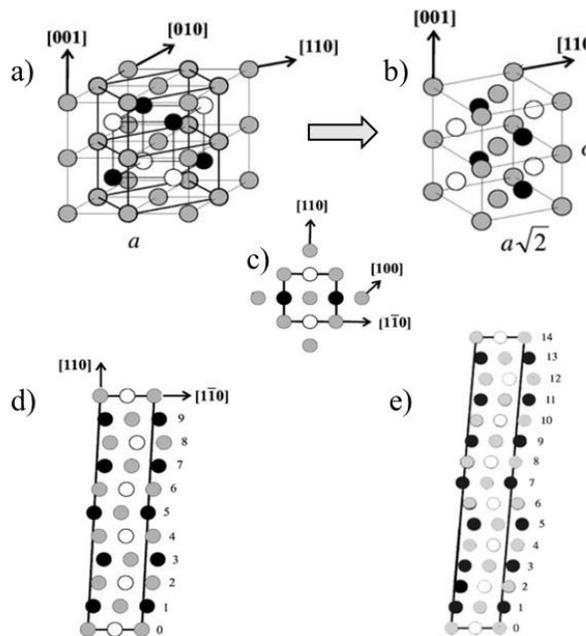


Figura 1.4. Ilustración esquemática de las estructuras austenita y martensita en aleaciones Heusler de composición X_2YZ . a) Estructura $L2_1$ y relación con la estructura b) martensítica tetragonal $L1_0$. c) Vista cenital de la celda unidad tetragonal las estructuras d) 10M y e) 14M obtenidas a partir de la deformación periódica de la celda tetragonal. Los átomos X, Y y Z se representan en gris, blanco y negro, respectivamente. Modificado de (47).

En las aleaciones Heusler, las transiciones martensíticas vienen acompañadas, generalmente, de importantes cambios en sus propiedades físicas (magnéticas, mecánicas, etc.). Sin embargo, en los sistemas reales, las transiciones no son tan abruptas como se ha mostrado esquemáticamente en la Figura 1.1. En la Figura 1.5 se muestran esquemáticamente las curvas de imanación frente a la temperatura en un rango de temperaturas cercano a la de una transformación martensítica. En la situación de la figura, la fase austenita es estable a temperaturas altas y ferromagnética por debajo de su temperatura de Curie, T_C^A . Cuando el sistema se enfría, se forman los

primeros núcleos de la fase martensita a la temperatura M_{start} , fase que es paramagnética en la situación planteada en la figura, por lo que la imanación del sistema disminuye. Con el progresivo enfriamiento, se genera más fase martensita, hasta que la transformación se completa a la temperatura de finalización de la fase martensita, M_{end} , por lo que la señal magnética desaparece. Sin embargo, por debajo de la temperatura de Curie de la martensita, T_C^M , la imanación aumenta de nuevo. En el calentamiento, la transición a la fase austenita se inicia a A_{start} y finaliza en A_{end} . Las curvas de imanación en enfriamiento y calentamiento no coinciden debido a la histéresis térmica de la transición, relacionada con el desajuste existente entre las dos fases, que da como resultado una barrera energética que necesita ser superada a través del subenfriamiento (austenita a martensita) o del sobrecalentamiento (martensita a austenita) (50).

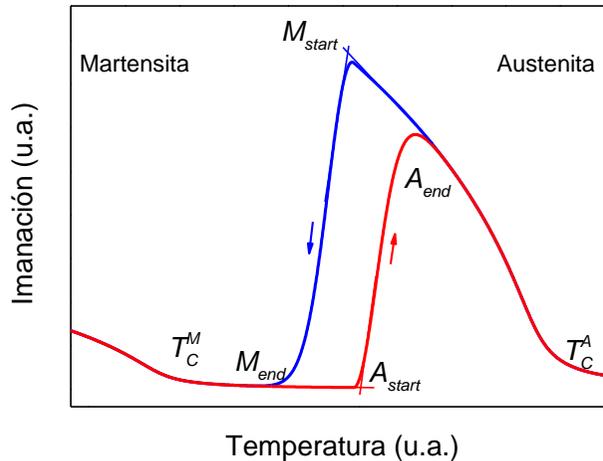


Figura 1.5. Representación esquemática de una transformación martensítica en una aleación Heusler desde una fase martensita paramagnética a una fase austenita ferromagnética suavizada considerando una cinética de transformación no instantánea.

La estructura de la fase martensita, así como M_{start} son muy dependientes de la composición química. La Figura 1.6 muestra las temperaturas de transición estructurales y magnéticas en función de la concentración electrónica de valencia por átomo, e/a , para las familias Heusler Ni-Mn-X, con X=In, Sn y Ga. Dentro de una misma serie composicional, M_{start} aumenta linealmente con e/a , es decir, con la disminución de la concentración del elemento X, mientras que la dependencia de la temperatura de Curie de la fase austenita, T_C^A , con e/a es mucho menos acusada. Como ejemplo, mientras que T_C^A apenas varía con el cambio composicional de $Ni_{49.7}Mn_{36.2}In_{14.1}$ a $Ni_{49.8}Mn_{35.0}In_{15.2}$, M_{start} disminuye ~ 100 K (52). Por otro lado, para todas las series composicionales analizadas en la figura, la evolución de la estructura

crystalina de las aleaciones con la disminución de e/a sigue la siguiente secuencia: estructura tetragonal no modulada $L1_0$, estructura modulada $14M$ y estructura modulada $10M$.

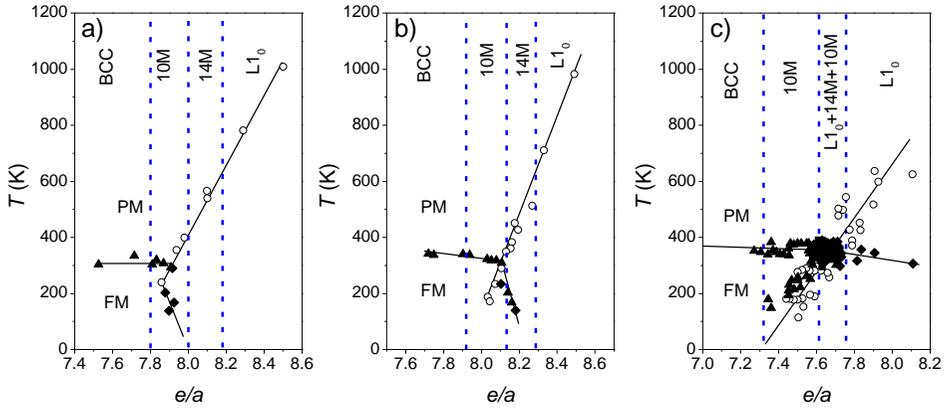


Figura 1.6. Diagramas de fase de los compuestos Ni-Mn-X, con X= a) In, b) Sn y c) Ga, adaptados de la referencia (51). Se representa la temperatura de transición martensítica (círculos abiertos) y las temperaturas de Curie de las fases austenita, T_C^A (triángulos), y martensita, T_C^M (rombos), en función de la concentración electrónica de valencia por átomo, e/a . Las líneas sólidas son guías para mostrar las tendencias cualitativamente.

Aunque la fórmula química general de las aleaciones Heusler incluye Ni, Mn y un elemento del cuarteto Ga, In, Sn o Sb, recientemente se ha sugerido la sustitución del Mn por Fe por la mejora de sus propiedades mecánicas. En concreto, las aleaciones tipo Ni-Fe-Ga cerca de la composición estequiométrica Ni_2FeGa son muy interesantes como alternativa a la fragilidad que presentan las aleaciones Ni-Mn-Ga (53). La mejora de las propiedades mecánicas son atribuidas a la precipitación de la fase γ pero, mientras que un pequeño porcentaje de esta fase tiene beneficios sobre el comportamiento mecánico de estas aleaciones, en exceso, esta fase reduce la cantidad relativa de fase transformable γ , y por tanto, afecta a las propiedades de memoria de forma. La composición estequiométrica Ni_2FeGa se encuentra en la región bifásica β ($L2_1$ o $B2$) + γ del diagrama de fases ternario Ni-Fe-Ga (54, 55), de forma que es necesario el uso de técnicas de enfriamiento ultrarrápido para la formación de sistemas monofásicos. Sin embargo, se ha mostrado que dichas técnicas pueden producir una gran variedad de estructuras micromoduladas (56), que afectan a la transición martensítica. Además, se ha mostrado que la presencia de átomos de Fe en los sitios correspondientes a los átomos de Ga y Ni modifica las interacciones magnéticas, provocando cambios en las temperaturas de transición (46).

La Figura 1.7 recoge las temperaturas de transición estructurales y magnéticas en

función de e/a para la familia Heusler Ni-Fe-Ga. A diferencia de las series composicionales mostradas en la Figura 1.6, la dependencia de las T_t en la serie Ni-Fe-Ga no es tan evidente, pudiéndose encontrar dos zonas bien diferenciadas. Por un lado, para $e/a > 7.8$, T_M decrece linealmente con el aumento de e/a , es decir, con la disminución de la concentración de Ga. En el mismo rango, se observa un aumento de T_C^A , pero con una pendiente menos acusada. Por otro lado, para $e/a < 7.8$ no hay una tendencia definida para las tres temperaturas representadas, observándose una gran dispersión de los datos, sobre todo los que corresponden a T_M . Para $e/a = 7.8$ las tres temperaturas analizadas aparecen en un rango estrecho de temperaturas, cercana a la temperatura ambiente, RT. Esta proximidad de las tres temperaturas a la RT y de ellas entre sí implica una alta dependencia con factores internos (microestructura) y externos (temperatura, presión, campo magnético) que podría convertir a estos materiales en candidatos para aplicaciones a RT.

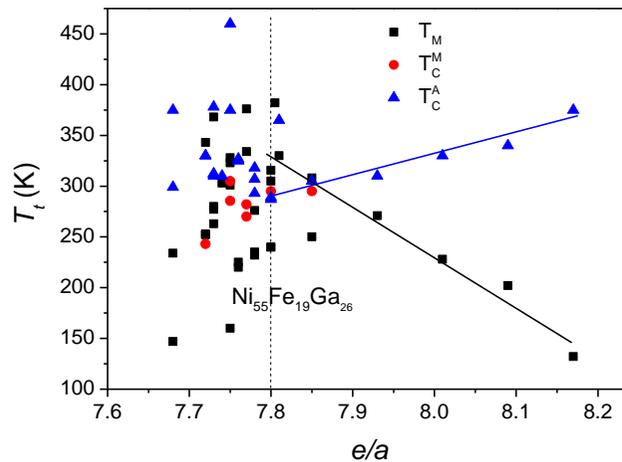


Figura 1.7. Diagrama de fase del sistema Ni-Fe-Ga elaborado a partir de los datos extraídos de las refs. (46, 57-69). Se representa la temperatura de transición martensítica y las temperaturas de Curie de las fases austenita, T_C^A , y martensita, T_C^M , en función de la concentración electrónica de valencia por átomo, e/a .

Junto a la gran dependencia composicional que presentan estas aleaciones, se ha mostrado que la estructura de la fase martensita está estrechamente relacionada con su proceso de fabricación. Existen varios métodos para producir aleaciones Heusler. La fusión convencional, que incluye la fusión por inducción y la fusión por horno de arco, conlleva la producción de muestras en forma masiva. Las aleaciones obtenidas por estos procesos normalmente necesitan de tratamientos térmicos posteriores que aseguren una buena homogeneidad química de los compuestos. Sin embargo, dichos tratamientos pueden provocar algunos problemas, como la descomposición de las

fases de interés y la precipitación de fases secundarias, que afectan de manera drástica a las propiedades de las aleaciones.

Mediante enfriamiento ultrarrápido se pueden conseguir aleaciones Heusler homogéneas y monofásicas sin segregación química (46, 70), no siendo necesaria la aplicación de tratamientos térmicos largos, por lo que este procedimiento reduce etapas de producción. Sin embargo, se introducen microtensiones, y la estructura cristalina de estos compuestos depende enormemente de la composición y de la tasa de enfriamiento, lo que puede provocar desorden atómico y afectar significativamente las propiedades magnéticas.

El conocimiento del comportamiento magnético en combinación con la caracterización microestructural de estos sistemas permite un estudio detallado de la transición que estos materiales sufren, así como de su cinética. En los estudios que se desarrollan en este trabajo, se ha analizado la transformación magnetoestructural de la aleación Heusler de composición $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}$ preparadas por dos técnicas diferentes, enfriamiento ultrarrápido y horno de arco.

1.4 Objetivos y estructura de la tesis

El objetivo principal de esta tesis es el análisis de la estabilidad de las transiciones de fase que experimentan diferentes aleaciones basadas en Fe. Para lograr dicho objetivo se analizará el comportamiento estructural, termomagnético y cinético de diferentes aleaciones metaestables. En el caso de sistemas que presentan exclusivamente transiciones de segundo orden magnético, se prepararon dos aleaciones amorfas metaestables Fe-Zr y Fe-Nb con 70 % at. de Fe por molienda mecánica, técnica que permite ampliar el rango composicional en el que pueden obtenerse este tipo de aleaciones. Ambos sistemas amorfos se utilizarán, además, como precursores para la obtención de diferentes intermetálicos. En el caso de sistemas que presentan transiciones de primer orden, se preparará la aleación cristalina metaestable $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}$ mediante enfriamiento ultrarrápido. Su carácter metaestable se pondrá de manifiesto cuando se analice la dependencia térmica y mecánica de su transición martensítica y se compare con el comportamiento de la misma aleación preparada por técnicas convencionales.

Una vez que el comportamiento térmico y magnético de las fases presentes en las aleaciones estudiadas sea conocido, se caracterizará la cinética de sus transformaciones. Para ello, partiendo de la teoría clásica de cristalización, se emplearán y desarrollarán modelos cinéticos apropiados para la representación de dichas transformaciones.

Por último, se pondrán de manifiesto diferentes aspectos a tener en cuenta para una correcta interpretación de las medidas magnéticas experimentales, como son la geometría de la muestra y la existencia de inhomogeneidades composicionales, que pueden llevar a una interpretación errónea de los exponentes críticos. Para este análisis se desarrollarán tanto medidas experimentales como simulaciones numéricas para comprobar la viabilidad de los métodos propuestos.

Tras este primer capítulo, la presente memoria se estructura de la siguiente forma:

- En el capítulo 2 se describen brevemente las técnicas experimentales empleadas para la caracterización composicional, térmica, microestructural y magnética de los materiales estudiados, así como los métodos de producción empleados.
- En el capítulo 3 se incluyen los resultados del estudio del proceso de amorfización mecánica de las aleaciones amorfas $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ y $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{30}$ producidas por molienda y la caracterización de los productos del proceso de desvitrificación de ambas aleaciones.
- En el capítulo 4 se presenta la caracterización microestructural y termomagnética de la aleación Heusler de composición $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}$, su estabilidad, la reversibilidad de la transformación martensítica y su dependencia con los tratamientos térmicos y la aplicación de presión.
- En el capítulo 5 se realiza un estudio cinético de las distintas transformaciones observadas (nanocristalización, desvitrificación y transformación martensítica), adecuando el modelo utilizado a las características de cada proceso.
- En el capítulo 6 se analiza la influencia de factores experimentales, como la geometría de las muestras o las inhomogeneidades composicionales, en la respuesta magnética y magnetocalórica del material. Así mismo se desarrolla un modelo para obtener, a partir del análisis de las curvas termomagnéticas de los materiales, los parámetros de la distribución de temperaturas de transición en el material no homogéneo.
- Finalmente, en el capítulo 7 se recogen las principales conclusiones derivadas de este estudio.

Parte de este trabajo se presenta en español e inglés: resúmenes de todos los capítulos, conclusiones de los capítulos 3-6 y el capítulo 7, de conclusiones generales. En todo caso se empleará el punto como la separación en los datos numéricos de las cifras decimales.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen brevemente las técnicas experimentales utilizadas para la producción y la caracterización microestructural, térmica y magnética de los materiales estudiados.

In this chapter, the experimental techniques used for the synthesis and for microstructural, thermal and magnetic characterization of the studied materials are briefly described.

2.1. Técnicas de producción

2.1.1. Aleado mecánico

El aleado mecánico (MA) es el proceso en el que una mezcla de polvos (de diferentes metales y aleaciones o compuestos) son molidos juntos. Generalmente, el término aleado mecánico se utiliza para enfatizar el hecho de que la aleación se consigue mediante una transformación mecánica inducida durante el proceso de molienda, y diferenciarlo de los procesos de molienda mecánica que tienen como objetivo la reducción del tamaño de cristal de polvos (ya aleados) con una composición uniforme, y/o la inducción mecánica de otras transformaciones como procesos de recristalización o reacciones químicas (35).

El aleado mecánico, originalmente desarrollado para la producción de superaleaciones para aplicaciones en la industria aeroespacial (71), elude muchas de las limitaciones del aleado convencional, ya que, como las técnicas de enfriamiento ultrarrápido, es una técnica de procesado de no equilibrio. Por tanto, puede utilizarse para la preparación de aleaciones metaestables, que incluyen aleaciones amorfas, soluciones sólidas supersaturadas o intermetálicos metaestables. Dependiendo de las propiedades termodinámicas del sistema, de la energía liberada durante la molienda y de las propiedades mecánicas de los polvos iniciales, el aleado puede tener lugar durante la molienda o durante un tratamiento térmico posterior.

El aleado mecánico es un proceso complejo que implica la optimización de un número significativo de variables. Los parámetros más importantes que afectan a la microestructura final y a las propiedades de los polvos son: el tipo de molino; el tipo de vial y bolas con los que se produce la molienda; la velocidad y el tiempo de molienda; el tipo, el tamaño y la distribución de tamaños de las partículas a moler; la relación másica entre las bolas y el polvo; el agente de control empleado; la atmósfera de la molienda; y la temperatura de la molienda. Algunas de estas variables están interrelacionadas y pueden ser críticas en las propiedades finales del polvo obtenido. Por ejemplo, el aumento del tiempo de molienda conlleva el aumento del suministro de energía a los materiales que se procesan, lo que podría inducir el ordenamiento y la cristalización de una matriz amorfa, provocando un cambio radical en las propiedades finales del sistema. En este sentido, para el caso del molino planetario, se ha obtenido que la energía cedida al material a lo largo de la molienda es proporcional al cubo de la velocidad angular del disco soporte (72), lo que permite utilizar un tiempo de molienda equivalente y relacionar así diferentes procesos de molienda manteniendo constantes algunos parámetros instrumentales.

En este trabajo se ha utilizado un molino planetario Fritsch Pulverisette Vario 4, con viales y bolas de acero endurecido, para la producción de dos series de compuestos. Por un lado, se han preparado en atmósfera de Ar dos aleaciones amorfas Fe-Zr y Fe-Nb con 70 at. % de Fe a partir de polvos de los elementos de alta pureza, 99.8 %. La masa inicial de la mezcla fue 30 g, la razón de masas bolas/polvo fue 10 y la razón entre la velocidad de los viales y la de rotación del disco soporte fue -2 (velocidad de rotación del disco $\Omega=350$ rpm). Se realizaron moliendas sucesivas de 0.5 h con pausas de 0.5 h, para evitar el calentamiento del sistema, hasta un tiempo máximo de 50 h. Para controlar la evolución del material, después de ciertos tiempos de molienda se extrajeron aproximadamente 0.2 g de muestra. La manipulación de los polvos (mezcla inicial y extracción) se llevó a cabo en una cámara de guantes Saffron Omega en atmósfera de Ar y con niveles de humedad y oxígeno <2 ppm.

En este trabajo también se presentan estudios magnetotérmicos realizados sobre muestras de manganitas preparadas mediante molienda mecánica. Las manganitas de composición $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.02, 0.07, 0.10$) fueron sintetizadas en aire mediante reacción mecánica en el molino de una mezcla de polvos precursores de MnO_2 , La_2O_3 , CaO y Ni .

2.1.2. Solidificación rápida sobre rueda fría

Esta técnica, empleada normalmente para la preparación de cintas delgadas de metales o aleaciones, consiste en el enfriamiento ultrarrápido de una aleación fundida al eyectarla, a través de la apertura de un crisol, sobre una rueda fabricada con un material de alta conductividad térmica, generalmente cobre. Debido a la gran diferencia de temperatura entre la superficie de la rueda, enfriada internamente, y la muestra, la tasa de enfriamiento durante la solidificación puede alcanzar 10^5 - 10^6 K/s (73). Como resultado, la muestra solidifica en forma de cinta o trozos irregulares de cinta, dependiendo de la fragilidad de la muestra. La rotación de la rueda provoca que la cinta sólo permanezca en contacto con la superficie de la rueda unos 10° del arco de la circunferencia de la misma, lo que permite una producción continua del producto. Este proceso se lleva a cabo, generalmente, en atmósfera inerte.

Las propiedades de las aleaciones obtenidas por este método dependen de la tasa de enfriamiento, que dependen a su vez, de la velocidad de rotación de la rueda, las condiciones de eyección (tipo y presión del gas inerte utilizado, tamaño de apertura del crisol, distancia crisol-rueda, etc.) y de la temperatura de fundido (74, 75).

Esta técnica se ha utilizado para la producción de la aleación Heusler de composición nominal $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}$, a partir de elementos puros (>99.9 %) y en atmósfera de Ar. Los

metales fueron fundidos por inducción en crisoles de cuarzo y eyectados, con una sobrepresión de 0.25 MPa, sobre una rueda de Cu (con velocidad lineal en la periferia de ~ 30 m/s). La producción se llevó a cabo durante la estancia breve realizada en el Instituto de Física de Bratislava de la Academia Eslovaca de Ciencias (Eslovaquia).

También se presentarán resultados sobre dos aleaciones amorfas de composiciones $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ y $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{11.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_5$ producidas, con anterioridad, en la Universidad Técnica de Braunschweig (Alemania).

2.1.3. Horno de arco

El horno de arco permite la preparación de aleaciones, a partir de la fusión de metales puros o aleaciones con la estequiometría deseada, haciendo pasar a través de ellos un arco eléctrico con una intensidad de varios kA. El equipo consiste en un electrodo, generalmente de tungsteno, y un crisol de cobre, enfriado por un flujo de agua para evitar su calentamiento, entre los que se produce el arco eléctrico. La cámara donde se colocan los metales se encuentra en atmósfera inerte para evitar su oxidación. Una vez que los elementos metálicos se han fundido y solidificado, el proceso de fundición puede ser repetido varias veces para asegurar una buena homogeneidad de la muestra.

Esta técnica se utilizó para la producción de la aleación Heusler de composición nominal $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}$, empleando elementos puros ($>99.9\%$) en atmósfera de Ar en un horno de arco MAM-1 (Edmund Bühler GmbH). Para evitar una posible contaminación, el Fe fue fundido previamente. Para mantener la composición final lo más próxima posible a la nominal, se utilizó una cantidad adicional de, aproximadamente, 2 % at. de Ga debido a su bajo punto de fusión.

2.2. Técnicas de caracterización composicional

La caracterización composicional se llevó a cabo haciendo uso de la fluorescencia de rayos X, técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación incidente expulsa electrones de las capas interiores del átomo, cuyas vacantes son ocupadas por electrones de las capas más externas. El exceso energético resultante de esta transición electrónica se disipa en forma de fotones X que constituyen la radiación fluorescente o secundaria. Esta radiación tiene una longitud de onda característica de los elementos presentes, ya que depende de la diferencia de energía entre los orbitales electrónicos implicados. La intensidad de la señal está

directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra, lo que permite llevar a cabo un análisis cuantitativo elemental de la misma.

En este trabajo se ha empleado un equipo de microfluorescencia EAGLE III, con un cátodo de Rh y un detector de energías dispersivas de rayos X.

2.3. Técnicas de caracterización térmica

Un paso esencial a la hora de comprender las transformaciones de fase es la caracterización de las propiedades térmicas del material (76). Una definición aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas con las que se mide una propiedad física de un sistema, sustancia o material, en función de la temperatura mientras se le somete a un tratamiento térmico controlado. Dependiendo de la propiedad medida y del tipo de tratamiento térmico empleado se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos diferentes. Así, mientras que los cambios de masa son la base de la termogravimetría, la medida de los cambios energéticos, en función de la temperatura o el tiempo, constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA) y de la calorimetría de barrido diferencial (DSC).

El DTA se caracteriza por medir la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura programada (o del tiempo en el caso de isotermas), de forma que mientras la muestra no sufre ninguna transformación, la energía suministrada por el horno sólo se utilizará para aumentar la temperatura de muestra y referencia. Cuando la muestra bajo estudio sufra alguna transformación que implique un calor latente, la energía aportada a la muestra se emplea para llevar a cabo dicha transformación, mientras que la temperatura de la referencia seguirá aumentando, lo que provocará una diferencia de temperatura entre ambas (cuyo signo dependerá de si el proceso producido es exotérmico o endotérmico).

En la técnica DSC la muestra y la referencia se calientan mediante resistencias independientes. Cuando se produce una transición térmica en la muestra, es decir, un cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor, se aumenta la energía térmica aplicada o bien a la muestra o a la referencia, con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Como la energía térmica aportada es equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medida calorimétrica directa de la energía de transición.

Por ello, ambas técnicas, DTA y DSC permiten el estudio de calores específicos o de transformaciones como son cambios de estado, transiciones en estado sólido, orden

químico, reacciones químicas, etc., así como la cinética de dichos procesos (77). En el caso de materiales amorfos, la técnica DSC es muy útil para determinar la estabilidad térmica de la fase amorfa y caracterizar su cristalización. Además, en el caso de los materiales cristalinos obtenidos por técnicas de solidificación rápida, pueden detectarse la presencia y aniquilación de tensiones mecánicas como fenómenos energéticos de relajación asociados.

En este estudio se han utilizado un calorímetro de barrido diferencial DSC7 de Perkin Elmer, empleando las transiciones de patrones de In (429.75 K), Pb (600.62 K) y K_2CrO_4 (943.62 K) para su calibración (rango de trabajo entre 283 K y 993 K) y, para ampliar el rango de temperatura hasta 1300 K, se ha empleado un calorímetro de análisis térmico Perkin-Elmer DTA7. En ambos casos, se han realizado experimentos isoterms y no isoterms, ambos bajo flujo de Ar. En el caso de los tratamientos no isoterms se utilizaron diferentes velocidades de calentamiento. Todos los tratamientos isoterms se realizaron a 10 K por debajo de las temperaturas de inicio de la transformación estudiada, alcanzándose dicha temperatura a la misma velocidad de calentamiento a la que corresponde ese inicio.

2.4. Técnicas de caracterización microestructural

2.4.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X, XRD, permite obtener información de la estructura cristalina de un material sobre el que se hace incidir un haz de rayos X de longitud de onda λ del orden de las distancias atómicas ($\sim \text{\AA}$), para la que se optimiza la interacción Thomson elástica y coherente entre el electrón y el fotón. Esta técnica se basa en la interferencia constructiva de los rayos X dispersados elásticamente por la nube electrónica de los átomos del material que, en el caso de materiales cristalinos, al hallarse distribuidos periódicamente en el espacio, da lugar a un patrón de difracción característico de la estructura cristalina. Las direcciones a las que se encuentran los máximos de difracción se relacionan con la periodicidad del material a través de la ecuación de Laue, que puede simplificarse a la forma escalar de la ecuación de Bragg para el caso de la difracción de polvo:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (2-1)$$

donde 2θ es el ángulo de dispersión respecto al haz incidente y d_{hkl} la distancia entre planos de la familia $\{hkl\}$ del cristal que da lugar al máximo de difracción. La ecuación de Bragg permite conocer los espaciados interplanares a partir de los ángulos a los que

se encuentran los máximos de difracción, mientras que la intensidad de éstos viene determinada por la base estructural del cristal. En la práctica, las líneas en las posiciones angulares dadas por la ecuación de Bragg presentan cierta anchura, W , debido a diversos factores experimentales y de la muestra. Entre estos últimos se encuentran el tamaño de cristal D , del que puede estimarse un valor mínimo mediante la ecuación de Scherrer (78):

$$D = \frac{0.9\lambda}{W \cos \theta'} \quad (2-2)$$

o las microtensiones, ε , de las que puede estimarse un valor máximo como:

$$\varepsilon = \frac{W}{4 \tan \theta}. \quad (2-3)$$

En el caso de materiales amorfos, aunque éstos carecen de orden de largo alcance, se obtienen diagramas de difracción difusos en los que se aprecian máximos anchos debido a la presencia de orden de corto alcance.

Tradicionalmente, la identificación de fases por XRD está basada en la comparación de los datos observados en los difractogramas con las distancias interplanares y las intensidades relativas de las fases tabuladas. El análisis cuantitativo de las fases asume que la intensidad integrada de los máximos de Bragg es proporcional al volumen del dominio de difracción coherente de la fase correspondiente en una muestra multifásica y al poder dispersor de esa fase.

A lo largo de este estudio se han realizado análisis de pico simple para aquellos sistemas parcialmente amorfos donde los máximos $\{110\}$ de Bragg de la fase α -Fe solapan con los halos correspondientes a la fase amorfa. Este análisis es, sin embargo, extremadamente complicado de realizar manualmente para sistemas más complejos, debido al numeroso conjunto de parámetros a tener en cuenta y, aún más, cuando existe un solapamiento severo de los picos de difracción de diferentes fases.

Un método sistemático y más avanzado para el análisis de los datos de difracción es el propuesto por Rietveld (79). Este está basado en un ajuste completo del difractograma utilizando un diagrama teórico reconstruido empleando un alto número de parámetros que comprenden el conocimiento de la estructura cristalográfica de las distintas fases de la muestra (parámetros reticulares y posiciones atómicas), así como algunos datos microestructurales (tamaño y forma de cristal, microtensiones) y características instrumentales. El objetivo del análisis Rietveld consiste en optimizar una serie de parámetros para reconstruir de manera precisa los difractogramas observados. Un método intermedio entre ambos es el propuesto por

Le Bail (80), que permite determinar algunos parámetros microestructurales, conocido el grupo espacial de una fase cristalina, de una forma más simple, ya que no emplea ningún modelo estructural (excepto los parámetros de celda).

En este estudio se han utilizado varios difractómetros de polvo de rayos X: Bruker D8 I, en modo reflexión con geometría $\theta/2\theta$ y radiación Cu-K α ($\lambda_{Cu}=1.514184 \text{ \AA}$) y Bruker D8 Advance con radiación Cr-K α ($\lambda_{Cr}=2.28970 \text{ \AA}$), para los experimentos a RT. Adicionalmente se ha empleado un difractómetro (Bruker D8C) con radiación de Cu-K α y geometría θ/θ de haz paralelo y detector lineal para obtener diagramas de difracción a diferentes temperaturas y presiones utilizando distintas atmósferas inertes o reactivas. Para un estudio cuantitativo de las fases se realizaron ajustes de Le Bail y de Rietveld mediante el software TOPAS 6.0.

2.4.2. Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer (MS) está basada en el efecto Mössbauer, es decir, la emisión y absorción resonante de rayos gamma por núcleos sin pérdida de energía debida al retroceso nuclear (81). Los núcleos atómicos, dentro de la red de un sólido, se encuentran enlazados entre ellos, vibrando alrededor de sus correspondientes posiciones de equilibrio. Las energías de vibración están cuantizadas y son del orden de la energía de retroceso propia de un núcleo libre al emitir o absorber un fotón. Por tanto, es posible que en los eventos de emisión y absorción de fotones gamma se excite la red. En ese sentido, la absorción resonante sólo se llevará a cabo cuando la emisión o absorción se produzca sin retroceso (proceso cero fonón) en la red que contiene al núcleo emisor o absorbente.

Las tres principales interacciones hiperfinas se deben a la densidad de electrones en el núcleo (desplazamiento isomérico, δ_{iso}), al gradiente de campo eléctrico (desdoblamiento cuadrupolar, Q), y a la densidad de electrones con espines desapareados en el núcleo (campo magnético hiperfino, B_{HF}). El efecto de dichas interacciones en los espectros obtenidos por esta técnica se muestra en la Figura 2.1. Aun en aquellos casos en que dichas interacciones no son fácilmente interpretables, los parámetros de ajuste de los espectros MS son ampliamente utilizados para identificar los diferentes entornos químicos locales del núcleo ^{57}Fe resonante, con una buena estimación de las fracciones de fase. Además, la ^{57}Fe MS es útil para el análisis cuantitativo de fases que contengan Fe y para la determinación de la distribución de este elemento entre las diferentes fases, sean éstas amorfas, nanoestructuradas o de un tamaño tal que la superficie de los cristales tenga una contribución despreciable.

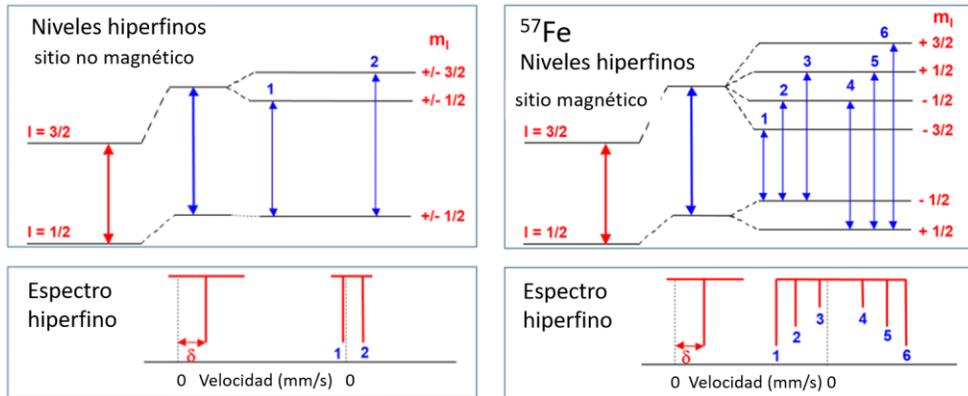


Figura 2.1. Esquema del efecto de las diferentes interacciones hiperfinas sobre los niveles energéticos del núcleo ^{57}Fe absorbente y las transiciones entre ellos para (izquierda arriba) el caso de sitios no magnéticos con entorno electrónico no isótropo ($Q \neq 0$, $B_{\text{HF}}=0$) y (derecha arriba) magnéticos con entorno electrónico isótropo ($B_{\text{HF}} \neq 0$, $Q=0$). El caso $Q \neq 0$ y $B_{\text{HF}} \neq 0$ sería una combinación de ambos efectos. Las flechas indican las posibles transiciones. A cada una corresponde una línea de absorción en el espectro Mössbauer, tal y como se muestra en la parte inferior de la figura.

La espectroscopía Mössbauer permite obtener diferente información a partir de sus espectros. En este trabajo, el uso de esta técnica ha permitido el análisis cuantitativo de las fases presentes en diferentes compuestos, su identificación y su caracterización magnética. Cuando hay más de una fase cristalina en un material es posible determinar las fracciones de fase, al menos semicuantitativamente, combinando los resultados de MS con los de otras técnicas de caracterización, como XRD. Como la MS sólo detecta el isótopo Mössbauer, para determinar la fracción en volumen de cada fase es necesario conocer la concentración del elemento en cada fase. Es habitual encontrar en la literatura la determinación de las fracciones de fases de aleaciones basadas en Fe, aceros y óxidos de hierro mediante esta técnica (82-84).

Los datos obtenidos mediante MS también permiten análisis más detallados, como la obtención de la máxima solubilidad de diferentes átomos en la red bcc de Fe o la estimación del espesor de la superficie del cristal sensible al exterior (85). En el primer caso, el campo magnético hiperfino del Fe en la estructura bcc a RT es de 33 T para cada átomo de Fe, ya que cada átomo de Fe de la celda tiene un entorno químico idéntico; 8 átomos como primeros vecinos, 6 como segundos vecinos, 12 como terceros vecinos, etc. Sin embargo, la presencia de otros átomos en la vecindad del núcleo sonda puede modificar significativamente esta relación. En el segundo caso, el orden cristalino que define el espectro Mössbauer de una fase concreta se relaja en la zona próxima a la frontera de fase y los átomos de esta región contribuyen al espectro de

manera distinta y cuantificable.

En este estudio se ha utilizado un espectrómetro Mössbauer MB 500 Wissel en transmisión con una fuente de ^{57}Co en una matriz de Rh. Los valores de los parámetros hiperfinos se determinaron ajustando los espectros obtenidos con el programa NORMOS (86), que posee dos rutinas de ajuste, SITE y DIST. Mientras la primera permite ajustar los espectros utilizando contribuciones discretas, la segunda además de contribuciones discretas (sitios) utiliza distribuciones de campo hiperfino o de desdoblamiento cuadrupolar. Los valores del desplazamiento isomérico han sido estimados en relación con el de una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ puro a RT. Para las medidas por debajo de RT se ha empleado un criostato refrigerado con nitrógeno líquido.

2.4.3. Microscopías electrónicas

La microscopía electrónica aparece históricamente como solución al límite de resolución existente en los microscopios ópticos, haciendo uso de electrones, con longitudes de onda menores que la de la luz visible. En este tipo de microscopios, un haz colimado de electrones es generado en un cátodo por efecto termoiónico o por emisión de campo y acelerado mediante un campo eléctrico, mientras que un sistema de lentes electromagnéticas focaliza el haz sobre la muestra. Según el proceso seguido para la formación de las imágenes, se pueden distinguir dos tipos fundamentales de microscopías electrónicas, la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En el caso la técnica SEM, el haz de electrones, tras haber sido colimado por un conjunto de lentes magnéticas, barre la superficie de la muestra. Cuando los electrones del haz inciden en la muestra, éstos sufren diversas interacciones con los átomos de la misma mediante colisiones elásticas o inelásticas, pudiendo penetrar hasta una pequeña distancia de la superficie del material.

En general se pueden detectar dos tipos de electrones tras la interacción del haz de electrones con la muestra: retrodispersados (BSE) y secundarios (SE). Los BSE son aquellos pertenecientes al haz incidente y que al colisionar con los átomos de la muestra sufren una desviación notable respecto de su dirección primitiva, pero sin pérdida significativa de su energía. La emisión de BSE aumenta al crecer el número atómico de los átomos de la muestra, por lo que, en una muestra de composición heterogénea, permiten obtener un contraste composicional.

Los SE son aquellos electrones de la muestra que, excitados inelásticamente por los electrones del haz incidente, adquieren una energía suficiente (aunque muy inferior a

la del haz incidente) para alcanzar la superficie y salir al exterior. Estos electrones de baja energía son muy superficiales y, por ello, proporcionan información sobre la topología de la muestra. Durante este proceso también se produce una emisión de rayos X, característica de los átomos de la muestra, lo que permite la obtención de información de los diferentes átomos (y su proporción) en la superficie de la muestra mediante la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS).

En la técnica TEM, los electrones del haz incidente atraviesan la muestra que ha de ser suficientemente delgada, para lo que precisa de una preparación específica, basada en cortes ultrafinos y en erosión por iones o electrolítica. Existen dos tipos principales de operación, modo imagen y modo difracción, lo que permite la obtención de información casi simultánea en el espacio directo y en el espacio recíproco de una misma zona de la muestra, lo que, junto con el poder de resolución, convierte al TEM en una herramienta muy potente a la hora de estudiar problemas estructurales complejos.

La interacción elástica y coherente del haz incidente con los átomos presentes en las fases cristalinas de la muestra da lugar, además del haz transmitido, a una serie de haces difractados mucho más débiles. La utilización de diversas aperturas permite la selección de los haces para la obtención de la imagen de la muestra. Si la imagen se forma a partir sólo del haz transmitido, compuesto por aquellos electrones que no han sufrido dispersión, la imagen resultante es oscura sobre un fondo brillante y por ello denominada de campo claro (BF). El efecto de absorción afectaría por igual, reduciendo la luminosidad de aquellas zonas más gruesas o con átomos más masivos. Si, por el contrario, para la obtención de la imagen sólo se utilizan haces dispersados, la imagen, que aparece brillante sobre un fondo oscuro, se denomina de campo oscuro (DF), y sólo revela los cristales de la fase difractora.

Para muestras cristalinas, los diagramas de difracción constarán de una serie de máximos, que constituyen el patrón de difracción de área seleccionada (SADP), donde cada reflexión corresponderá a una condición de difracción satisfecha por la estructura cristalina. Según la orientación de la muestra, se cumplirán diferentes condiciones de difracción y, por tanto, aparecerán diferentes diagramas de difracción. En el caso de estructuras moduladas conmensurables se pueden detectar máximos intensos asociados a la estructura primaria de la que proviene, entre los que se distinguen otros máximos más débiles, debido a que su factor de estructura es muy pequeño por la similitud en las posiciones atómicas con las de la fase no modulada. El número de máximos débiles intercalados entre dos intensos indica el tipo de modulación en la estructura.

En este estudio se ha trabajado con dos microscopios electrónicos de barrido, un Jeol

6460 LV operado a 30 kV en el modo SE, y un FEI Teneo operado a 20 kV en los modos SE y BSE, y equipado con un sistema detector de EDS. Además, se ha utilizado, en el modo BF y difracción, un microscopio electrónico de transmisión Tecnai G2 operado a 200 kV. El adelgazamiento de la muestra para su observación mediante TEM se llevó a cabo con un electropulidor de doble chorro TenuPol-5, con ácido nítrico (30%) y metanol (70%) como electrolito a una temperatura cercana a 250 K.

2.5. Técnicas de caracterización magnética

La caracterización magnética de los sistemas estudiados se realizó a partir de curvas de imanación en función de la temperatura y del campo, $\sigma(T, H)$, utilizando diferentes equipos de magnetometría de muestra vibrante (VSM): el equipo específico de Lake Shore 7407 y una plataforma de medida de propiedades físicas (PPMS) de Quantum Design con la opción de VSM.

El VSM, basado en la ley de inducción de Faraday, permite medir el momento magnético de una muestra en presencia de un campo magnético uniforme en una pequeña región del orden de 10 mm^3 . El material en estudio se coloca en un portamuestras, situado al final de una varilla delgada, entre las piezas polares de un electroimán, en el caso del equipo de Lake Shore, o en el interior de un solenoide superconductor, en el caso del PPMS. Esta varilla actúa como unión entre la muestra y un transductor situado fuera de la región de campo magnético, que transforma una señal sinusoidal en la vibración mecánica de la varilla portamuestras. De esta manera, la muestra vibra a una frecuencia constante y unas bobinas secundarias detectan la fuerza electromotriz inducida como consecuencia del movimiento de la muestra. La señal AC obtenida, que posee la frecuencia de la vibración mecánica de la muestra, es proporcional al momento magnético de la misma, m , a la amplitud, A , y a la frecuencia de la vibración, ω :

$$V = -\frac{d\phi}{dt} = CmA\omega \text{ sen}(\omega t), \quad (2-4)$$

donde ϕ es el flujo magnético y C la constante de acoplamiento. Esta señal se transforma en una señal de baja impedancia, que se amplifica y se desmodula mediante un amplificador *lock-in*, que rechaza todas las señales con frecuencias diferentes a la de oscilación de la muestra.

El PPMS presenta un rango de temperaturas subambiente más amplio (se pueden alcanzar hasta 2 K frente a los 77 K del dispositivo Lake Shore empleado), así como de campos magnéticos (hasta 9 T frente a 1.5 T del dispositivo Lake Shore). Por otro lado,

mientras que el equipo de Lake Shore dispone de un horno que permite alcanzar altas temperaturas, en el PPMS las temperaturas quedan limitadas a un máximo de 400 K.

La diferente geometría en la dirección del campo magnético en ambos equipos con respecto a la varilla ha de tenerse en cuenta. De hecho, la dirección del campo magnético aplicado con respecto a la muestra (a través de su factor desimanador) influye de manera importante en la respuesta magnética de los materiales, como se mostrará en el capítulo 6.

La propiedad que se obtiene directamente de las medidas de VSM es el momento magnético de la muestra en función de la temperatura y del campo aplicado. Al dividir esta magnitud por la masa obtenemos la imanación específica, $\sigma(T, H)$. La determinación de la masa ha de ser precisa, ya que al ser muestras muy pequeñas (del orden del mg), el error en la masa contribuye en gran medida al error absoluto de $\sigma(T, H)$.

A partir de las medidas termomagnéticas $\sigma(T, H)$ se puede calcular el cambio de entropía magnética por unidad de masa ΔS_M utilizando la siguiente expresión:

$$\Delta S_M = \frac{\mu_0}{2} \sum_{j=1}^{N-1} \left(\frac{\sigma(T_{i+1}, H_{j+1}) - \sigma(T_i, H_{j+1})}{T_{i+1} - T_i} + \frac{\sigma(T_{i+1}, H_j) - \sigma(T_i, H_j)}{T_{i+1} - T_i} \right) (H_{j+1} - H_j), \quad (2-5)$$

donde los índices i y j representan los diferentes valores de T y H , respectivamente, N es el número de medidas, y H_N y H_I corresponden al campo final e inicial, respectivamente. La ecuación (2-5) puede utilizarse tanto para medidas de curvas de imanación isoterma a diferentes campos como para curvas de imanación a campo constante en función de la temperatura. La primera serie de medidas consume menos tiempo, pues es más rápido estabilizar el campo magnético que la temperatura. Sin embargo, para sistemas con FOPT, se precisa un protocolo de medida adecuado cuando se emplean isotermas, para asegurar que el estado inicial de la muestra en cada medida no está afectado por histéresis (87). Para el cálculo numérico de la expresión (2-5) se utilizó el programa Magnetocaloric Effect Analysis Program (88).

3. PRODUCCIÓN DE INTERMETÁLICOS BINARIOS A PARTIR DE ALEACIONES AMORFAS

En este capítulo se presenta la formación de fases intermetálicas en los sistemas binarios Fe-Zr y Fe-Nb a través de la desvitrificación de aleaciones amorfas $Fe_{70}X_{30}$ (X=Zr y Nb) preparadas por aleado mecánico.

In this chapter, intermetallic phases in the Fe-Zr y Fe-Nb binary systems have been obtained as products of the devitrification of homogeneous amorphous $Fe_{70}X_{30}$ (X=Zr y Nb) alloys prepared by mechanical alloying.

3.1. Caracterización microestructural de las aleaciones amorfas $Fe_{70}X_{30}$ ($X=Zr$ y Nb)

3.1.1. Evolución microestructural

El estudio de la evolución microestructural de los polvos con el tiempo de molienda, así como la detección de las diferentes fases presentes, se realizó mediante difracción de rayos X (XRD), utilizando radiación $K\alpha$ del Cu. Los difractogramas obtenidos para varias muestras de las aleaciones $Fe_{70}Zr_{30}$ (Zr30) y $Fe_{70}Nb_{30}$ (Nb30) se recogen en la Figura 3.1.

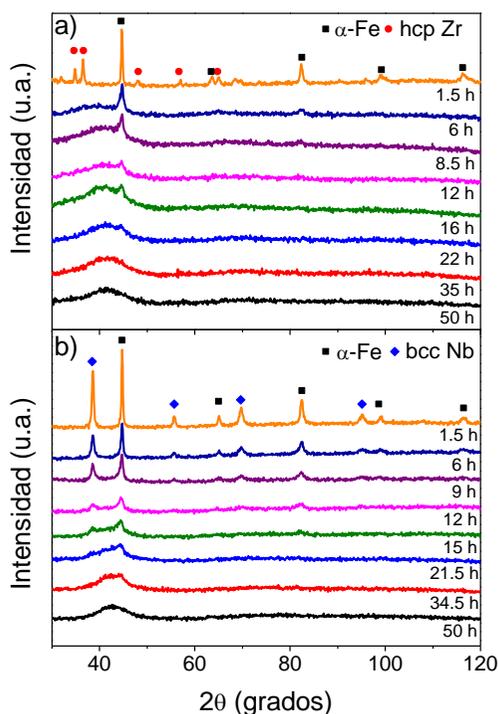


Figura 3.1. Diagramas de XRD a RT de las aleaciones a) $Fe_{70}Zr_{30}$ y b) $Fe_{70}Nb_{30}$ tras diferentes tiempos de molienda.

Los máximos de difracción correspondientes a las fases hcp Zr y bcc Nb sólo se detectaron a tiempos bajos de molienda, $t < 6$ y $t < 15$ h, respectivamente. Con el progreso de la molienda, los átomos de estas dos fases cristalinas comienzan a integrarse en la red bcc de Fe, desestabilizándola y dando lugar a la formación de una matriz amorfa rica en Fe, detectable con la aparición de un halo amorfo a $2\theta \sim 42^\circ$. Este proceso es progresivo, hasta provocar la desaparición del máximo de difracción $\{110\}$

correspondiente a la fase α -Fe. Tras 50 h no se detecta ninguna fase cristalina en los diagramas de XRD para ambas composiciones sólo muestran un halo amorfo.

La evolución de la fase amorfa con el tiempo de molienda se estimó de la deconvolución del máximo de difracción resultante de la superposición del máximo {110} de la fase α -Fe y el halo amorfo. Para ello, se asignó una contribución lorentziana y una gaussiana para las fases cristalina y amorfa, respectivamente. Este procedimiento se ejemplifica en la Figura 3.2a aplicado sobre el difractograma de la muestra Zr₃₀ tras 8.5 h de molienda. En el caso de la aleación con Nb también fue necesario tener en cuenta la contribución del pico {110} de los nanocristales de la fase bcc Nb a bajos tiempos de molienda. De esta manera, la fracción de volumen amorfo X puede estimarse como la razón entre el área de la contribución gaussiana y el área total del pico, que es igual a la suma de las áreas de las contribuciones lorentziana y gaussiana. En la Figura 3.2b se recoge la evolución de X con el tiempo de molienda, donde se observa que la amorfización es más rápida en el caso de la aleación Zr₃₀. Tras 50 h de molienda, las dos muestras son totalmente amorfas.

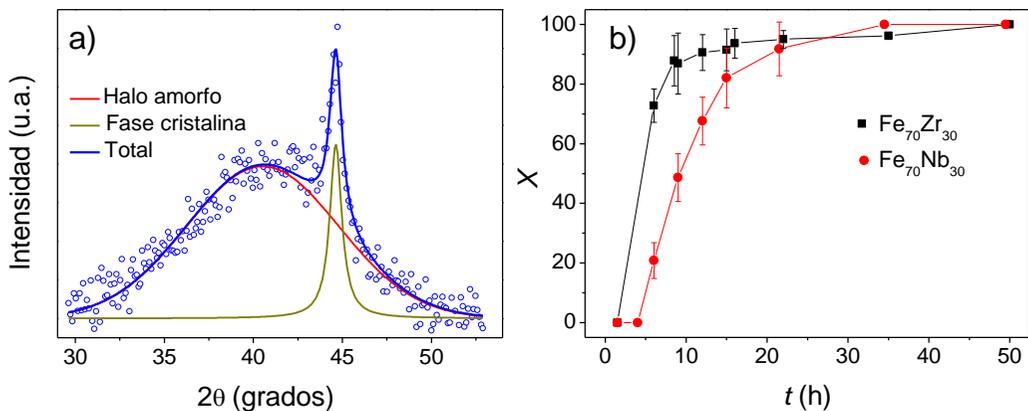


Figura 3.2. a) Deconvolución del pico {110} de la fase α -Fe de la aleación Fe₇₀Zr₃₀ tras 8.5 h de molienda. b) Fracción amorfa en función del tiempo de molienda para ambas aleaciones.

Durante el proceso de molienda, las partículas de polvo acumulan tensiones y se refina el tamaño de los cristales que las constituyen. Ambos fenómenos producen el mismo efecto en los diagramas de XRD, el ensanchamiento del máximo de los picos de difracción, por lo que no es sencillo distinguir por separado la contribución individual de cada uno de ellos. Sin embargo, si se considera que dicho ensanchamiento sólo se debe a la variación del tamaño del cristal, puede estimarse un mínimo para el tamaño de cristal promedio, D , aplicando la fórmula de Scherrer (78). La evolución de D de la fase α -Fe(X) en función del tiempo de molienda para ambas aleaciones, junto con la

de los cristales bcc Nb para la aleación Nb30, ha sido determinada bajo dicha aproximación y se muestra en la Figura 3.3a. A medida que aumenta el tiempo de molienda, D disminuye hasta ~ 5 nm para la aleación Nb30, mientras que en el caso de la aleación Zr30, D alcanza un valor estable de ~ 10 nm rápidamente. Dicha evolución se debe al aumento de la energía mecánica que se cede a las partículas a medida que la molienda progresa.

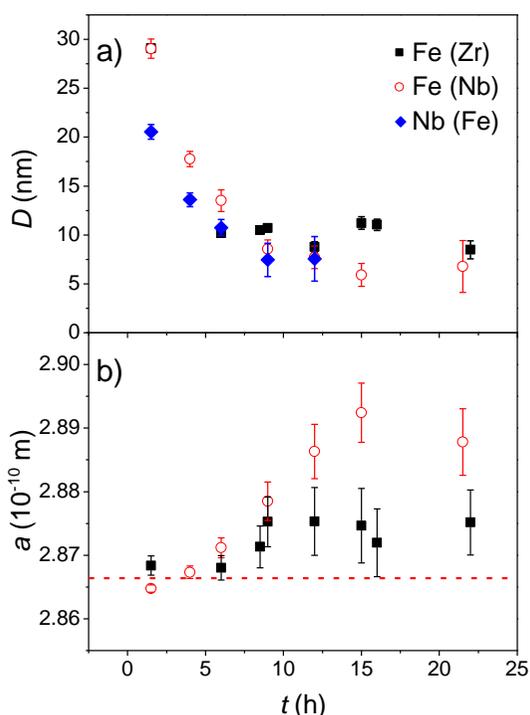


Figura 3.3. Evolución con el tiempo de molienda de: a) el tamaño mínimo de cristal de las fases α -Fe(Zr), α -Fe(Nb) y bcc Nb(Fe) y b) los parámetros reticulares de las fases α -Fe(Zr) y α -Fe(Nb). La línea discontinua indica el valor del parámetro reticular de la fase α -Fe pura.

Los parámetros reticulares a de las fases cristalinas α -Fe(X), siendo X=Zr y Nb, se han determinado a partir de la posición 2θ del máximo de difracción $\{110\}$. Su evolución, en función del tiempo de molienda, se recoge en la Figura 3.3b, donde se observa el aumento de a debido a la incorporación de los átomos de Zr y Nb en la solución sólida α -Fe(X), que es mayor en el caso de la aleación con Nb.

Análogamente a la variación de a de la fase cristalina α -Fe(X) y asociada a la disminución de esta fase, se observa un desplazamiento de la posición del halo amorfo a ángulos mayores, tal y como se recoge en la Figura 3.4a. Esto indica una reducción de la distancia media metal-metal, δ_{M-M} , en la fase amorfa a medida que ésta se enriquece en Fe, y que puede ser estimada a través de la expresión (89):

$$\delta_{M-M} = \frac{5\lambda_{Cu}}{8 \sin \theta} \quad (3-1)$$

La evolución de δ_{M-M} se muestra en la Figura 3.4b para ambas aleaciones en función del tiempo de molienda.

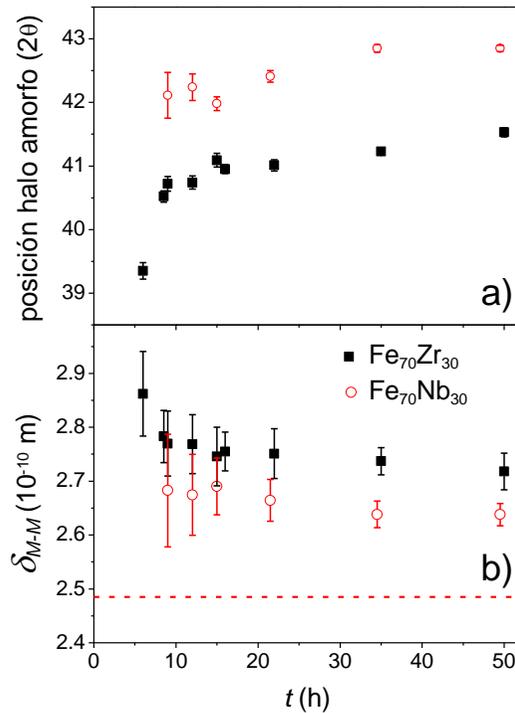


Figura 3.4. Evolución de a) posición del halo amorfo y b) distancia metal-metal en función del tiempo de molienda. La línea discontinua indica el valor correspondiente a la fase α -Fe.

3.1.2. Evolución morfológica

El estudio de la evolución morfológica de las partículas de polvo durante la formación de la fase amorfa se realizó a partir de una comparación directa de micrografías SEM a diferentes tiempos de molienda.

Las micrografías, obtenidas utilizando SE, se recogen en la Figura 3.5 para las dos aleaciones estudiadas tras diferentes tiempos de molienda. Al inicio del proceso se observa una disminución del tamaño de las partículas, más rápida en el caso de la aleación con Zr. A tiempos intermedios, a partir de 9 y 15.5 h de molienda para las muestras Zr30 y Nb30, respectivamente, se puede observar la existencia de aglomerados. En el caso de la muestra Nb30, el número de partículas por aglomerado

es menor, del orden de decenas de partículas, mientras que la muestra con Zr presenta cientos de partículas por aglomerado. Conforme aumenta el tiempo de molienda, los aglomerados desaparecen y las partículas de polvo comienzan a presentar una forma cuasi-esférica. El tamaño de las partículas se reduce con el tiempo de molienda hasta 22 h, alcanzando unos valores de $d \sim 12(4)$ y $33(13) \mu\text{m}$, para las aleaciones Zr30 y Nb30, respectivamente. Para $t > 22$ h, el tamaño de partícula aumenta hasta $d \sim 23(11)$ y $44(18) \mu\text{m}$ para las muestras Zr30 y Nb30, respectivamente.

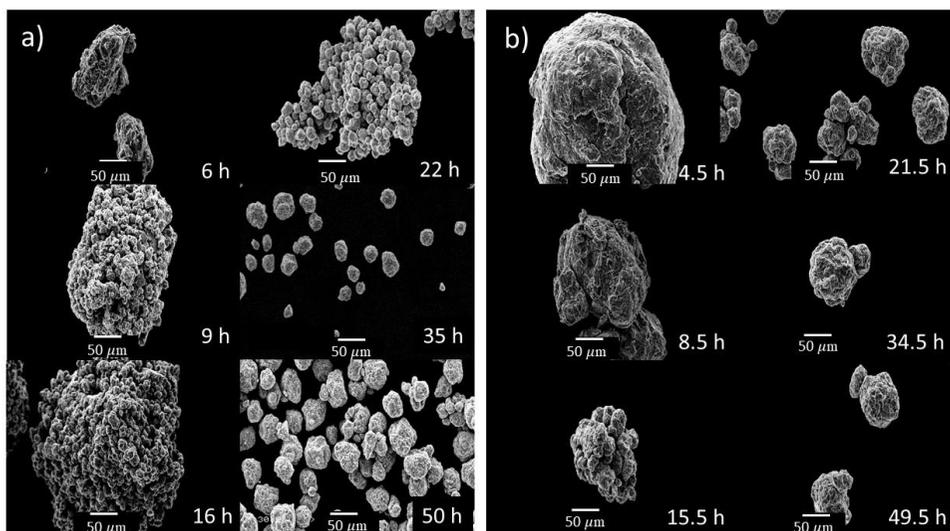


Figura 3.5. Micrografías SEM obtenidas con electrones secundarios tras diferentes tiempos de molienda para a) $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ y b) $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{30}$.

3.1.3. Evolución de los entornos locales de Fe

Haciendo uso de la espectroscopía Mössbauer (MS), se analizó la evolución de los entornos locales de Fe durante la formación de la correspondiente fase amorfa. La Figura 3.6 muestra los espectros obtenidos a RT y diferentes tiempos de molienda para ambas aleaciones.

La intensidad de los picos observados alrededor de ± 4 y ± 6 mm/s, asociados a los máximos más externos del sextete de la fase α -Fe, disminuye a medida que avanza la molienda, indicando una reducción de la contribución de la fase ferromagnética ordenada. A partir de $t=9$ y $t=16$ h para las aleaciones Zr30 y Nb30, respectivamente, dicha contribución desaparece. Este resultado está de acuerdo con los de XRD, que no muestran los máximos de difracción de la fase α -Fe a partir de dichos tiempos de molienda. La desaparición de la fase ferromagnética es sustituida por un singlete ancho, que indica la formación de una fase paramagnética a RT. De acuerdo con los

resultados de XRD, dicha contribución paramagnética correspondería a la formación de la fase amorfa.

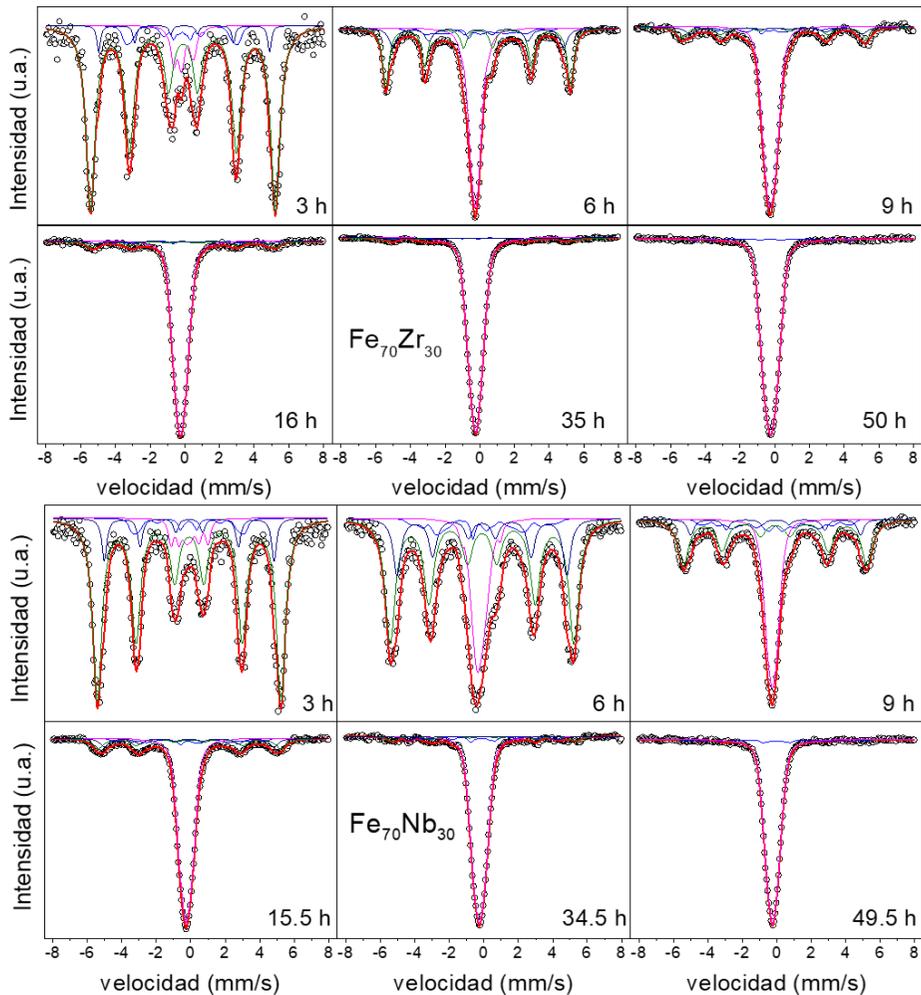


Figura 3.6. Espectros Mössbauer a RT (símbolos) y ajuste (líneas) de las muestras Fe₇₀Zr₃₀ y Fe₇₀Nb₃₀ tras los tiempos de molienda indicados.

De acuerdo con la evolución de los espectros, se han utilizado dos sitios ferromagnéticos para ajustar la fase α -Fe(X); un sextete con campo hiperfino, $B_{HF}=33$ T, correspondiente a la fase α -Fe pura, y otro con campo hiperfino $B_{HF}=30.5$ T. Esta última contribución se puede atribuir a átomos de Fe en la fase bcc que tengan un átomo de Zr o Nb como vecino en la primera o segunda esfera de coordinación, que provocan la disminución del campo hiperfino en comparación con el de la fase pura. Además de estos dos sitios, se han empleado dos distribuciones para ajustar los espectros. Por un lado, una distribución cuadrupolar, que permite describir las contribuciones paramagnéticas, a priori asignadas a la fase amorfa. Por otro lado, se

empleó una distribución de campos hiperfinos de 5 a 30 T para cuantificar los átomos de Fe en la fase bcc en presencia de un gran número de impurezas, y a los átomos de Fe en la interfase, donde son sensibles a la presencia de los átomos situados en el exterior del cristal.

La Figura 3.7 muestra la fracción de átomos de Fe, X_{Fe} , correspondiente a cada tipo de entorno. En ambas aleaciones la contribución paramagnética crece, hasta prácticamente el 100 %, con el avance de la molienda. El comportamiento observado en la Figura 3.7 es similar al mostrado en la Figura 3.2, correspondiente a la estimación de la fracción amorfa por XRD, lo que pone de manifiesto la relación entre la fracción amorfa y la contribución paramagnética.

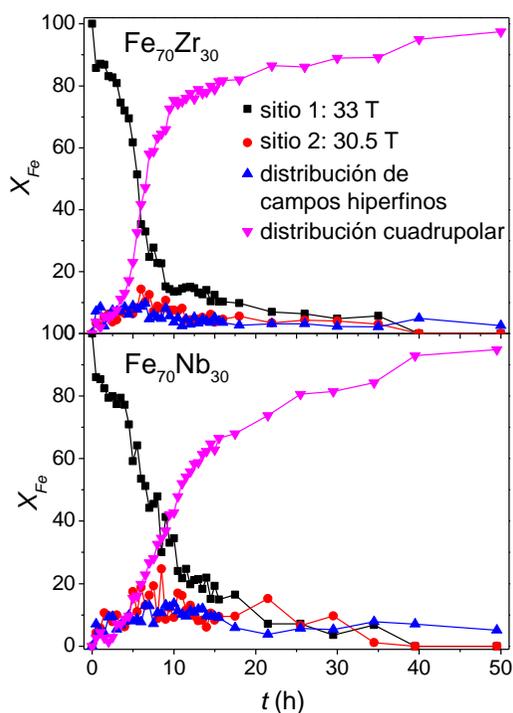


Figura 3.7. Fracción de átomos de Fe, X_{Fe} , de las diferentes contribuciones al espectro Mössbauer en función del tiempo de molienda para las dos muestras estudiadas.

Para seguir la formación de la fase amorfa en función del tiempo de molienda se ha analizado la evolución del desplazamiento isomérico medio $\langle \delta_{iso} \rangle$ de la distribución cuadrupolar (Figura 3.8a). Para tiempos de molienda en los que las fases hcp Zr y bcc Nb aún son detectadas en los diagramas de XRD, se observa una reducción de $\langle \delta_{iso} \rangle$ desde 0, correspondiente a la fase α -Fe, a ~ -0.18 mm/s, confirmando que la fase amorfa se produce por la incorporación de átomos de Zr/Nb en la red bcc de Fe. Con el

aumento del tiempo de molienda se alcanza un valor estable de ~ -0.15 mm/s en ambas aleaciones. Los valores obtenidos son similares a los encontrados en la literatura (90-92).

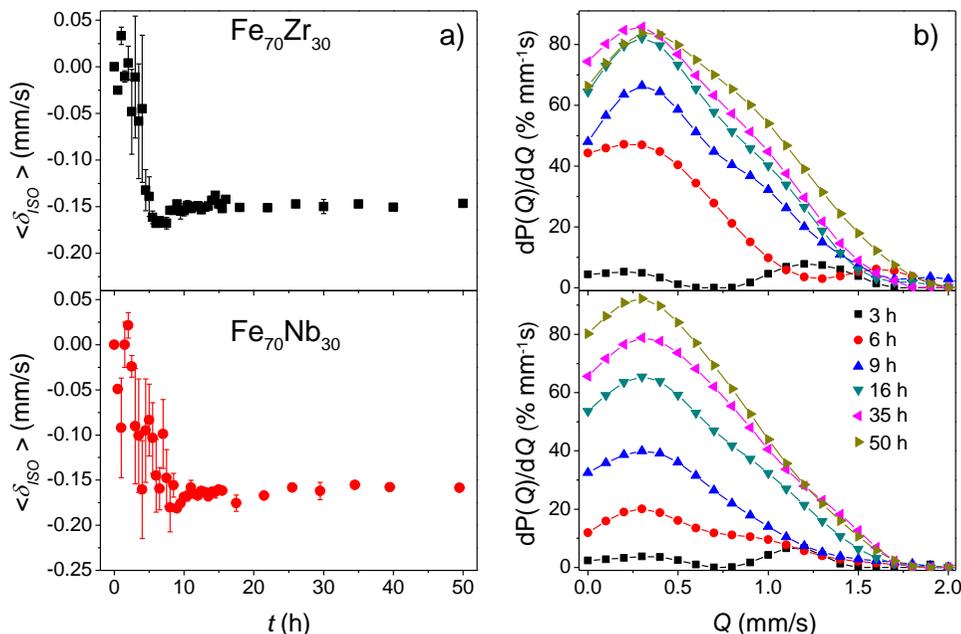


Figura 3.8. a) Desplazamiento isomérico medio de la contribución paramagnética y b) probabilidad de distribución del desplazamiento cuadrupolar en función del tiempo de molienda.

También se ha analizado la evolución de la distribución cuadrupolar (Figura 3.8b). A tiempos bajos de molienda se observa un comportamiento bimodal de la distribución, que evoluciona a un solo pico con el aumento del tiempo de molienda. El primer pico puede adscribirse a aquellos átomos de Fe que se encuentran en entornos similares a los de la fase Fe_2X . De hecho, para $X=Zr$, han encontrado valores de $Q=0.35$ mm/s ($\delta_{iso}=-0.13$ mm/s) (93), mientras que para $X=Nb$, $Q=0.34$ mm/s ($\delta_{iso}=-0.19$ mm/s) (94). Por otro lado, el segundo máximo puede atribuirse a entornos más ricos en átomos X, encontrándose un valor de $Q=0.91$ mm/s para el intermetálico $FeZr_3$ (95). A tiempos altos de molienda, se ha obtenido el valor medio $\langle Q \rangle = 0.53(7)$ mm/s para ambas aleaciones, cercano a los valores citados en la literatura (91). Con estos resultados, se puede admitir que la distribución cuadrupolar a tiempos bajos no corresponde realmente a la fase amorfa, sino a la presencia de átomos de Fe en los cristales remanentes de Zr y Nb. De hecho, los tiempos a los que se observan los dos picos corresponden a aquéllos a los que aún se observan las fases hcp Zr y bcc Nb en los diagramas de XRD.

3.1.4. Estimación de la composición de los nanocristales

La estimación de la composición de los nanocristales es posible a partir de la fracción de átomos de Fe correspondientes a las contribuciones ferromagnéticas. Para ello es necesario conocer la probabilidad, $P(n)$, de encontrar un cierto número n de átomos del elemento X en el conjunto de 15 átomos formados por el átomo del núcleo absorbente ^{57}Fe central de la estructura bcc, y los 8 y 6 átomos de la primera y la segunda esfera de coordinación, respectivamente. Considerando una distribución binomial, dicha probabilidad puede expresarse como:

$$P(n) = \frac{14!}{(14-n)!n!} (C(X))^n (1-C(X))^{14-n}, \quad (3-2)$$

donde $C(X)$ es la concentración del elemento X en el conjunto de 14 átomos que rodean al Fe central y puede estimarse del cociente entre las contribuciones ferromagnéticas a 33 T y 30.5 T utilizadas en el ajuste, asociadas con la probabilidad de encontrar $n=0$ y $n=1$ átomos como primeros vecinos, respectivamente:

$$\frac{P(0)}{P(1)} = \frac{1-C(X)}{14C(X)}. \quad (3-3)$$

Aunque la concentración $C(X)$ no corresponde con la del sistema entero, $C(X)^W$, ambas están relacionadas a través de la siguiente expresión (85):

$$C(X) = \frac{15 C(X)^W}{14}, \quad (3-4)$$

lo que permite obtener $C(X)^W$ como:

$$C(X)^W = \frac{14}{15} \frac{P(1)}{14P(0) + P(1)}. \quad (3-5)$$

La Figura 3.9 muestra la evolución del contenido del elemento X en los cristales de Fe en función del tiempo de molienda. En el caso de la aleación con Nb también se muestran los valores obtenidos utilizando la ley de Vegard (tomando $a=2.8665 \text{ \AA}$ para la fase bcc Fe y 3.3022 \AA , para bcc Nb). Teniendo en cuenta que la ley de Vegard es sólo una estimación, los resultados obtenidos por ambos procedimientos concuerdan bien entre ellos. Hasta 15 h de molienda se produce un ligero incremento del contenido del elemento X=Zr y Nb en los nanocristales hasta el 3 y el 5 % at., respectivamente. Para mayores tiempos de molienda, el contenido del elemento X se mantiene constante en el rango de tiempos explorado. Estos valores, que están muy por debajo del valor nominal, pueden asumirse como la máxima solubilidad de estos átomos en la red bcc

de Fe, que es superior a la solubilidad encontrada en la literatura (26,96). Esto indica que la composición de la fase amorfa se enriquece progresivamente en Fe, ya que la fracción de la fase α -Fe decrece, en consonancia con la evolución de la posición del halo amorfo, mostrando una disminución en δ_{M-M} con el avance de la molienda.

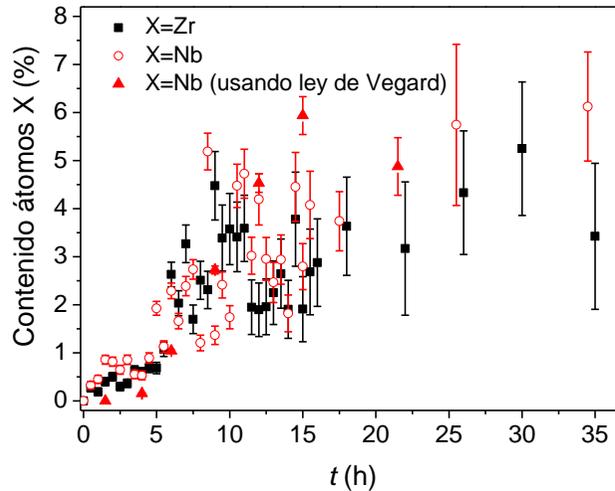


Figura 3.9. Contenido de Zr y de Nb en los nanocristales de Fe obtenidos a partir de los resultados de los espectros Mössbauer. En el caso del Nb también se muestran los resultados obtenidos a partir de la ley de Vegard.

3.1.5. Correlación entre la microestructura y los entornos locales

La fracción amorfa de las aleaciones analizadas se ha obtenido tanto de los resultados obtenidos por XRD como de los datos obtenidos por MS. Para hacer una comparación directa entre ambos resultados hay que tener en cuenta que los datos proporcionados por ambas técnicas no se refieren al mismo observable. Mientras que los datos de XRD obtenidos como el área relativa se corresponden a la cantidad de fase ponderada por su poder dispersor, MS cuantifica la fracción del número total de átomos de Fe con el mismo entorno atómico. Por tanto, para poder hacer una comparación directa, es necesario corregir el área de difracción con el poder dispersor de cada fase y tener en cuenta la composición de cada fase para corregir la fracción de átomos de Fe obtenidos por MS. Como la composición de cada una de las fases es conocida, gracias a los resultados obtenidos en el apartado anterior, los datos recogidos por ambas técnicas pueden ser comparados.

Dicha comparación se muestra en la Figura 3.10. En el rango $15 < X < 80$ %, la correlación entre los valores calculados a partir de las dos series de datos experimentales es buena

y sigue una tendencia lineal. Sin embargo, la MS es una técnica más sensible que la XRD a la hora de detectar pequeñas fracciones de fase, al menos cuando coexisten fases paramagnéticas y ferromagnéticas. A fracciones elevadas de la fracción transformada, $X > 80$ %, también se observa una mayor sensibilidad de la MS con respecto a la XRD en la detección de fases ferromagnéticas residuales.

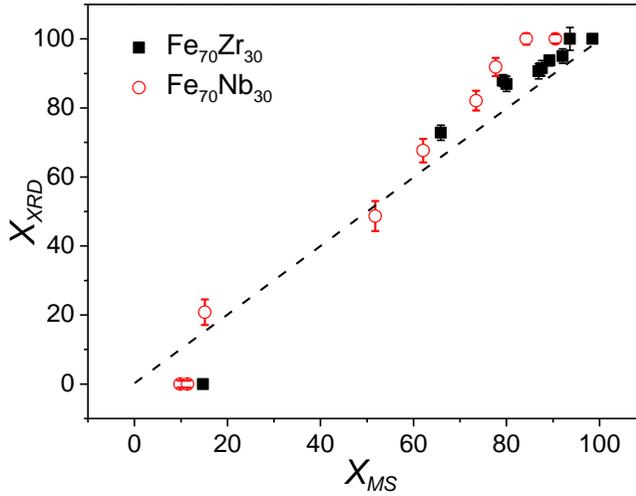


Figura 3.10. Fracción amorfa obtenida de los diagramas de XRD en función de la fracción de fase amorfa estimada por MS. La línea discontinua corresponde a la función identidad.

Por otro lado, el espesor de la interfase amorfo-cristal, δ , puede obtenerse a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{Area_{int}}{Area_{cryst}} = \frac{4\pi R^2 \delta}{\frac{4}{3}\pi R^3}, \quad (3-6)$$

donde $Area_{int}$ y $Area_{cryst}$ son las áreas de la interfase y de los cristales, respectivamente. Como primera aproximación, $Area_{int}$ podría identificarse como la contribución de la distribución de campos hiperfinos, y $Area_{cryst}$ como la suma de las contribuciones de 33 y 30.5 T. Sin embargo, teniendo en cuenta que, en el modelo de ajuste empleado, los entornos cristalinos con más de un átomo X como vecino se contabilizan en la distribución sin ser realmente parte de la interfase, la ecuación (3-6) debe ser corregida como:

$$\frac{Area_{int}}{Area_{cryst}} = \frac{A_{HFD} - A_{P(n>1)}}{A_{P(0)} + A_{P(1)} + A_{P(n>1)}} = \frac{4\pi R^2 \delta}{\frac{4}{3}\pi R^3}, \quad (3-7)$$

donde $A_{P(i)}$ representa la fracción atómica de Fe que tiene i átomos de X en la primera

y segunda esfera de coordinación. Por ejemplo, para 3 % at. de Zr en bcc-Fe, $A_{P(0)}$ =63.3 %, $A_{P(1)}$ =29.4 % y $A_{P(n>1)}$ =7.3 %. Por lo tanto, $Area_{cryst}$ y $Area_{int}$ pueden expresarse como:

$$Area_{cryst} = (A_{P(0)} + A_{P(1)}) \frac{100}{P(0) + P(1)}, \quad (3-8)$$

$$Area_{int} = A_{HFD} - (A_{P(0)} + A_{P(1)}) \frac{100 - P(0) - P(1)}{P(0) + P(1)}. \quad (3-9)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (3-8) y (3-9), la (3-7) puede reescribirse como:

$$3 \frac{\delta}{R} = \frac{A_{HFD} - (A_{P(0)} + A_{P(1)}) \frac{100 - P(0) - P(1)}{P(0) + P(1)}}{(A_{P(0)} + A_{P(1)}) \frac{100}{P(0) + P(1)}}. \quad (3-10)$$

La Figura 3.11 muestra la evolución del parámetro R/δ en función del tiempo de molienda para ambas aleaciones. De la inversa de la pendiente de R/δ frente al tamaño de cristal obtenido a partir de los datos de XRD (recuadro interior Figura 3.11) es posible estimar δ . Este análisis se ha aplicado a ambas aleaciones, obteniéndose $\delta=0.43(7)$ nm. Resultados similares se pueden encontrar en la literatura (97, 98).

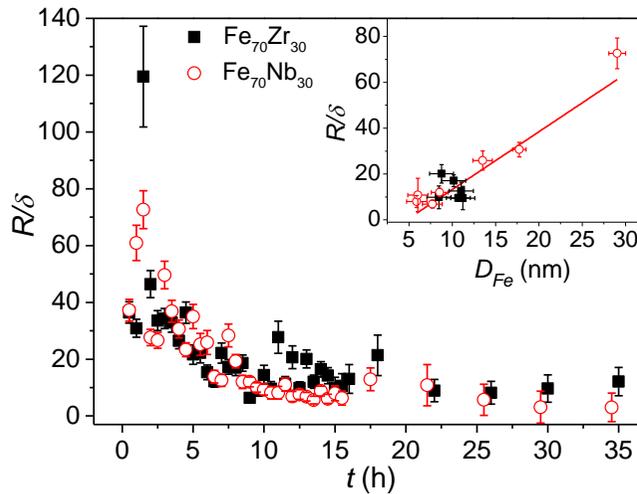


Figura 3.11. Evolución del parámetro R/δ en función el tiempo de molienda. El recuadro interior muestra la relación existente entre R/δ y el tamaño de cristal del Fe.

3.1.6. Caracterización magnética

La Figura 3.12 muestra las curvas de imanación específica a $\mu_0 H = 0.01$ T en función de la temperatura, $\sigma(T)$, tras 50 h de molienda para ambas aleaciones. La imanación disminuye con el aumento de la temperatura debido a la transición ferro-paramagnética de las fases amorfas. La temperatura de Curie (ver recuadro interior) de la aleación con Nb ($T_C \sim 46$ K) es mucho más baja que la de la aleación con Zr ($T_C \sim 235$ K). La imanación también es mucho mayor en el caso de la aleación con Zr, que no cae a cero debido a la posible presencia de nanocristales remanentes de la fase α -Fe, que presenta una temperatura de Curie mucho mayor a la de las fases amorfas. Estos cristalitos remanentes pueden hallarse en estado superparamagnético (como se mostrará en el capítulo 6), lo que explicaría que no se hubieran detectado por MS.

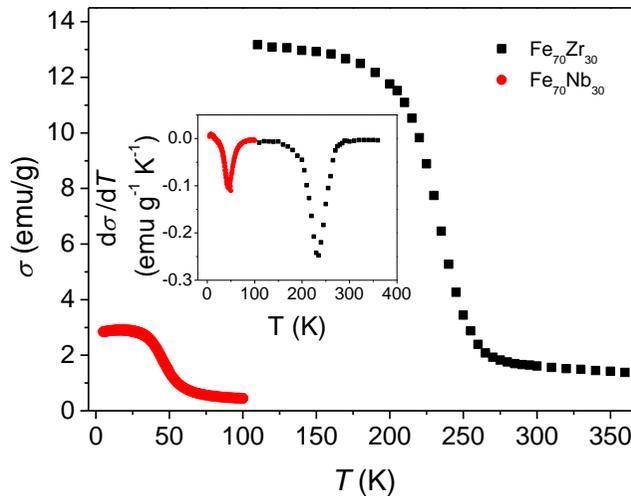


Figura 3.12. Imanación específica de las aleaciones estudiadas en el PPMS en función de la temperatura a $\mu_0 H = 0.01$ T. Recuadro interior: curvas $d\sigma/dT$.

3.2. Desvitrificación de las aleaciones amorfas

Una vez caracterizadas microestructural y morfológicamente las aleaciones amorfas, en este apartado se toman dichas muestras como precursores para la producción de intermetálicos. El estudio del proceso de desvitrificación de las aleaciones amorfas $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ y $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{30}$ se llevó a cabo utilizando la técnica de análisis térmico diferencial. Para la obtención de los registros de DTA se programaron calentamientos empleando diferentes velocidades, $5 \leq \beta \leq 60$ K/min, seguidos de un enfriamiento no controlado ($|\beta| > 100$ K/min). Por último, se realizó un calentamiento idéntico al primero, que proporcionó la línea de base.

Las Figuras 3.13a y 3.13b muestran el proceso de desvitrificación obtenido a 10 K/min para ambas muestras amorfas. En las curvas se han indicado las temperaturas de inicio, T_{onset} , que se toma como aquella en la que se cruzan la línea de base y la línea tangente al pico de transformación en el punto de máxima pendiente. Los distintos registros, en el rango de temperatura donde se detecta la desvitrificación y a las diferentes β utilizadas, se han recogido en las Figuras 3.13c y 3.13d. A medida que β aumenta, el área del pico de desvitrificación crece y las temperaturas de los picos se desplazan a temperaturas más altas, como se espera de procesos térmicamente activados.

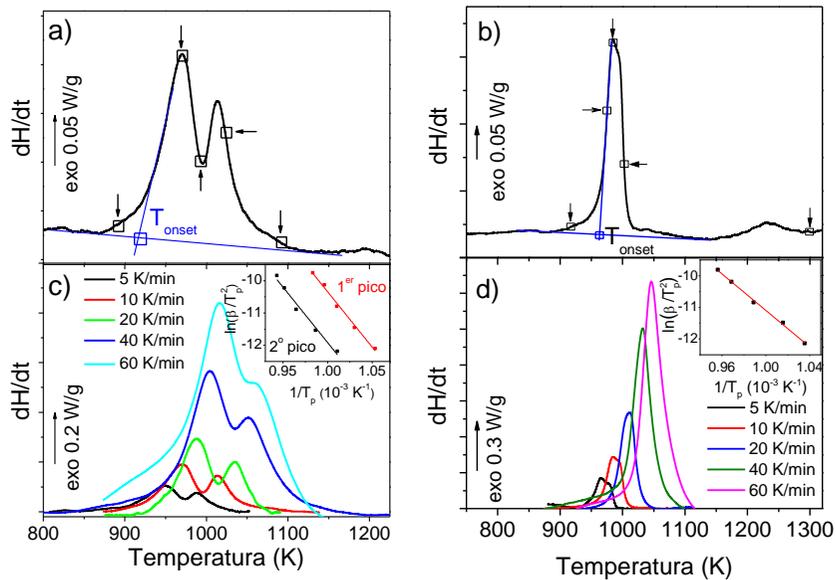


Figura 3.13. Registros DTA obtenidos a 10 K/min para las aleaciones a) Zr30 y b) Nb30 y diferentes β para las aleaciones c) Zr30 y d) Nb30. Las flechas indican las temperaturas hasta las que han sido calentadas diferentes muestras para su análisis por XRD. Las temperaturas de inicio también se indican. Recuadros interiores: representación del método de Kissinger para la obtención de las energías de activación.

Los registros correspondientes a la muestra con Zr reflejan la existencia de dos picos exotérmicos solapados, que sugieren que la desvitrificación se produce en, al menos, dos etapas, sin conseguirse una deconvolución de los picos en el rango de β empleado. En el caso de la aleación con Nb, la forma asimétrica (más clara a bajos valores de β) de los picos mostrados en las Figuras 3.13b y 3.13d sugiere que la desvitrificación de esta aleación también implica al menos dos transformaciones simultáneas.

Las energías de activación, E_a , se han determinado utilizando el método de Kissinger (99), obteniéndose $E_a=2.93(17)$ eV/at y $E_a=2.48(7)$ eV/at para las aleaciones con Zr (para

ambos picos) y con Nb, respectivamente. Resultados similares se han encontrado en la literatura para ambas aleaciones (100, 101). La menor E_a en el caso de la muestra con Nb sugiere una mayor estabilidad de la fase amorfa en el caso de la aleación con Zr.

La evolución microestructural durante el proceso de desvitrificación se analizó mediante una serie de diagramas de XRD a RT (Figura 3.14), obtenidos tras calentar diferentes muestras amorfas a 10 K/min hasta las temperaturas indicadas en la Figuras 3.13a y 3.13b.

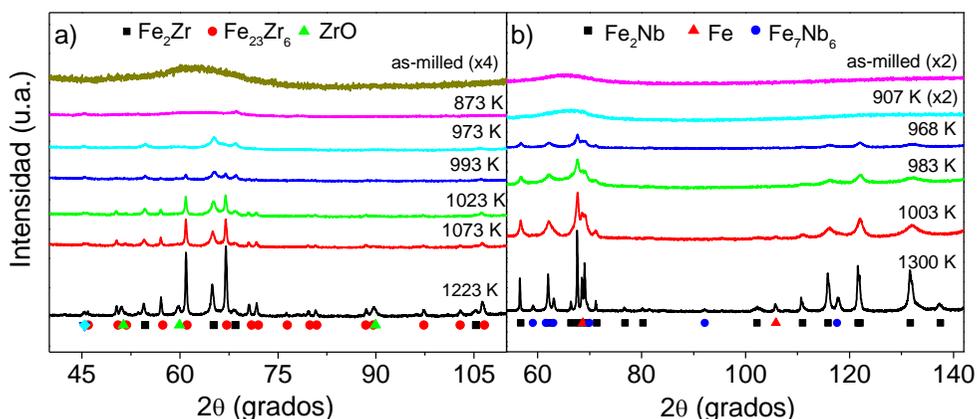


Figura 3.14. Diagramas de XRD ($\lambda_{Cr}=2.28970 \text{ \AA}$) a RT de las aleaciones amorfas y nanocristalinas después de calentar a las temperaturas indicadas a 10 K/min para las muestras con a) Zr y b) Nb. Los símbolos corresponden a las posiciones de las reflexiones de Bragg. Los diagramas de las muestras sin tratar y de la calentada hasta 907 K (Nb) han sido ampliados para una mejor comparación.

En el caso de la aleación con Zr, para muestras precalentadas hasta $T > 873 \text{ K}$, aparecen varios picos de difracción, que aumentan su intensidad con la progresiva desaparición del halo amorfo. Los primeros picos de difracción que aparecen, después de calentar hasta 883 K, corresponden a la fase cristalina Fe₂Zr (grupo espacial $Fd\bar{3}m$). Tras calentar hasta 993 K, junto con los picos característicos del intermetálico Fe₂Zr, aparecen nuevos picos que se pueden atribuir a la fase cristalina Fe₂₃Zr₆ (grupo espacial $Fm\bar{3}m$). Estos resultados confirman los obtenidos por DTA, donde se observaba la formación de dos fases durante la desvitrificación de la muestra amorfa a 10 K/min.

En el caso de la muestra con Nb, el halo amorfo persiste como única característica del diagrama de XRD de la muestra precalentada hasta 907 K. Para muestras precalentadas hasta $T > 907 \text{ K}$ comienzan a surgir varios picos de difracción,

correspondientes con los máximos característicos del intermetálico Fe_2Nb (grupo espacial $P6_3/mmc$). Para muestras precalentadas hasta 1003 K, los máximos del intermetálico coexisten con los de la fase $\alpha\text{-Fe}$ y, sólo tras precalentar hasta 1300 K, se detectan los máximos correspondientes al intermetálico Fe_7Nb_6 (grupo espacial $R\bar{3}m$). Aunque los resultados de DTA no mostraban claramente la formación simultánea de varias fases durante la desvitrificación, esto ha sido confirmado por los datos obtenidos por XRD.

Debido a las diferencias existentes entre los intermetálicos obtenidos de la desvitrificación de ambas muestras amorfas, la caracterización de los productos de la cristalización se hará de forma individual en las siguientes secciones.

3.2.1. Aleación $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$

Un ajuste Rietveld del diagrama de XRD a RT correspondiente a la muestra de la aleación $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ calentada a 1223 K a 10 K/min fue realizado para determinar la fracción de cada intermetálico en la aleación totalmente cristalizada.

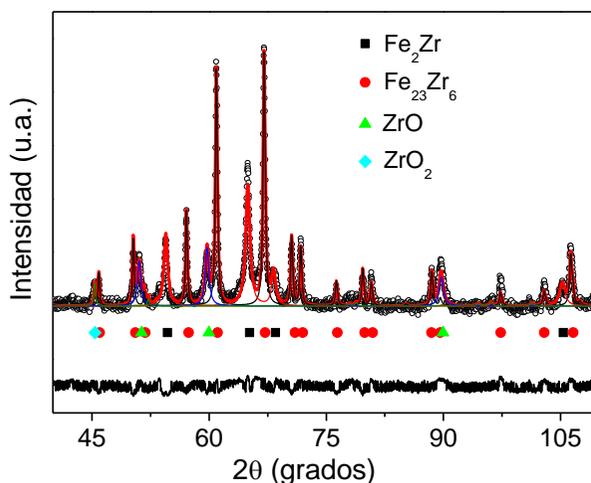


Figura 3.15. Ajuste Rietveld del diagrama de XRD ($\lambda_{Cr}=2.28970 \text{ \AA}$) a RT de la muestra Zr_{30} totalmente cristalina precalentada hasta 1223 K a 10 K/min. Los símbolos corresponden a las posiciones de las reflexiones de Bragg. La diferencia entre el ajuste y los datos experimentales se muestra en la parte inferior de la figura.

De este ajuste ($\text{GoF}=3.5$, $R_{wp}=4.2\%$), que se muestra en la Figura 3.15, se puede concluir que la principal fase cristalina presente en la muestra a RT corresponde a la fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, con una contribución del 59.2(6) % y un parámetro reticular $a=11.701(1) \text{ \AA}$. La fase Fe_2Zr , que también se detecta claramente, alcanza una contribución del 25.2(5) %

y un parámetro reticular $a=7.055(1)$ Å. El porcentaje de fase restante corresponde a óxidos de Zr, que se han formado a pesar de la atmósfera controlada debido a su alta reactividad.

Las posiciones atómicas y las ocupaciones de los sitios de las fases intermetálicas obtenidos en el ajuste Rietveld se han recogido en la Tabla 3.1. Se han obtenido valores de ocupación inferiores a la unidad, por lo que las estequiometrias de los intermetálicos son, realmente, $Fe_2Zr_{0.8}$ y $Fe_{23}Zr_{5.8}$, por lo que ambos intermetálicos tienen un déficit en Zr.

Tabla 3.1. Posiciones atómicas y ocupaciones de las fases Fe_2Zr y $Fe_{23}Zr_6$ obtenidas del ajuste Rietveld del diagrama de XRD a RT de la muestra totalmente cristalina.

	Átomo	Posición Wyckoff	x	y	z	ocupación
Fe₂Zr	Fe1	16d	0.625	0.625	0.625	1
	Zr1	8a	0.000	0.000	0.000	0.80(1)
Fe₂₃Zr₆	Fe1	4b	0.500	0.500	0.500	0.85(3)
	Fe2	24d	0.000	0.250	0.250	0.87(1)
	Fe3	32f	0.378	0.378	0.378	0.88(1)
	Fe4	32f	0.178	0.178	0.178	0.98(1)
	Zr1	24e	0.203	0.000	0.000	0.85(1)

Las diferentes etapas de la desvitrificación también han sido analizadas a través de la evolución de los espectros obtenidos por MS a RT. La Figura 3.16 recoge los espectros de las muestras calentadas hasta las temperaturas indicadas. Como ya se ha comentado previamente, una distribución cuadrupolar se ha utilizado para describir las contribuciones paramagnéticas, asociadas a la fase amorfa.

El espectro de la muestra precalentada hasta 883 K muestra el inicio de la desvitrificación, donde la disminución de la contribución paramagnética es compensada por la aparición de una distribución de campos hiperfinos, caracterizada por un campo hiperfino medio $\langle B_{HF} \rangle = 7.1(1)$ T. Además de las distribuciones cuadrupolar y de campos hiperfinos, un sextete, con $B_{HF} = 32.41(6)$ T, está presente en el espectro de esta muestra. Esta contribución ferromagnética puede asignarse a la formación de la fase α -Fe. El hecho de que aparezca con una contribución baja, ~6 %, explica que no se haya detectado por XRD. La MS, como ya se mostró anteriormente, es una técnica más sensible que la XRD para detectar pequeñas fracciones de fases de Fe.

La muestra precalentada hasta 973 K es totalmente ferromagnética a RT, tal y como se

deduce de la desaparición de la distribución cuadrupolar. Cuatro sitios ferromagnéticos, incluida la contribución de la fase α -Fe ($B_{HF}=32.6(3)$ T), se usaron para ajustar dicho espectro. Además del sitio correspondiente a la fase α -Fe, se pueden observar dos contribuciones bien definidas, caracterizadas por campos hiperfinos $B_{HF}=20.72(6)$ y $17.77(6)$ T. Dichos valores pueden asociarse con los dos sitios de Fe de la fase Fe_2Zr (102), en concordancia con los resultados obtenidos por XRD, que muestran la aparición de los picos de difracción de dicho intermetálico a partir de esta temperatura de tratamiento. La última contribución FM utilizada a esta temperatura se puede asignar al inicio de la formación del intermetálico $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, con $B_{HF}=13.7(1)$ T.

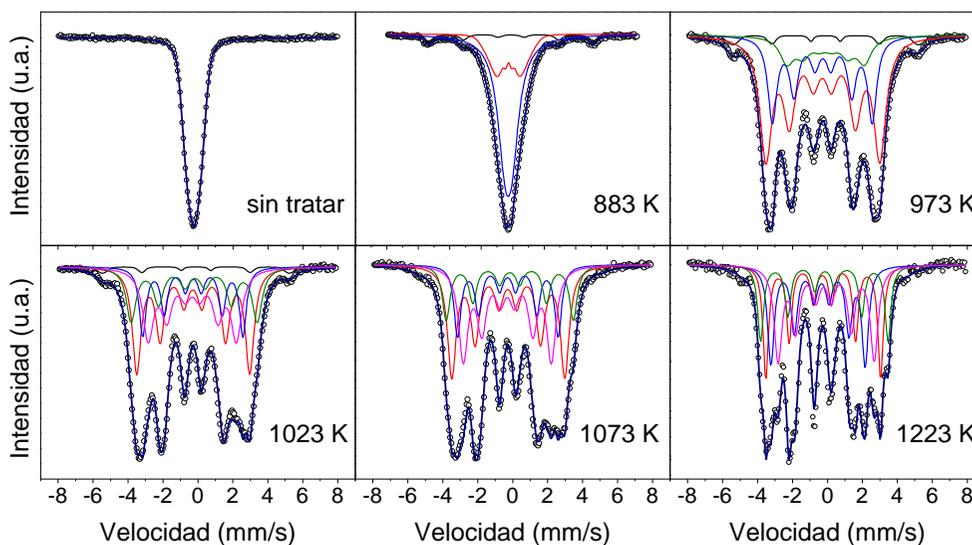


Figura 3.16. Espectros Mössbauer a RT (símbolos) y ajuste (líneas) de las muestras de Zr30 molidas 50 h y precalentadas a 10 K/min hasta las temperaturas indicadas. Dichas temperaturas corresponden a las marcadas por flechas en la Figura 3.13a.

Los espectros de las muestras precalentadas hasta $T > 973$ K se caracterizan por el incremento y el refinamiento de otras contribuciones ferromagnéticas, correspondientes a la formación del intermetálico $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$. Este proceso puede seguirse por el decrecimiento de los picos localizados a aproximadamente ± 6 mm/s, correspondientes a la fase α -Fe, y la aparición de diversos picos entre 2 y 4 mm/s con el incremento de la temperatura de tratamiento. De hecho, el sextete asignado a la fase α -Fe desaparece de los espectros después de calentar las muestras a $T > 1023$ K. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por DTA y XRD, mostrando que durante el proceso de desvitrificación de la aleación amorfa $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ ocurren simultáneamente dos transformaciones independientes, y que la fase α -Fe es sólo un producto intermedio y no final del proceso de desvitrificación.

Los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste del espectro de la muestra precalentada hasta 1223 K a $\beta=10$ K/min se han recogido en la Tabla 3.2, junto con algunos datos encontrados en la literatura. Los parámetros hiperfinos de la fase Fe₂Zr están en buen acuerdo con aquellos obtenidos para la misma composición producida por horno de arco, pero son unos 2 T mayores que los encontrados en la cristalización de la aleación amorfa Fe₇₅Zr₂₅, mostrando que el campo hiperfino es altamente dependiente del contenido en Fe.

Tabla 3.2. Parámetros hiperfinos a RT de la muestra calentada hasta 1223 K a 10 K/min junto con los de otras aleaciones Fe-Zr encontradas en la literatura. B_{HF} es el campo magnético hiperfino, δ_{iso} es el desplazamiento isomérico relativo a la fase α -Fe, Q es el desplazamiento cuadrupolar, A es la fracción atómica de Fe en cada contribución y Γ es la anchura de línea.

Muestra	Componentes		B_{HF} (T)	δ_{iso} (mm/s)	Q (mm/s)	A (%)	Γ (mm/s)	Ref.
MA+TT Fe ₇₀ Zr ₃₀	Fe ₂ Zr	sitio1	20.35(3)	-0.159(3)	0.06(2)	25	0.37(1)	Este trabajo
		sitio 2	17.02(4)	-0.049(3)	0.02(2)	30	0.54(1)	
	Fe ₂₃ Zr ₆	sitio 1	16.70(2)	-0.329(4)	0.01(1)	27	0.45(1)	
		sitio 2	22.59(3)	-0.059(3)	0.02(2)	18	0.40(1)	
MA+TT Fe ₇₅ Zr ₂₅	Fe ₂ Zr	sitio 1	18.3(1)	-0.18(2)	-0.03(2)		0.46(4)	(103)
		sitio 2	16.5(1)	-0.19(2)	-0.04(3)		0.46(4)	
	α -Fe	sitio 1	33.0(1)	0.00(1)	0.00(1)		0.31(2)	
		sitio 2	30.5(2)	0.03(3)	-0.1(1)		0.63(2)	
	Fe ₂₃ Zr ₆	sitio 1	16.0(1)	-0.18(1)	0.03(1)		0.47(3)	
		sitio 2	16.6(2)	-0.19(2)	-0.01(1)		0.47(3)	
		sitio 3	23.8(1)	-0.04(1)	-0.01(1)		0.47(3)	
		sitio 4	21.5(2)	-0.13(1)	0.02(2)		0.47(3)	
AM+TT Fe ₇₀ Zr ₃₀	Fe ₂ Zr	sitio 1	20.6	-0.193	0.114	75	0.470	(102)
		sitio 2	18.8	-0.190	-0.174	25	0.470	

La ocupación teórica de los sitios de átomos de Fe en la fase Fe₂₃Zr₆ sugiere la existencia de cuatro subespectros con diferentes campos hiperfinos y con una ratio de intensidad 32:32:24:4 (103). Sin embargo, un fuerte solapamiento de los diferentes sitios ferromagnéticos, con un número similar de átomos de Fe como primeros vecinos (8, 8, 10 y 9 para Fe1, Fe2, Fe3 y Fe4, respectivamente) hace que la diferenciación entre los subespectros individuales sea compleja. De hecho, si los resultados de esta fase son considerados sólo como un valor medio de los sitios Fe1 y Fe2 y, por otro lado, otro

promedio para los sitios de Fe3 y Fe4, hay buena concordancia con los resultados obtenidos en la Ref. (103).

Por su parte, la fase Fe₂Zr tiene dos sitios ferromagnéticos diferentes, con una ratio 3:1 cuando está en su estado ferromagnético. Sin embargo, los resultados de la Tabla 3.2 no muestran dicha relación entre las fracciones de ambas contribuciones. El mayor ancho de línea del sitio 2 de esta fase podría explicar este hecho, sugiriendo que se está produciendo un fuerte solapamiento entre los sitios ferromagnéticos de las distintas fases, que compromete el análisis cuantitativo de las mismas, ya determinado gracias al ajuste Rietveld del diagrama de XRD de la muestra cristalina.

La evolución de la imanación específica con la temperatura también permite evaluar el progreso de la desvitrificación. La Figura 3.17 recoge las curvas $\sigma(T)$ de la muestra sin tratar en dos ciclos consecutivos de calentamiento y enfriamiento hasta 1200 K bajo un campo magnético $\mu_0 H = 0.1$ T.

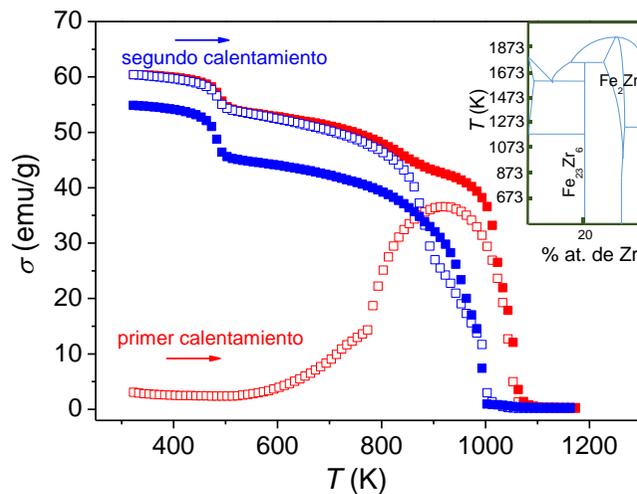


Figura 3.17. Curvas de imanación específica frente a la temperatura obtenidas a un campo constante de 0.1 T para dos ciclos de calentamiento-enfriamiento hasta 1200 K. El calentamiento corresponde a los símbolos vacíos y el enfriamiento a los rellenos. Las curvas rojas corresponden al primer ciclo de calentamiento-enfriamiento y las azules al segundo. Recuadro interior: diagrama de fase Fe-Zr (26).

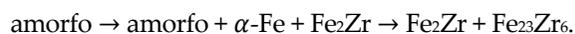
En el primer calentamiento, a 1.5 K/min, $\sigma(T)$ permanece con un valor prácticamente nulo hasta los 500 K, indicando el comportamiento paramagnético de la muestra a RT, de acuerdo con los resultados obtenidos por MS. Por encima de dicha temperatura se observa un ligero aumento de la imanación, seguido de un incremento abrupto alrededor de 800 K. Este cambio de tendencia sugiere la formación y el progresivo crecimiento de, al menos, una fase ferromagnética, con una T_C mayor que aquella a la

que se está midiendo. Como la velocidad de calentamiento en las medidas termomagnéticas es, aproximadamente, 1.5 K/min (menor que en el DTA), el proceso de desvitrificación comienza a temperaturas inferiores a las detectadas por DTA, ya que es un proceso térmicamente activado. Además, se ha indicado que el proceso de cristalización, cuando implica la formación de pequeños cristales ferromagnéticos en el seno de una matriz paramagnética, se detecta a temperaturas inferiores con medidas termomagnéticas que con medidas calorimétricas (104).

Continuando con la descripción del primer calentamiento, la curva de imanación muestra un máximo a $T \sim 930$ K, seguido por un rápido descenso a temperaturas mayores. La imanación se hace nula sobre 1043 K, temperatura asociada a la transición ferro-paramagnética de la fase α -Fe. En el primer enfriamiento, la curva presenta un valor nulo hasta ~ 1100 K. A esta temperatura se observa un incremento importante de la imanación, que sugiere la existencia de una transición magnética. El pequeño incremento observado sobre 900 K puede adscribirse a cambios composicionales del intermetálico Fe_2Zr debido a la desaparición de la fase α -Fe. Durante el enfriamiento, se observa claramente una nueva transición a ~ 480 K, que podría asignarse a la fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por MS, que indican la existencia de dos fases ferromagnéticas diferentes a RT y la existencia de la fase α -Fe tan sólo como un producto intermedio de la desvitrificación.

El segundo ciclo de calentamiento-enfriamiento muestra un comportamiento reversible hasta, aproximadamente, 800 K. Sin embargo, el diagrama de fases Fe-Zr muestra que el rango composicional del intermetálico Fe_2Zr se reduce con la disminución de la temperatura (ver recuadro interior Fig. 3.17). Este hecho podría explicar el comportamiento a $T > 800$ K de las curvas de imanación, donde el rango composicional es mayor. Tras el segundo ciclo de calentamiento-enfriamiento, las curvas de imanación se suavizan y la transición magnética del intermetálico Fe_2Zr ocurre a 970 K. La segunda transición magnética, asociada a la fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, ocurre a 483 K. La fracción de fase de este intermetálico aumenta en el segundo calentamiento, de acuerdo con los resultados obtenidos por DTA, que muestran el incremento de fracción de fase de este intermetálico con el tiempo que la muestra está a altas temperaturas, es decir, con el descenso de β .

En este apartado se ha mostrado que el uso combinado de las técnicas XRD y MS, y las medidas termomagnéticas es una herramienta muy útil para estudiar el proceso de desvitrificación de aleaciones amorfas que generan fases cristalinas ferromagnéticas a RT. Esto ha permitido encontrar que la desvitrificación de la aleación amorfa $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ preparada por molienda mecánica tiene lugar en dos fases:



3.2.2. Aleación Fe₇₀Nb₃₀

El desarrollo del proceso de desvitrificación de la aleación Fe₇₀Nb₃₀ ha sido analizado a través de la evolución de los espectros Mössbauer a RT. La Figura 3.18 muestra los espectros de las muestras sin tratar y los de las precalentadas a 10 K/min hasta las temperaturas indicadas en la Figura 3.13b. La distribución cuadrupolar usada para describir la contribución paramagnética, correspondiente a la fase amorfa, es la única que presenta el espectro de la muestra precalentada hasta 907 K. Este hecho está de acuerdo con los resultados de XRD.

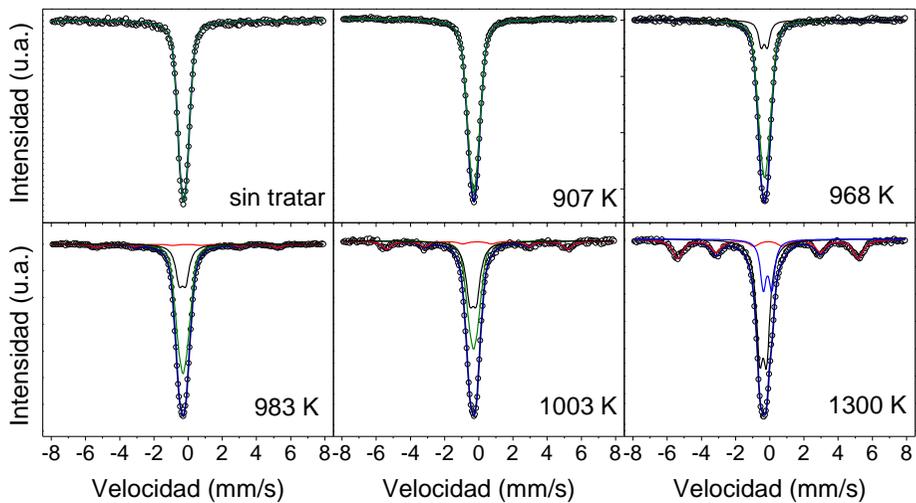


Figura 3.18. Espectros Mössbauer a RT (símbolos) y ajuste (líneas) de las muestras de Nb₃₀ tras 50 h de molienda sin tratar y después de calentarlas a $\beta=10$ K/min hasta las temperaturas indicadas. Dichas temperaturas corresponden a las marcadas por flechas en la Figura 3.13b.

Cuando la muestra amorfa es tratada a temperaturas mayores, los espectros muestran una disminución de la contribución de la distribución cuadrupolar, compensada por la aparición de un doblete. Este hecho sugiere la migración de átomos de Fe de la estructura amorfa a una estructura ordenada. Siguiendo los resultados obtenidos por XRD, esta nueva contribución corresponde a la formación del intermetálico Fe₂Nb. Cuando la muestra es calentada hasta 983 K, junto con la distribución cuadrupolar y el doblete, aparece un sextete con un campo hiperfino $B_{HF}=32.84(9)$ T, que corresponde a la fase α -Fe. Esta fase también ha sido detectada por XRD, pero a temperaturas superiores. Sin embargo, como ya se ha comentado anteriormente, la MS es una técnica más sensible que la XRD en la detección de pequeñas fracciones de fases ferromagnéticas en matriz paramagnética. El espectro de la muestra precalentada

hasta 1300 K revela que la aleación es totalmente cristalina, como demuestra la desaparición de la distribución cuadrupolar. En su lugar, un nuevo doblete se ha utilizado para ajustar el espectro, indicando la aparición de una nueva fase ordenada. De acuerdo a los resultados obtenidos por XRD, este nuevo doblete corresponde a la formación de la fase Fe_7Nb_6 .

La correlación directa entre los resultados obtenidos por XRD y MS permite analizar la evolución de las fracciones de fase a partir de las diferentes contribuciones en los espectros Mössbauer. La Figura 3.19a muestra dicha evolución en función de la temperatura final de calentamiento alcanzada a 10 K/min. Los valores a 300 K corresponden a la muestra sin tratar. El doblete 1, adscrito a los átomos de Fe en la fase Fe_2Nb , es la primera contribución discreta detectada, y su fracción crece hasta un 50 % para la muestra totalmente cristalina. El sitio ferromagnético, adscrito a la fase α -Fe, es claramente detectado a RT después de calentar la muestra a $T > 983$ K, alcanzando un 30 % de contribución cuando la muestra es totalmente cristalina. Por último, el doblete 2, adscrito a los átomos de Fe en el intermetálico Fe_7Nb_6 , no se detecta hasta que la muestra es totalmente cristalina, tras calentarla hasta 1300 K.

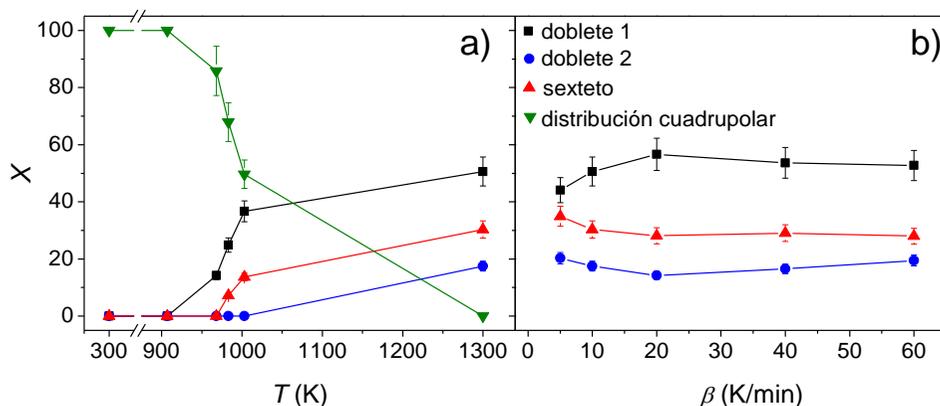


Figura 3.19. Evolución de la fracción de fase obtenida mediante MS en función de a) la temperatura máxima alcanzada a 10 K/min y b) la velocidad de calentamiento tras calentar hasta 1300 K. Doblete 1 y doblete 2 corresponden a los intermetálicos Fe_2Nb y Fe_7Nb_6 , respectivamente, el sexteto a la fase α -Fe y la distribución cuadrupolar a la fase amorfa.

Aunque pueden observarse algunas diferencias en las curvas de DTA a las diferentes β , la fracción de fase de las diferentes contribuciones es prácticamente independiente de β , como se puede observar en la Figura 3.19b. Solamente en el caso $\beta=5$ K/min se produce un descenso significativo de la contribución del doblete 1, compensado por un incremento de las otras dos contribuciones.

Los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste del espectro de la muestra amorfa y de

la muestra totalmente cristalina (tratada térmicamente hasta 1300 K) se han recogido en la Tabla 3.3. También se recogen los parámetros de aleaciones Fe-Nb preparadas por diferentes métodos que pueden encontrarse en la literatura. El doblete 1, correspondiente al intermetálico Fe₂Nb, se caracteriza por un desplazamiento cuadrupolar $Q=0.40(2)$ mm/s y un desplazamiento isomérico $\delta_{iso}=-0.30(1)$ mm/s. Por su parte, el doblete 2, correspondiente a la fase cristalina Fe₇Nb₆, está caracterizado por $Q=0.45(7)$ mm/s y $\delta_{iso}=-0.03(4)$ mm/s. Aunque los valores de la literatura son similares a los obtenidos, estos están dispersos entre los asignados a la fase amorfa y a los intermetálicos. Sin embargo, la combinación de los resultados obtenidos por XRD y MS de las muestras parcialmente amorfas nos permite asignar inequívocamente los parámetros hiperfinos a cada una de las fases detectadas.

Tabla 3.3. Parámetros hiperfinos a RT de la muestra amorfa y de la calentada hasta 1300 K a 10 K/min junto con los de otras aleaciones Fe-Nb encontradas en la literatura. A es la fracción atómica de Fe en cada contribución, δ_{iso} es el desplazamiento isomérico relativo a la fase α -Fe, Q es el desplazamiento cuadrupolar y B_{HF} es el campo magnético hiperfino.

Técnica	Componente	A (%)	δ_{iso} (mm/s)	Q (mm/s)	B_{HF} (T)	Ref.
MA	Amorfo	100	-0.17(1)	0.32(1)	-	Este trabajo
MA+TT	Fe ₂ Nb	47	-0.30(1)	0.40(2)	-	Este trabajo
	Fe ₇ Nb ₆	23	-0.03(4)	0.45(7)	-	
	Sextete	30	0.004(3)	0	32.84(9)	
AM+TT	Doblete1	-	-0.258	0.310	-	(105)
	Doblete 2	-	-0.228	0.232	-	
MA+TT	Doblete1	62	-0.19(1)	0.34(5)	-	(94)
	Doblete 2	18	0.02(5)	0.41(5)	-	
	Sextete	20	0.00(5)	-0.04(5)	33.7(2)	
AM	Doblete1	15	-0.24(3)	0.37(4)	-	(96)
	Sextete	85	0.004(2)	-	32.63(2)	
Magnetron sputtering	Doblete1	10	-0.3(1)	0.4(1)	-	(106)
	Sextete	65	-	-	33.1	

Con respecto a los resultados presentes en la literatura, Raposo *et al.* (105) obtuvieron los valores $Q=0.31$ mm/s y $\delta_{iso}=-0.258$ mm/s, y $Q=0.232$ mm/s y $\delta_{iso}=-0.228$ mm/s para dobletes que asignaron a las fases Fe₂Nb y Fe₇Nb₆, respectivamente. Si bien hay claras discrepancias con los parámetros obtenidos para el intermetálico Fe₇Nb₆ en nuestro estudio, hay que tener en cuenta que ellos no detectaron esta fase por XRD. Vélez et

al. (94), que tampoco detectaron la fase Fe_7Nb_6 por XRD, utilizaron dos dobles para ajustar los espectros Mössbauer. Sin embargo, atribuyeron el segundo, caracterizado por $Q=0.41(5)$ mm/s y $\delta_{iso}=0.02(1)$, a la contribución de la interfase del amorfo hcp y a la superficie incoherente de los cristales. Estos valores son cercanos a los aquí asignados a la fase Fe_7Nb_6 .

El progreso de la desvitrificación de la muestra amorfa también se ha analizado a través de la evolución de la dependencia de la imanación específica con la temperatura de muestras parcialmente cristalizadas. La Figura 3.20 muestra las curvas $\sigma(T)$ a 0.01 T durante el enfriamiento de las muestras previamente tratadas a las temperaturas indicadas. Cuando la muestra es calentada hasta 908 K, se observa una transición magnética desde la fase paramagnética a la ferromagnética a una temperatura de Curie $T_C=34$ K, que correspondería a la fase amorfa tras la relajación térmica. Tras calentar hasta 968 K, se pueden observar dos transiciones magnéticas, en consonancia con los resultados obtenidos por XRD, que muestran la coexistencia de la fase amorfa y el intermetálico Fe_2Nb . La curva de imanación continúa su evolución tras calentar la muestra hasta 973 K, que también muestra dos transiciones. Sin embargo, ambas transiciones se desplazan a temperaturas más altas, de 34 a 84 K y de 177 a 189 K para las transiciones magnéticas de las fases amorfa y Fe_2Nb , respectivamente. Estos cambios en las temperaturas de transición se deben a los cambios composicionales de la fase amorfa (enriquecimiento en Fe) asociados a la formación del intermetálico más rico en Nb.

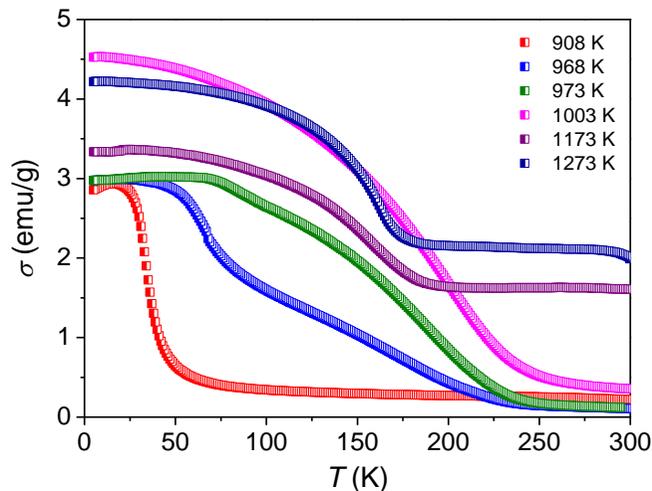
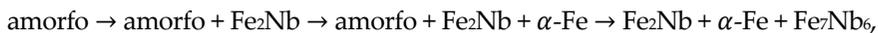


Figura 3.20. Curvas de imanación específica frente a temperatura obtenidas a un campo constante de 0.01 T para muestras previamente calentadas a 10 K/min hasta las temperaturas indicadas.

Cuando la muestra es tratada hasta 1003 K, la contribución magnética de la fase amorfa desaparece y, en el rango de temperaturas estudiado, sólo aparece una transición magnética a $T_C=199$ K, asociada al intermetálico Fe_2Nb . En este caso, la imanación no cae a cero por encima de la transición magnética del intermetálico debido al desarrollo de la fase $\alpha\text{-Fe}$, cuya fracción aumenta progresivamente con el incremento de la temperatura de tratamiento, como indican los resultados de XRD, y que explican el aumento progresivo de la imanación a alta temperatura con la temperatura de tratamiento. La temperatura de Curie final del intermetálico Fe_2Nb en la muestra totalmente cristalina es $T_C=162$ K. Este descenso en la T_C , de 199 a 162 K, correspondería a la disminución de Fe en el intermetálico debido a la formación de la fase $\alpha\text{-Fe}$ y del intermetálico Fe_7Nb_6 .

Finalmente, el uso combinado de XRD, MS y las medidas termomagnéticas nos permite establecer que la secuencia de desvitrificación de la aleación amorfa $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{30}$ es la siguiente:



donde se puede ver que, a diferencia de la desvitrificación de la aleación amorfa $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$, la fase $\alpha\text{-Fe}$ se mantiene como un producto final.

3.3. Conclusiones

En este capítulo se han estudiado la microestructura y la desvitrificación de las aleaciones amorfas $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ y $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{30}$ producidas por molienda mecánica. De los resultados obtenidos respecto al proceso de amorfización mecánica pueden derivarse las siguientes conclusiones:

- ❖ La molienda mecánica, altamente energética, permite la preparación de las aleaciones amorfas Fe-Zr y Fe-Nb con 70 % at. de Fe.
- ❖ Un análisis detallado de los entornos locales de Fe permite distinguir entre los átomos de Fe situados en entornos paramagnéticos, de aquellos que se han incorporado a las fases cristalinas de Zr o Nb y de aquellos que se encuentran en la fase amorfa, lo que permite determinar el tiempo de molienda necesario para la formación de la fase amorfa.
- ❖ A partir de las contribuciones con un campo hiperfino alto es posible estimar la solubilidad máxima del elemento refractario de los nanocristales de Fe, obteniéndose 3 at. % de Zr y 5 at. % de Nb para las aleaciones $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ y $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{30}$, respectivamente. El espesor de la interfase pudo estimarse como $\delta=0.43(7)$ nm.

- ❖ La comparación directa entre la espectroscopía Mössbauer y la difracción de rayos X indica que la primera es una técnica mucho más sensible a la hora de detectar pequeñas fracciones de fase cuando coexisten fases ferro y paramagnéticas.

De los resultados obtenidos del estudio de la desvitrificación de las aleaciones amorfas $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ y $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{30}$ pueden derivarse las siguientes conclusiones:

- ❖ En el caso de la aleación con Zr, la desvitrificación tiene lugar en dos pasos. En el primero, el intermetálico Fe_2Zr y la fase $\alpha\text{-Fe}$ coexisten con un remanente de la matriz amorfa, mientras que durante el segundo tiene lugar la formación del intermetálico $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ y la desaparición de la matriz amorfa remanente y de la fase $\alpha\text{-Fe}$. Los resultados obtenidos con las diferentes técnicas muestran un buen acuerdo entre sí y permiten identificar, a RT, los parámetros hiperfinos de cada uno de los productos de la desvitrificación.
- ❖ Se ha determinado la temperatura de Curie de ambos intermetálicos, $T_c=970$ y 483 K para Fe_2Zr y $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, respectivamente. El comportamiento de la imanación en función de la temperatura para esta aleación puede ser entendido teniendo en cuenta el extenso rango composicional que posee el intermetálico Fe_2Zr a altas temperaturas y la alta dependencia de la fracción de fase con el tratamiento térmico.
- ❖ La desvitrificación de la aleación con Nb también ocurre en dos pasos. Durante el primero, el intermetálico Fe_2Nb y la fase $\alpha\text{-Fe}$ coexisten con un remanente de la matriz amorfa, mientras que durante el segundo tiene lugar la formación del intermetálico Fe_7Nb_6 y la desaparición de la matriz amorfa remanente. Los resultados obtenidos mediante la espectroscopía Mössbauer concuerdan con los obtenidos por difracción de rayos X, mostrando la existencia de tres tipos diferentes de entornos locales, lo que permite la identificación de los parámetros hiperfinos de cada intermetálico.
- ❖ Las medidas termomagnéticas muestran la evolución de las temperaturas de Curie de las fases amorfa y del intermetálico Fe_2Nb durante la desvitrificación, que son paramagnéticos a RT.

3.4. Conclusions

In this chapter, the microstructure and the devitrification of the $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ and $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{30}$ amorphous alloys produced by mechanical alloying have been analyzed. From the results obtained in the study of the amorphization process, several conclusions are

derived:

- ❖ High energy ball milling allows amorphous Fe-Zr and Fe-Nb alloys with 70 at. % Fe content to be successfully prepared.
- ❖ A detailed analysis of the local environments of the Fe atoms allows us to distinguish two types of Fe atoms in paramagnetic sites: those incorporated to crystalline Zr or Nb rich phases, and those in the amorphous phase. This analysis allows us to determine the milling time needed for the production of the homogeneous amorphous phases.
- ❖ From the ratio between high hyperfine field contributions, the composition of the α -Fe(X) nanocrystals is estimated to saturate around 3 at. % Zr and 5 at. % Nb for Fe₇₀Zr₃₀ and Fe₇₀Nb₃₀ alloys, respectively. The interface thickness of the nanocrystals have been estimated as $\delta=0.43(7)$ nm.
- ❖ The comparison between Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction indicates that the former is a more sensitive technique than the latter to detect small phase fractions where paramagnetic and ferromagnetic phases coexist.

From the results obtained in the study of the devitrification process of Fe₇₀Zr₃₀ and Fe₇₀Nb₃₀ amorphous alloys, several conclusions are derived:

- ❖ The crystallization of the alloy with Zr takes place in a two-overlapped processes. During the first step, Fe₂Zr and α -Fe phases coexist with a remaining amorphous matrix. The second step involves the formation of the Fe₂₃Zr₆ crystalline phase along with the disappearance of the remaining amorphous matrix and the α -Fe phase. The obtained results from the different techniques agree between them and allow us to clearly assign microstructural and hyperfine parameters at room temperature to each phase.
- ❖ The Curie temperatures of each intermetallic phase have been determined, $T_c=970$ and 483 K for Fe₂Zr and Fe₂₃Zr₆, respectively. The broadening of the compositional range of Fe₂Zr phase at high temperatures explains the evolution of the magnetization curves and the high dependence of the phase fractions on thermal treatments.
- ❖ The devitrification of the alloy with Nb also occurs in two steps. In the first one, the intermetallic Fe₂Nb and the α -Fe phase coexist with a remaining amorphous matrix. The second step involves the formation of the Fe₇Nb₆ crystalline phase along with the disappearance of the remaining amorphous matrix. Mössbauer spectra are consistent with the XRD results, showing the existence of three different kinds of local environments and allowing us to

obtain the hyperfine parameters of the intermetallic phases at room temperature.

- ❖ Temperature-dependent magnetization curves show the evolution of the Curie temperatures of the amorphous and Fe₂Nb phases during the crystallization, which are paramagnetic at room temperature.

4. CARACTERIZACIÓN MAGNETOESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN HEUSLER $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}$

En este capítulo se presenta la caracterización microestructural y magnética de la aleación Heusler de composición $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}$ obtenida por enfriamiento ultrarrápido. Se ha analizado el efecto de la presión y de los tratamientos térmicos en la estabilidad de la transición magnetoestructural de la aleación en forma de cinta. Los resultados han sido comparados con los de la cinta pulverizada y con los de una muestra de la misma composición preparada por horno de arco.

The microstructural and magnetic characterization of a $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}$ Heusler alloy, prepared by melt-spinning technique, is presented in this chapter. The effects of pressure and thermal treatments on magnetostructural transitions have been analysed in the ribbons. The results have been compared with those obtained from the powder prepared by manually grind as-spun ribbons and from a sample of the same composition prepared by arc-melting.

4.1. Aleación obtenida por enfriamiento ultrarrápido

4.1.1. Caracterización estructural

Se preparó una cinta de composición nominal Ni₅₅Fe₁₉Ga₂₆ mediante la técnica de melt-spinning, como ya se ha descrito en el capítulo 2. La Figura 4.1 muestra una sección transversal de la cinta observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La cinta, que posee un espesor de $\sim 30 \mu\text{m}$, exhibe la microestructura típica de los sistemas preparados por técnicas de enfriamiento ultrarrápido, consistente en una fina capa de pequeños granos que cristalizan en contacto con la rueda, seguida de una microestructura columnar ordenada y perpendicular a la superficie de la cinta, lo que está relacionado con la transferencia de calor durante la producción de la muestra (107). El tamaño de los granos observados es tan grande como permite el espesor de la cinta, y su ancho es de $\sim 2 \mu\text{m}$.

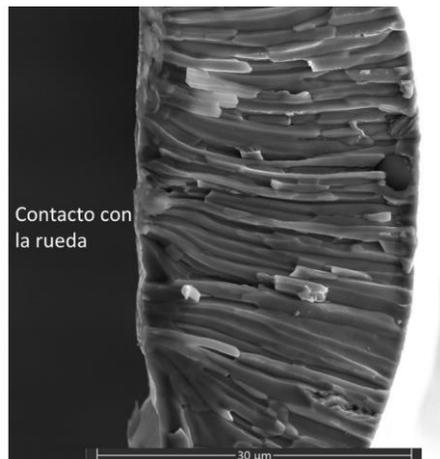


Figura 4.1. Imagen obtenida por SEM, en modo SE, de una sección transversal de la cinta sin tratar.

La composición química de ambos lados de la cinta, tanto el que está en contacto con la rueda durante su producción (WS), como el que está en contacto con la atmósfera controlada de Ar (FS), fue analizada por fluorescencia de rayos X, XRF. Los resultados obtenidos se han recogido en la Tabla 4.1, donde se puede apreciar que no hay diferencias significativas en la composición de ambos lados de la cinta y que está en buen acuerdo con la composición nominal. Además, el análisis punto a punto y el mapeado composicional realizado mostraron una distribución homogénea de los elementos.

Tabla 4.1. Valores medios de la composición química de las muestras en forma de cinta (por ambos lados) y preparada por horno de arco, y número de electrones externos por átomo (*e/a*).

	% at. de Ni	% at. de Fe	% at. de Ga	e/a
Nominal	55	19	26	7.8
Cinta FS	54.72(12)	19.20(16)	26.08(21)	7.79(3)
Cinta WS	54.41(11)	19.22(15)	26.37(20)	7.77(3)
Horno de arco	54.64(14)	19.39(11)	25.95(16)	7.79(3)

La microestructura de la cinta se analizó por XRD y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los diagramas de XRD de ambos lados de la cinta se han recogido en la Figura 4.2a, mostrando una estructura martensita. Las diferencias en la intensidad de los dos difractogramas podrían estar asociadas con la diferencia de tamaño de cristal debido a la presencia de una capa de cristales pequeños en la superficie WS, bajo la cual empiezan a desarrollarse los cristales columnares, que se extienden hasta la superficie FS.

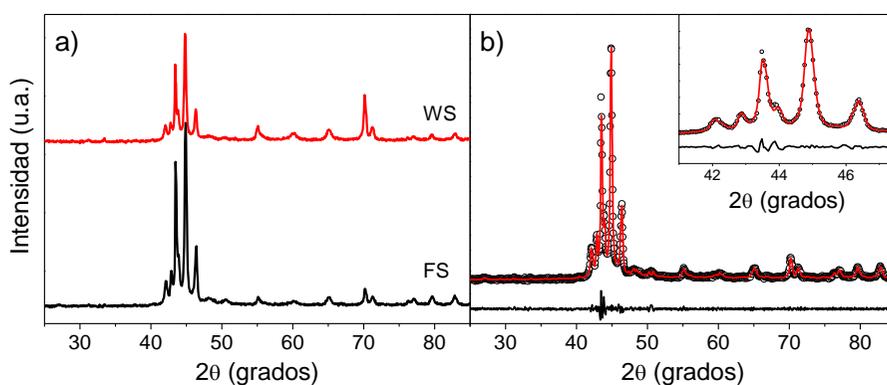


Figura 4.2. a) Diagramas de difracción de los dos lados de la cinta sin tratar. b) Ajuste de Le Bail de los XRD empleando el grupo espacial $P2/m$ en la superficie FS de la cinta. Los círculos abiertos y la línea sólida continua representan los difractogramas obtenido y calculado, respectivamente. La diferencia entre ambos se representa en la parte inferior de la figura. Recuadro interior: aumento horizontal en un rango limitado de 2θ .

El ajuste de Le Bail de los XRD de la cinta, un método fácil y eficiente para analizar la validez de un grupo espacial, se muestra en la Figura 4.2b. Para ello se recurrió a diferentes estructuras moduladas que se encuentran en la literatura (49). Solamente con la estructura monoclinica modulada 14M (grupo espacial $P2/m$) se consiguió un buen ajuste ($GoF=1.4$). Los parámetros reticulares obtenidos fueron $a=4.3138(2)$ Å,

$b=30.2511(17)$ Å, y $c=5.6190(3)$ Å, así como $\beta=89.028(5)^\circ$. Hay que destacar que $b \approx 7a$, lo que indica el tipo de modulación de la estructura a lo largo del eje b .

Para corroborar el tipo de modulación presente en la estructura cristalina se recurrió a la técnica TEM. La Figura 4.3 muestra una imagen de campo claro (BF) y el correspondiente diagrama de difracción de área seleccionada (SADP) de la cinta sin tratar. Dicho diagrama puede indexarse como una estructura martensita 14M, ya que se observan seis máximos secundarios entre dos máximos principales consecutivos. No se observó ninguna otra estructura, con lo que puede considerarse que la cinta es monofásica, de acuerdo con los resultados obtenidos por XRD donde, salvo la fase martensita, únicamente es cuestionable la presencia de pequeñas trazas de la fase γ .

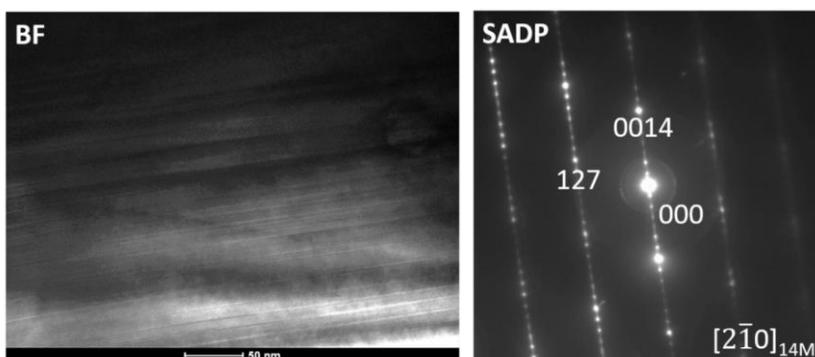


Figura 4.3. Imagen obtenida por TEM en BF y correspondiente SADP para la cinta sin tratar.

Las propiedades térmicas de la cinta fueron analizadas por calorimetría diferencial de barrido, DSC. Los sucesivos ciclos de calentamiento-enfriamiento para la cinta (desde 333 a 473 K) y obtenidos a $\beta=10$ K/min se muestran en la Figura 4.4a. Los picos endotérmicos y exotérmicos observados en las curvas de calentamiento y enfriamiento, respectivamente, indican claramente la existencia de una transición de primer orden con la presencia de una entalpía de transformación, como se espera de una transición martensítica, MT. La forma del pico del primer calentamiento sugiere la existencia de, al menos, dos MT sucesivas, como ha sido observado en las aleaciones Heusler Ni-Mn-Ga producidas por horno de arco (108). Sin embargo, en ese caso, en los difractogramas se observaba claramente la coexistencia de las fases no modulada y modulada 14M. Por otro lado, en la MT de cintas de composición Ni-Fe-Ga-Co, se ha observado una forma similar de los picos de DSC, que se ha relacionado con procesos de relajación de las tensiones inducidas durante la producción de las cintas (68).

Existe una diferencia significativa entre el registro obtenido en el primer calentamiento de la muestra hasta 473 K y el primer ciclo completo de enfriamiento-calentamiento obtenido tras ese primer calentamiento. De hecho, el máximo del pico de transformación en el primer calentamiento se produce unos 10 K por encima del que aparece en el segundo calentamiento (y en todos los siguientes, omitidos en la Figura 4.4a por razones de claridad). Dicho desplazamiento se ha observado independientemente de β , y estaría de acuerdo con una liberación de tensiones acumuladas en la cinta durante su producción.

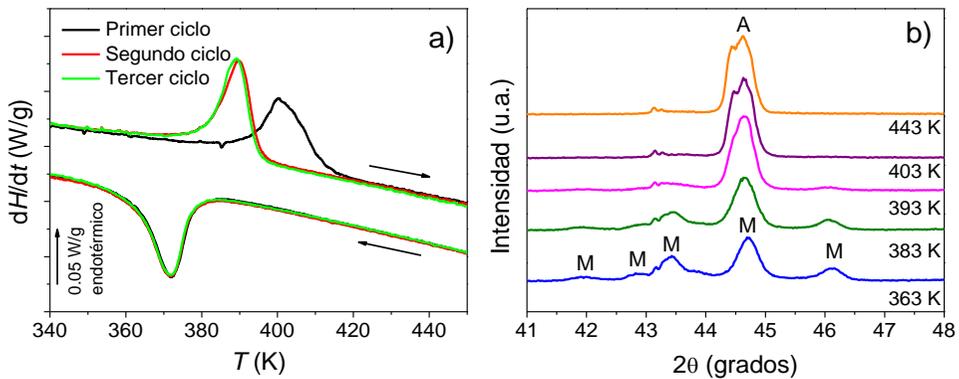


Figura 4.4. a) Registros de DSC de las cintas obtenidos en ciclos de calentamiento-enfriamiento a 10 K/min. b) Diagramas XRD de la cinta sin tratar realizados en aire a las temperaturas indicadas. “M” y “A” representan los picos de Bragg de las fases martensita 14M y austenita, respectivamente.

Para seguir la MT *in situ*, se analizaron los diagramas de XRD a diferentes temperaturas (Figura 4.4b), que muestran que la MT entre las fases 14M y la L2₁ tiene lugar, en el primer calentamiento, aproximadamente entre 383 y 403 K, en buen acuerdo con los datos obtenidos por DSC, aunque algunas trazas de la fase 14M son aún detectadas a temperaturas superiores a la que se produce el pico en los registros DSC, lo que puede ser debido a cierto grado de heterogeneidad en la muestra, como se mostrará en el apartado 5.4 del capítulo siguiente. Estos diagramas XRD se obtuvieron en atmósfera no controlada (aire), ya que, como se mostrará más adelante, la presión afecta de forma importante a la transformación.

4.1.2. Efecto de los tratamientos térmicos

Para evaluar la influencia de los tratamientos térmicos en la MT, se obtuvieron registros de DSC de cintas precalentadas hasta diferentes temperaturas. Las medidas consistieron en ciclos hasta temperaturas progresivamente mayores que englobaban

la temperatura de la MT. La Figura 4.5 muestra algunos registros DSC de ciclos obtenidos a 20 K/min, donde se puede observar claramente que los tratamientos térmicos inducen un descenso de la temperatura a la que ocurre la MT, más pronunciado cuanto más aumenta la temperatura máxima alcanzada. Hay que destacar que la temperatura de transición es constante en ciclos térmicos siempre y cuando la temperatura máxima hasta la que se calienta la muestra sea la misma, como se mostró en la Figura 4.4.

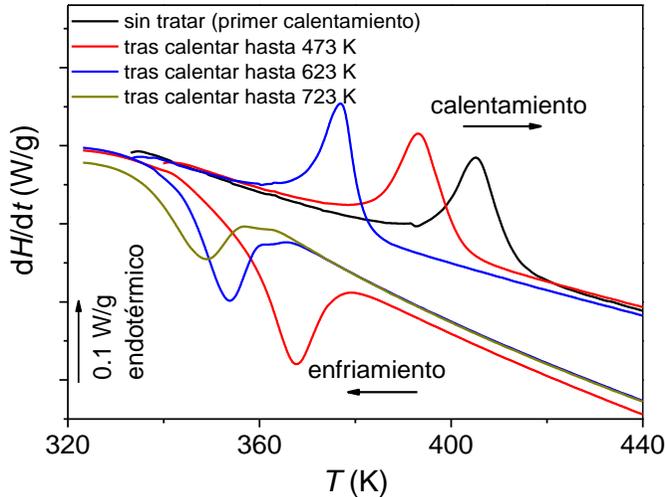


Figura 4.5. Registros de DSC obtenidos a $\beta=20$ K/min, mostrando el desplazamiento del pico de la transformación martensítica con el tratamiento térmico aplicado.

La Figura 4.6 muestra la evolución de los parámetros de la MT (inicio de la transición martensita-austenita, A_{start} , y de la transición austenita-martensita, M_{start} , y valor medio de la entalpía de transformación) obtenidos a partir de los registros DSC tras diferentes ciclos térmicos de enfriamiento-calentamiento en función del límite superior de la temperatura de calentamiento. Se observa que la temperatura a la que ocurre la MT disminuye de forma continua con el aumento de la temperatura máxima alcanzada. La histéresis térmica, definida como $A_{start}-M_{start}$, es prácticamente constante hasta que la entalpía de la transformación cae significativamente (para temperaturas mayores de 773 K), lo que podría deberse a la precipitación de la fase gamma. Estos resultados están de acuerdo con los recogidos por Tolea *et al.* (68), donde se muestra que los tratamientos térmicos por encima de la MT promueven un desplazamiento de la misma hacia temperaturas inferiores en cintas de composición Ni-Fe-Ga-Co. En cualquier caso, los resultados obtenidos sugieren que la cinta sufre una modificación estructural durante los tratamientos térmicos efectuados, que se discutirá más adelante.

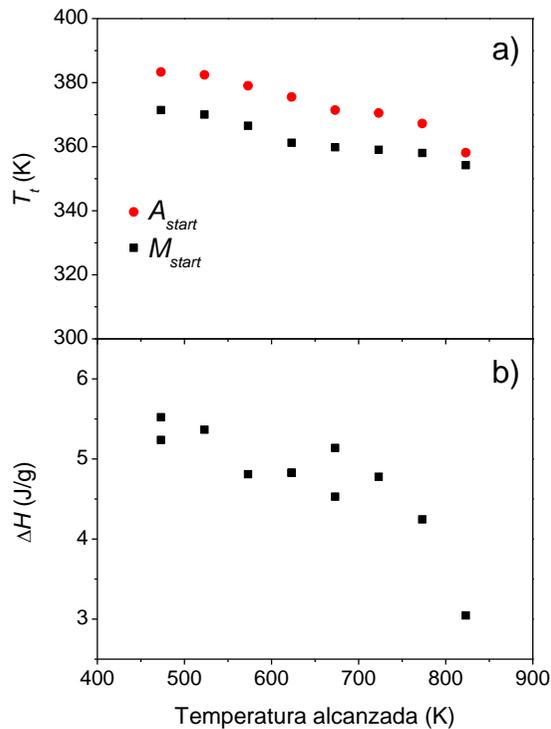


Figura 4.6. a) Temperaturas de inicio de la formación de las fases austenita y martensita, y b) valor medio de la entalpía de la transformación martensítica en función de la temperatura máxima alcanzada durante el tratamiento térmico. La escala elegida tiene como objetivo facilitar la comparación con los datos obtenidos para la muestra preparada por horno de arco (ver Figura 4.23).

Para evidenciar la modificación estructural que sufre la muestra y analizar la disminución de entalpía, diferentes trozos de cinta han sido precalentados hasta 673, 773 y 873 K a 10 K/min y, a continuación, recocidos durante 10 min a dichas temperaturas. Las temperaturas de tratamiento, aunque se encuentren por encima de la temperatura de la MT de la cinta sin tratar, están por debajo de la temperatura de transición de fase orden-desorden L2₁-B2 (~973 K) (109).

Los XRD de las muestras tras los recocidos térmicos y de la cinta sin tratar se han recogido en la Figura 4.7. Como se indicó anteriormente, corroborado por las observaciones de TEM, los máximos de difracción de la cinta sin tratar corresponden a una estructura modulada 14M. Los tratamientos térmicos a 673 K y a 773 K sólo producen una pequeña variación de los parámetros reticulares, que modifican la relación b/a . De hecho, cuando el mismo tipo de ajuste Le Bail (no mostrado) es aplicado a dichas muestras, se obtiene que b/a es 6.68 y 6.67 para las muestras recocidas a 673 y 773 K, respectivamente, siendo 7.01 para la cinta sin tratar.

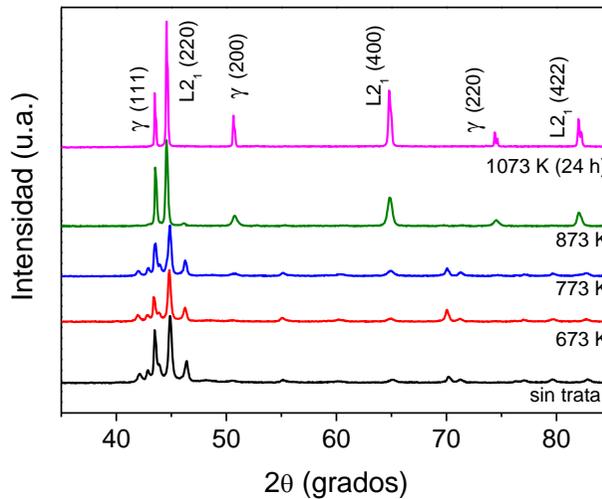


Figura 4.7. Diagramas de XRD a RT de la cinta sin tratar y recocida durante 10 min a las temperaturas indicadas. Además, se muestra el diagrama de XRD de la muestra recocida a 1073 K durante 24 h y templada en agua.

La variación de los parámetros reticulares está relacionada con la precipitación de la fase gamma, γ , que modifica la composición de la estructura modulada y limita la proporción de fase principal que transita y, por tanto, la entalpía de transición obtenida por DSC. Tras el recocido a 873 K, el carácter monofásico de la cinta claramente desaparece, y la estructura modulada martensita da lugar a dos fases, que pueden ser indexadas como las fases cúbicas austenita $L2_1$ y γ , aunque pequeñas trazas de la fase modulada pueden aún observarse en esta muestra (ver máximo a $\sim 2\theta=46^\circ$). Por tanto, el desplazamiento de la MT hacia temperaturas inferiores se puede entender como una progresiva desestabilización de la fase modulada 14M con el tratamiento térmico hasta que se estabiliza la fase austenita a RT. En la Figura 4.7 también se recoge el diagrama XRD de una muestra sometida al tratamiento típico de las muestras preparadas por horno de arco, es decir, fue recocida a 1073 K durante 24 h e inmediatamente templada en agua. En este caso se observa la coexistencia de las fases austenita y gamma, sin rastro de la fase modulada. El aumento de la intensidad y estrechamiento de los máximos de difracción se debe a un mayor tamaño de cristal propio del tratamiento a alta temperatura y mayor duración que en el caso de la muestra tratada a 873 K.

La Figura 4.8 muestra los espectros Mössbauer, adquiridos a RT, de la cinta sin tratar y las tratadas térmicamente a 873 K (durante 10 min) y 1073 K (durante 24 h y templado en agua). El espectro de la cinta sin tratar exhibe dos contribuciones: una distribución cuadrupolar, característica de una muestra en su estado paramagnético, y cierta contribución ferromagnética, que indica la presencia de alguna fase

magnéticamente ordenada. Como los XRD de esta muestra indican la existencia de una sola fase, la martensita modulada 14M, este resultado indicaría que nos encontramos cerca de la transición ferro-paramagnética de dicha fase, y de ahí la coexistencia de ambas contribuciones. En el caso del espectro de la muestra tratada hasta 873 K se observa un incremento de la contribución ferromagnética, asociado con la formación de las fases austenita y gamma a RT, con temperaturas de Curie mayores a la RT. Por último, en la muestra tratada a 1073 K la contribución paramagnética aumenta de nuevo, mientras que la ferromagnética se ha podido ajustar con un único sitio ferromagnético con $B_{HF}=19.88(21)$ T. La existencia de un único sitio ferromagnético y no varios, como se esperaría de la fase austenita, permite asociar esta contribución a la fase gamma, con una T_C mayor que la de la fase austenita (46).

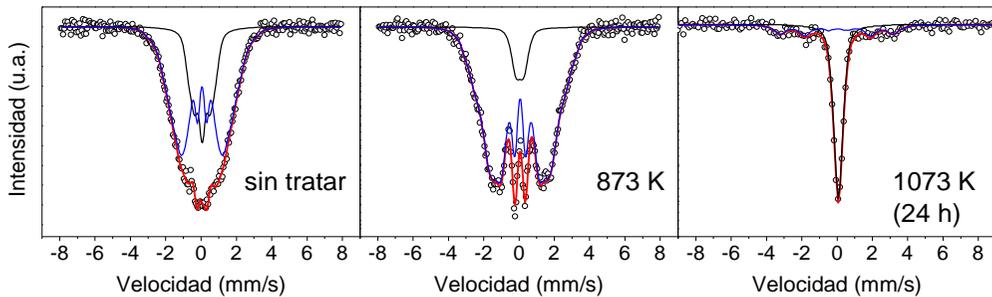


Figura 4.8. Espectros Mössbauer a RT de las cintas sin tratar y tratadas térmicamente a las temperaturas indicadas. Los símbolos corresponden a los datos experimentales, las líneas, a los ajustes. En negro, la contribución paramagnética, en azul, la contribución ferromagnética y, en rojo, la suma de ambas.

4.1.3. Caracterización magnética

La respuesta magnética de la cinta ha sido analizada a través del comportamiento de las curvas de imanación específica en función de la temperatura, $\sigma(T)$, en ciclos de enfriamiento-calentamiento desde 400 a 100 K a 1 K/min en un PPMS.

La Figura 4.9 muestra las curvas $\sigma(T)$ obtenidas a diferentes campos, donde sólo se observa la transición para-ferromagnética de la fase modulada 14M ($T_c^{14M}=319$ K). Este resultado está de acuerdo con los del DSC, que muestran la MT para esta muestra a temperaturas superiores al rango de trabajo del PPMS. Por otro lado, confirma los resultados obtenidos por MS, donde se observó una coexistencia de contribuciones paramagnéticas y ferromagnéticas a RT.

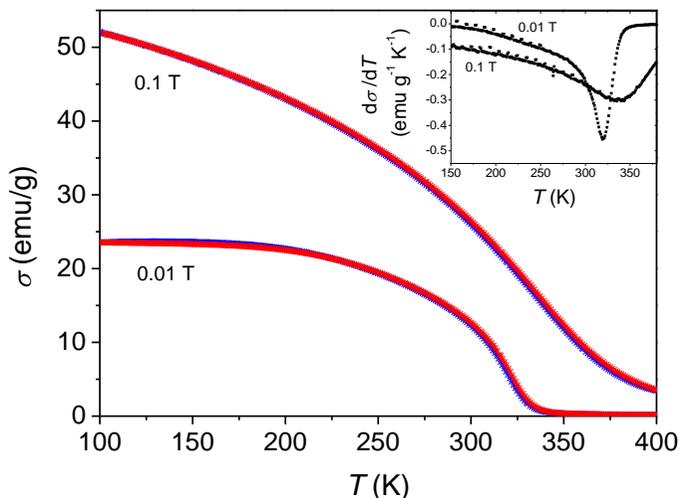


Figura 4.9. Curvas $\sigma(T)$ de la cinta sin tratar en ciclos de enfriamiento-calentamiento desde 400 K a diferentes campos. Recuadro interior: curvas $d\sigma/dT$ en el enfriamiento

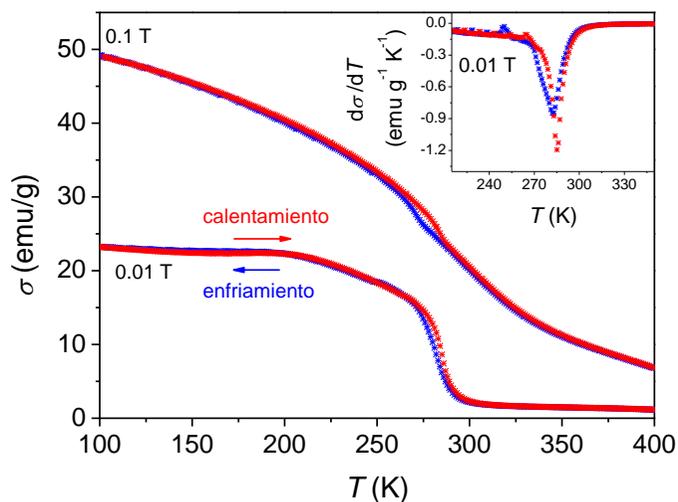


Figura 4.10. Curvas $\sigma(T)$ registradas en ciclos de enfriamiento-calentamiento desde 400 K a diferentes campos para la cinta tratada a 1073 K (24 h) y templada en agua. Recuadro interior: $d\sigma/dT$ a 0.01 T.

La Figura 4.10 muestra las curvas $\sigma(T)$ para la cinta tratada a 1073 K (24 h) y templada en agua a diferentes campos. La histéresis observada entre las curvas de enfriamiento y calentamiento se debe al acoplamiento existente entre las transiciones magnética y estructural, como también se ha observado en aleaciones Ni-Mn-Ga (110), siendo la MT claramente detectable en las curvas $d\sigma(T)/dT$ (ver recuadro interior).

4.1.4. Efecto de la presión

Se aplicaron diferentes presiones axiales sobre la cinta en una superficie de 0.785 cm^2 a RT. La Figura 4.11 muestra los diagramas de XRD a RT de trozos de cintas sin tratar y tras aplicarles una carga de 2, 5 y 10 toneladas durante 5 min (la presión ejercida no supuso la ruptura de las cintas). Junto a éstos se muestra el difractograma de polvos obtenidos por la pulverización manual en un mortero de ágata de la cinta. Como se puede observar, la presión induce una transformación gradual desde la fase modulada 14M, presente en la cinta sin tratar, a una estructura tetragonal $L1_0$ (grupo espacial $I4/mmm$), que será denominada como martensita no modulada, NM, y que exhibe la muestra pulverizada.

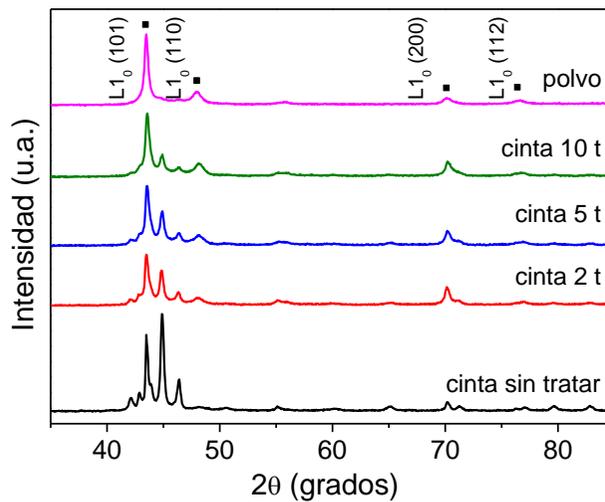


Figura 4.11. Diagramas de XRD de la cinta sin tratar y tras aplicar diferentes tratamientos mecánicos, y de la muestra pulverizada.

La transformación intermartensítica inducida por estrés mecánico ha sido previamente observada en monocristales de composición Ni-Mn-Ga (111, 112). Además, cálculos *ab initio* sugieren que la estructura NM es termodinámicamente más estable que la estructura 14M (113). Por tanto, el estrés inducido mecánicamente por la presión y la pulverización de la cinta produce fenómenos de relajación de las tensiones almacenadas en la cinta durante su producción, que ayudan a formar la fase NM. De hecho, la reducción del tamaño de cristal y otros fenómenos de estrés inducido por la solidificación rápida provocan que la acomodación de la estructura NM en muestras preparadas en forma de cinta sea difícil (114), por lo que la formación de la estructura modulada, observada tanto por XRD como por TEM, es la resultante en tales condiciones. Una vez que dichas tensiones son liberadas, al menos parcialmente, la estructura no modulada $L1_0$ se estabiliza.

La Figura 4.12 muestra los registros de DSC obtenidos a 20 K/min de las muestras tratadas mecánicamente, junto con el de la cinta sin tratar para su comparación (el recuadro interior muestra un rango más amplio de temperaturas). El área del pico endotérmico adscrito a la transformación martensítica de la fase 14M a la fase austenita, observado claramente en la cinta sin tratar, sufre una clara disminución con el aumento de la presión y, por tanto, con la desaparición de la estructura modulada. De hecho, en la muestra pulverizada, la entalpía de la transformación se reduce en más de un orden de magnitud (en dicho registro está multiplicada por 10).

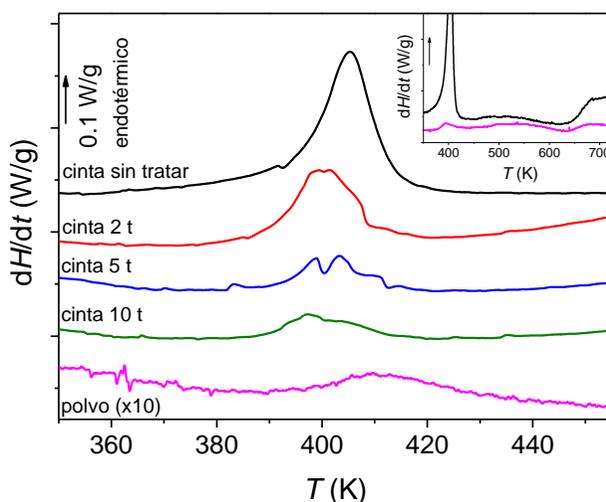


Figura 4.12. Registros de DSC a 20 K/min de la cinta sin tratar y tras aplicarle diferentes tratamientos mecánicos y de la muestra pulverizada. Recuadro interior: rango ampliado de temperaturas (la flecha indica una variación de 0.02 W/g).

La manera más sencilla de entender este comportamiento es siguiendo los resultados de XRD y asumiendo una reducción de la fracción de volumen transformable como consecuencia de la disminución de la fase modulada. Esto sugiere que la transición de primer orden entre las fases martensita y austenita (conllevando entalpía de transformación) sólo ocurre cuando la primera exhibe una estructura modulada, al menos en el rango de temperaturas analizado, no habiéndose detectado ninguna transición por DSC que pueda adscribirse a la transición de la fase L1₀. A partir de este resultado, y de las imágenes obtenidas por TEM, en las que se ha observado el carácter monofásico de la cinta sin tratar, la variación de la entalpía de transformación con el tratamiento mecánico puede ser utilizada para estimar la fracción de fase de la estructura 14M en las diferentes muestras. Los resultados de este análisis se han recogido en la Tabla 4.2 junto con los valores de A_{start} . Incluso en la muestra pulverizada queda un remanente de la fase modulada, no detectable por XRD.

Tabla 4.2. Parámetros de DSC de la cinta sin tratar, y de las tratadas térmicamente, así como de la muestra pulverizada. La fracción de fase de la estructura 14M ha sido estimada asumiendo un 100 % en el caso de la cinta sin tratar.

	A_{start} (K)	ΔH (J/g)	14M fracción de fase (%)
Cinta sin tratar	395	6.04	100
Cinta tras aplicar 2 t	390	3.00	50
Cinta tras aplicar 5 t	390	1.38	23
Cinta tras aplicar 10	388	1.05	17
Polvo	390	0.3	5

La Figura 4.13 muestra los espectros Mössbauer de la cinta sin tratar y de las tratadas mecánicamente adquiridos a RT. De nuevo puede observarse una evolución continua desde el espectro de la cinta sin tratar al de la muestra pulverizada, con el aumento de la presión sobre las cintas. Este resultado está de acuerdo con los obtenidos por XRD y DSC, que muestran el progresivo cambio estructural de la fase martensita desde la fase 14M a la NM, así como la reducción de la entalpía del pico de la MT.

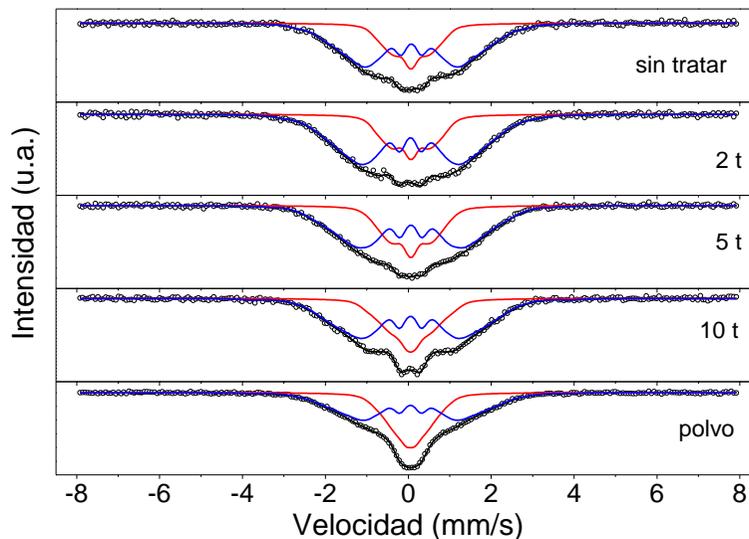


Figura 4.13. Espectros Mössbauer a RT de las cintas sin tratar y tratadas mecánicamente y de la muestra pulverizada.

Los espectros han sido ajustados utilizando dos componentes. Por un lado, una distribución de campos hiperfinos, B_{HF} , de 5 a 25 T para describir las contribuciones ferromagnéticas, FM. Por otro lado, una distribución de campos hiperfinos artificial, de 0 a 8 T, para describir las contribuciones paramagnéticas, PM. Como ya se ha comentado anteriormente (ver apartado 3.1.3), un modelo físicamente más realista

debería ajustar las contribuciones PM usando una distribución cuadrupolar. Sin embargo, esto provoca un fuerte solapamiento entre las distribuciones y dificulta en gran medida la convergencia del ajuste. Por tanto, el área de la segunda distribución, de campos hiperfinos bajos, se ha considerado como la fracción PM de los espectros. Esta aproximación a contribuciones PM, empleando campos hiperfinos bajos, se emplea generalmente cuando se analizan sistemas fuertemente desordenados, como son las aleaciones amorfas o nanocristalinas (90, 115). En nuestro caso, la existencia de desorden debido a la técnica de enfriamiento ultrarrápido y la compleja celda unidad que presenta la muestra modulada, justifica el uso de dichas distribuciones.

Los parámetros hiperfinos obtenidos a partir del ajuste de los espectros se han recogido en la Tabla 4.3. De estos ajustes se observa un incremento de la contribución PM con el incremento de la presión aplicada, donde la máxima contribución corresponde a la muestra pulverizada, que alcanza el 44 %. Esto sugiere que las T_C de ambas fases martensitas están próximas a la RT, siendo algo mayor en el caso de la fase modulada. Estos resultados difieren de los de Rama Rao *et. al* (46), que indicaron el carácter totalmente ferromagnético a RT para la aleación Ni_{2.12}Fe_{0.88}Ga producida por melt-spinning, aunque, en su caso, la cinta presentaba una estructura modulada 10M.

Tabla 4.3. Parámetros hiperfinos obtenidos a RT de la cinta sin tratar y de las tratadas mecánicamente, así como de la muestra pulverizada. $\langle B_{HF} \rangle$ y $\langle \delta_{iso} \rangle$ son los valores medios del campo magnético hiperfino y del corrimiento isomérico de la distribución, respectivamente, y A es la fracción de átomos de Fe en las contribuciones.

Muestra	Componente	$\langle B_{HF} \rangle$ (T)	$A \pm 0.3$ (%)	$\langle \delta_{iso} \rangle \pm 0.01$ (mm/s)
Cinta sin tratar	PM	3.20(6)	29.2	0.06
	FM	10.12(12)	70.8	0.07
Cinta tras aplicar 2 t	PM	3.47(3)	27.0	0.05
	FM	10.60(8)	73.0	0.07
Cinta tras aplicar 5 t	PM	3.54(5)	33.1	0.06
	FM	10.69(14)	66.9	0.06
Cinta tras aplicar 10 t	PM	3.62(3)	35.1	0.06
	FM	11.00(10)	64.9	0.06
Muestra pulverizada	PM	2.89(3)	43.8	0.05
	FM	10.72(18)	56.2	0.05

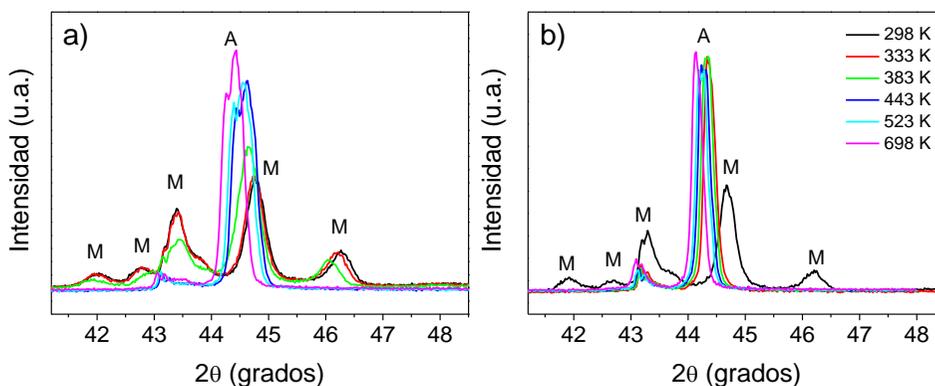


Figura 4.14. Diagramas de XRD de la cinta obtenidos a las temperaturas indicadas en a) aire y b) vacío. “M” y “A” representan los picos de Bragg de las fases 14M y de la L21, respectivamente.

Aparte del análisis del efecto irreversible de la presión axial en la estructura y la MT de las cintas, realizando medidas de XRD a diferentes temperaturas y tanto a presión ambiente como en vacío (Figura 4.14), se ha encontrado que la MT exhibe una gran dependencia con la presión. La reducción de la presión a la que se somete la cinta adelanta la MT a temperaturas inferiores. De hecho, en el caso de los XRD realizados en vacío ($p \sim 10^{-5}$ mbar), la fase austenita ya se ha formado a 333 K, más de 50 K por debajo de lo observado a presión ambiente. Sin embargo, este efecto es reversible, ya que, tras reponer la atmósfera de aire, la transformación vuelve a aparecer a las temperaturas correspondientes. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Hamilton *et. al.* al analizar la influencia de la aplicación externa de presión en las transiciones martensíticas e intermartensíticas en monocristales de composición $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ (116).

4.2. Polvos obtenidos a partir de la cinta

Las muestras de polvo son de particular interés, ya que, en primer lugar, pueden ser utilizadas en composites poliméricos, que ofrecen un gran potencial para diferentes aplicaciones. En segundo lugar, permiten un estudio de los diagramas de difracción sin la textura característica de los materiales masivos. En este sentido, se ha explorado si la fase martensita 14M encontrada en las cintas puede recuperarse mediante tratamientos térmicos, como ha sido publicado para la aleación NiMnGa (112). Para ello se han realizado diferentes recocidos a temperaturas superiores a la de la MT en las muestras pulverizadas. Las muestras fueron calentadas a 10 K/min hasta diferentes temperaturas, desde 473 a 1273 K y, a continuación, recocidas durante 10 min a dicha

temperatura.

Los diagramas de XRD de las muestras pulverizadas y recocidas a las temperaturas indicadas se han recogido en la Figura 4.15, donde la muestra pulverizada sin tratar ha sido incluida como referencia. Como se mencionó anteriormente, dicha muestra se caracteriza por poseer una estructura martensita NM, con algunas trazas (~5%) de fase modulada, detectada a partir de los resultados de DSC. Esta estructura no cambia significativamente cuando la muestra es recocida a 473 y 573 K, detectándose solamente un pequeño cambio en la relación c/a . Tras el recocido a 673 K, se pueden observar nuevos máximos de difracción. De hecho, las muestras tratadas a $T > 673$ K exhiben dos fases, las cúbicas austenita L₂₁ y gamma. Este resultado indica que la fase martensita modulada, presente en las cintas, es más estable que la fase NM que presentan las muestras de polvo. De hecho, en la Figura 4.7 se muestra que la cinta sigue mostrando la estructura modulada tras el tratamiento a 773 K. A partir de dicha temperatura, tanto la cinta como los polvos presentan las mismas fases.

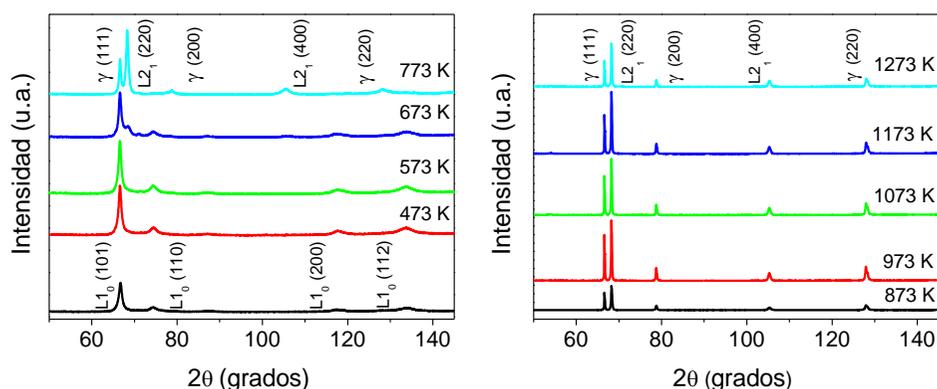


Figura 4.15. Diagramas de XRD a RT, usando radiación $Cr K\alpha$, de muestras pulverizadas tras ser recocidas a las temperaturas indicadas y de la muestra en polvo sin tratar.

En el caso de la muestra recocida a 973 K, la intensidad de los picos aumenta con el incremento de la temperatura, debido a un incremento del tamaño de cristal. Sin embargo, para muestras tratadas a temperaturas superiores a 973 K, la intensidad de algunos picos disminuye. Oikawa *et al.* (109) encontraron que la estructura ordenada L₂₁ se transforma a la estructural parcialmente ordenada B2 cerca de 973 K. Sin embargo, los máximos de difracción de este tipo de estructura desordenada coinciden con los de la estructura ordenada L₂₁ y, por tanto, no se puede distinguir si alguna fracción de dicha fase se preserva a temperatura ambiente tras el enfriamiento. Para ello es necesario el uso de otras técnicas experimentales, como la TEM o la MS.

A partir de los datos obtenidos por XRD, el principal efecto de los tratamientos

térmicos es la estabilización de la fase austenita a temperatura ambiente, pero en ningún caso la recuperación de la estructura modulada. Esta transformación, de la martensita NM a la austenita L2₁, estable a temperatura ambiente, sólo se completa tras haber realizado un calentamiento hasta $T > 673$ K. De hecho, los registros de DSC de la muestra pulverizada muestran un pico exotérmico ancho alrededor de 650 K (ver recuadro interior de la Fig. 4.12), que podría estar asociado con una reestructuración de la fase austenita, que la estabiliza a RT. Este pico también se observa en el registro de la muestra en forma de cinta tras ser calentada hasta 873 K (ver Figura 4.8), que también presenta un estructura bifásica L2₁+ γ . Este tipo de pico ha sido observado previamente en el calentamiento de aleaciones Ni-Mn-In sometidas a molienda, fenómeno relacionado con procesos de recuperación microestructural (117). Sin embargo, a diferencia de la composición Ni-Mn-Ga (112), en la aleación Ni-Fe-Ga estudiada aquí, la estructura modulada original no se puede recuperar, al menos, con los tratamientos térmicos propuestos.

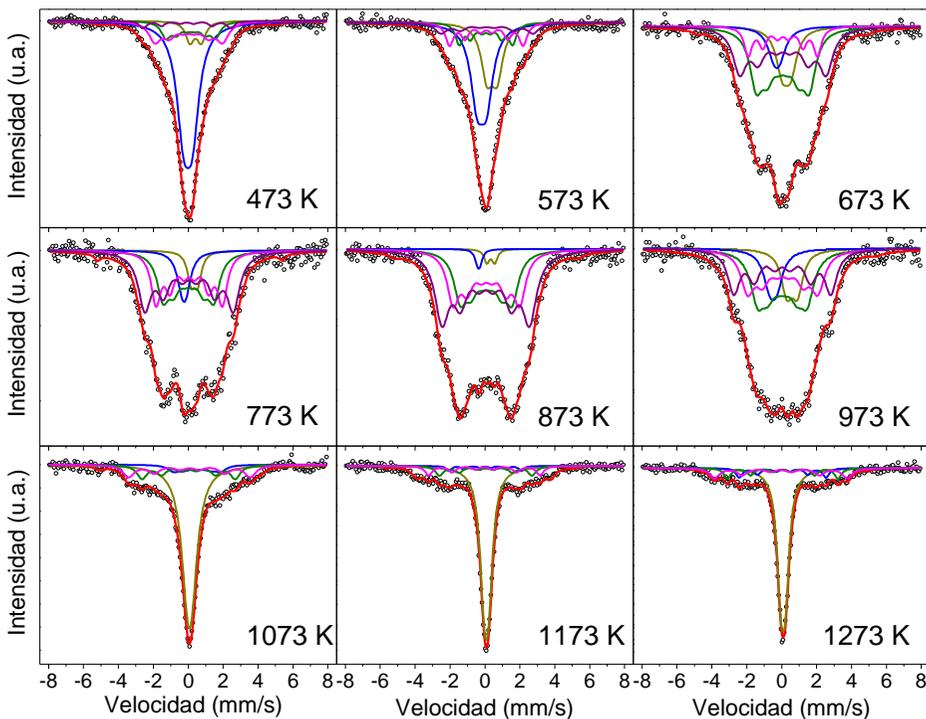


Figura 4.16. Espectros Mössbauer a RT de las muestras pulverizadas y recocidas durante 10 min a las temperaturas indicadas.

La Figura 4.16 muestra los espectros Mössbauer, obtenidos a RT, de las muestras pulverizadas y recocidas durante 10 min a las temperaturas indicadas. El espectro de la muestra pulverizada tratada a 473 K exhibe dos contribuciones: un singlete,

característico de una muestra en su estado paramagnético, y cierta contribución ferromagnética, que indica la presencia de alguna fase magnéticamente ordenada. Este resultado está de acuerdo con el XRD de la muestra en polvo sin tratar mostrada en la Figura 4.15. Sin embargo, el tratamiento térmico produce una disminución del desorden encontrado en la cinta sin tratar, lo que permite utilizar sitios discretos, y no distribuciones, para ajustar los espectros. Por ello, la contribución PM ha sido ajustada utilizando dos dobletes y, la FM, usando varios sextetos.

De los ajustes de estos espectros es evidente una disminución de la contribución PM con la temperatura de tratamiento para las muestras tratadas a $T < 873$ K. A dicha temperatura se observa una contribución PM mínima. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por XRD, donde se muestra la transformación de la fase martensita y la formación de las fases austenita y gamma, ambas ferromagnéticas a RT.

Tras recocer las muestras pulverizadas a $T > 973$ K, la contribución PM puede ajustarse con un único doblete. Esta nueva contribución paramagnética aumenta, alcanzando su máximo para la muestra recocida a 1273 K, a pesar de que no se observa ningún cambio de fase en los diagramas de XRD. Además, el campo hiperfino de los sitios ferromagnéticos usados en estos ajustes aumenta, lo que conlleva un incremento del valor medio del campo hiperfino, $\langle B_{HF} \rangle$. Los parámetros resultantes de los ajustes de los espectros se recogen en la Tabla 4.4.

Teniendo en cuenta la estructura cristalina de la fase austenita estequiométrica Ni₂FeGa, los espectros Mössbauer tan sólo deberían presentar un sitio FM, correspondiente a los átomos en sitios Y, ya que los átomos de Fe sólo tienen un sitio cristalográfico equivalente (ver Tabla 4.5).

La presencia de componentes FM adicionales sugiere la existencia de desorden estructural, que puede tener dos fuentes principales. Por un lado, el estrés inducido durante el tratamiento térmico y, por otro, que la aleación presente una composición fuera de la estequiometría 2:1:1. La existencia de sitios FM adicionales podría responder a la ocupación de átomos de Fe en los sitios Ni(X) y Ga(Z) de la fase L2₁.

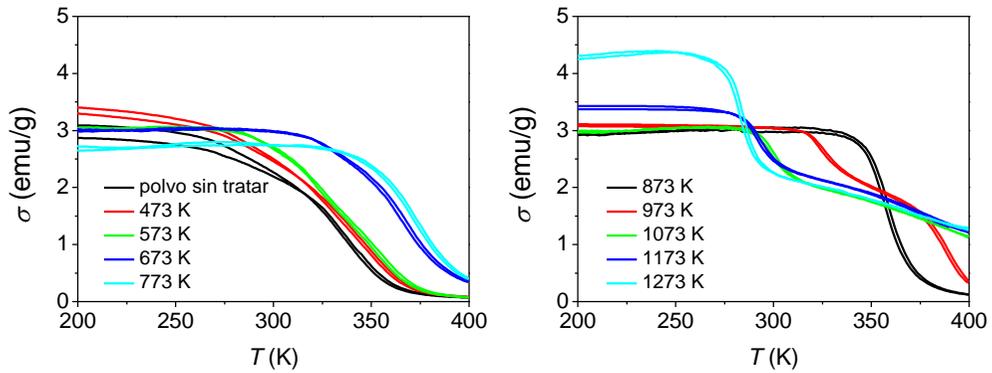
Para facilitar la asignación de los componentes FM a los sitios cristalográficos específicos de las fases austenita y gamma, se han registrado curvas de imanación específica en función de la temperatura, $\sigma(T)$, durante ciclos de enfriamiento-calentamiento para las muestras pulverizadas y recocidas a distintas temperaturas.

Tabla 4.4. *Parámetros hiperfinos a RT de las muestras de polvo tratadas a T_{ann} .*

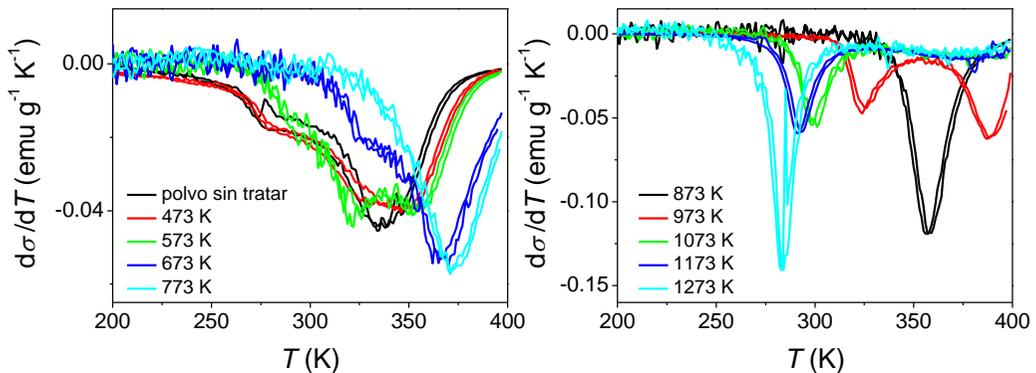
T_{ann} (K)	Componente	Q (mm/s)	B_{HF} (T)	$\langle B_{HF} \rangle$ (T)	δ_{iso} (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
1273	Doblete	0.259(9)	-	-	0.084(3)	0.537(11)	63
	Sitio1	-	15.40(18)		0.053(18)	0.43(9)	10
	Sitio 2	-	19.64(12)	20.2	0.056(16)	0.46(9)	11
	Sitio 3	-	23.56(21)		-0.05(3)	0.67(9)	16
1173	Doblete	0.256(12)	-	-	0.080(3)	0.582(15)	61
	Sitio1	-	16.0(3)		0.03(6)	0.85(23)	18
	Sitio 2	-	20.0(3)	19.4	-0.03(3)	0.41(19)	8
	Sitio 3	-	23.6(3)		-0.05(6)	0.710(12)	13
1073	Doblete	0.261(16)			0.0692(18)	0.911(18)	65
	Sitio1		15.10(22)		-0.084(12)	0.89(6)	16
	Sitio 2		18.95(22)	17.8	-0.037(21)	0.74(12)	14
	Sitio 3		23.07(13)		0.0272(24)	0.49(12)	5
973	Doblete 1	0.61(15)	-	-	0.61(15)	0.8(3)	11
	Doblete 2	0.40(9)	-	-	-0.49(9)	0.9(3)	9
	Sitio1	-	9(1)		0.036(22)	0.9(5)	30
	Sitio 2	-	12.5(9)	12.7	0.061(21)	0.9(4)	25
873	Sitio 3	-	17.21(24)		0.036(20)	0.84(9)	25
	Doblete 1	0.45(6)	-	-	0.34(3)	0.36(6)	2
	Doblete 2	0.14(6)	-	-	-0.356(24)	0.35(6)	2
	Sitio1	-	9.2(4)		0.070(24)	0.87(18)	25
773	Sitio 2	-	11.81(21)	12.8	0.082(9)	0.83(3)	27
	Sitio 3	-	15.52(3)		0.045(3)	0.98(3)	44
	Doblete 1	0.38(6)	-	-	0.36(3)	0.51(6)	6
	Doblete 2	0.22(6)	-	-	-0.23(3)	0.71(12)	7
673	Sitio1	-	9.05(24)		0.014(10)	0.81(21)	25
	Sitio 2	-	11.79(6)	12.6	0.056(6)	0.67(6)	25
	Sitio 3	-	15.70(15)		0.046(6)	0.90(6)	36
	Doblete 1	0.48(5)	-	-	0.273(3)	0.85(6)	13
573	Doblete 2	0.33(12)	-	-	-0.28(3)	0.89(6)	8
	Sitio1	-	9.43(6)		0.064(6)	0.89(9)	35
	Sitio 2	-	12.30(12)	12.2	0.067(6)	0.53(9)	12
	Sitio 3	-	15.30(15)		0.071(12)	0.96(3)	31
473	Doblete 1	0.58(15)	-	-	0.40(6)	0.8(3)	24
	Doblete 2	0.50(13)	-	-	-0.18(6)	0.91(3)	38
	Sitio1	-	9.48(6)		0.055(6)	0.52(3)	13
	Sitio 2	-	13.04(9)	12.7	0.080(12)	0.55(3)	15
473	Sitio 3	-	16.4(3)		0.117(18)	0.84(9)	11
	Doblete 1	0.65(15)	-	-	0.42(5)	0.58(6)	7
	Doblete 2	0.50(7)	-	-	0.0(5)	0.95(6)	55
	Sitio1	-	8.8(3)	11.4	0.147(22)	0.65(21)	12
473	Sitio 2	-	12.00(21)		0.028(18)	0.84(14)	20
	Sitio 3	-	15.5(3)		-0.79(5)	0.5(3)	5

Tabla 4.5. Primeros vecinos en la primera y segunda esferas de coordinación de los sitios cristalográficos en la aleación con estequiometría Ni₂FeGa y estructura L2₁.

Sitio	1º esfera coordinación	2º esfera coordinación
Ni(X)	4 Fe, 4 Ga	6 Ni
Fe(Y)	8 Ni	6 Ga
Ga(Z)	8 Ni	6 Fe

**Figura 4.17.** Curvas $\sigma(T)$ registradas en ciclos de enfriamiento-calentamiento desde 400 K a 0.01 T para las muestras pulverizadas y recocidas a las temperaturas indicadas.

La interpretación de las curvas $\sigma(T)$ (Figura 4.17) no es sencilla debido al acoplamiento existente entre las transiciones magnética y estructural, como ya se observó en la cinta (Figura 4.10).

**Figura 4.18.** Curvas $d\sigma/dT$ registradas en ciclos de de enfriamiento-calentamiento desde 400 K a 0.01 T para las muestras pulverizadas y recocidas a las temperaturas indicadas.

La Figura 4.18 recoge las curvas $d\sigma(T)/dT$ de las muestras analizadas, donde se puede

observar la existencia de varios mínimos relativos, al menos, en las muestras que exhiben la fase martensita a RT.

Aunque, en los registros de $\sigma(T)$ de los polvos que han sido recocidos a $T < 673$ K, la coexistencia de las transiciones magnética y estructurales no es obvia, las curvas $d\sigma(T)/dT$ son más sensibles. De acuerdo a los XRD, dichas muestras exhiben una estructura martensita NM a RT, por lo que las transiciones que nos encontramos a temperaturas inferiores sólo cabe esperar que correspondan a la transición ferro-paramagnética de dicha fase, $T_C^{L1_0}$. De esta manera, la transición que se observa a temperaturas mayores corresponde a la Curie de la fase austenita, T_C^A , mayor que la de la martensita. El desplazamiento hacia temperaturas mayores de $T_C^{L1_0}$ está de acuerdo con los resultados obtenidos por MS, que muestran un aumento de la contribución FM a RT con el aumento de T_{ann} . Siguiendo estos resultados, se entiende que en estas muestras $T_C^{L1_0} < T_M < T_C^A$. Sin embargo, la MT no se detecta claramente en las curvas $d\sigma(T)/dT$ debido a la cercanía de las tres transiciones. Además, como ya se observó previamente en la Figura 4.10, la señal que se observa en $d\sigma(T)/dT$ para la MT es significativamente inferior a la observada para las transiciones ferro-paramagnéticas.

Las curvas $\sigma(T)$ de las muestras pulverizadas y recocidas a 773 y 873 K presentan una única transición desde la fase paramagnética a la ferromagnética. En estos casos, la transición magnética corresponde a la de la fase austenita. Finalmente, la curva $\sigma(T)$ de la muestras recocida a 973 K presenta dos transiciones magnéticas, que corresponden a las transiciones ferro-paramagnética de las fases austenita y gamma. Para tratamientos a temperaturas mayores, sólo se detecta una transición que se correspondería a la T_C^A , que decrece con T_{ann} . La presencia de la fase γ , que aumenta progresivamente con T_{ann} , es la responsable de que no se obtenga un valor nulo de la imanación para temperaturas superiores a T_C^A . Estos resultados concuerdan con los publicados por Rama Rao *et al.* (46) y Okumura *et al.* (74), que encontraron que la fase γ presenta una temperatura de Curie superior a la de la austenita. Por otro lado, hay que destacar que la presencia de la fase γ tras los tratamientos térmicos es una diferencia entre la aleación Ni-Fe-Ga estudiada aquí y la aleación Ni-Mn-Ga estudiada por Gaitzsch *et al.* (112), y que podría ser la razón por la que no es posible recuperar la estructura modulada que presenta la cinta sin tratar. En estas muestras, la MT no ha sido observada en el rango de temperaturas analizados.

La Figura 4.19 muestra la evolución de las temperaturas de transición, T_t , obtenidas mediante las medidas de imanación, en las muestras en forma de polvo y de cinta. El aumento de las T_C con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico hasta 673 K puede deberse al aumento del orden atómico de la fase martensita con el tratamiento

térmico. El descenso de T_c^A para $T_{ann} > 773$ K, provoca que la fase austenita se vuelva PM a RT debido a la formación de la fase gamma. La identificación de las distintas temperaturas de Curie permite asignar los sitios ferromagnéticos detectados en MS para muestras tratadas a $T_{ann} > 1073$ K a la fase γ , única fase ferromagnética a RT tras el recocido (ver Tabla 4.5). Con el aumento de T_{ann} se observa un cambio gradual en las diferentes contribuciones usadas en los ajustes de los espectros, así como un aumento del campo hiperfino medio, $\langle B_{HF} \rangle$. Esto sugiere una reestructuración continua de las fases presentes en la muestra. De hecho, se ha descrito una disminución de T_c^A con el descenso del contenido en Fe en aleaciones Ni-Fe-Ga con un contenido constante de Ga (57, 65), que podría explicar el comportamiento de las curvas $\sigma(T)$. El incremento de $\langle B_{HF} \rangle$ a RT concuerda con el aumento de la imanación observado en la Figura 4.17.

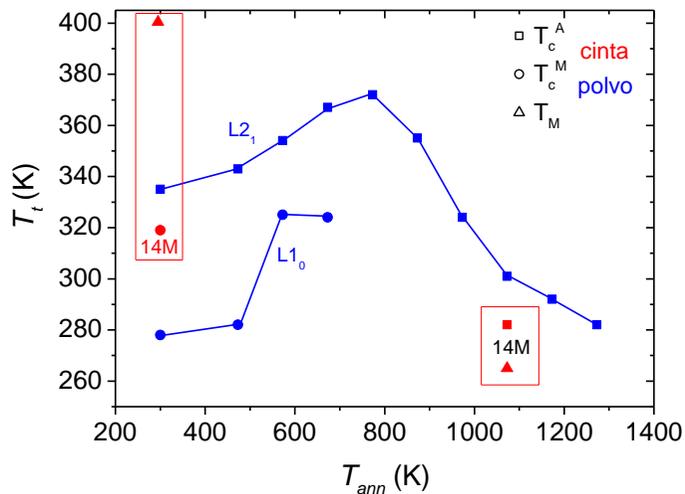


Figura 4.19. Evolución de las temperaturas de transición en función de la temperatura de tratamiento para las muestras en forma de cinta y de polvo. Los valores de la cinta a 1073 K corresponden al tratamiento de larga duración (24h a 1073 K y templado en agua). Se ha indicado el tipo de estructura de las fases.

4.3. Muestra producida por horno de arco

Aunque la preparación de aleaciones Ni-Fe-Ga necesita de técnicas de enfriamiento ultrarrápido para la producción de muestras monofásicas (46), es habitual encontrar en la literatura la preparación de estas aleaciones por otras técnicas, como el horno de arco (66, 67, 118). Para comparar ambos métodos de producción se obtuvo por fusión de arco un perla de la aleación Ni-Fe-Ga con la misma composición de la preparada

en forma de cinta. Para asegurar la homogeneidad de la perla, ésta fue fundida varias veces. A continuación, la muestra fue recocida a 1073 K durante 24 h y templada en agua. La composición química de la perla fue analizada por XRF, no apreciándose diferencias significativas con la composición nominal (ver Tabla 4.1).

Los diagramas de XRD de la muestra obtenida por horno de arco sin tratar y tras el tratamiento térmico se muestran en la Figura 4.20. El diagrama de XRD de la muestra sin tratar indica la coexistencia de las fases martensita tetragonal $L1_0$ y gamma, confirmando la limitación de la técnica utilizada para producir muestras monofásicas. Tras el tratamiento térmico, la muestra recupera la estructura modulada que se encontró en la muestra preparada por enfriamiento ultrarrápido, pero con cierta contribución de fase gamma. De hecho, el ajuste Le Bail del difractograma de dicha muestra (Figura 4.20b), revela la coexistencia de las dos fases, la estructura monoclinica de la fase modulada ($a=4.32987(16)$ Å, $b=30.3519(6)$ Å, y $c=5.5537(4)$ Å) y la fase gamma ($a=3.59974(9)$). De nuevo, la relación $b \approx 7a$ indica que la modulación es de tipo 14M. Al ser la muestra tratada térmicamente la que presenta la misma estructura modulada que la cinta, será la muestra que se estudie en detalle para su comparación.

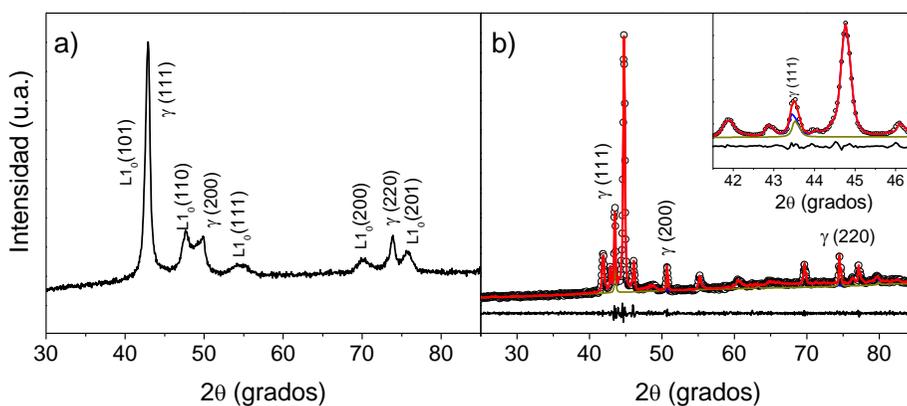


Figura 4.20. a) Diagrama de XRD de la perla obtenida por AM. b) Ajuste de Le Bail del diagrama de XRD de la muestra preparada por AM y tratada térmicamente. Los círculos abiertos y la línea continua representan los difractogramas obtenido y calculado, respectivamente. La diferencia entre ambos se representa en la parte inferior de la figura. Recuadro interior: aumento horizontal en un rango limitado de 2θ .

La morfología de la muestra fue analizada por SEM. Las micrografías obtenidas, utilizando tanto electrones secundarios (SE) como retrodispersados (BSE), para una misma zona de la muestra, se recogen en la Figura 4.21. La existencia de precipitados, que corresponden a la fase γ (detectada previamente por XRD), se hace visible en las

micrografías obtenidas con BSE y más evidentes tras el tratamiento térmico. La Figura 4.21 también recoge un mapa composicional obtenido por EDS de las muestras correspondiente a la misma región mostrada en las imágenes obtenidas utilizando SE y BSE. Existe una diferencia significativa en la composición de las dos áreas detectadas en las micrografías obtenidas por SEM, que aumenta tras el tratamiento térmico, de forma que la fase γ se enriquece en Fe. En este tipo de aleaciones, la fase γ presenta una estructura tipo A1 en las regiones enriquecidas en Ni y Fe (54).

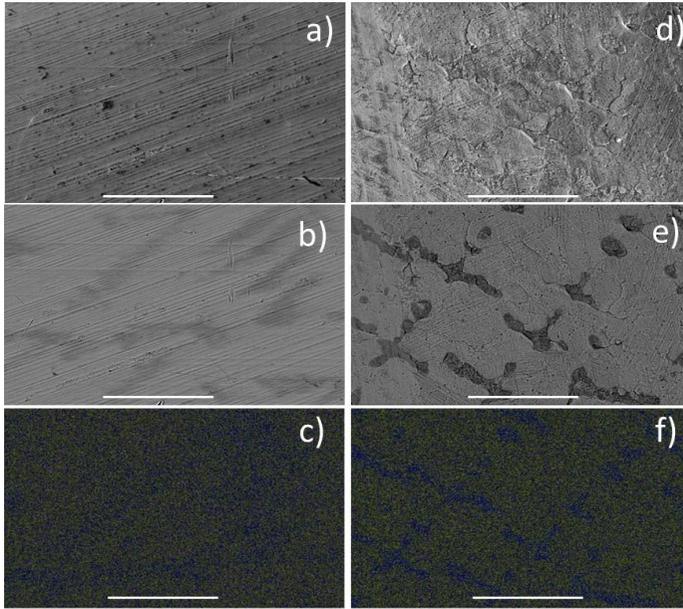


Figura 4.21. Micrografías SEM obtenidas con SE (a y d) y BSE (b y e) y correspondientes mapas composicionales obtenidos por EDS (c y f). Las imágenes de la columna izquierda corresponden a la muestra preparada original y las de la derecha a la muestra tratada. La barra horizontal indica la escala de las micrografías, 50 μm . Los elementos Ni, Fe y Ga en los mapas composicionales se representan en verde, azul y magenta, respectivamente.

La Figura 4.22 muestra algunos registros de DSC de ciclos de enfriamiento-calentamiento obtenidos a 20 K/min, donde se puede observar claramente la existencia de la MT esperada a través de los picos endotérmicos y exotérmicos observados en las curvas de calentamiento y enfriamiento, respectivamente.

La Figura 4.23 muestra la evolución de las características de la MT obtenidas a través de los registros DSC tras diferentes ciclos térmicos de enfriamiento-calentamiento. La evolución de A_{start} , y M_{start} , así como de los valores medios de la entalpía de transformación de ambos procesos se ha representado en función del límite superior de calentamiento. A diferencia de los resultados obtenidos para el caso de la cinta, T_M ,

la entalpía de la transformación y la histéresis térmica permanecen prácticamente constantes para el rango de temperaturas analizado.

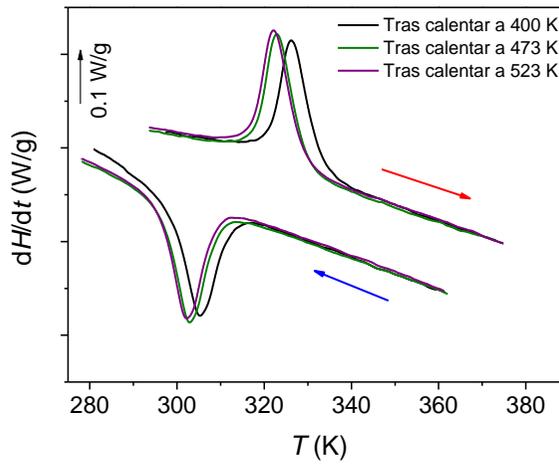


Figura 4.22. Registros DSC obtenidos a 20 K/min para la muestra preparada por AM.

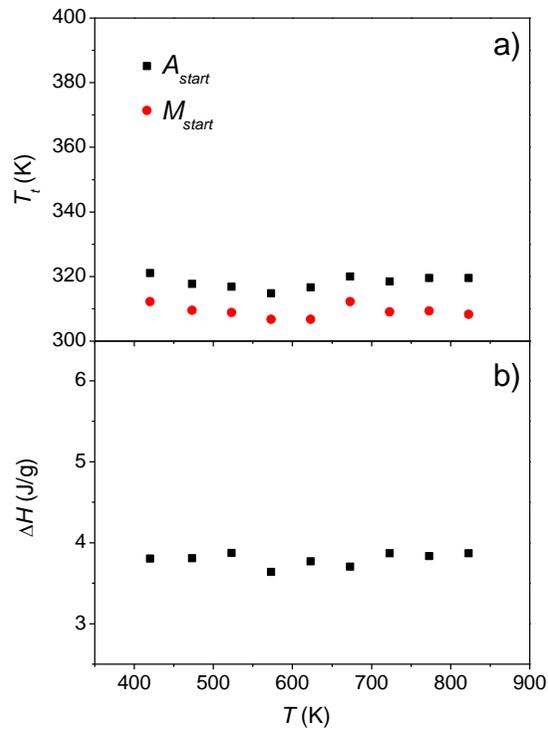


Figura 4.23. a) Temperaturas de inicio de las fases austenita y martensita. b) Valor medio de la entalpía en función de la temperatura máxima alcanzada durante el tratamiento térmico. La escala elegida es para facilitar la comparación con los datos obtenidos en la cinta (Figura 4.6).

Este resultado muestra la gran estabilidad que posee la muestra preparada por horno de arco en comparación con las cintas preparadas por enfriamiento ultrarrápido. Por otro lado, tanto el valor de la entalpía de transformación como el de T_M son inferiores a los encontrados en las cintas, debido a la existencia de la fase gamma. Dicha fase, por un lado, limita la fracción de fase transformable, reduciendo la entalpía de transformación y, por otro, modifica la concentración electrónica de valencia por átomo, e/a , de la fase martensita, con la que la MT exhibe un fuerte dependencia.

La Figura 4.24 muestra las curvas $\sigma(T)$ a diferentes campos para la muestra tratada térmicamente. Se puede observar que la MT ocurre en la región PM de ambas fases y a temperaturas superiores a la RT, confirmándose los resultados de XRD, que muestran la existencia de la fase martensita a RT. Se ha obtenido que $A_{start}=323$ K y $M_{start}=317$ K. Por lo tanto, la transición de segundo orden observada corresponde a la transición magnética orden-desorden de la fase martensita modulada, $T_C^{14M}=278$ K. La no caída a cero de la imanación se debe a la contribución de la fase gamma, con una $T_C^{\gamma} > 400$ K (límite superior del rango de la medida).

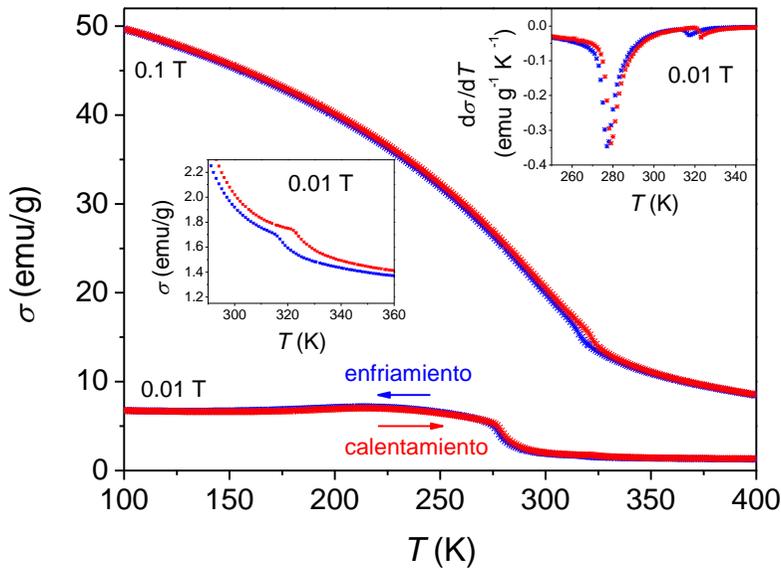


Figura 4.24. Curvas $\sigma(T)$ registradas en ciclo de enfriamiento-calentamiento a diferentes campos para la muestra preparada por horno de arco y tratada térmicamente. Recuadro interior inferior: curvas $\sigma(T)$ con un aumento horizontal. Recuadro interior superior: curvas $d\sigma/dT$.

Aunque las T_C de las fases martensita 14M de la cinta y de la muestra preparada por horno de arco difieren entre ellas, esta diferencia es menor, como se esperaba, que las diferencias encontradas para las T_M (ver Figura 1.7). Dicha variación se debe, principalmente, a la precipitación de la fase gamma en la muestra preparada por

horno de arco, que modifica la relación e/a . Como se ha indicado anteriormente, la dependencia de las T_C de ambas fases con e/a es mucho menos acusada que la de MT.

4.4. Conclusiones

En este capítulo se ha caracterizado la transición de fase magnetoestructural de la aleación Heusler $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}$. De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ❖ La aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}$ preparada en forma de cinta exhibe una estructura martensita modulada 14M a temperatura ambiente y una transformación martensítica a ~ 400 K.
- ❖ Los tratamientos térmicos inducen un descenso de la temperatura a la que ocurre la transformación martensítica, más pronunciado cuanto más aumenta la temperatura del tratamiento. Este descenso de la temperatura de transformación martensítica induce una estabilización de la fase austenita a temperatura ambiente.
- ❖ Cuando la cinta es tratada mecánicamente, la estructura martensita modulada cambia a una no modulada. La disminución de entalpía asociada a la transición martensítica, desde la fase 14M a la fase austenita, con el tratamiento mecánico permite estimar la fracción de fase de la estructura 14M remanente en las cintas, en función de la presión aplicada.
- ❖ La estructura 14M de la cinta original no puede recuperarse una vez que la cinta es pulverizada, al menos, con los recocidos en el rango de tiempos y temperaturas realizados. La formación de la fase gamma, para recocidos a temperaturas superiores a 673 K, puede ser un obstáculo a dicha recuperación. De hecho, se ha encontrado que por encima de dicha temperatura la fase austenita se estabiliza a temperatura ambiente.
- ❖ El uso de la técnica de horno de arco para la producción de la muestra no permite la obtención de muestras monofásicas. La fase modulada es recuperada tras un tratamiento térmico de larga duración seguido de templado en agua que, además, fomenta el enriquecimiento en Fe de la fase gamma.
- ❖ La transformación martensítica es menos sensible a los tratamientos térmicos en la muestra preparada por horno de arco que en la preparada en forma de cinta, lo que podría deberse a la existencia de la fase gamma desde el inicio del análisis y a una mayor presencia de tensiones acumuladas en la cinta.

4.5. Conclusions

The magnetoestructural phase transition of a Ni₅₅Fe₁₉Ga₂₆ Heusler alloy has been characterized. Several conclusions have been derived from the obtained results:

- ❖ The Ni₅₅Fe₁₉Ga₂₆ alloy prepared in a ribbon shape by melt-spinning exhibits a martensite modulated 14M structure at room temperature and a martensitic transition at ~400 K.
- ❖ Thermal treatments promote a continuous reduction of the martensitic transformation temperature, as well as changes in the transformation heat, which are more pronounced as the temperature of the treatment increases. The decrease of T_M induces the stabilization of the austenite phase at room temperature.
- ❖ After the ribbon is mechanically treated, the modulated structure changes to a non-modulated one. The decrease of the enthalpy of the martensitic transition allows us to estimate the fraction of 14M phase as a function of applied pressure.
- ❖ When the ribbon is pulverized, the original 14M structure cannot be recovered by annealing experiments, at least, in the range of temperatures and times conducted here. The formation of the gamma phase (annealing above 673 K) can be an obstacle to this recovery. It has been found that the annealing above this temperature stabilizes the austenite phase at room temperature.
- ❖ The arc-melting technique for sample production does not allow obtaining of a single-phase sample. The modulated phase is recovered after a long-term heat treatment followed by water quenching. This treatment also promotes the Fe enrichment of the gamma phase.
- ❖ The martensitic transformation is less sensitive to heat treatments in the sample prepared by arc-melting than in the ribbon. It could be due to the existence of the gamma phase from the beginning of the analysis and to a higher presence of accumulated stresses in the ribbon.

5. ANÁLISIS CINÉTICO DE LAS TRANSFORMACIONES

La teoría clásica de nucleación y crecimiento establece un marco teórico que permite analizar la cinética de diferentes transformaciones. Sin embargo, las particularidades de los procesos reales pueden conllevar desviaciones con respecto a los postulados de Kolmogorov, limitando una aplicación directa de dicha teoría. En este capítulo se desarrollan modelos basados en la teoría clásica para el análisis de la cinética de las transformaciones que presentan los sistemas estudiados en este trabajo. En el caso de la aleación Heusler Ni-Fe-Ga, la alta velocidad de crecimiento de la transformación martensítica impide la aplicación de la teoría clásica, por lo que se propone un análisis autocatalítico.

The classical theory of nucleation and growth establishes a theoretical framework that allows the analysis of different kinetic transformations. However, the particularities of the real processes can lead to deviations from Kolmogorov's postulates, limiting a direct application of this theory. In this chapter, different models based on classical theory have been developed for the analysis of the kinetic transformations presented by the studied systems in this work. In the case of the Ni-Fe-Ga alloy, the high growth rate of the martensitic transformation prevents the direct application of the classical theory and an autocatalytic analysis has been proposed.

5.1. Modelos cinéticos de cristalización

La teoría clásica de cristalización desarrollada por Johnson y Mehl (119), Avrami (120-122) y Kolmogorov (123) (JMAK) juega un papel fundamental en el estudio de la cinética de las transformaciones en estado sólido (124-126). Dicha teoría tiene en cuenta los procesos de nucleación y crecimiento en la definición de la fracción transformada extendida, X^* , que hace referencia a la fracción transformada en ausencia de impedimento alguno para el crecimiento de la nueva fase, y que puede obtenerse a través de la siguiente expresión:

$$X^* = \frac{4\pi}{3} \int_0^t I(t') \left(\int_{t'}^t G(\tau) d\tau \right)^d dt' = \frac{4\pi I_0 G_0^d}{3 C} t^{d(a+1)+1} = (kt)^n, \quad (5-1)$$

donde C es función del parámetro a y se ha asumido una nucleación constante $I(t) = I_0$ y una ley potencial para la tasa de crecimiento $G(t) = G_0 t^a$, donde I_0 , G_0 y a son constantes, t es el tiempo transcurrido desde el inicio de la transformación y d es la dimensión del crecimiento (que se asume isótropo). Los prefactores pueden agruparse, obteniendo la relación final mostrada en la parte derecha de la expresión (5-1), donde k es el factor de frecuencia y el parámetro n es el exponente de Avrami, cuyo valor proporciona información sobre los mecanismos de nucleación y crecimiento. De hecho, $n = n_I + d(a + 1) = n_I + d n_g$, generalizando la expresión a diferentes escenarios de nucleación: $n_I = 1$ para una tasa de nucleación constante y $n_I = 0$ para la ausencia de nucleación (127). La tasa de crecimiento en procesos con un crecimiento controlado por difusión corresponde a $n_g = 1/2$ y los controlados por la interfase a $n_g = 1$ (127). Por tanto, la teoría clásica predice que el valor de n se halla entre 0.5 (crecimiento controlado por difusión de cristales aciculares a partir de núcleos ya formados) y 4 (tasa de nucleación constante y crecimiento de partículas esféricas en tres dimensiones controlado por la interfase). Sin embargo, la geometría del proceso no puede deducirse exclusivamente del valor que tome n , sino que es necesaria la obtención de información microestructural. Por ejemplo, $n=3$ podría corresponder tanto a un proceso en el que la nucleación sea instantánea y el crecimiento en tres dimensiones esté controlado por la interfase, como a uno con nucleación constante y crecimiento en dos dimensiones controlado por la interfase. El estudio de la microestructura mostrará cristales esféricos o planos, lo que permitiría distinguir entre una u otra descripción. Finalmente, para k se considera, generalmente, una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius, caracterizada a través de una energía de activación E_a (127):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (5-2)$$

donde k_0 es una constante con las mismas unidades de frecuencia de k , k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

La fracción transformada extendida X^* desprecia el solapamiento que se produce entre cristales durante el progreso de la transformación cinética, por lo que la ecuación (5-1) no corresponde a la fracción transformada real, X . La teoría JMAK relaciona ambos parámetros usando argumentos probabilísticos como:

$$\frac{dX}{dX^*} = 1 - X. \quad (5-3)$$

Integrando la ecuación (5-3) y teniendo en cuenta la ecuación (5-1), considerando que $X^*(t=0)=0$, podemos llegar a la conocida ecuación JMAK, que relaciona la fracción transformada y el tiempo para una transformación isoterma como:

$$X = 1 - \exp[-(k(t - t_0))^n], \quad (5-4)$$

donde se ha generalizado la expresión (5-1) considerando un tiempo de inducción t_0 .

Para que un proceso pueda ser descrito por la ecuación de Avrami, éste debe cumplir los cinco postulados de Kolmogorov (128):

1. Inicialmente existe una fase que es sustituida progresivamente por la fase final.
2. El volumen de cualquier cristal formado es mucho menor que el volumen total del sistema.
3. La nucleación ocurre de forma aleatoria y homogénea sobre toda la fase transformada.
4. La forma de los nuevos cristales es convexa.
5. La tasa de crecimiento es direccionalmente homogénea.

La teoría JMAK fue desarrollada para transformaciones isotermas y polimórficas. Por tanto, se asume una temperatura constante y, siguiendo los postulados de Kolmogorov, que la fase inicial, que ocupa todo el volumen, se transforma completamente en una fase final sin que esto conlleve cambio composicional. Sin embargo, esta limitación se supera, si se consideran transformaciones que no afectan al volumen completo de la muestra, normalizando la X a su valor máximo al final de la transformación.

Más compleja es la extensión a procesos no isotermos. Bajo la aproximación de comportamiento isocinético, es decir, que el proceso de cristalización es independiente de la historia térmica de la muestra, Nakamura *et al.* (129) realizaron dicha extensión, reescribiendo la ecuación (5-4) como:

$$X = 1 - \exp \left\{ - \left[\int_{t_0}^t k(T) dt \right]^n \right\}, \quad (5-5)$$

donde se asume una visión integral de X^* . Para procesos isotermos a la temperatura T_{iso} , se recupera la ecuación (5-4), siendo el factor de frecuencia constante $k(T_{iso}) = k$. Por otro lado, en el caso de una velocidad de calentamiento constante $\beta = dT/dt$, es posible escribir:

$$X = 1 - \exp \left\{ - 1/\beta^n \left[\int_{T_0}^T k(T) dT \right]^n \right\}, \quad (5-6)$$

que puede reescribirse como:

$$X = 1 - \exp \left\{ - \frac{Z(T)}{\beta^n} \right\}, \quad (5-7)$$

donde el término $Z(T)$ es la función de cristalización.

La ecuación (5-6) permite obtener el exponente de Avrami, que se considera implícitamente independiente de X bajo esta aproximación, como la pendiente de la representación de $\ln[-\ln[1-X(T)]]$ vs. $\ln(1/\beta)$ a una temperatura T dada y diferentes valores de β (método de Ozawa (130)). Además, si se considera una ley tipo Arrhenius para describir la evolución de la función de cristalización, la ecuación (5-7) puede reescribirse como:

$$\ln[-\ln[1-X(T)]] = \ln(Z_0) - E_a/RT - n \ln\beta, \quad (5-8)$$

y, para un valor constante $X = X_0$, obtenido a diferentes T y diferentes β :

$$d(\ln\beta) / d(1/T(X_0)) = - E_a/nR, \quad (5-9)$$

de donde se puede obtener el valor de E_a conocido el valor de n .

Aparte de estas aproximaciones, que nos permiten obtener una información local de los parámetros cinéticos $n(T)$ y $E_a(X)$, existen otras aproximaciones a partir de las cuales es posible obtener el valor medio de E_a , como son los métodos de Kissinger (99), Augis y Bennett (131) y Gao y Wang (132) (este último también proporciona un

valor global de n), que analizan la transformación cinética en el punto de velocidad máxima, es decir, en el que se cumple la relación $(d^2X/d^2t) = 0$. A partir de estos modelos y mediante diferentes representaciones de los parámetros cinéticos en la temperatura de pico, T_{peak} , es posible determinar los valores de E_a . Siguiendo el orden en el que se han citado, el método de Kissinger puede resumirse en la expresión:

$$\frac{d(\ln[\beta/T_{peak}^2])}{d(1/T_{peak})} = -\frac{E_a}{R}. \quad (5-10)$$

Por otro lado, el método de Augis-Bennet considera la influencia de la temperatura de inicio, T_{onset} , lo que da lugar a la expresión:

$$\frac{d(\ln[\beta/(T_{peak} - T_{onset})])}{d(1/T_{peak})} = -\frac{E_a}{R}. \quad (5-11)$$

Por último, el método de Gao-Wang establece que:

$$\frac{d(\ln[(dX/dt)_{peak}])}{d(1/T_{peak})} = -\frac{E_a}{R}, \quad (5-12)$$

y, además, proporciona la siguiente expresión para obtener n una vez conocido E_a :

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{peak} = \frac{0.37n\beta E_a}{RT_{peak}^2}. \quad (5-13)$$

Aunque la información proporcionada por estos tres métodos está promediada sobre la temperatura, debido al cambio de T_{peak} y T_{onset} con β , el valor de X en T_{peak} es, en buena aproximación, independiente de β . Por tanto, se puede considerar que los valores de los parámetros cinéticos obtenidos mediante estos métodos corresponden al valor de X a la temperatura de pico, $X(T_{peak})$.

Usando los métodos descritos anteriormente, o bien se obtienen parámetros promedios, o bien se asume que éstos no cambian a lo largo de la transformación. En el caso de la ecuación JMAK, es posible obtener un exponente de Avrami local, para el caso isoterma, a partir de la siguiente expresión:

$$n(X) = \frac{d[\ln(-\ln(1-X))]}{d(\ln(t-t_0))}. \quad (5-14)$$

En el caso no isoterma, considerando la dependencia térmica de k , se puede obtener un valor de $n(X)$ a partir de la expresión (133):

$$\frac{d[\ln(-\ln(1-X))]}{d\left(\ln\left[\frac{T-T_0}{\beta}\right]\right)} = n \left\{ 1 + \frac{d(\ln(k'))}{d\left(\ln\left[\frac{T-T_0}{\beta}\right]\right)} \right\} = n \left\{ 1 + \frac{E_a}{RT} \left(1 - \frac{T_0'}{T} \right) \right\}, \quad (5-15)$$

donde k' es un nuevo factor de frecuencia para el que se propone una dependencia tipo Arrhenius. Se ha encontrado que el valor T_0' que optimiza el modelo no se corresponde con el inicio de la transformación sino que $T_0' \sim T_{peak}/2$ (134). La ecuación (5-15) se simplifica a la (5-14) para el caso de tratamientos isoterms, en los que $T=T_{onset}$ es constante. En cualquier caso, a partir de la expresión (5-15) se puede determinar fácilmente n a partir de un único registro efectuado a un único valor de β y para el que se permite una evaluación de los parámetros cinéticos en función de X .

Aunque la teoría JMAK proporciona un marco teórico que permite analizar la cinética de diferentes transformaciones, las singularidades de los procesos reales pueden implicar ciertas desviaciones de los postulados de Kolmogorov, limitando una aplicación directa de dicha teoría. En las siguientes secciones de este capítulo se analizan algunas transformaciones reales que presentan los sistemas estudiados a lo largo de este trabajo. En el caso de los procesos de desvitricación, se analiza la formación secuencial de varias fases en aleaciones binarias basadas en Fe y el proceso de nanocristalización en aleaciones tipo FINEMET. Por último, se analiza la cinética autocatalítica de la transformación martensítica en aleaciones Ni-Fe-Ga obtenidas por enfriamiento ultrarrápido.

5.2. Transformaciones en las que se forman varias fases

Aunque los requisitos para emplear la teoría JMAK para describir la cinética de la transformación son estrictos, diferentes extensiones de dicha teoría son utilizadas para describir transformaciones que no cumplen dichas limitaciones. Aparte de las extensiones a régimen no isoterms tratadas en el apartado anterior, un caso especialmente interesante es aquel en que las transformaciones implican la formación de varias fases. Esta fenomenología se analizó asumiendo que las transformaciones individuales son independientes entre sí y, por tanto, las fases resultantes no compiten por el mismo tipo de átomos (135). En ese caso, la fracción transformada del proceso completo consistirá en la suma de varias transformaciones que siguen la teoría JMAK:

$$X = \sum f_i X_i = \sum f_i \left(1 - \exp \left[- \left(k_i (t - t_{0_i}) \right)^{n_i} \right] \right), \quad (5-16)$$

donde X_i es la fracción transformada del proceso individual i normalizado a 1.

Entonces, $\sum f_i=1$, siendo f_i la fracción transformada máxima del volumen total correspondiente a la fase i , y k_i , t_{0_i} y n_i son el factor de frecuencia, el tiempo de inducción y el exponente de Avrami del proceso i , respectivamente.

El exponente local de Avrami del último proceso en transformaciones que implican un número N de procesos puede obtenerse asumiendo que en cierto rango no solapa con los anteriores como (135):

$$n_N = n - \frac{dn}{dX} (1 - X) \ln(1 - X), \quad (5-17)$$

donde n es el valor efectivo del exponente de Avrami de la transformación completa y n_N es el exponente de Avrami del último proceso. Además, es posible obtener la fracción transformada máxima correspondiente a dicho proceso, f_N , como:

$$\ln(f_N) = - \frac{1}{n_N} (1 - X) [\ln(1 - X)]^2 \frac{dn}{dX}. \quad (5-18)$$

Por tanto, combinando ambas ecuaciones es posible obtener tanto n_N como su correspondiente f_N .

Las expresiones (5-17) y (5-18) son especialmente interesantes en el caso de que las transformaciones cinéticas impliquen la formación de dos únicas fases, ya que una vez que f_2 es conocida, es posible obtener directamente los valores del exponente de Avrami de los procesos individuales en aquellas regiones no afectadas por el solapamiento entre los dos procesos. Esto se puede hacer análogamente al cálculo de n , sustituyendo en la ecuación (5-15) la fracción transformada del proceso completo por las correspondientes a cada proceso individual, esto es, $X_1 = X/(1 - f_2)$ o $X_2 = [X - (1 - f_2)]/f_2$ para obtener n_1 o n_2 , respectivamente. En las siguientes secciones se analizará la desvitricación de las aleaciones binarias Fe₇₀Nb₃₀ y Fe₇₀Zr₃₀, cuyos productos de desvitricación se han caracterizado en el capítulo 3.

5.2.1. Comparación con datos experimentales

La teoría clásica de cristalización JMAK se ha utilizado para la obtención de los parámetros cinéticos del proceso de desvitricación de las aleaciones amorfas Fe₇₀Nb₃₀ y Fe₇₀Zr₃₀ obtenidas por molienda. Los resultados obtenidos por XRD y MS (ver apartado 3.2) mostraron que, a lo largo del proceso de desvitricación de estas aleaciones, ocurrían diferentes transformaciones. En el caso de la desvitricación de la aleación Fe₇₀Nb₃₀ se produce la formación de los intermetálicos Fe₂Nb y Fe₇Nb₆, y de la fase cristalina α -Fe. La primera fase en aparecer es el intermetálico Fe₂Nb que,

además, es la fase principal. Tras calentar la muestra original hasta 1003 K, aproximadamente el 90 % de la entalpía del proceso se había liberado y, aparte del intermetálico, sólo se detectaron algunas trazas de la fase α -Fe. Por tanto, los resultados cinéticos que a continuación se muestran corresponden principalmente a la cristalización de la fase Fe₂Nb. En el caso de la aleación Fe₇₀Zr₃₀ se formaron los intermetálicos Fe₂Zr y Fe₂₃Zr₆ como productos finales del proceso de desvitrificación.

5.2.1.1. Aleación Fe₇₀Nb₃₀

Para estudiar la cinética de desvitrificación de la aleación Fe₇₀Nb₃₀ en régimen isoterma, la muestra tras 50 h de molienda fue recocida durante 5 h a 954 K, 10 K por debajo de la temperatura de inicio de la cristalización determinada a $\beta=10$ K/min. En el caso no isoterma, la muestra amorfa fue calentada a $\beta=10$ K/min hasta 1300 K. La Figura 5.1 muestra los valores de $n(X)$ tanto para el caso isoterma como para el no isoterma. Para dicha representación, la fracción transformada se obtuvo a partir de la señal de DTA como $X = \Delta H_{iso}(t)/\Delta H_{total}^{iso}$, donde $\Delta H_{iso}(t)$ es la entalpía liberada para el tiempo t y se obtiene de la integración del pico isoterma obtenido en el termograma a ese tiempo, mientras que ΔH_{total}^{iso} es la entalpía total del proceso de desvitrificación. En el caso no isoterma, la fracción transformada se aproximó a la entalpía normalizada, $X = \Delta H(T)/\Delta H_{total}^{no-iso}$, donde $\Delta H(T)$ es la entalpía desarrollada a la temperatura T , y $\Delta H_{total}^{no-iso}$ es la entalpía total del proceso no isoterma de desvitrificación.

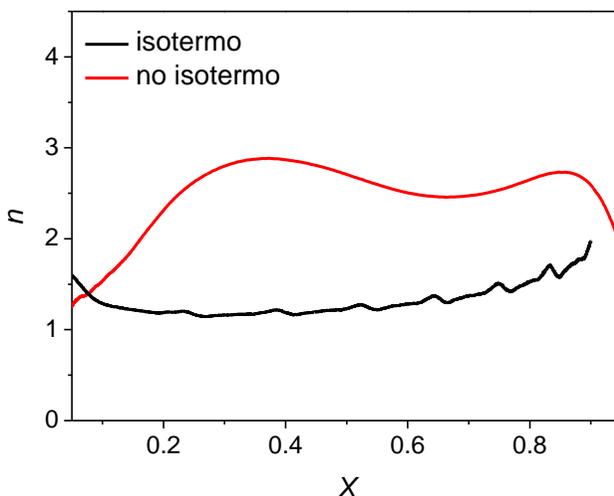


Figura 5.1. Exponente de Avrami en función de la fracción transformada en el proceso de cristalización de la aleación amorfa Fe₇₀Nb₃₀ en tratamientos isoterma (negro) y no isoterma (rojo) a $\beta=10$ K/min.

Los valores obtenidos en el caso isoterma son cercanos a la unidad durante toda la transformación, típicos de procesos de nanocrystalización en los cuales el crecimiento está fuertemente bloqueado. En el caso no isoterma, el valor medio de este parámetro en el rango $0.2 < X < 0.7$ es $\langle n \rangle = 2.65(16)$. Este valor puede ser interpretado, en el marco de la teoría JMAK, como un proceso de nucleación constante y un crecimiento en tres dimensiones controlado por difusión, que corresponderá, principalmente, a la formación de la fase Fe_2Nb . Por tanto, las diferencias entre los resultados cinéticos isotermos y no isotermos podrían ser adscritas a una mayor obstaculización para el crecimiento de los cristales de Fe_2Nb en el régimen isoterma. De hecho, el crecimiento isoterma ocurre a temperaturas inferiores a las del no isoterma, lo que es coherente con los diagramas de XRD mostrados en la Figura 5.2, donde se observan máximos de difracción más anchos para la muestra tratada isotérmicamente, indicando un tamaño de cristal más pequeño. Se entendería entonces que un progresivo aumento de la temperatura, en el caso no isoterma, permite un crecimiento progresivo de los cristales, impidiendo el bloqueo de los mismos. El hecho de que este bloqueo ocurra en el caso isoterma explicaría los valores de $n \sim 1$ observados, característicos de los procesos de nanocrystalización (136) y que se discutirán en el apartado 5.3.

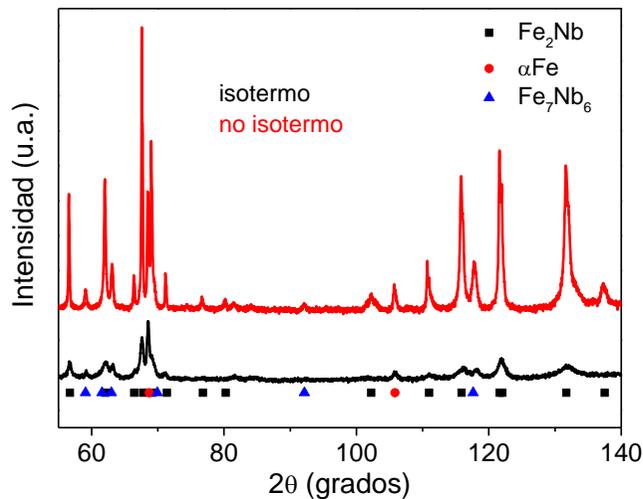


Figura 5.2. Diagramas de XRD (λ_{Cr}) de las muestras cristalinas tras los tratamientos térmicos isotermos y no isotermos en la muestra amorfa $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{30}$.

El proceso descrito en las expresiones (5-17) y (5-18) no ha podido ser aplicado a la desvitrificación de la aleación $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{30}$ debido al fuerte solapamiento existente en la formación de las diferentes fases involucradas en el proceso (o su escasa contribución al ser fases minoritarias). Aunque la obtención de tres fases como productos aumenta la complejidad del análisis, las fracciones de fase de cada una de ellas fue analizada

mediante MS (ver apartado 3.2), siendo la fase mayoritaria el intermetálico Fe_2Nb . En este sentido, el solapamiento entre las fases se produce a altos valores de X , donde los problemas para la obtención de la línea de base son mayores y, por tanto, disminuye la precisión del análisis.

5.2.1.2. Aleación $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$

La Figura 5.3 muestra los diagramas de XRD a RT de las muestras totalmente cristalizadas a diferentes β . A diferencia de la desvitrificación de la aleación con Nb, la variación de la intensidad relativa de los picos en $2\theta \sim 45^\circ$ confirma la dependencia de las fracciones de fase con β .

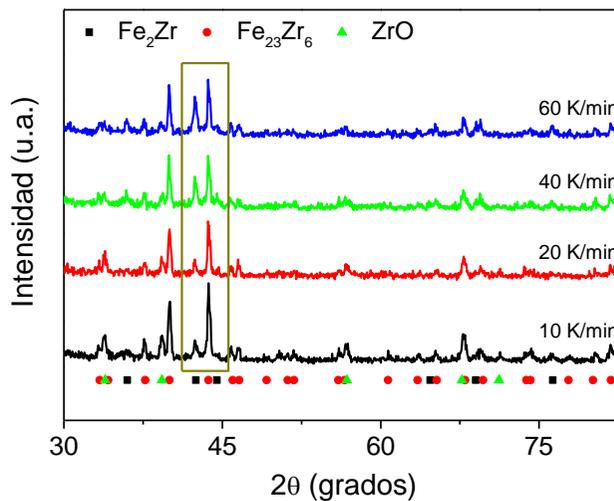


Figura 5.3. Diagramas de XRD (λ_{Cr}) a RT de muestras totalmente cristalizadas tras calentarlas hasta 1223 K a las β indicadas. El recuadro enmarca la zona de los máximos {311} de la fase Fe_2Zr y {440} de la fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ para evidenciar la dependencia de las fases con β .

La Figura 5.4a muestra la tasa de transformación en función de X a diferentes β , y la Figura 5.4b muestra los correspondientes valores locales de $n(X)$. En ambos casos se observa el carácter bifásico de la transformación, de acuerdo con los resultados obtenidos por XRD. Las curvas $n(X)$ en este caso no cumplen el carácter isocinético, a diferencia de lo observado para los procesos de nanocristalización que dan lugar a una única fase (133).

Las fracciones de fase correspondientes a la formación de los intermetálicos Fe_2Zr y $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ han sido determinadas utilizando dos métodos. Por un lado, se ha aplicado la ecuación (5-18) a los registros de DTA de las diferentes muestras y, por otro, se ha realizado un ajuste Rietveld de los XRD mostrados en la Figura 5.3 (ver Figura 3.15, Rietveld para la muestra calentada a $\beta=10$ K/min, $\langle\text{GoF}\rangle=1.10$).

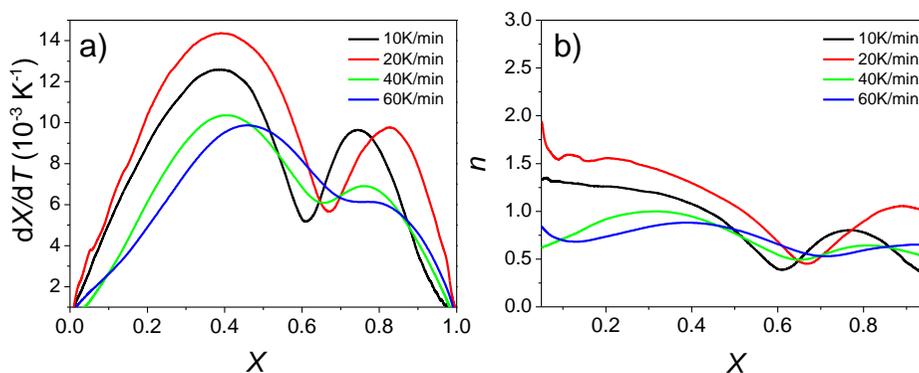


Figura 5.4. a) dX/dT y b) exponente de Avrami efectivo del proceso de desvitricificación completo en función de la fracción transformada a diferentes β .

La correlación entre la proporción final de cada fase, calculada por ambos métodos, se muestra en la Figura 5.5. Las diferencias obtenidas son comprensibles si se tiene en cuenta que ambas técnicas no se refieren al mismo observable. Mientras que los datos de XRD corresponden a la cantidad de fase ponderada por su poder dispersor, mediante DTA se cuantifica la entalpía liberada en la formación de cada unidad de masa de intermetálico. De hecho, la entalpía de formación del intermetálico Fe_2Zr ($\Delta H_f = -23.68 \text{ kJ/mol}$) es mayor que la del $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ ($\Delta H_f = -18.43 \text{ kJ/mol}$) (137). Tendencias similares se han encontrado cuando se compara la fracción transformada y la entalpía puesta en juego en la transformación en aleaciones tipo FINEMET (138).

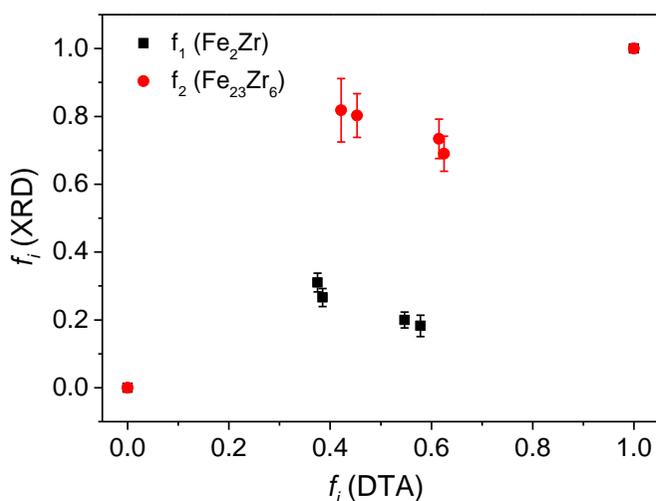


Figura 5.5. Fracción de fase correspondiente a la formación de los intermetálicos Fe_2Zr y $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ a partir de los XRD en función del área relativa de los picos exotérmicos de DTA.

Los exponentes de Avrami de cada proceso individual se han recogido en la Figura 5.6, junto con el exponente de Avrami efectivo del proceso total. Cuando el solapamiento entre la formación de ambos intermetálicos es grande, el análisis no proporciona valores de los exponentes de Avrami individuales con sentido físico. Por ello, sólo se considerarán los valores aproximadamente constantes observados hacia los valores extremos de X .

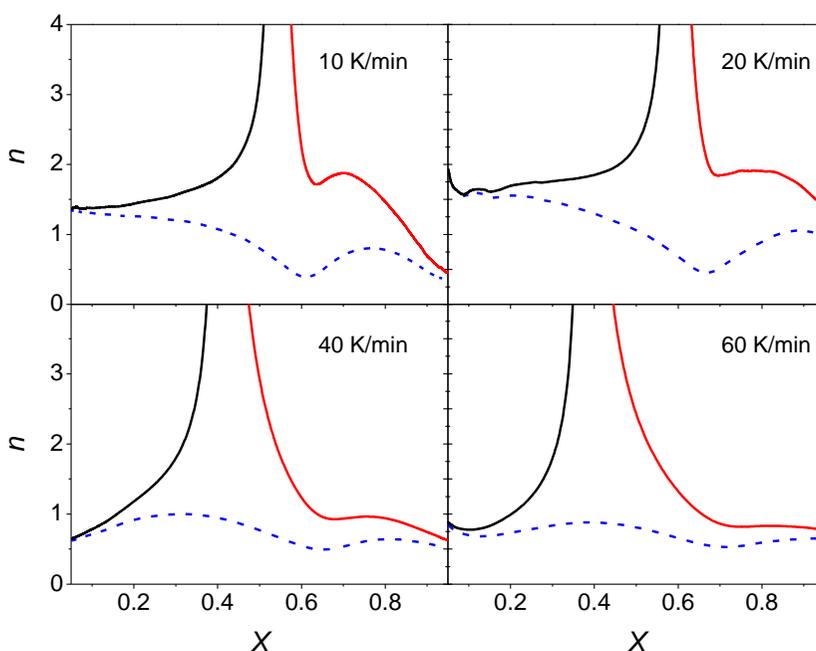


Figura 5.6. Exponentes de Avrami calculados para el primer (línea continua negra) y el segundo proceso (línea continua roja) en función de X a diferentes β . Los valores del exponente de Avrami del proceso completo (línea punteada) también se muestran.

En el caso de las muestras analizadas a $\beta=10$ y 20 K/min, el valor medio del exponente de Avrami para la cristalización del intermetálico Fe_2Zr , correspondiente al primer proceso, es $\langle n_1 \rangle \sim 1.5$. En el marco de la teoría clásica, esto indicaría la presencia de núcleos previos en la aleación, lo que se podría deber a la permanencia de entornos locales ordenados no destruidos con la molienda, y un crecimiento en tres dimensiones controlado por difusión. Resultados similares se han obtenido a estas velocidades de calentamiento en el caso de la cristalización de la fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, con valores de n_2 cercanos a 1.5 al comienzo de la transformación, que decrece con el incremento de X , incluso llegando a valores inferiores a la unidad.

En el caso de las muestras tratadas a $\beta=40$ y 60 K/min, se obtienen valores cercanos a la unidad para ambos procesos, típicos de procesos de nanocristalización, en los que

el crecimiento de los cristales es bloqueado rápidamente. De hecho, valores de $n \sim 1$ son obtenidos igualmente cuando la transformación se produce en régimen isoterma (ver Figura 5.7).

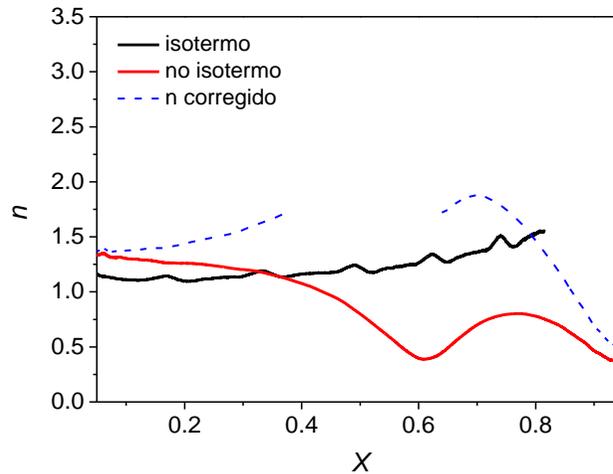


Figura 5.7. Exponente local de Avrami en función de X para los tratamientos isoterma (línea negra) y no isoterma a $\beta=10$ K/min: experimental (línea roja) y valores individuales corregidos (línea azul).

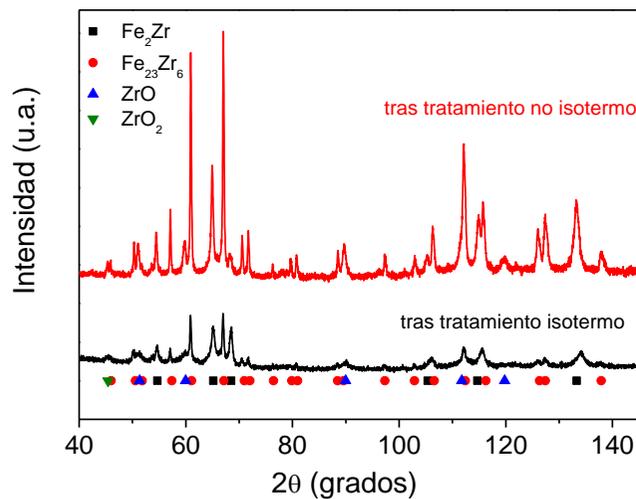


Figura 5.8. Diagramas de XRD (λ_{Cr}) de las muestras cristalinas tras los tratamientos térmicos isoterma y no isoterma en la muestra amorfa $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$.

El ajuste Rietveld del diagrama de XRD de la muestra cristalina, realizado tras el tratamiento isoterma (ver Figura 5.8), muestra tamaños de cristal de 13.3(1.0) y 39(7) nm para las fases Fe_2Zr y $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, respectivamente, inferiores a los obtenidos en el caso

no isoterma. En el caso no isoterma ($\beta=10$ K/min), los valores del tamaño de cristal obtenidos para dichas fases fueron 18.2(6) y 46(3) nm, respectivamente. Además, en el caso isoterma, la contribución mayoritaria corresponde al intermetálico Fe₂Zr, mientras que, en el caso no isoterma, la fase mayoritaria era el intermetálico Fe₂₃Zr₆. Este hecho concuerda con las curvas de DTA y con las medidas termomagnéticas (ver apartado 3.2), confirmando la gran dependencia de la fracción de fase con el tratamiento térmico. Además, es coherente con la forma que toma el valor efectivo del exponente de Avrami que se muestra en la Figura 5.7, donde es evidente el carácter multifásico del proceso para el caso no isoterma. En definitiva, un mayor bloqueo en el crecimiento de las fases intermetálicas en el régimen isoterma explicaría las diferencias encontradas entre los valores del exponente de Avrami, con valores menores en el caso del proceso isoterma comparados con los de los no isoterms corregidos, en consonancia con los resultados obtenidos por XRD.

5.3. Nanocrystalización entendida como un conjunto de microprocesos

En los procesos de nanocrystalización, la aplicación de la ecuación JMAK proporciona valores experimentales del exponente de Avrami cercanos (incluso inferiores) a la unidad y, por tanto, fuera de los valores predichos por la teoría. De hecho, este valor implicaría una dimensionalidad muy baja en el crecimiento y la ausencia de nucleación, en claro contraste con las observaciones microestructurales, que muestran numerosos cristales esféricos y no aciculares, aunque restringidos a tamaños de unos pocos nanómetros (25). Para intentar explicar estos valores de n en los procesos de nanocrystalización se han realizado diferentes aproximaciones, generalmente fundamentadas en el incumplimiento de alguno de los postulados de Kolmogorov. Algunas descripciones se basan en mecanismos de obstaculización del crecimiento cristalino mayores a los puramente geométricos durante la transformación (139-141), así como del llamado *soft-impingement* (2, 142, 143), que se debe a la interacción composicional entre las regiones que rodean a los nanocristales y que se encuentran empobrecidas en los elementos solubles en la fase cristalina. Por otro lado, usando simulaciones de autómatas celulares, se consiguió reproducir cualitativamente el comportamiento de los índices locales de Avrami, para lo que se despreció el crecimiento y se simplificó la cinética a la de una transformación de crecimiento instantáneo (144), que se extendió a aproximaciones más realistas de crecimiento limitado (135, 145).

Las desviaciones que presenta la cinética de nanocrystalización con respecto al modelo clásico de nucleación y crecimiento se deben al crecimiento limitado de los

nanocristales. Mientras que en las transformaciones clásicas JMAK todas las partículas crecen continuamente, solamente afectadas por los obstáculos geométricos, en los procesos de nanocrystalización el crecimiento es bloqueado rápidamente debido a la presencia de elementos insolubles en la fase cristalina, como es el caso del Nb y el B en las aleaciones FINEMET. De esta forma, los nanocristales nucleados al inicio de la transformación no contribuyen a las etapas finales, a diferencia de lo que ocurre en las transformaciones descritas por el modelo clásico. Esta idea se refleja en la Figura 5.9. Inicialmente, la muestra es totalmente amorfa y, tras un primer tiempo de inducción, aparece un primer conjunto de nanocristales, cuyo crecimiento se bloquea rápidamente, mientras que, al mismo tiempo, nuclean nuevos nanocristales. La cantidad de nuevos nanocristales que se desarrollan irá disminuyendo, ya que el volumen disponible para la cristalización se reduce según avanza el proceso.

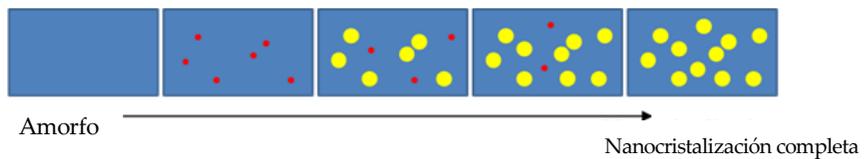


Figura 5.9. *Visión esquemática del proceso de nanocrystalización. Los nanocristales en crecimiento se muestran en rojo y los bloqueados en amarillo. Figura modificada de (136).*

Siguiendo esta interpretación, la cinética de nanocrystalización se describió como un conjunto de múltiples microprocesos tipo JMAK correspondientes a una tasa de nucleación constante y crecimiento en tres dimensiones controlado por difusión ($n=2.5$) (136). Por tanto, partiendo de la misma idea plasmada en la ecuación (5-16), se asume que la fracción transformada del proceso completo consiste en la suma de varias transformaciones que siguen la teoría JMAK. Sin embargo, la idea aplicada en el apartado anterior a dos procesos independientes y no solapados se extenderá a una multiplicidad de procesos idénticos y con solapamiento.

Al progresar la transformación, el volumen disponible disminuye como $1 - X$, por lo que se asume, como aproximación, que la fracción transformada máxima del proceso i es proporcional al volumen disponible, que depende de las f_i de los procesos previos. Por tanto, puede escribirse la siguiente expresión, que relaciona los valores de los diferentes f_i entre ellos como:

$$f_i = f_1 \left(1 - \sum_{j < i} f_j \right), \quad (5-19)$$

donde f_1 es la máxima fracción transformada que puede lograrse con el primer

proceso. Esta expresión puede reescribirse como:

$$f_i = f_1(1 - f_1)^{i-1}, \quad (5-20)$$

donde se muestra explícitamente que f_i sólo depende de f_1 . Tras N procesos, la fracción transformada máxima será:

$$\sum_i^N f_i = \sum_i^N f_1(1 - f_1)^{i-1} = 1 - (1 - f_1)^N, \quad (5-21)$$

que sólo se cumple, con $\sum_i f_i = 1$, para $N \rightarrow \infty$. Por ello, se consideró el valor de N que nos permite tener $X=0.999$. Una vez impuesta esta condición, el valor de f_1 se puede obtener fácilmente como:

$$f_1 = 1 - 10^{-4/N}. \quad (5-22)$$

La Figura 5.10a muestra la dependencia de la fracción transformada máxima del primer proceso en función del número total de procesos en la transformación.

Por otro lado, el tiempo de inducción del proceso i se considera en el modelo a través de un factor de desacoplamiento s , identificado con la fracción completada del proceso i cuando el proceso $i+1$ comienza. Así, para $s=0.3$, el proceso $i+1$ comenzará cuando el proceso i se haya completado en un 30%. La relación entre ambos parámetros puede escribirse como:

$$s = 1 - \exp \left[- \left\{ k_i (t_0^{(i+1)} - t_0^{(i)})^{n_i} \right\} \right]. \quad (5-23)$$

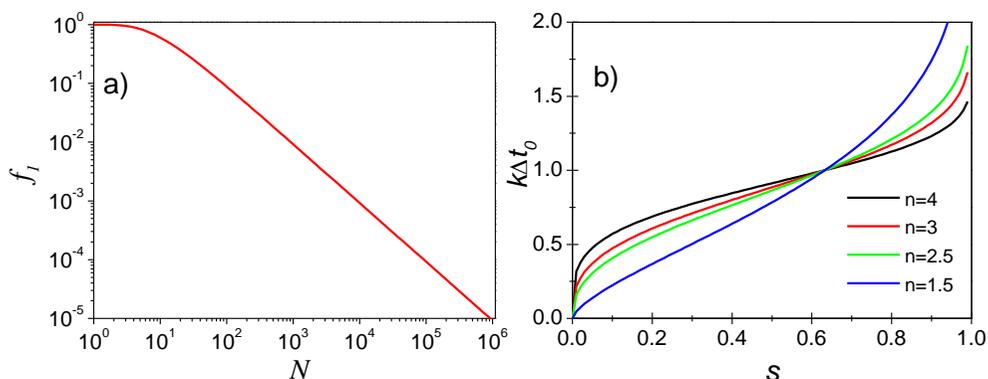


Figura 5.10. a) f_1 , en función del número total de procesos, N . b) Intervalo de tiempo adimensional entre dos procesos i e $i+1$ en función del factor s a distintos valores de n_i .

Para simplificar el modelo, se han considerado constantes los valores de k_i y de n_i a lo largo de toda la transformación, lo que permite redefinir s como:

$$s = 1 - \exp[-\{k\Delta t_0\}^n], \quad (5-24)$$

donde Δt_0 es el intervalo de tiempo entre dos procesos consecutivos, que se puede obtener como:

$$\Delta t_0 = \frac{(-\ln(1-s))^{1/n}}{k}, \quad (5-25)$$

y, por tanto, el tiempo de inducción para el proceso i será:

$$t_0^i = t_0^1 + (i-1)\Delta t_0. \quad (5-26)$$

La Figura 5.10b muestra la relación entre los parámetros $k\Delta t_0$ y s para diferentes procesos JMAK característicos: nucleación constante y crecimiento controlado por la interfase ($n=4$), crecimiento controlado por la interfase sin nucleación ($n=3$), nucleación constante y crecimiento controlado por difusión ($n=2.5$) y crecimiento controlado por difusión sin nucleación ($n=1.5$).

La Figura 5.11 muestra los valores de $X(t)$ simulados y los valores de $n(X)$ del proceso completo ($N=200$ y 500). El exponente de Avrami efectivo, asumiendo $n=2.5$ para cada proceso individual, tiende a la unidad según avanza la transformación, de acuerdo con los valores experimentales encontrados en la literatura para procesos de nanocrystalización.

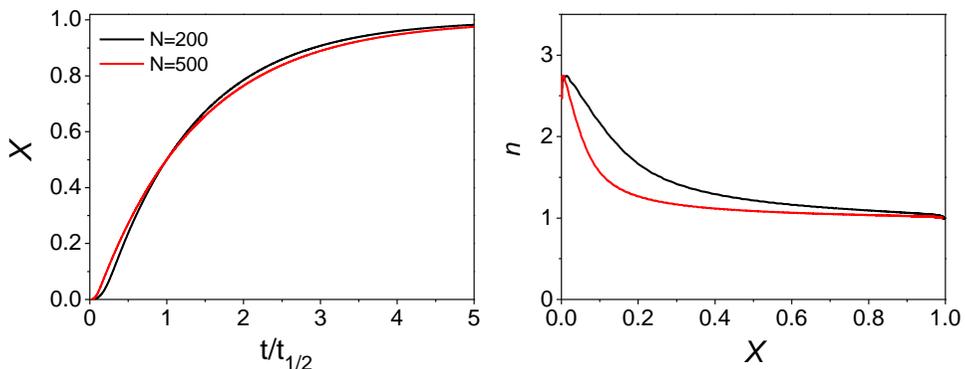


Figura 5.11. Fracción transformada simulada en función del tiempo, normalizado a aquél para el que $X=0.5$ (izquierda) y exponente de Avrami simulado (derecha) para diferentes valores del número total de procesos, N , y un valor del parámetro de acople $s=0.1$. Figura modificada de (136).

Este modelo permite analizar el proceso de nanocrystalización, prediciendo valores de n que tienden a la unidad, siendo interpretables en el marco de la teoría clásica sólo los valores en el inicio de la transformación (cuando el número de procesos bloqueados es despreciable), y perdiéndose la información referente a los mecanismos de nucleación y crecimiento a medida que avanza la transformación.

5.3.1. Comparación con datos experimentales: nanocrystalización de aleaciones FINEMET

El modelo teórico desarrollado se ha aplicado al análisis cinético del proceso de cristalización primaria, tanto en régimen isoterma como no isoterma, de dos aleaciones amorfas tipo FINEMET, de composiciones $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5-x}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_{3+x}$ ($x=0, 2$). En estos sistemas, la nanocrystalización es un primer proceso de desvitrificación, donde una alta nucleación da lugar a la formación de numerosos nanocristales tipo $\alpha\text{-Fe}$ inmersos en una matriz amorfa residual, que progresivamente se enriquece en los elementos de baja solubilidad en la fase cristalina. La presencia de dichos elementos, Nb en nuestro caso, apilados en la superficie de los nanocristales, limita el crecimiento de la fase cristalina a la escala nanométrica.

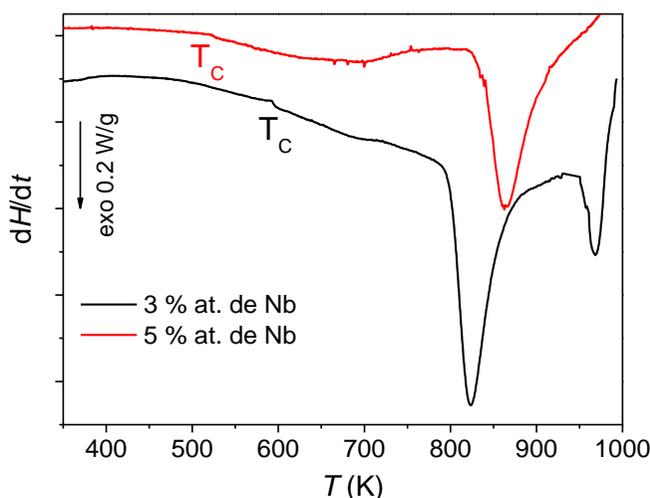


Figura 5.12. Registros de DSC a 20 K/min de las dos aleaciones FINEMET analizadas.

La Figura 5.12 muestra los registros de DSC a $\beta=20$ K/min de las aleaciones FINEMET estudiadas. En el caso de la aleación con 5 % at. de Nb, el proceso de nanocrystalización (primer pico exotérmico observado) no se completa en el rango de temperaturas de trabajo del DSC para las velocidades de calentamiento $\beta=40$ y 80 K/min, por lo que estas velocidades han sido descartadas del análisis.

La Figura 5.13 recoge los diagramas de XRD realizados a RT de la muestra amorfa y de aquellas muestras calentadas a 20 K/min hasta las temperaturas indicadas para evidenciar la formación de la microestructura nanocristalina. Como ya se indicó anteriormente (ver apartado 3.1.1), el pico principal puede deconvolucionarse usando dos contribuciones: una gaussiana para el halo amorfo y una lorentziana para el máximo $\{110\}$ de la fase α -Fe(Si). El tamaño de cristal obtenido es ligeramente inferior en el caso de la muestra con 5 at. % de Nb, debido a una mayor inhibición del crecimiento del cristal de acuerdo con una acumulación más rápida de Nb en la superficie de los cristales.

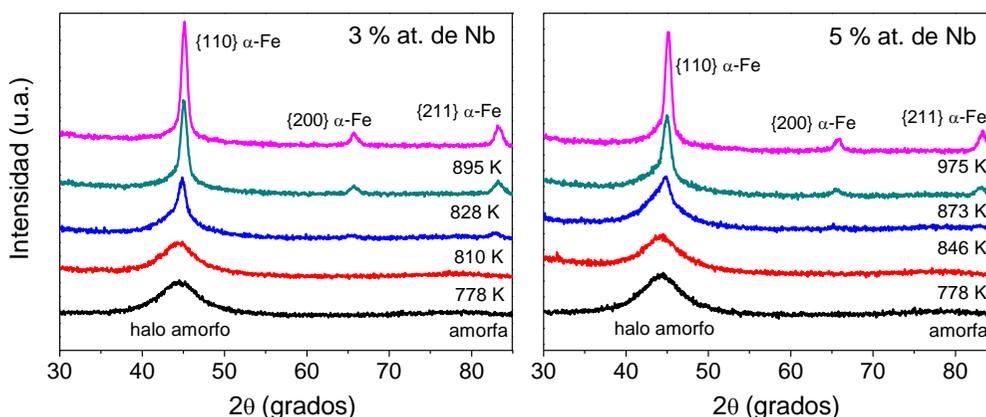


Figura 5.13. Diagramas de XRD a RT de las aleaciones FINEMET amorfas y nanocrystalinas después de calentarlas a 20 K/min hasta las temperaturas indicadas.

Para realizar el estudio isoterma de la nanocrystalización, las muestras se calentaron durante 5 horas a 10 K por debajo de la temperatura de inicio de la transformación, es decir, 793 y 828 K, para las aleaciones con 3 y 5 % at. de Nb, respectivamente. Las Figuras 5.14a y 5.14b recogen los registros de DSC a 20 K/min para las muestras amorfas junto con los obtenidos tras el tratamiento isoterma. Se puede observar parte del primer pico de nanocrystalización como remanente tras el tratamiento isoterma, por lo que la nanocrystalización no se completó durante el tratamiento isoterma realizado. Complementariamente, las Figuras 5.14c y 5.14d muestran las isotermas realizadas.

La Figura 5.15 recoge los valores de $n(X)$ en régimen isoterma. Se ha considerado que la entalpía total del proceso es la suma de dos contribuciones; la entalpía del proceso isoterma y la del pico remanente que permanece tras dicho tratamiento y medible en el registro no isoterma posterior. Para ambas aleaciones, los valores $n(X)$ obtenidos son cercanos a la unidad, de acuerdo con la tendencia predicha por la interpretación de la nanocrystalización como un conjunto de multiprocesos que siguen la teoría

JMAK, y decaen a medida que avanza la transformación.

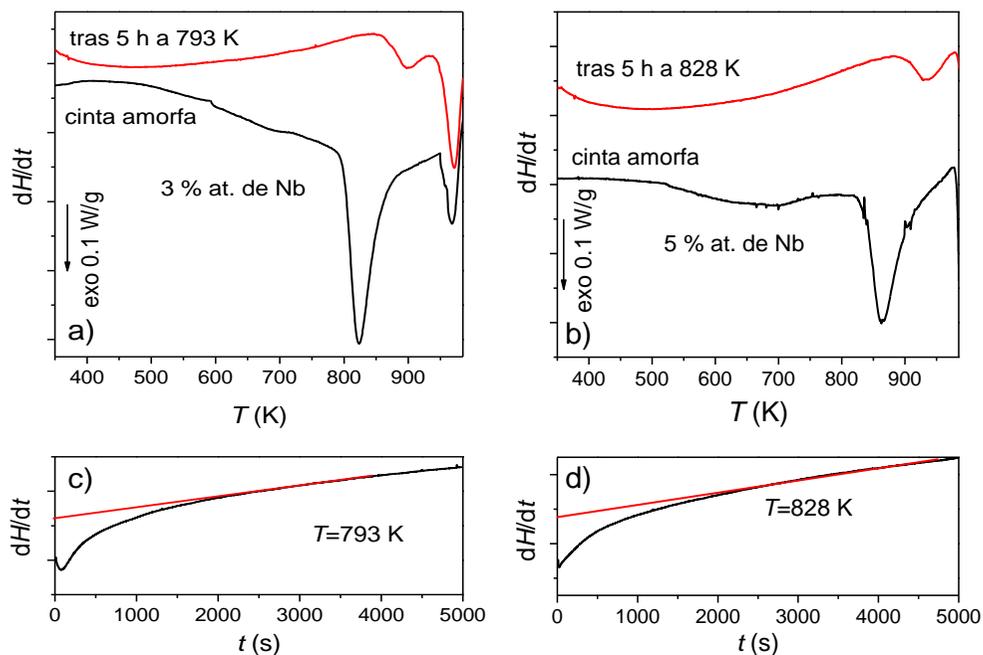


Figura 5.14. Tratamientos no isoterms en DSC para las muestras amorfa (negro) y tras ser calentada isotérmicamente (rojo): a) 3 y b) 5 % at. de Nb. Tratamientos isoterms, donde la línea recta es la línea de base asumida: c) 3 y d) 5 % at. de Nb. La escala del eje Y es la misma en todas las imágenes.

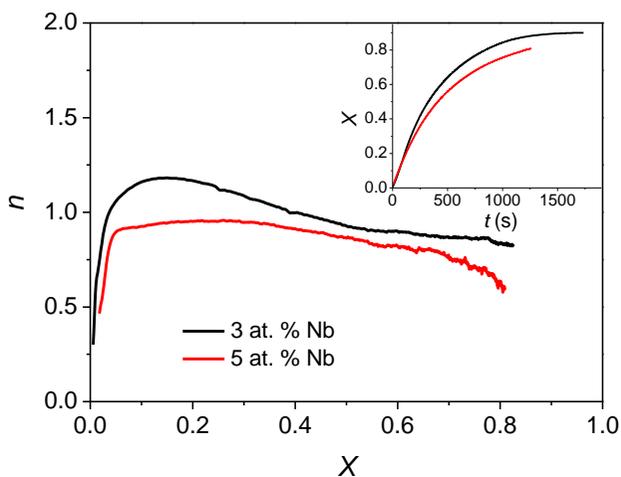


Figura 5.15. Exponente local de Avrami en función de la fracción transformada en régimen isoterms. El recuadro interior muestra la dependencia de la fracción transformada con el tiempo.

La energía de activación E_a ha sido calculada mediante cada uno de los métodos

descritos en el apartado 5.1 y los valores obtenidos han sido recogidos en la Tabla 5.1. En el caso de la aleación con 5 % at. de Nb, no ha sido posible la determinación de E_a a través del modelo de Gao-Wang, ya que es necesario conocer los valores de $(dX/dt)_{peak}$, que no son accesibles a las β más altas utilizadas. Existe un buen acuerdo entre los resultados obtenidos por los diferentes métodos, siendo E_a ligeramente mayor para la aleación con un menor contenido de Nb.

Tabla 5.1. Valores medios de E_a calculadas empleando diferentes métodos para las dos muestras con diferente contenido atómico de Nb.

	Kissinger		Augis-Bennett		Gao-Wang
	3 at. %	5 at. %	3 at. %	5 at. %	3 at. %
R^2	0.997	0.999	0.997	0.997	0.997
E_a (kJ/mol)	399(8)	370(6)	407(8)	380(10)	391(8)
E_a (eV/at)	4.13(8)	3.83(5)	4.22(9)	3.94(10)	4.05(8)

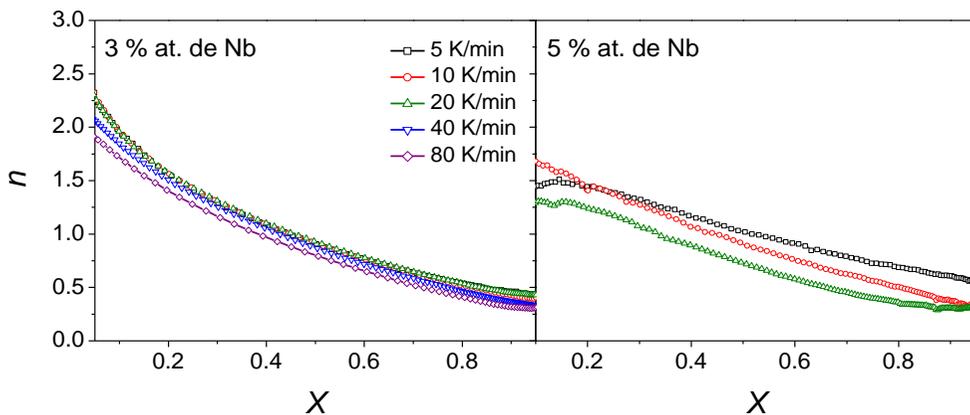


Figura 5.16. Valores del exponente local de Avrami a diferentes β .

Una vez que E_a es conocida, la ecuación (5-15) puede ser aplicada para determinar los valores de $n(X)$ en régimen no isoterma, cuyo resultado se muestra en la Figura 5.16. Para la aleación con 3 % at. de Nb, todas las curvas colapsan en una sola, de acuerdo con la independencia que se espera de $n(X)$ respecto a β , debido al carácter isocinético de la transformación. De hecho, las diferencias observadas son pequeñas considerando la incertidumbre derivada de la obtención de la línea de base, que afecta particularmente a la aleación con mayor contenido en Nb, y que es un problema

inherente a los análisis de DSC extendidos a un rango amplio de temperaturas. En el caso de la aleación con 3 % at. de Nb, el exponente de Avrami obtenido por Gao-Wang, $n_{GW}=0.887(7)$ podría compararse con el observado ~ 1.1 para valores de $X \sim 0.35$ (fracción transformada correspondiente a la temperatura de pico).

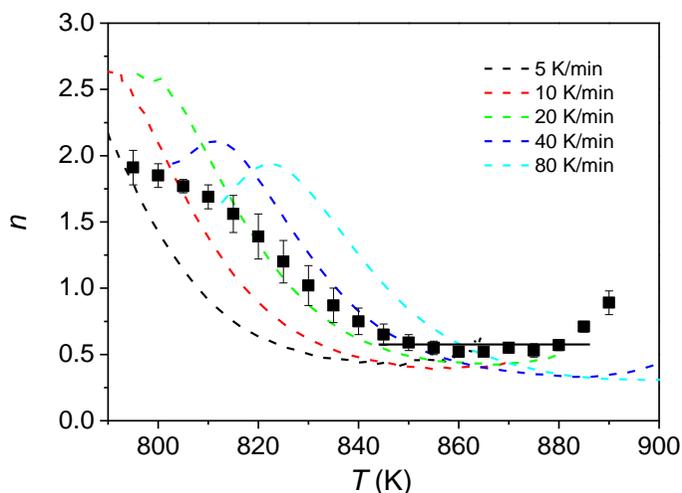


Figura 5.17. Valores del exponente local de Avrami en función de la temperatura obtenidos por el método de Ozawa para la aleación con 3 % at. de Nb. La línea horizontal indica el rango en el que se obtienen valores de n constantes. Las líneas discontinuas corresponden a los valores $n(T)$ calculados a través de la aproximación directa JMAK a diferentes β .

El modelo de Ozawa también permite obtener los valores locales del exponente de Avrami pero, en este caso, en función de la temperatura, $n(T)$. Los resultados obtenidos a partir de este modelo se han recogido en la Figura 5.17. Esta formulación asume implícitamente un valor constante para los parámetros cinéticos, es decir, que son independientes de X . Por tanto, solamente los valores $n(T)$ constantes, marcados con una línea horizontal en la figura, deberían ser considerados resultados coherentes en el marco de este modelo y corresponden a valores altos de X , donde la evolución de la entalpía es más lenta, y es donde mejor se cumplen los requerimientos del método de Ozawa. De hecho, se obtienen valores $n_{OZAWA} \sim 0.5$ para la aleación con 3 % at. de Nb, que habría que comparar con los valores de $n(X)$ mostrados en la Figura 5.16 para $X > 0.8$. En la Figura 5.17 también se han añadido las curvas $n(T)$ para dicha aleación calentadas a diferentes β y obtenidas como resultado de aplicar la expresión (5-15). La concordancia entre los dos métodos es especialmente buena en el rango de temperaturas para el que $n(T)$ es constante y en el que las curvas para distintos β presentan el mismo valor de n y la de Ozawa presenta el mejor ajuste lineal, como se infiere del menor tamaño de las barras de error. En el caso de la aleación con 5 % at.

de Nb no es posible obtener los valores de $n(T)$ en un rango suficientemente amplio de temperaturas debido a que, como ya se indicó anteriormente, la nanocrystalización no se completa en el rango de temperaturas de trabajo del DSC para $\beta > 20$ K/min.

En general, los resultados obtenidos en el tratamiento no isoterma muestran un claro descenso de $n(X)$ y, por tanto, de la actividad cinética, con el aumento de X . Estos valores, que parten de ~ 2.5 y 1.5 para la muestras con 3 y 5 % at. de Nb, respectivamente, indican un crecimiento en tres dimensiones controlado por difusión, con la presencia de núcleos preexistentes en el caso de la muestra con un mayor contenido de Nb, pero sólo para fracciones transformadas bajas. Con el avance de la transformación, el crecimiento de los nanocristales es bloqueado y deja de contribuir a la fracción transformada, desviándose la cinética experimental de la teoría clásica de nucleación y crecimiento, que considera que un cristal continúa creciendo hasta que entra en contacto con otro cristal en crecimiento.

Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con las predicciones teóricas de la interpretación de la nanocrystalización como un conjunto de multiprocesos. Sin embargo, varios aspectos podrían afectar los resultados finales. Por un lado, los valores de n inferiores a la unidad podrían estar subestimados y explicarse a través del efecto de la desviación del comportamiento constante de E_a durante la transformación, aproximación asumida en la expresión (5-15). De dicha expresión, conocido el valor de $n(X)$, se pueden obtener los valores de $E_a(X)$ como:

$$E_a(X) = \frac{RT}{1 - \frac{T_0}{T}} \left(\frac{1}{n} \left(\frac{d [\ln(-\ln(1-X))]}{d \left(\ln \left[\frac{T - T_0}{\beta} \right] \right)} \right) - 1 \right) \quad (5-27)$$

La Figura 5.18 muestra el valor de $E_a(X)$ obtenido a través de la expresión (5-27) para el registro de DSC obtenido a 20 K/min de la aleación con 3 % at. de Nb en dos situaciones: asumiendo $n=1$ en todo el rango, y asumiendo los valores isoterma de $n(X)$. Junto a estos valores obtenidos del análisis de los parámetros locales de la cinética de transformación, se representa E_a en función de X obtenida por el método de Ozawa, así como los valores promedio de E_a obtenidos por los métodos de Kissinger, Augis-Bennet y Gao-Wang. Cabe destacar que, incluso empleando un método como el de Ozawa, que asume valores constantes de los parámetros cinéticos, se obtiene una disminución de E_a con el aumento de X .

Por otro lado, se pueden encontrar desviaciones entre la proporcionalidad de X y ΔH si los calores específicos de las fases iniciales y finales son diferentes (138). Además, el error en la determinación de la línea de base también puede afectar a dicha proporcionalidad, sobre todo a valores bajos y altos de la fracción transformada.

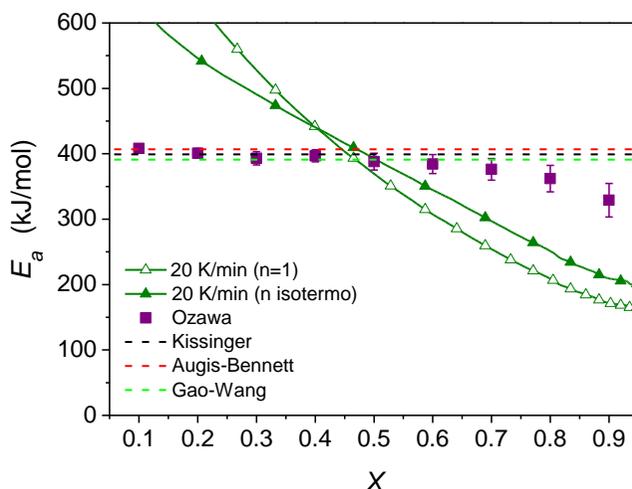


Figura 5.18. Energía de activación calculada a partir de la expresión (5-27) imponiendo $n=1$ en todo el rango (triángulos huecos) e imponiendo el valor de n isoterma (triángulos sólidos). También se presentan los valores de $E_a(X)$ del método de Ozawa, así como los valores promedio de E_a obtenidos por los métodos de Kissinger, Augis-Bennett y Gao-Wang.

5.4. Transformaciones magnetoestructurales en aleaciones Heusler

Las propiedades que hacen interesantes a las aleaciones Heusler están muy relacionadas con la transición martensítica, MT, que estos sistemas presentan. Sin embargo, pocas investigaciones se han centrado en el estudio de su cinética. En estas transformaciones no es necesario considerar el cambio composicional ni la difusión de especies químicas, por lo que es razonable esperar una explicación simple de las MT, en contraposición de lo que ocurre en general en las transformaciones, que sí implican cambio composicional. De hecho, la MT es una transición estructural de primer orden en estado sólido que se produce sin que tenga lugar la difusión de especies químicas, y está caracterizada por un movimiento colectivo de una cantidad relativamente alta de átomos. Esta transformación, donde la fase cúbica austenita, que es la estable a alta temperatura y con mayor entropía, se transforma en la fase martensita de baja temperatura, con una menor simetría cristalina, está dominada cinética y morfológicamente por la energía de deformación que proviene de desplazamientos tipo cizalla.

Desde un punto de vista cinético, las MT suelen clasificarse en dos grupos, transformaciones a térmicas y transformaciones isoterma. En el primer caso, la

fracción de fase martensita depende de variables intensivas como la temperatura y el campo magnético, pero no del tiempo. En el caso de las transformaciones isoterma, la fracción de fase depende del tiempo (146). Sin embargo, recientemente se ha sugerido que no hay una distinción clara entre ambos tipos de MT, encontrándose algunos resultados experimentales que indican la concurrencia de un carácter isotermo en transformaciones que previamente se consideraban atérmicas (aleaciones con memoria de forma basadas en Cu (147), basadas en Ti-Ni (148) o de Ni-Mn-Ga (149), y aleaciones basadas en Fe (150)). En este sentido, Kakeshita et al. (151) elaboraron una teoría fenomenológica basada en las fluctuaciones térmicas de los sistemas que proporciona una explicación unificada de las transformaciones atérmicas e isotermas basadas en medidas realizadas bajo la influencia de un campo magnético o de estrés mecánico. Dicho modelo recoge la posibilidad de que un sistema varíe su cinética bajo la influencia de parámetros externos (campo magnético o presión), mostrando la estrecha relación existente entre ambos tipos de transformaciones. Por ejemplo, MT en aleaciones Ni-Fe-Mn cambia de isoterma a atérmica bajo la influencia de un campo magnético, mientras que en el caso de aleaciones binarias Fe-Ni cambia a isoterma bajo la aplicación de una presión hidrostática (152). Por otro lado, un nuevo tipo de transición martensítica, denominada confinada, se ha detectado experimentalmente en aleaciones con memoria de forma (153). En este tipo de transiciones el crecimiento de los dominios de la fase martensita está confinado debido a varios factores, que pueden incluir desde una distribución irregular de defectos puntuales a una composición química inhomogénea (154).

Actualmente un gran número de aplicaciones se basan en las características de la MT, por lo que es importante entender esta transformación de fase. Sin embargo, la mayoría de la investigación sobre cinética de las MT se centra en el fenómeno denominado "*transformation arrest*" (155-158), en el que la transformación es ralentizada o interrumpida durante el enfriamiento por la aplicación de un campo magnético. En este apartado se realiza un estudio cinético de la MT en calentamiento desde la fase martensita a la austenita que exhiben las cintas de composición Ni₅₅Fe₁₉Ga₂₆ producidas por enfriado ultrarrápido. Como se mostró en el capítulo 4, la MT es sensible tanto a los tratamientos térmicos como a la presión. Por un lado, los tratamientos térmicos por encima de la MT inducen una disminución continua tanto en la temperatura de la transición como en el cambio de entalpía, más pronunciada cuanto más aumenta la temperatura del tratamiento. Por otro lado, la presión puede modificar tanto la estructura de la fase martensita como T_M .

La producción de la cinta mediante enfriamiento ultrarrápido conlleva la presencia de microtensiones acumuladas en los cristales que, en particular para las MT, afecta a la temperatura de transformación. Esto se pone de manifiesto en una dispersión en los

parámetros de la transformación cuando se analizan diferentes trozos de cinta, aun cuando no han sido detectadas variaciones en los análisis realizados por XRD.

Para analizar esta dispersión, se ha analizado la MT en diferentes trozos de cinta. La Figura 5.19 muestra los valores de las temperaturas características de la transición, temperaturas de inicio, A_{start} , de pico, T_{peak} , y final, A_{end} , donde A_{start} y A_{end} se han obtenido a partir de las pendientes máximas del pico de la transformación con la línea de base. La figura muestra dos tipos de medidas, muestras sin tratamiento previo (cuadrados huecos) y registros de muestras calentadas hasta 473 K (triángulos rellenos). Aunque no se encontraron diferencias en la composición y la microestructura de la cinta (analizadas mediante XRD y XRF), es evidente que existen ciertas diferencias locales que no son detectables por dichas técnicas, pero que afectan significativamente a la transición, siendo más relevantes (mayor dispersión) en el caso de las muestras no tratadas térmicamente. Una distribución más homogénea de los elementos que constituyen la aleación, así como una liberación de las tensiones acumuladas en la cinta durante su producción, tras haber sido precalentados los diferentes trozos de cinta, explicarían una menor dispersión en los datos obtenidos tras el primer calentamiento.

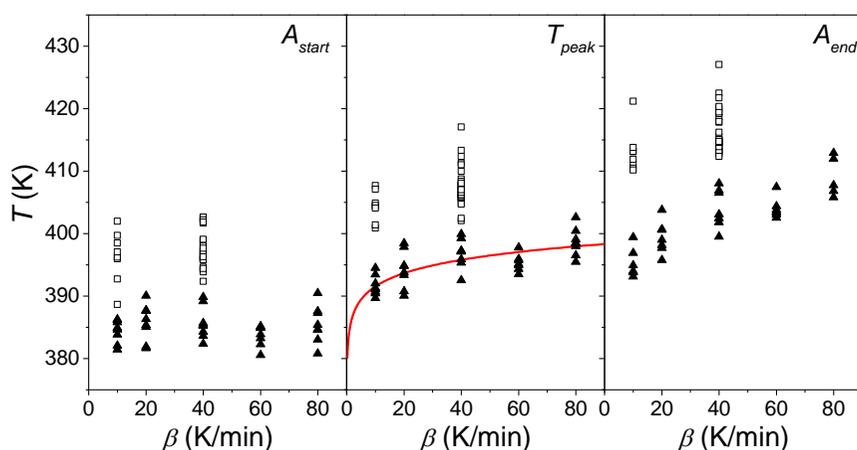


Figura 5.19. Temperaturas características de la transición martensítica en función de β para muestras sin tratar (cuadrados abiertos) y tras calentarlas hasta 473 K (triángulos rellenos). La línea continua en la representación de T_{peak} corresponde a la representación de Kissinger.

Por todo esto, para limitar el efecto de la dispersión de los datos, el análisis de la MT se centrará en aquellas muestras que han sido calentadas previamente hasta 473 K. Se presentarán resultados de muestras sometidas a un único calentamiento (con β entre 5 y 80 K/min), junto a resultados a $\beta=10, 20, 40, 60$ y 80 K/min, en los que la misma muestra es calentada hasta 473 K a todas las velocidades. Este último experimento se

realizó en tres muestras distintas. Como se mostró en el capítulo anterior, estos tratamientos no afectan a la transición si la temperatura máxima alcanzada no varía.

La Figura 5.20 muestra registros de DSC adquiridos para una de las muestras calentadas a diferentes β , donde se observa el desplazamiento de la transición a temperaturas mayores con el aumento de β , indicando el carácter térmicamente activado de la MT. El recuadro interior muestra la obtención de la E_a de la formación de la fase austenita mediante el método de Kissinger, obteniéndose $E_a=59(3)$ kJ/mol. Para las otras muestras medidas a distintas β se cumple aparentemente bien la predicción de Kissinger, y el comportamiento global de la nube de puntos de registros de DSC individuales es coherente (cruces en recuadro interior de la Figura 5.20).

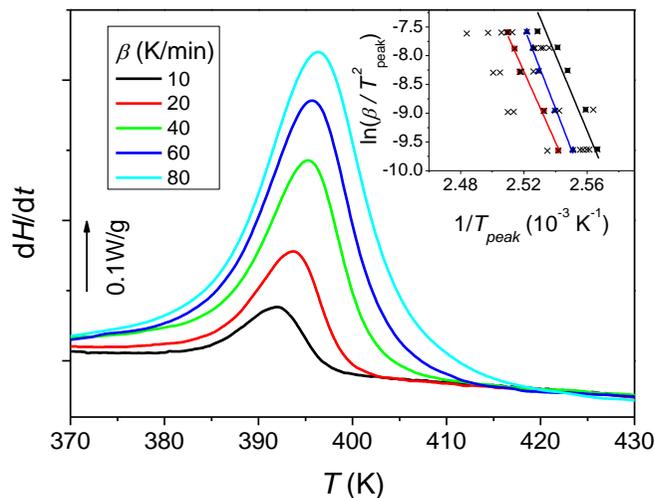


Figura 5.20. Registros de DSC obtenidos a diferentes β para un mismo trozo de cinta. El recuadro interior muestra la representación del método de Kissinger para la obtención de la energía de activación.

Conocido el valor de E_a , se ha calculado $n(X)$ (Figura 5.21a), obteniéndose valores inferiores a la unidad durante toda la transformación, indicativo de la pérdida de información del proceso de crecimiento. De hecho, la cinética de la MT presenta velocidades de crecimiento del orden de la velocidad del sonido (146), lo que en el análisis JMAK se manifiesta como un crecimiento instantáneo que conlleva valores de n sólo afectados por la nucleación, como predicen los modelos instantáneos de crecimiento usados para describir los procesos de nanocrystalización (136). Por otro lado, el fenómeno de nucleación en las MT se presenta en forma de avalanchas distribuidas en un cierto rango de temperaturas (159). Estas características condicionan la utilidad de la interpretación de la cinética de las transformaciones martensíticas en el marco de la teoría clásica JMAK, limitándonos exclusivamente a

comentar que la no constancia del proceso de nucleación (a través de la variabilidad de la energía de activación, por ejemplo) puede afectar a los valores de $n(X)$ inferiores a la unidad (ver Figura 5.21b).

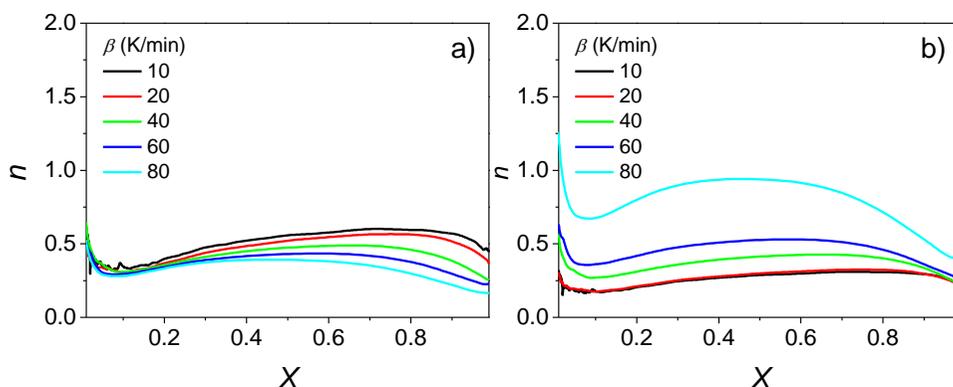


Figura 5.21. Exponente de Avrami en función de la fracción transformada usando el valor de energía de activación a) de Kissinger y b) obtenido de k_M para cada valor de β (ver Fig. 5.23).

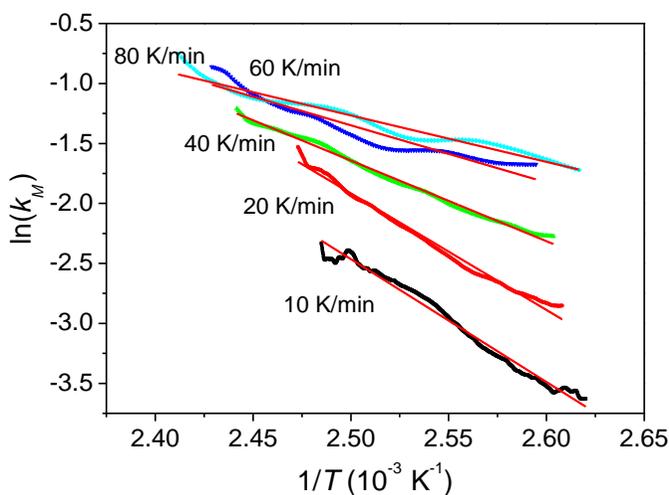


Figura 5.22. Ajuste lineal de la dependencia térmica de k_M a diferentes β .

Como alternativa a la ecuación JMAK, las MT pueden ser descritas como una reacción autocatalítica de primer orden (127), en las que la velocidad de la transformación es proporcional tanto a la cantidad de las fases iniciales como a las del producto final:

$$\frac{dX}{dt} = k_M X(1 - X), \quad (5-28)$$

donde k_M es un factor de frecuencia, para el que generalmente se considera una

dependencia con la temperatura tipo Arrhenius, que se caracteriza a través de una energía de activación E_a , como $k_M(T) = k_{M0} \exp(-E_a/RT)$. Para comprobar dicha dependencia, en la Figura 5.22 se ha representado $\ln(k_M)$ vs $1/T$ en el rango $0.10 < X < 0.99$ para una de las muestras analizadas a las diferentes β . El rango explorado de X responde al intento de eliminar en el análisis el efecto de una determinación incorrecta de la línea de base, que afecta especialmente a los valores extremos de X . La linealidad esperada entre ambos parámetros ($R^2 > 0.9$) se observa claramente para todos los experimentos realizados a velocidades inferiores a 60 K/min, confirmando lo apropiado de la aproximación tomada y la dependencia tipo Arrhenius de k_M .

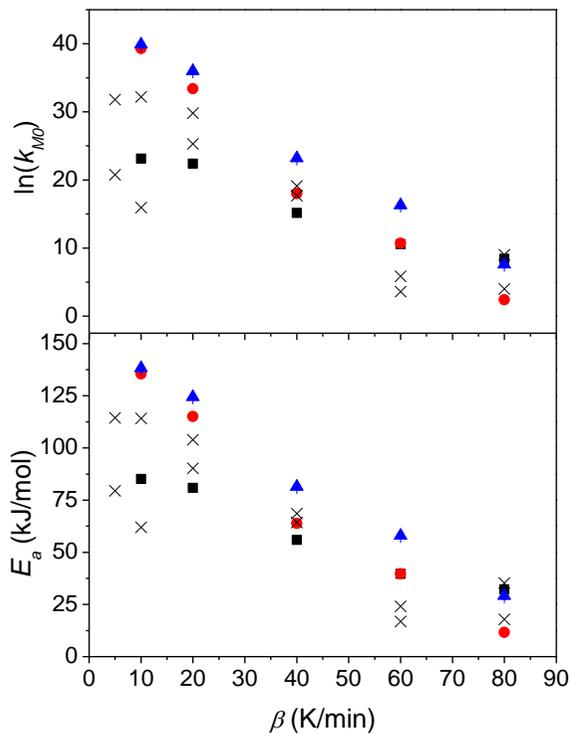


Figura 5.23. Dependencia del prefactor de frecuencia, k_{M0} , y de E_a en función de β . Los símbolos sólidos corresponden a medidas realizadas en las muestras sometidas a diferentes velocidades, las cruces recogen medidas sobre muestras sometidas a un único calentamiento.

A partir de la representación mostrada en la Figura 5.22 se pueden obtener los valores de E_a y del prefactor k_{M0} a partir de la pendiente y del corte de ordenadas, respectivamente. La Figura 5.23 recoge los valores obtenidos tanto para los tres trozos diferentes de cinta medidos a diferentes β como para medidas individuales efectuadas a distintas velocidades, observándose una disminución general de ambos parámetros con el aumento de β . El descenso de E_a con β coincide con el comportamiento encontrado previamente en cintas de composición Ni-Mn-Sn (161). Los valores de E_a

obtenidos han permitido recalcular los exponentes de Avrami (ver Fig. 5.21b)

La dependencia con β no sólo afecta a la frecuencia k_M y a los parámetros cinéticos que la definen, sino que además se observa un claro incremento de la entalpía de la MT con β (Figura 5.24), que aumenta de ~ 3.5 W/g para $\beta=10$ K/min a ~ 5 W/g para $\beta>40$ K/min.

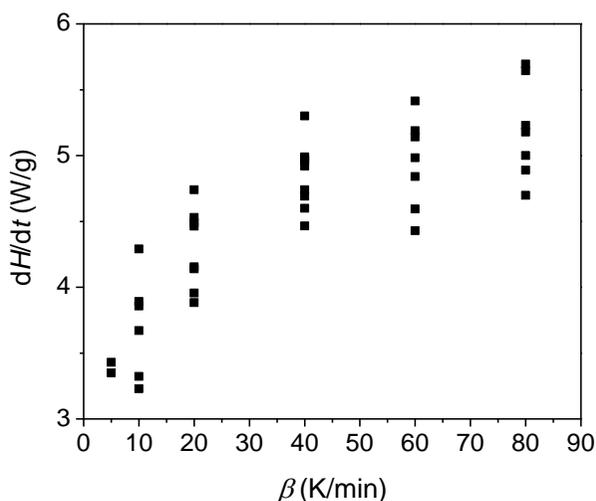


Figura 5.24. Entalpía de la MT en función de β para muestras precalentadas hasta 473 K.

En la Figura 5.23, además, se observa una clara interdependencia entre el comportamiento del prefactor k_{M0} y la E_a , lo que implica un efecto de compensación entre ambos parámetros (162). De hecho, la relación entre $\ln(k_{M0})$ y E_a se muestra en la Figura 5.25 y puede ajustarse a una recta como:

$$\ln(k_{M0}) = \ln(k_{00}) + mE_a, \quad (5-29)$$

con $\ln(k_{00})=-0.5(3)$ (con k_{00} en Hz) y $m=2.81(5)10^{-4}$ mol/J. Este resultado nos permite redefinir la dependencia tipo Arrhenius de k_M como:

$$k_M(T) = k_{00} \exp\left(-\frac{Q(1 - mRT)}{RT}\right). \quad (5-30)$$

Esta ecuación predice una temperatura, $T_{at} = \frac{1}{mR} = 428(8)$ K, a la que el proceso sería atérmico, lo que es coherente con que las temperaturas A_{end} (Figura 5.19) no superen este valor.

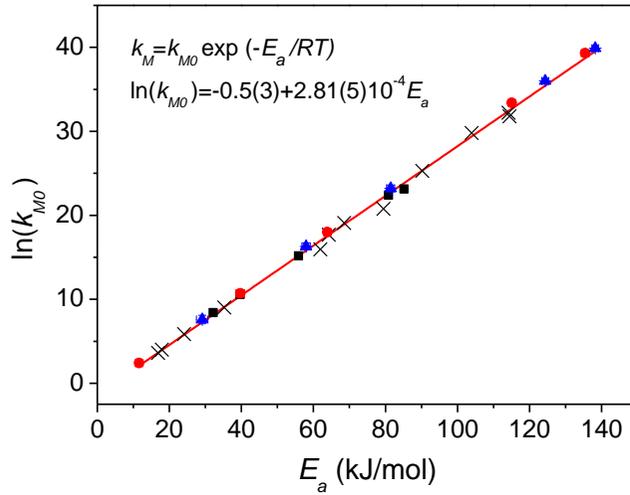


Figura 5.25. Representación gráfica del efecto de compensación existente entre $\ln(k_{M0})$ y E_a . Los diferentes símbolos sólidos corresponden a diferentes trozos de cinta, mientras que las cruces corresponden a registros individuales.

Finalmente, considerando la dependencia térmica de $k_M(T)$ y a partir de la integración de la ecuación (5-28) (tomando una temperatura de referencia T_0) se puede obtener una expresión para la dependencia térmica de la fracción transformada como:

$$X(T) = \frac{X_0}{(1 - X_0)e^{-B(T)} + X_0}, \quad (5-31)$$

donde X_0 es el valor de X tomado como referencia para evitar la indefinición en $X=0$ y

$$B(T) = \int_{T(X_0)}^T \frac{k_{00}}{\beta} e^{mE_a} e^{-E_a/RT} dT, \quad (5-32)$$

que depende solamente de E_a . Aunque dicha integral podría resolverse numéricamente, puede obtenerse una expresión analítica (aunque aproximada) considerando una expansión lineal de Taylor alrededor de X_0 :

$$X(T) = \frac{X_0}{(1 - X_0) \cdot \exp\left\{\frac{k_{00}}{\beta} e^{E_a(m-\frac{1}{RT_0})} \cdot \left(1 + \frac{Q}{RT_0^2} \frac{(T - T_0)^2}{2}\right)\right\} + X_0}. \quad (5-33)$$

Los valores de k_{00} y la pendiente m son comunes a todas las muestras, pese a la dispersión observada en la Figura 5.19. Empleando estos valores se puede obtener E_a imponiendo el valor experimental de X a una única temperatura, lo que permitirá, a partir de la ecuación (5-33), recuperar $X(T)$ en todo el rango.

Este análisis se ha realizado, como ejemplo, para dos curvas experimentales realizadas a la misma muestra y diferentes β . Dicho análisis se recoge en la Figura 5.26, donde se muestran tanto las curvas experimentales como las obtenidas a través de la ecuación (5-33) en el rango $0.1 < X < 0.99$, para lo que se ha considerado el valor de T_0 como el de la temperatura que corresponde a $X_0=0.269$ y tomando la temperatura del pico de la MT, T_{peak} , para la obtención del valor de E_a , en buen acuerdo con los mostrados en la Figura 5.23.

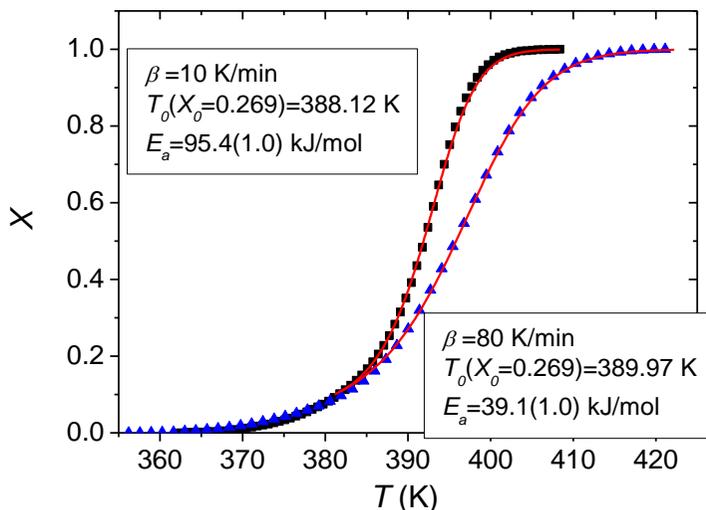


Figura 5.26. Fracción transformada en función de la temperatura obtenida a las velocidades de calentamiento indicadas. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas a los teóricos. Se muestran los parámetros utilizados en la ecuación (5-33) para la obtención de las curvas teóricas.

A pesar de la dispersión observada en las temperaturas características de la MT (Figura 5.19), se ha obtenido una ecuación general que describe satisfactoriamente la cinética de la MT de la muestra analizada conocida X a dos temperaturas diferentes.

5.5. Conclusiones

En este capítulo se ha analizado la cinética de las transformaciones que exhiben los materiales estudiados en este trabajo. De los resultados obtenidos pueden derivarse las siguientes conclusiones:

- ❖ Aunque la teoría JMAK proporciona un marco teórico en el que analizar la cinética de diversas transformaciones, las particularidades de los procesos reales pueden implicar ciertas desviaciones de los postulados de

Kolmogorov, impidiendo una aplicación directa de dicha teoría.

- ❖ Durante la desvitrificación de las aleaciones amorfas Fe-Zr y Fe-Nb, la transformación cinética implica la formación de diferentes fases. Para un análisis detallado del exponente local de Avrami se ha considerado el proceso total como suma de dos procesos parcialmente solapados. Esto ha permitido determinar los parámetros cinéticos de los procesos individuales en el caso de la aleación con Zr (formación de los intermetálicos Fe_2Zr y $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$). Dicho análisis no pudo aplicarse satisfactoriamente al caso de la aleación con Nb debido al fuerte solapamiento existente en la formación de las diferentes fases (formación de los intermetálicos Fe_2Nb y Fe_7Nb_6 y la fase $\alpha\text{-Fe}$). Los parámetros cinéticos se han asignado a la formación de la fase Fe_2Nb , mayoritaria en este caso.
- ❖ Se ha analizado la cinética de nanocrystalización de dos aleaciones tipo FINEMET utilizando una aproximación no isoterma de la teoría clásica de nucleación y crecimiento. Los valores del exponente de Avrami se reducen desde 2.5 y 1.5 (para las aleaciones con 3 y 5 at. % de Nb) hasta valores inferiores a la unidad según avanza el proceso de nanocrystalización. Esta evolución de los valores de n se explica como una consecuencia del rápido bloqueo del crecimiento de los nanocristales.
- ❖ La alta velocidad de crecimiento de las fases participantes en las transiciones martensíticas impide la aplicación directa de la teoría JMAK a su estudio, pues se obtienen valores del exponente de Avrami inferiores a la unidad durante toda la transformación debido a la pérdida de información del proceso de crecimiento.
- ❖ La producción de la aleación Heusler mediante enfriamiento ultrarrápido conduce a una fuerte dispersión de los parámetros que caracterizan la transformación martensítica, que es atenuada tras tratamientos térmicos conducentes a la relajación de las tensiones acumuladas.
- ❖ La cinética de la transformación martensítica responde a un proceso autocatalítico, en el que la tasa de transformación es proporcional a las fracciones de fase de los productos inicial y final. Un análisis detallado de la transformación ha permitido la obtención de una ecuación cinética general que describe satisfactoriamente la transformación martensítica a través de la dependencia térmica del factor de frecuencia.

5.6. Conclusions

This chapter has analyzed the kinetics of the transformation exhibited by the materials studied in this work. The following conclusions can be drawn from the obtained results:

- ❖ The JMAK theory provides a theoretical framework to analyze the kinetics of various transformations. However, the particularities of the real processes may imply deviations from Kolmogorov's postulates, preventing a direct application of this theory.
- ❖ During the devitrification of the amorphous Fe-Zr and Fe-Nb alloys, the kinetic transformation involves the formation of different phases. Considering the total transformation process as the sum of two partially overlapping processes, a detailed analysis of the local Avrami exponent allows to determine the kinetic parameters of each of the individual processes in the case of the Fe-Zr alloy (formation of Fe₂Zr and Fe₂₃Zr₆ intermetallics). This analysis could not be satisfactorily applied to the case of the devitrification of the alloy with Nb due to the strong overlapping in the formation of the different products (Fe₂Nb and Fe₇Nb₆ intermetallic and the α -Fe phases). The kinetic parameters have been assigned to the formation of the intermetallic Fe₂Nb, the majority phase.
- ❖ The nanocrystallization kinetics of two FINEMET-type alloys has been analysed using a non-isothermal approximation of the classical nucleation and growth theory. The values of the Avrami exponent decrease from 2.5 and 1.5 (for the alloys with 3 and 5 at. % Nb, respectively) to values below one as the nanocrystallization process progresses. These values are explained as a consequence of the rapid blocking of nanocrystal growth.
- ❖ The high growth rate of the phases involved in martensitic transitions prevents the direct application of the JMAK theory to their study, characterized by values of the Avrami exponent lower than unity during the whole transformation due to the loss of information of the growth process.
- ❖ The production of the Heusler alloy by rapid quenching techniques leads to a strong dispersion of the parameters characterizing the martensitic transformation. This dispersion is attenuated after heat treatments leading to a relaxation of the stored stresses.
- ❖ The kinetics of the martensitic transformation can be described as a first-order autocatalytic process, in which the transformation rate is proportional to the

phase fractions of the initial and final products. A detailed analysis of the transformation has allowed to obtain a general kinetic equation that satisfactorily describes the martensitic transformation through the thermal dependence of the frequency factor.

6. GEOMETRÍA Y HETEROGENEIDAD EN MUESTRAS MAGNÉTICAS

En este capítulo se analiza la influencia de dos factores experimentales en la respuesta magnética de los materiales: la geometría de la muestra y sus inhomogeneidades composicionales. Además, se propone un procedimiento para determinar los parámetros de la distribución de temperaturas de transición en materiales ferromagnéticos inhomogéneos, haciendo uso tanto de medidas experimentales como de cálculos numéricos.

The influence of two experimental factors on the magnetic response of materials has been covered in this chapter, the sample geometry of the sample and its compositional inhomogeneities. Moreover, a procedure for the determination of the parameters of the transition temperature distribution in a compositionally inhomogeneous ferromagnetic material has been proposed. Both experimental measurements and numerical calculations were used.

6.1. Geometría de la muestra

Cuando se realizan medidas magnéticas de un material ferromagnético, la geometría de la muestra es un factor a tener en cuenta, ya que, en principio, es indispensable para determinar el campo magnético interno del material, \vec{H} (18). La muestra una vez imanada genera polos magnéticos en sus bordes creando un campo magnético que se opone al aplicado, conocido como campo desimanador, \vec{H}_D . Por consiguiente, el campo magnético interno de un material bajo la acción de un campo magnético aplicado, \vec{H}_{app} , puede expresarse como:

$$\vec{H} = \vec{H}_{app} + \vec{H}_D. \quad (6-1)$$

En el caso de geometrías elipsoidales, donde la imanación \vec{M} es uniforme en toda la muestra, \vec{H}_D y \vec{M} se relacionan a través del factor desimanador N_D como:

$$\vec{H}_D = -N_D \vec{M}, \quad (6-2)$$

donde el signo negativo indica que \vec{H}_D tiene una dirección opuesta a \vec{M} y, por tanto, N_D es definido positivo. Las ecuaciones (6-1) y (6-2) implican que el campo interno que presenta cualquier material magnético será menor que el aplicado sobre el mismo. En la Tabla 6.1 se han recogido valores de N_D característico de algunas geometrías en ciertas direcciones de aplicación del campo magnético externo. Aunque generalmente el factor desimanador es una magnitud tensorial, ya que relaciona dos magnitudes vectoriales, las direcciones principales del elipsoide conducen a relaciones escalares. Además, en primera aproximación, puede utilizarse un valor efectivo de este parámetro para determinar el campo interno, incluso en geometrías no elipsoidales (aunque en esos casos N_D no es puramente geométrico y puede depender de otros parámetros, como el campo o la distribución del tamaño de partículas (163)).

La determinación de la respuesta magnética en función del campo, independientemente de la forma, requiere de la consideración de N_D . Para la validación experimental de este hecho, se ha analizado el efecto del factor desimanador en la determinación del cambio de entropía magnético, ΔS_M , a partir de curvas de imanación específica en función de la temperatura y del campo, $\sigma(T, H)$. Para ello, se ha seleccionado un material magnetocalórico con una transición magnética de segundo orden (SOPT), ya que su análisis es más directo que en el caso de materiales con una transición magnética de primer orden (FOPT). Entre los materiales que presentan una SOPT, además del paradigmático Gd, las aleaciones amorfas han sido ampliamente estudiadas en el marco del MCE (164-166) y, aunque la magnitud de la respuesta magnetocalórica de estos sistemas no puede competir con

la del Gd o con sistemas que presentan una FOPT, estos materiales presentan una T_c fácilmente modificable con variaciones composiciones pequeñas y una histéresis magnética prácticamente inexistente (164-166). La aleación amorfa Fe₇₀Zr₃₀ preparada por molienda mecánica, y ya caracterizada previamente en el capítulo 3, ha sido elegida para este análisis.

Tabla 6.1. Factor desimanador característico de ciertas geometrías en función de la dirección de imanación de la muestra.

Geometría de la muestra	Dirección de aplicación del campo	N_D
Acicular	A lo largo del eje largo	~ 0
	Perpendicular al eje largo	$\sim 1/2$
Esfera	Cualquier dirección	$1/3$
Película delgada	En el plano	~ 0
	Perpendicular al plano	~ 1

Como se ha visto anteriormente, mediante aleado mecánico se producen muestras en forma de polvo, generalmente no uniformes, por lo que a la hora de realizar medidas magnéticas el efecto de N_D no es despreciable. Como primera aproximación se suele considerar $N_D=1/3$, valor que corresponde a una partícula esférica. Sin embargo, una aproximación más realista para el cálculo de N_D es considerar un conjunto de partículas de polvo compactadas, como recoge Coey (166):

$$N_D^{total} = N_D^{particula} + f(N_D^{pack} - N_D^{particula}), \quad (6-3)$$

donde f es la fracción de empaquetamiento de las partículas de polvo. Según la ecuación (6-3), el factor desimanador de la muestra completa, N_D^{total} , depende de la geometría de las partículas individuales (con factor desimanador $N_D^{particula}$) y de la geometría del conjunto en que se empaquetan (con factor desimanador N_D^{pack}). En el límite de máxima densidad, con $f=1$, N_D^{total} se reduce a N_D^{pack} . En el caso contrario, en el que $f=0$, N_D^{total} se reduce a $N_D^{particula}$. Ambos casos límite son difícilmente alcanzables. Por un lado, las fracciones de empaquetamiento cercanas a la unidad implican técnicas de prensado en caliente y, por tanto, tratamientos térmicos no deseables que podrían destruir las fases metaestables producidas durante la molienda. El otro caso extremo supone emplear polvo suelto, cuyo movimiento en presencia del

campo altera las medidas de imanación.

El factor desimanador efectivo puede ser estimado experimentalmente a partir de la dependencia térmica y magnética del inverso de la susceptibilidad magnética aparente, χ_a^{-1} . Esta magnitud está relacionada con la susceptibilidad magnética real, χ , que se define a partir del cociente entre la imanación y el campo magnético interno, H , como:

$$\chi^{-1} = \frac{H}{M} = \frac{H_{app} - N_D M}{M} = \chi_a^{-1} - N_D. \quad (6-4)$$

Por tanto, en el caso de materiales con una gran susceptibilidad magnética, se tiene que $\chi^{-1} \ll N_D$ y, entonces, N_D puede aproximarse al inverso de la susceptibilidad aparente. Para asegurarnos de estar en el rango de aplicabilidad adecuado para la aproximación $\chi_a^{-1} \approx N_D$ en la ecuación (6-4), han de cumplirse dos condiciones:

- 1) A un campo aplicado constante y suficientemente bajo, M debe ser independiente de la temperatura (a temperaturas suficientemente por debajo de la T_C).
- 2) A una temperatura constante (perteneciente al rango anterior) y a campos suficientemente bajos M debe ser proporcional al campo magnético aplicado.

Se ha determinado N_D de muestras de la aleación Fe₇₀Zr₃₀ parcialmente amorfas tras diferentes tiempos de molienda. En el caso de los polvos molidos durante 50 h, se prepararon dos tipos de muestras para obtener diferentes N_D . En el primer caso, el polvo fue prensando en cápsulas de plata, aplicando 2 toneladas con una prensa hidrostática, obteniéndose un disco de 4.5 mm de diámetro y ~0.3 mm de espesor. Este método de preparación también se aplicó a polvos obtenidos tras 6.5, 8.5, 12.5, 16 y 30 h de molienda. En el segundo caso, el polvo fue empaquetado en una cápsula de plata para obtener un empaquetamiento aproximadamente esférico (al que se denominará irregular a partir de ahora), y se añadió pegamento para prevenir el movimiento de los polvos durante las medidas.

El procedimiento para la obtención de N_D se ejemplifica en la Figura 6.1 para el caso de la muestra irregular. A temperaturas bajas, suficientemente alejadas de T_C , $T < 180$ K, se ha obtenido un valor de σ prácticamente independiente de la temperatura para campos aplicados pequeños, $H_{app} < 40$ kA/m. La dependencia lineal entre M y H_{app} , se ha utilizado para estimar N_D . La evolución continua de las curvas nos permite acotar el valor efectivo de N_D al valor límite del inverso de la pendiente con la disminución de la temperatura y el campo.

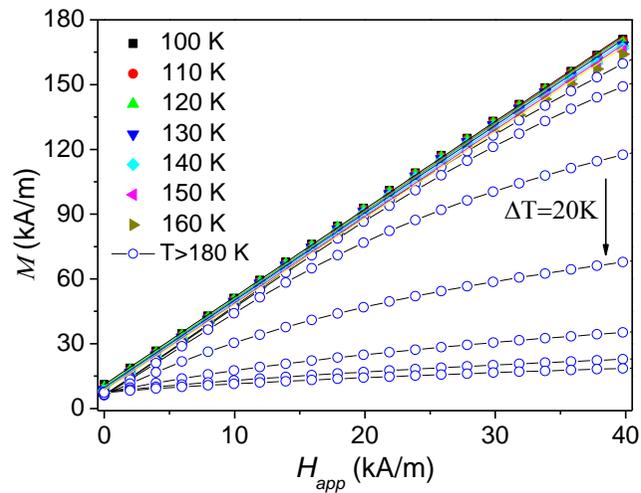


Figura 6.1. Curvas de imanación isoterma tras 50 h de molienda (forma irregular).

Los valores obtenidos para los diferentes tiempos de molienda se han recogido en la Tabla 6.2, pudiéndose observar que a mayor tiempo de molienda se obtiene un valor menor de N_D . La homogeneización de la muestra y la disminución del tamaño de cristal con el aumento del tiempo de molienda podría explicar la tendencia observada. De hecho, un aumento de la fracción de empaquetamiento del material magnético produce una reducción de N_D (167).

Tabla 6.2. Factor desimanador tras diferentes tiempos de molienda.

Tiempo de molienda (h)	N_D
6.5	0.26(2)
8.5	0.172(5)
12.5	0.121(8)
16	0.120(2)
30	0.112(5)
50 (disco)	0.109(3)
50 (irregular)	0.247(2)

La Figura 6.2a muestra la dependencia del cambio de entropía magnética, ΔS_M , con la

temperatura de las muestras tras 50 h de molienda, corrigiendo y sin corregir el factor desimanador. A pesar de que la forma de las muestras es diferente, no se observa una diferencia significativa en los resultados obtenidos. De hecho, despreciar el campo desimanador apenas afecta a ΔS_M , que se reduce $\sim 5\%$. En cualquier caso, las pequeñas diferencias encontradas en ΔS_M son mayores que los errores experimentales.

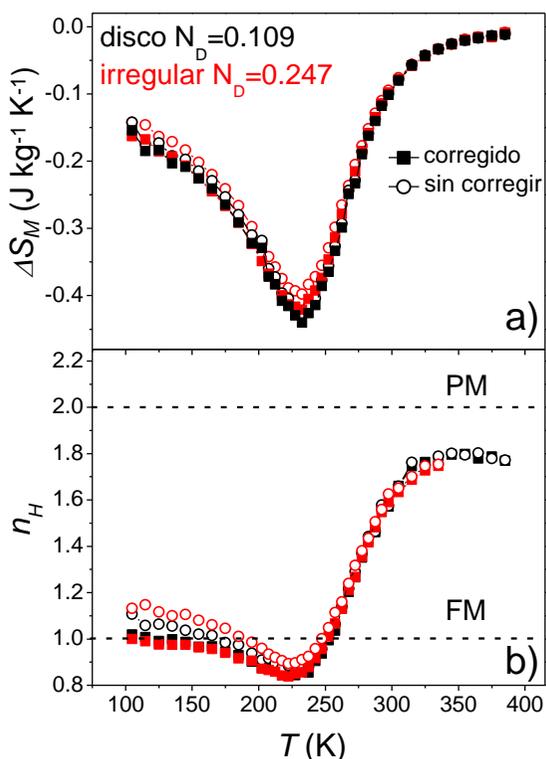


Figura 6.2. a) Cambio de entropía magnética y b) del exponente n_H con la temperatura a $\mu_0\Delta H=1$ T con (cuadrados rellenos) y sin (círculos vacíos) corregir el factor desimanador para las dos muestras preparadas a partir de los polvos obtenidos tras 50 h de molienda.

La Figura 6.2b muestra la dependencia con la temperatura del exponente n_H , que describe la variación de ΔS_M con el campo magnético. Los valores obtenidos sin corregir el factor desimanador muestran desviaciones respecto a lo esperado teóricamente en la región ferromagnética (que es la región afectada por el campo desimanador). De hecho, para un material ferromagnético con una SOPT, se ha demostrado que el exponente n_H es independiente de la composición y del campo magnético en dos regiones suficientemente alejadas de la transición: $n_H=1$ en la región ferromagnética, y $n_H=2$ en la región paramagnética (168). Además, a $T=T_C$, el exponente n_H está relacionado con los exponentes críticos (β , γ , δ) a través de la expresión:

$$n_H = 1 + \frac{\beta - 1}{\beta + \gamma} = 1 + \frac{1}{\delta} \left(1 - \frac{1}{\beta}\right). \quad (6-5)$$

Una vez que N_D es considerado, el exponente n_H recupera en la zona ferromagnética el comportamiento predicho por la teoría. En la zona paramagnética, el valor predicho teóricamente, $n_H=2$, no se alcanza. Este hecho ha sido observado previamente para otros tipos de materiales y ha sido adscrito al carácter bifásico de las muestras analizadas (169), lo que estaría en concordancia con la existencia de la fase ferromagnética remanente α -Fe(Zr), observada mediante MS y descrita en el capítulo 3. En definitiva, el exponente n_H para $T > T_C$ muestra un valor entre uno, correspondiente a la impurezas ferromagnéticas de la fase α -Fe(Zr), y dos, correspondiente a la fase amorfa paramagnética. Para mostrar esta dependencia, se han analizado diferentes aleaciones parcialmente amorfas tras 6.5, 8.5, 12.5, 16 y 30 h de molienda.

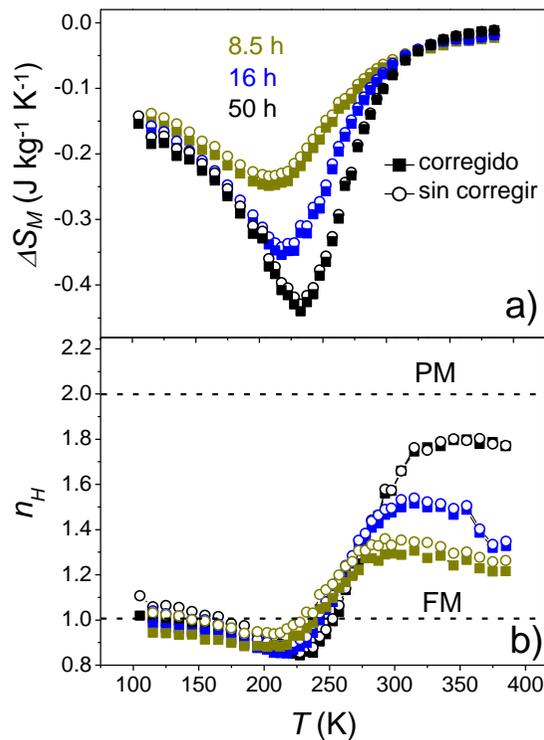


Figura 6.3. a) Cambio de entropía magnética y b) de del exponente n_H con la temperatura a $\mu_0\Delta H=1$ T para valores corregidos (cuadrados rellenos) y sin corregir (círculos vacíos) teniendo en cuenta N_D para muestras con diferentes tiempos de molienda y preparadas en forma de disco.

La Figura 6.3a recoge $\Delta S_M(T)$ a $\mu_0\Delta H=1$ T de muestras en forma de disco tras

diferentes tiempos de molienda, tras corregir y sin corregir el N_D . Con el incremento del tiempo de molienda se produce un aumento de $|\Delta S_M|$ debido al desarrollo de la fracción amorfa, que es la responsable de la transición magnética estudiada.

Tabla 6.3. Valores experimentales de $|\Delta S_M|$ para aleaciones basadas en Fe-Zr producidas por diferentes técnicas.

Composición	Técnica	T_C (K)	$\mu_0\Delta H$ (T)	$ \Delta S_M $ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	Ref.
Fe ₇₀ Zr ₃₀	MA	230	1.5	0.6	Este trabajo
Fe ₇₀ Zr ₃₀	MA	244	1.5	~0.45	(170)
Fe ₉₁ Zr ₉	RQ	233	1.5	1.22	(171)
Fe ₉₀ Zr ₁₀	RQ	245	1.5	1.36	(172)
Fe ₈₉ Zr ₁₁	RQ	263	1.8	1.3	(173)
Fe ₈₈ Gd ₂ Zr ₁₀	RQ	285	1.5	1.4	(174)

En la Tabla 6.3 se han recogido valores de $|\Delta S_M|$ para diferentes aleaciones basadas en Fe-Zr. El valor obtenido tras 50 h de molienda es similar a los recogidos en la literatura para la misma composición y producidas por aleado mecánico (MA). Sin embargo, $|\Delta S_M|$ es menor que los valores observados en cintas amorfas preparadas por enfriamiento ultrarrápido (RQ). Las curvas de muestras preparadas por esta técnica son más estrechas que en el caso de las preparadas por molienda, lo que sugiere una mayor concentración de inhomogeneidades composicionales en las muestras aleadas mecánicamente (175).

La Figura 6.3b recoge $n_H(T)$ a $\mu_0\Delta H=1$ T de muestras tras diferentes tiempos de molienda y en forma de disco, corrigiendo y sin corregir N_D . En la región ferromagnética, los valores de n_H tienden a la unidad una vez que N_D es tenido en cuenta. Con el aumento del tiempo de molienda se observa un incremento de n_H para $T>T_C$, relacionado con el desarrollo de la fracción amorfa.

El comportamiento del exponente n_H a $T=T_C$ y para $T>T_C$ puede ser explicado considerando el carácter bifásico de las muestras analizadas. Asumiendo que las fases no interactúan entre ellas, ΔS_M del sistema total puede estimarse como (176):

$$\Delta S_M = a_{imp}XH^{n_{Himp}} + a_p(1-X)H^{n_{Hp}}, \quad (6-6)$$

donde los índices p e imp corresponden a la fase principal (fase amorfa) y a las impurezas (fase α -Fe). Como las impurezas ferromagnéticas tienen una temperatura de Curie mucho mayor que la de la fase principal, $n_{H_{imp}}=1$ en el rango de temperaturas de interés, el exponente n_H puede obtenerse como (169):

$$n_H = \frac{a_{imp}H}{\Delta S_M} X (1 - n_{H_p}) + n_{H_p}. \quad (6-7)$$

Por tanto, es posible obtener n_{H_p} a partir del corte de ordenadas de la representación n_H frente $X/\Delta S_M$. Este análisis, que se muestra en la Figura 6.4, se ha realizado en dos situaciones: a $T=T_C$ y a la temperatura a la que el exponente n_H experimental posee un máximo local.

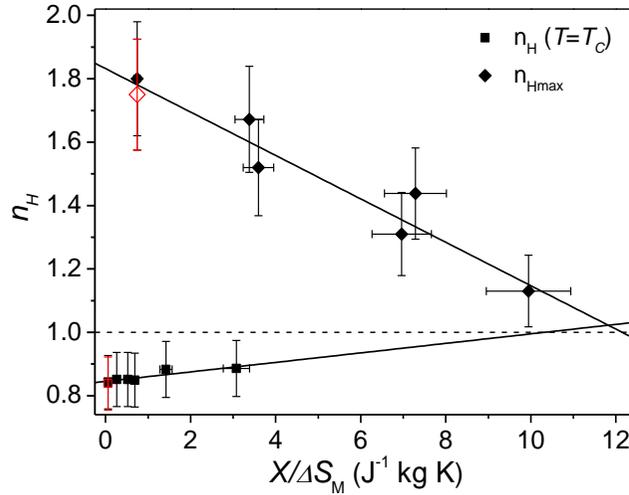


Figura 6.4. Exponente n_H en función de $X/\Delta S_M$ a $T=T_C$ (cuadrados) y a temperaturas superiores a T_C , donde el exponente es máximo (diamante). Los símbolos vacíos corresponden a los valores obtenidos para la muestra con forma irregular.

En el primer caso, usando los valores a T_C , un valor de $n_H=0.845(5)$ ha sido extrapolado para la fase amorfa pura. Algunos valores de n_H a T_C para muestras amorfas se han recogido en la Tabla 6.4. El valor obtenido es claramente superior al valor correspondiente a sustancias puras en modelos de campo medio, 0.67, y a aquellos obtenidos para aleaciones amorfas preparadas por enfriamiento ultrarrápido, ~ 0.75 . Valores elevados del exponente n_H a la temperatura de Curie en aleaciones aleadas mecánicamente han sido asociados a la existencia de una distribución de temperaturas de Curie (175). De hecho, una distribución de temperaturas de Curie, con una desviación estándar de unos 20 K, puede aumentar el valor del exponente n_H de 0.67 a ~ 0.8 en el caso de modelos de campo medio (175).

En el segundo caso, cuando aplicamos la ecuación (6-7) a temperaturas $T > T_c$, donde se alcanza un valor prácticamente constante de n_H , se observa una dependencia lineal de n_H con $X/\Delta S_M$, que debería alcanzar un valor $n_H=2$ a $X=0$. Además, la intersección entre las dos líneas rectas de la Figura 6.4 debería producirse en $n_H=1$. Ambas predicciones se cumplen con un error por debajo del 5 %. Las desviaciones podrían estar relacionadas con el hecho de asumir que las dos fases presentes en la muestra no interactúan entre ellas.

Tabla 6.4. Valores experimentales de n_{H_p} en aleaciones amorfas

Composición	Técnica	$n_{H_p}(T_c)$	Referencia
Fe ₂₉ Co ₄₀ B ₉ C ₂ Si ₃ Al ₅ Ga ₂ P ₁₀	RQ	~0.71	(177)
Fe ₅₉ Co ₁₄ B ₆ C ₄ Si ₃ Al ₅ Ga ₂ P ₁₀			
Fe ₈₃ Zr ₆ B ₁₀ Cu ₁	RQ	~0.74	(178)
Fe ₇₂ Cr ₂ Cu ₁ Nb ₃ Si _{15.5} B _{6.5}	RQ	~0.8	(179)
Fe ₇₅ Nb ₁₀ B ₁₅	MA	0.757(12)	(180)
Co ₆₂ Nb ₆ Zr ₂ B ₃₀	MA	0.89	(175)
Fe ₇₀ Zr ₃₀	MA	0.845(5)	Este trabajo

6.2. Heterogeneidad en la muestra

A pesar de una cuidadosa preparación, es común que las muestras experimentales presenten ciertas inhomogeneidades que afecten a sus características y, en particular, a su respuesta magnética. De hecho, estas inhomogeneidades pueden dar lugar a la existencia de una distribución de temperaturas de transición (181), lo que puede provocar un ensanchamiento de la dependencia de aquellas propiedades físicas en el entorno de la transición con respecto a las esperadas teóricamente para un sistema homogéneo. En este sentido, el conocimiento de los parámetros que caracterizan dichas distribuciones puede ayudar a obtener una descripción más realista del comportamiento de las muestras.

En este apartado se describen, brevemente, los principales factores responsables de la existencia de dichas distribuciones. Además, se describirán los efectos en la imanación, en la susceptibilidad paramagnética y en la respuesta magnetocalórica de los

materiales utilizando valores experimentales y cálculos numéricos. Por último, se propondrá un procedimiento para obtener los parámetros de dicha distribución que asumiremos gaussiana: el valor medio de la temperatura de Curie \overline{T}_C y la desviación estándar ΔT_C .

6.2.1. Fuentes y efectos de distribuciones

La inhomogeneidad composicional es una de las principales causas que inducen la presencia de distribuciones de temperaturas de transición en muestras experimentales. De hecho, muchas técnicas de preparación producen sistemas no perfectamente homogéneos. Debido a la estrecha relación que existe entre la composición y la temperatura a la que las transiciones magnéticas ocurren, la existencia de un gradiente composicional puede inducir la aparición de una distribución de temperaturas de transición. Este hecho afecta particularmente a la caracterización de muestras amorfas y fases cristalinas con un rango composicional amplio o que admiten defectos estructurales intrínsecos asociados a su grado de orden, como es el caso de aleaciones amorfas basadas en metales de transición, en los que la T_C puede ser fácilmente modificable con la incorporación de otros elementos. Por ejemplo, la T_C en las aleaciones amorfas Fe-B-Zr disminuye unos 200 K con la variación del contenido de Fe del 80 al 90 % (para un contenido constante de Zr) (182).

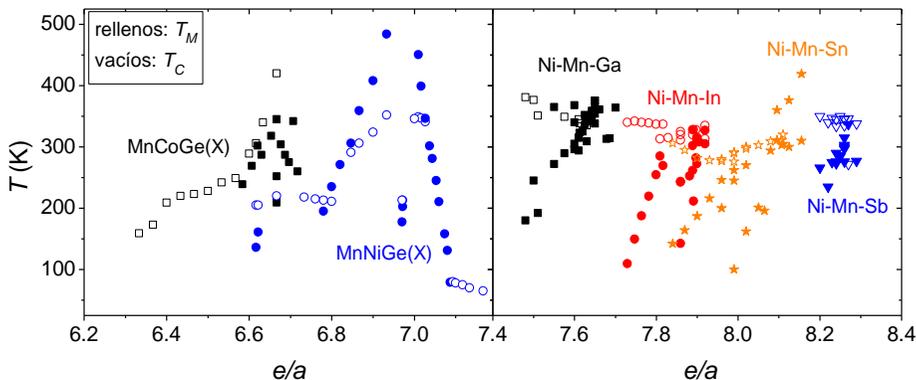


Figura 6.5. T_M y T_C (de la austenita) en función del número de electrones externos por átomo para a) dos familias de aleaciones semi Heusler y b) para cuatro familias de aleaciones Heusler. Los datos se han tomado del material suplementario de la referencia (17).

En el caso de las transiciones magnetoestructurales en aleaciones Heusler, la temperatura de transición entre las fases martensita y austenita, T_M , es mucho más sensible a la composición que las T_C de ambas fases. Este hecho se muestra en la Figura 6.5 para diferentes familias de aleaciones Heusler y semi-Heusler en función del

número de electrones por átomo, e/a , en las capas exteriores (17).

El tamaño de cristal también influye significativamente en las transiciones magnéticas, particularmente cuando es del orden de la longitud de correlación de intercambio magnético, es decir, del orden del nanómetro. De hecho, la reducción del tamaño de cristal hasta la escala nanométrica ha optimizado tanto las propiedades magnéticas blandas, con nanocristales de la fase α -Fe embebidos en una matriz amorfa (25), como las propiedades magnéticas duras, con composites nanocristalinos basados en FeNdB (183).

La variación del tamaño de cristal puede tener un efecto importante en sistemas que presentan una transición magnetoestructural. Por un lado, se ha observado que su disminución induce la estabilización de la fase austenita en diferentes aleaciones Heusler producidas por enfriamiento ultrarrápido (184-186). Por otro lado, también se ha descrito un desplazamiento de T_M , y de las T_C de las dos fases implicadas, a valores inferiores con la disminución del tamaño de cristal. Incluso se ha encontrado un tamaño de cristal crítico, por debajo del cual la MT se suprime (187, 188).

El orden atómico también puede jugar un papel importante a la hora de producir una variación en la respuesta magnética de los sistemas si son comparados con aquellos teóricamente puros. De hecho, la estructura cristalina de aleaciones preparadas por enfriamiento ultrarrápido, Heusler u otras aleaciones que experimentan MT, depende en gran medida de la composición y de la tasa de enfriamiento. Este método de producción puede producir desorden atómico y, por tanto, influiría en las propiedades magnéticas de los sistemas. En el caso de las aleaciones Ni-Fe-Ga, el carácter ferromagnético de las muestras depende de las interacciones Fe-Fe (46). La presencia de átomos de Fe en los sitios de Ni o Ga provoca la modificación de las interacciones magnéticas y, por tanto, la variación tanto de las T_C como de T_M .

También se ha encontrado que la aplicación de presión afecta a las transiciones magnéticas, ya que la interacción entre los átomos dependerá de la distancia a la que se encuentren (189, 190). En el caso de las aleaciones Heusler, la dependencia de T_C con la presión es compleja. Por ejemplo, mientras que para el sistema $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{MnIn}$, T_C aumenta con el incremento de la presión, para el sistema $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{MnSn}$, T_C aumenta con la presión para $x < 0.7$ pero disminuye para $x > 0.7$ (191). Por otro lado, se ha mostrado que aplicar presión en cintas preparadas por enfriamiento ultrarrápido puede modificar la estructura de la fase martensita y modificar T_M (ver apartado 4.1.2).

Aunque se han descrito individualmente los diferentes factores que pueden provocar la aparición de distribuciones de temperaturas de transición, en general, varios factores podrían afectar simultáneamente. Por ejemplo, en sistemas preparados por

enfriamiento ultrarrápido en forma de cinta es típico encontrar desorden estructural y cierto gradiente en el tamaño de cristal entre ambos lados de la cinta.

6.2.2. Determinación experimental de los parámetros de la distribución

El efecto más directo que produce la existencia de una distribución de temperaturas de transición en la respuesta magnética de un material es la dispersión de las temperaturas de transición magnética, en comparación con el comportamiento característico de los sistemas teóricamente puros. Para mostrar dicho efecto, diferentes curvas de imanación en función de la temperatura y del campo magnético, han sido obtenidas numéricamente con una aproximación de campo medio basada en la función de Brillouin. Para ello, se ha considerado la imanación como una suma de curvas individuales con una cierta temperatura de Curie, cuyo peso relativo fue asignado considerando una distribución gaussiana. Por tanto, la contribución total a la imanación puede expresarse como:

$$M(H, T, \bar{T}_C, \Delta T_C) = \sum_{T_C=1\text{K}}^{\bar{T}_C+\epsilon} M(H, T, T_C) \rho(T_C, \bar{T}_C, \Delta T_C), \quad (6-8)$$

donde ΔT_C es la desviación estándar de la distribución, \bar{T}_C es el valor medio de la temperatura de Curie, ϵ es el rango de la distribución por encima de la Curie utilizado en el cálculo y la función $\rho(T_C, \bar{T}_C, \Delta T_C)$ es la distribución gaussiana. Los valores extremos de T_C , 1 K y $\bar{T}_C + \epsilon$, se asumen por simplicidad en el cálculo y se encuentran suficientemente alejados como para tener una contribución despreciable fuera del rango considerado.

Siguiendo un razonamiento similar, la susceptibilidad paramagnética, χ_p , puede ser construida con una distribución de temperaturas de Curie. Para ello, se ha considerado que cada contribución individual χ_{ideal} es cero para $T < T_C$ (siendo T_C la temperatura de Curie de cada contribución específica) y que se comporta según la ley de Curie-Weiss para $T > T_C$. Por tanto, χ_p puede expresarse como:

$$\chi_p(H, T, \bar{T}_C, \Delta T_C) = \sum_{T_C=1\text{K}}^{\bar{T}_C+\epsilon} \chi_{ideal}(H, T, T_C) \rho(T_C, \bar{T}_C, \Delta T_C). \quad (6-9)$$

Por último, la contribución total del cambio de entropía magnética, puede expresarse como:

$$\Delta S_M(H, T, \bar{T}_C, \Delta T_C) = \sum_{T_C=1\text{K}}^{\bar{T}_C+\epsilon} \Delta S_M^{ideal}(H, T, T_C) \rho(T_C, \bar{T}_C, \Delta T_C). \quad (6-10)$$

Las expresiones (6-8)-(6-10) fueron generadas numéricamente utilizando Matlab, asumiendo inicialmente una aproximación de campo medio basada en la función de Brillouin para describir las curvas de imanación. Para evitar la dependencia con el campo magnético y los posibles efectos de la estructura de dominios, no contemplados en la función de Brillouin, se ha considerado la imanación a campo cero o imanación de saturación, M_s . Para el cálculo de $\Delta S_M(T)$ se ha tomado desde campo nulo hasta un campo magnético aplicado máximo de $\mu_0 H=1$ T.

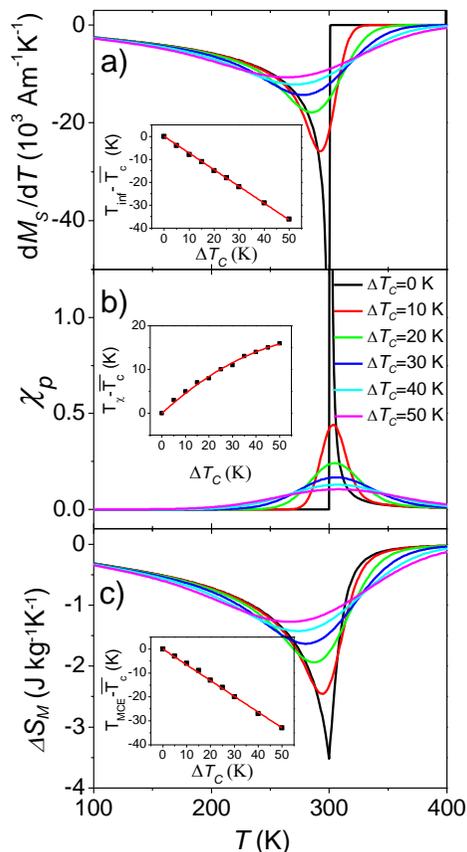


Figura 6.6. a) Curvas simuladas de dM_s/dT a partir de la ecuación (6-8) para diferentes ΔT_C . Recuadro interior: dependencia de $T_{inf}-\bar{T}_C$ con ΔT_C . b) Curvas simuladas de χ_p para diferentes ΔT_C . Recuadro interior: dependencia de $T_\chi-\bar{T}_C$ con ΔT_C . c) Curvas simuladas de ΔS_M a $\mu_0 \Delta H=1$ T. Recuadro interior: dependencia de $T_{MCE}-\bar{T}_C$ con ΔT_C . Todas las curvas se han obtenido considerando $\bar{T}_C=300$ K.

La Figura 6.6 muestra las curvas obtenidas a partir de las ecuaciones (6-8)-(6-10) para diferentes valores de ΔT_C (tomando $\bar{T}_C=300$ K). Se puede observar cómo las curvas de las tres magnitudes se ensanchan con el incremento de ΔT_C y las temperaturas de pico

se desplazan, lo que es más importante para el método que describiremos a continuación. Mientras que el punto de inflexión de las curvas $M_S(T) = M(T, H = 0)$, T_{inf} , y la temperatura correspondiente al máximo de cambio de entropía magnética, T_{MCE} , se desplazan hacia temperaturas inferiores con respecto a \bar{T}_C , la temperatura de pico de la susceptibilidad paramagnética, T_χ , se desplaza a temperaturas superiores.

La evolución de las temperaturas de pico de estas magnitudes en función de ΔT_C permite obtener las siguientes ecuaciones (ver recuadros internos en la Figura 6.6):

$$T_{inf}^{Weiss} - \bar{T}_C = -0.732(6)\Delta T_C, \quad (6-11)$$

$$T_\chi^{Weiss} - \bar{T}_C = 0.503(24)\Delta T_C - 0.0040(7)\Delta T_C^2, \quad (6-12)$$

$$T_{MCE}^{Weiss} - \bar{T}_C = -0.658(8)\Delta T_C, \quad (6-13)$$

donde el superíndice *Weiss* indica el uso de este modelo para describir la imanación. Estas ecuaciones muestran que $T_{inf}^{Weiss} < T_{MCE}^{Weiss} < \bar{T}_C < T_\chi^{Weiss}$. Por tanto, el uso de T_{inf}^{Weiss} y T_{MCE}^{Weiss} para determinar la T_C de una muestra lleva a una subestimación de este parámetro cuando existe una distribución de temperaturas de Curie. Por otro lado, la combinación de las ecuaciones (6-11)-(6-13) permite estimar los valores de \bar{T}_C y de ΔT_C , una vez que T_{inf}^{Weiss} , T_χ^{Weiss} y T_{MCE}^{Weiss} son conocidos.

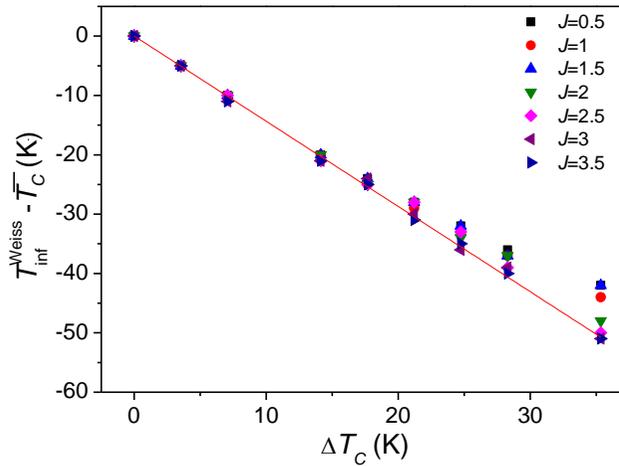


Figura 6.7. Desviación de T_{inf}^{Weiss} con respecto a \bar{T}_C en función de ΔT_C para diferentes J ($g=2$).

Los cálculos numéricos para obtener las ecuaciones (6-11)-(6-13) se realizaron considerando $\bar{T}_C=300$ K y los valores característicos del Gd (19), un momento angular $J=7/2$ y un factor de Landé $g=2$. La elección de estos parámetros no representa ningún inconveniente o pérdida de generalidad de los resultados obtenidos. De hecho, los cambios en \bar{T}_C no afectan a los parámetros de las ecuaciones obtenidas, excepto para

aquellos valores de $\overline{T_C}$ muy cercanos a cero y que supondrían un truncamiento importante de la gaussiana. Sin embargo, sí existe cierta dependencia con el momento angular, como se muestra en la Figura 6.7 en el caso de T_{inf}^{Weiss} y donde puede observarse que manteniendo $g=2$, válido para los metales de transición y el Gd, las diferencias sólo son apreciables para $\Delta T_C > 25$ K.

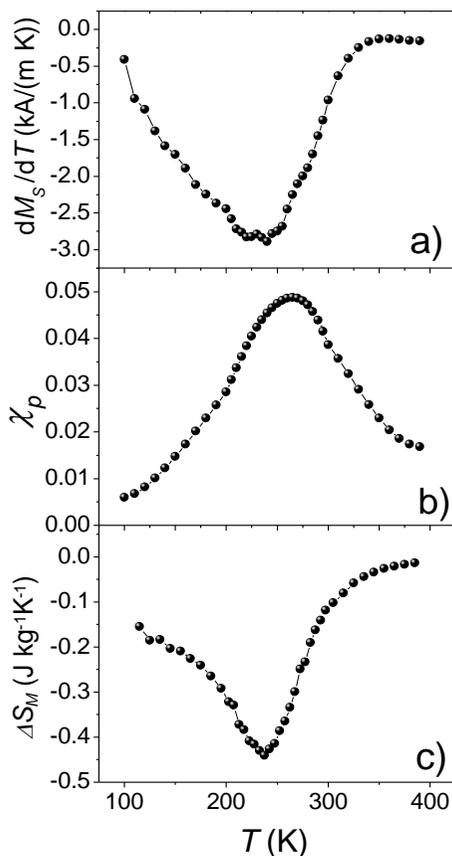


Figura 6.8. a) dM_S/dT y b) susceptibilidad paramagnética obtenidas a partir de la ley de aproximación a la saturación. c) Cambio de entropía magnética a $\mu_0\Delta H=1$ T. Los resultados corresponden a la muestra $Fe_{70}Zr_{30}$ tras 50 h de molienda.

Para determinar los valores experimentales de T_{inf} y de T_{χ} , la imanación de saturación, M_S , y la susceptibilidad paramagnética, χ_p , se pueden obtener a través de la ley de aproximación a la saturación (18):

$$M = M_S \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi_p H, \quad (6-14)$$

donde H es el campo interno. Teóricamente, el valor del parámetro a es una medida

de las inhomogeneidades estructurales causadas por defectos (192, 193) y b está relacionado con la anisotropía efectiva (194).

Para comprobar la validez experimental de los resultados derivados del análisis realizado, éstos han sido examinados con la dependencia magnetotérmica de la imanación de la muestra amorfa $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ aleada mecánicamente durante 50 h. La imanación de saturación y la susceptibilidad paramagnética se obtuvieron del ajuste de los datos de imanación a campo alto utilizando la ley de aproximación a la saturación. La Figura 6.8 muestra los resultados experimentales obtenidos para dM_S/dT , χ_p y ΔS_M calculados a $\mu_0\Delta H=1$ T, obteniéndose 230(3), 265(3) y 237.5(2.5) K para T_{inf}^{Weiss} , T_{χ}^{Weiss} y T_{MCE}^{Weiss} , respectivamente. Combinando estos resultados con las ecuaciones (6-11)-(6-13) se obtiene que $\bar{T}_c=253(3)$ K y $\Delta T_c=32(4)$ K.

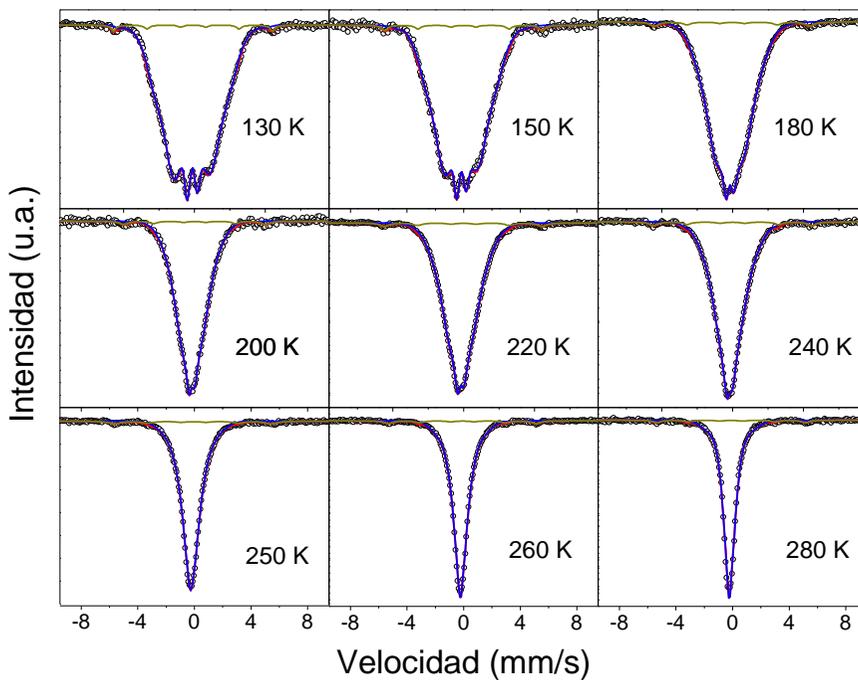


Figura 6.9. Espectros Mössbauer de la muestra $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ (50 h) a varias temperaturas. Los símbolos corresponden a los datos experimentales.

Para comprobar la validez de los datos obtenidos de la distribución de temperaturas de Curie, dicha distribución ha sido determinada experimentalmente a través de la evolución de la fracción paramagnética en espectros Mössbauer en función de la temperatura. Dichos espectros se muestran en la Figura 6.9. Para su ajuste se utilizaron dos contribuciones; un sitio ferromagnético a ~ 33 T y una distribución de campos hiperfinos, de 0 a 30 T. Mientras que el sexteto representa los átomos de Fe en la fase

residual α -Fe(Zr), la distribución de campos hiperfinos corresponde a la muestra amorfa.

Aunque ni el diagrama de XRD ni el espectro obtenido por MS a RT mostraron la presencia de cristales de α -Fe(Zr) tras 50 h de molienda, la contribución de dicha fase se observa claramente en los espectros Mössbauer obtenidos a temperaturas inferiores a la RT. El carácter ferromagnético de la matriz amorfa a bajas temperaturas permite un acoplamiento ferromagnético entre los nanocristales residuales. Este acoplamiento no se produce a RT debido al carácter paramagnético de la matriz amorfa, que no transmite eficazmente el acoplamiento magnético. El comportamiento superparamagnético de los nanocristales aislados explica la desaparición brusca del sexteto a 33 T por encima de la Curie de la fase amorfa.

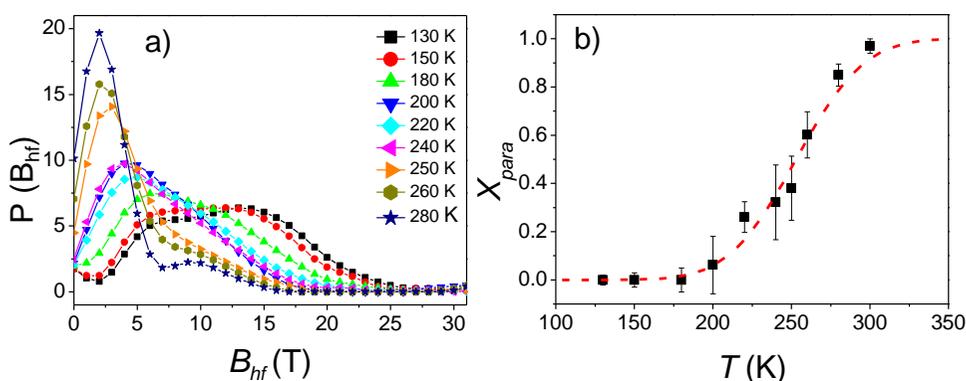


Figura 6.10. a) Distribución de campos hiperfinos, para la muestra $Fe_{70}Zr_{30}$ (50 h), a varias temperaturas. b) Evolución de la fracción paramagnética con la temperatura. La línea discontinua corresponde al ajuste de los datos experimentales usando la función distribución acumulativa.

Las distribuciones de campos hiperfinos correspondientes a los espectros de la Figura 6.9 se muestran en la Figura 6.10a. Para temperaturas bajas, $T < 200$ K, dicha distribución corresponde a átomos de Fe en la fase amorfa ferromagnética con una T_C inferior a la de la fase α -Fe y, por tanto, con campos hiperfinos < 33 T. Las contribuciones a alto campo disminuyen con el incremento de la temperatura, mientras que las de bajo campo aumentan, colapsando en un pico centrado en ~ 3 T. Este comportamiento es consistente con la existencia de diferentes entornos de Fe dentro de la matriz amorfa, así como con una progresiva transición ferro-paramagnética. De hecho, el pico que se observa a campos inferiores de 5 T corresponde realmente a contribuciones paramagnéticas, por lo que un modelo más realista debería ajustar estas contribuciones con una distribución cuadrupolar (195). Sin embargo, para evitar errores derivados del solapamiento entre las distribuciones

cuadrupolar y de campos hiperfinos y , teniendo en cuenta que tan sólo estamos interesados en la fracción de área paramagnética, se ha utilizado el área del pico a bajos campos hiperfinos para determinar este valor. Además, el uso de una única distribución permite obtener una descripción continua de la evolución de los espectros en función de la temperatura.

Las distribuciones de campos hiperfinos han sido ajustadas utilizando tres gaussianas, una centrada en 3 T, característica de la contribución paramagnética, y otras dos asignadas a entornos ferromagnéticos. De esta manera, la fracción paramagnética, X_{para} , puede estimarse como el área de la contribución de la gaussiana centrada en 3 T dividida por el área total, suma de las tres contribuciones. La Figura 6.10b muestra los resultados obtenidos en función de la temperatura, que han sido ajustados usando la función distribución acumulativa:

$$X_{para} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{\bar{T}_C - T}{\sqrt{2}\Delta T_C}\right), \quad (6-15)$$

donde erfc es la función error complementaria. El ajuste de los datos experimentales a esta función permite estimar los parámetros de la distribución de temperaturas de Curie, obteniéndose $\Delta T_C=31(9)$ K y $\bar{T}_C=252(5)$ K. Estos valores están de acuerdo con los valores obtenidos por el procedimiento propuesto ($\Delta T_C=32(4)$ K y $\bar{T}_C=253(3)$ K), y apoyan los resultados obtenidos a través de las ecuaciones (6-11)-(6-13).

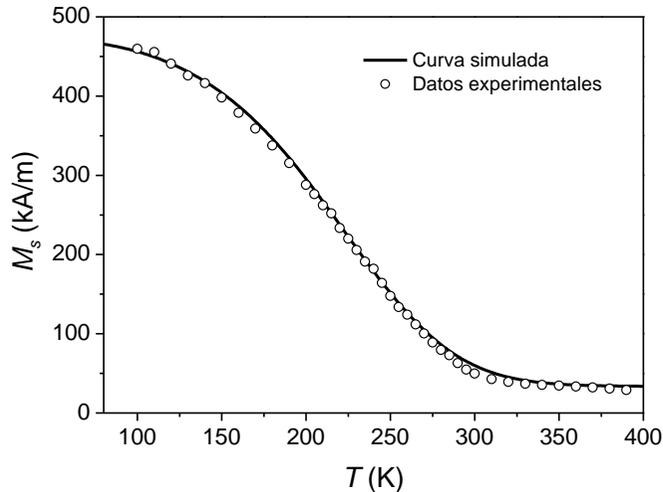


Figura 6.11. Datos experimentales y curva simulada obtenida utilizando los parámetros de la distribución de temperaturas de Curie determinados por el procedimiento propuesto.

La Figura 6.11 muestra los valores experimentales de $M_S(T)$ junto con los de la curva

generada por la ecuación (6-8). El valor del momento magnético utilizado en las simulaciones, $\mu_{Fe_{70}Zr_{30}}=1.05\mu_B$, es el único parámetro libre utilizado en la simulación y es similar, pero inferior, al encontrado en la literatura ($1.19\mu_B$) (90). Además, el 3% de átomos de Fe en la fase α -Fe, detectado mediante MS, también ha sido considerado en los cálculos, asumiendo un momento magnético de $2.2\mu_B$ por átomo de Fe. Se observa un buen acuerdo entre los datos experimentales y la curva simulada.

6.2.3. Aplicación del procedimiento propuesto

Durante la molienda, la muestra está expuesta a diferentes fenómenos, tal como la fractura y la soldadura en frío, que refinan la morfología y definen la microestructura de los productos finales. Por tanto, el tiempo de molienda tiene un papel crucial en las propiedades finales de los productos. Por ejemplo, un aumento del tiempo de molienda podría causar el ordenamiento y la cristalización de una matriz amorfa, produciendo un gran cambio en las propiedades del sistema (196, 197). Por otro lado, en sistemas dopados, la presencia del átomo dopante puede conducir a un desorden composicional y al aumento de la distribución de temperaturas de transición. En este apartado se ha aplicado el procedimiento propuesto a diferentes muestras preparadas por molienda para determinar los parámetros de la distribución de T_C .

6.2.3.1. Aleación $Fe_{70}Zr_{30}$ parcialmente amorfa

En este apartado se analiza la influencia del tiempo de molienda en las propiedades magnéticas de aleaciones $Fe_{70}Zr_{30}$ parcialmente amorfas. Para ello, se han caracterizado las propiedades magnéticas de las muestras tras diferentes tiempos de molienda (8.5, 12.5, 16, 30 y 50 h). La caracterización microestructural y morfológica de estas muestras puede encontrarse en el apartado 3.1.

La Figura 6.12a muestra los valores de M_S y χ_p , obtenidos en función de la temperatura a través del ajuste de las curvas de aproximación a la saturación, para los diferentes tiempos de molienda analizados. M_S presenta un continuo descenso con el aumento de la temperatura, debido a la transición ferro-paramagnética de la fase amorfa. El descenso de M_S a altas temperaturas con el incremento del tiempo de molienda concuerda con el aumento de la fracción amorfa y la disminución de la fase α -Fe en las muestras estudiadas. En cuanto a la dependencia térmica de χ_p , se puede observar que las curvas se estrechan y se produce un desplazamiento de la temperatura de pico, T_{χ} , hacia temperaturas mayores con el incremento del tiempo de molienda. Como T_{inf} no está bien definida (ver recuadro interno Figura 6.12a), el cálculo de los parámetros de la distribución de temperaturas de Curie, ΔT_C y $\overline{T_C}$, se realizó haciendo uso de los valores experimentales de T_{χ} y T_{MCE} (ver Figura 6.3).

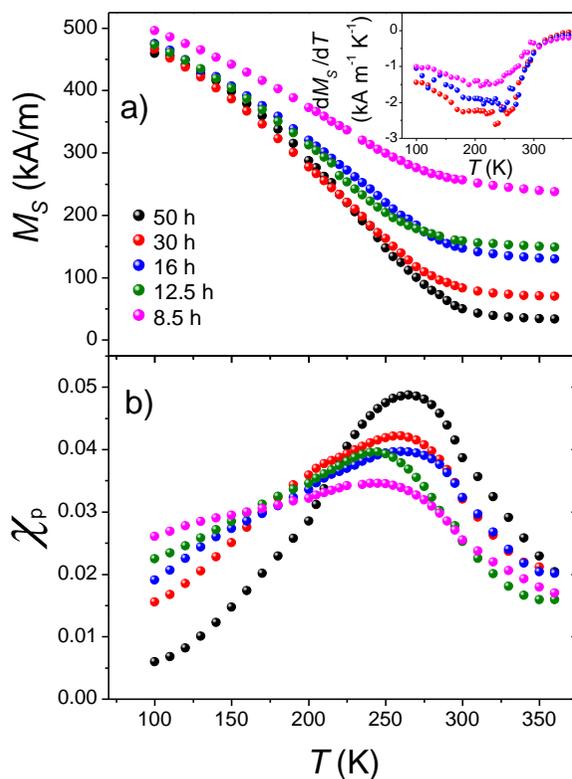


Figura 6.12. a) Imanación de saturación y b) susceptibilidad paramagnética obtenidas a partir de la ley de aproximación a la saturación tras diferentes tiempos de molienda. Recuadro interior: dM_S/dT .

Tabla 6.5. Valores experimentales correspondientes a las temperaturas de pico de la susceptibilidad paramagnética y del máximo del cambio de entropía magnética junto con los valores de los parámetros de la distribución de temperaturas de Curie.

Tiempo de molienda (h)	$T_\chi (\pm 3\text{K})$	$T_{MCE} (\pm 2.5\text{K})$	$\Delta T_C (\pm 4\text{K})$	$\bar{T}_C (\pm 5\text{K})$
8.5	245	207.5	37	232
12.5	250	212.5	37	237
16	255	217.5	37	242
30	260	222.5	37	247
50	265	237.5	32	253

Los valores obtenidos haciendo uso de las ecuaciones (6-11) y (6-13) se recogen en la Tabla 6.5. Por un lado, se observa un incremento continuo de \overline{T}_C con el aumento del tiempo de molienda, lo que concuerda con el enriquecimiento de átomos de Fe de la matriz amorfa a medida que la fracción de la fase α -Fe disminuye. Sin embargo, la anchura de la distribución parece ser constante cuando ambas fases, amorfas y cristalinas, son claramente detectables, ya que ΔT_C permanece constante y, sólo tras 50 h de molienda, decrece ligeramente.

6.2.3.2. Manganitas $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ dopadas con Ni

En este apartado, el procedimiento descrito anteriormente ha sido aplicado a manganitas de composición $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.02, 0.07, 0.10$) sintetizadas mediante molienda. Todos los resultados mostrados en este apartado corresponden al mayor tiempo de molienda utilizado, $t=155.5$ h. Sus correspondientes diagramas de XRD se muestran en la Figura 6.13, donde se observa una estructura tipo perovskita, caracterizada por un tamaño de cristal de ~ 15 nm para las cuatro composiciones analizadas. Un análisis de la evolución microestructural de estos compuestos con la molienda, así como de su producción, puede encontrarse en Ref. (198).

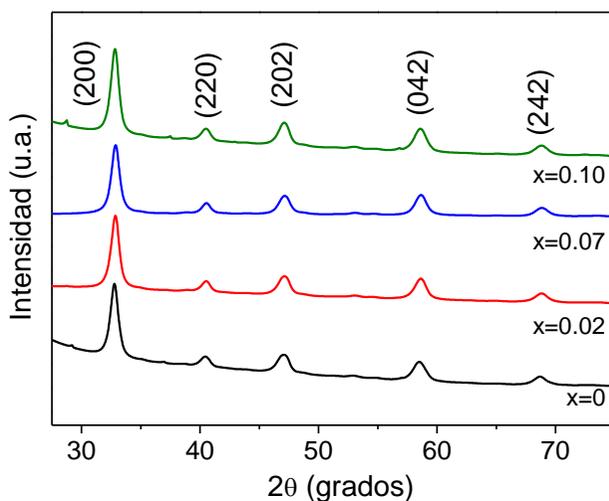


Figura 6.13. Diagramas de XRD a RT de las manganitas estudiadas tras 155.5 h de molienda.

La Figura 6.14 muestra $\Delta S_M(T)$ desde 0 a 1.5 T para las cuatro muestras analizadas. No se observa un comportamiento monótono con el contenido en Ni, aunque se ha encontrado que ΔS_M disminuye con el aumento del dopado con Ni (199). El proceso de molienda podría producir un mayor desorden en la estructura de la muestra con mayor contenido en Ni, modificando las interacciones magnéticas de los compuestos, que podría explicar el cambio de tendencia observado.

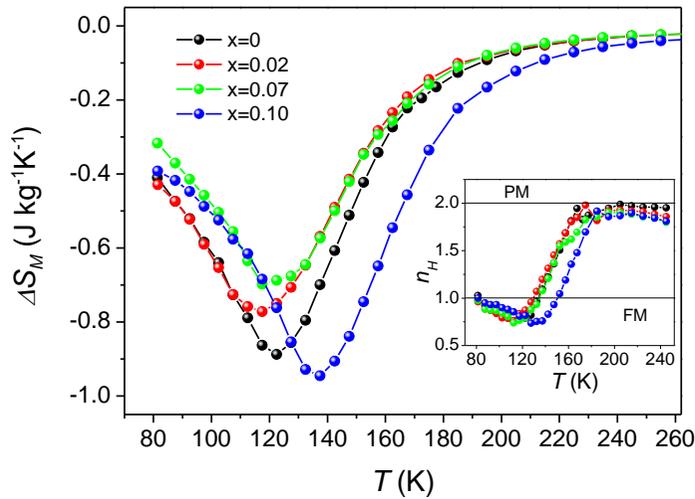


Figura 6.14. Cambio de entropía magnética desde 0 a 1.5 T para las manganitas analizadas. Recuadro interior: Evolución de n_H con la temperatura.

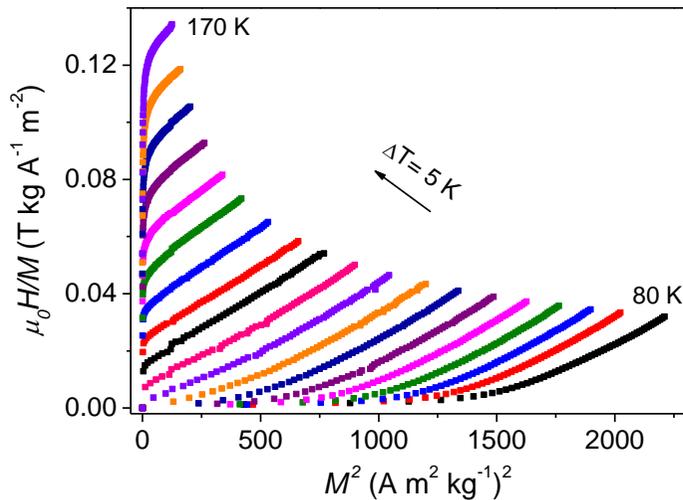


Figura 6.15. Representación del criterio de Banerjee para el caso de la manganita sin Ni ($x=0$).

En el recuadro interior de la Figura 6.14 se muestra la dependencia del exponente n_H con la temperatura. Recientemente, se ha mostrado que el exponente presenta un máximo de $n_H > 2$ para temperaturas por encima de la transición sólo para FOPT (12). Los valores obtenidos están de acuerdo con los esperados para sistemas que presentan una SOPT y con las conclusiones derivadas del criterio de Banerjee (200) como se muestra en la Figura 6.15 para el caso de la muestra sin Ni ($x=0$).

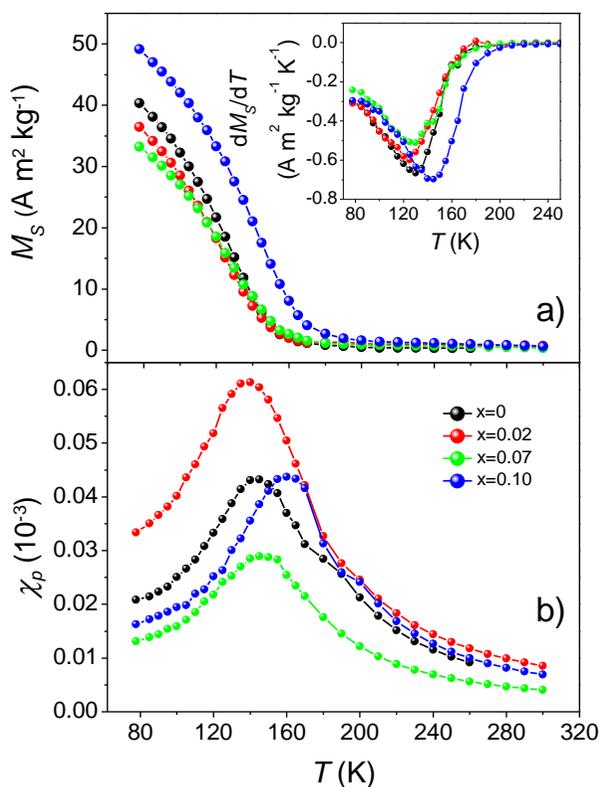


Figura 6.16. Dependencia con la temperatura de la a) imanación de saturación y b) susceptibilidad paramagnética obtenidas para las manganitas analizadas a través de la ley de aproximación a la saturación. Recuadro interior: dM_S/dT .

La Figura 6.16 muestra los valores de $M_S(T)$ y $\chi_p(T)$ obtenidos a partir de los valores de la imanación a campos altos. La diferencia entre los picos de temperatura de χ_p y dM_S/dT es una evidencia de la presencia de una distribución de temperaturas de transición.

Los parámetros de la distribución de temperaturas de Curie, $\overline{T_C}$ y ΔT_C , se han determinado utilizando el procedimiento descrito anteriormente, obteniéndose $\overline{T_C} = 139, 134, 139$ y 154 K para $x=0, 0.02, 0.07$ y 0.10 , respectivamente, y $\Delta T_C=12$ K, independientemente de la composición. Sin embargo, la comparación de las ecuaciones (6-11) y (6-13) predice que $T_{inf} < T_{MCE}$, mientras que los valores experimentales muestran que $T_{MCE} < T_{inf}$. Este resultado atípico también se ha encontrado en muestras $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ dopadas con Sr producidas por molienda mecánica, donde la sustitución de Ca^{2+} por Sr^{2+} incrementa las diferencias entre T_{MCE} y T_{inf} en el sentido inverso al esperado por las ecuaciones (6-11) y (6-13) (201).

Para determinar la razón por la que se observa este fenómeno, la dependencia de

dM/dT con el campo magnético ha sido analizada. Hay que tener en cuenta que mientras T_{inf} se obtuvo tras una extrapolación de las curvas de imanación a campo alto, el cálculo de ΔS_M incluye las curvas de imanación de cero a 1.5 T.

La Figura 6.17 muestra, como ejemplo, la dependencia con la temperatura de la imanación a diferentes campos magnéticos de la muestra no dopada, junto con la curva $M_S(T)$. El recuadro interno recoge la evolución de los puntos de inflexión con el campo magnético $T_{inf}^H(H)$, junto con T_{inf} . Se puede observar que la temperatura de inflexión de la curva $M_S(T)$, T_{inf} , es mayor que la del punto de inflexión de las temperaturas obtenidas para campos inferiores a 1 T. Resultados similares se han obtenido para las otras manganitas analizadas.

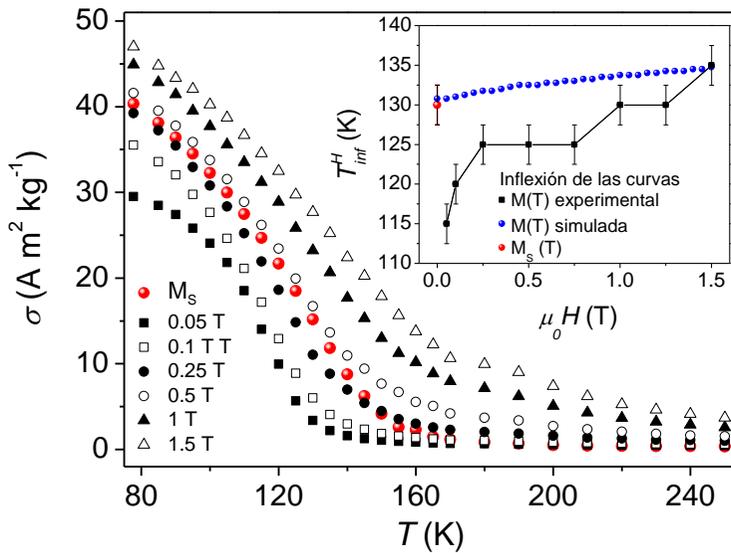


Figura 6.17. $\sigma(T)$ de la muestra sin Ni para varios campos magnéticos aplicados. $M_S(T)$ también se muestra. Recuadro interior: puntos de inflexión $T_{inf}^H(H)$ de las curvas $\sigma(T)$ en función de H (cuadros negros) y las curvas simuladas en el marco del modelo de Weiss asumiendo una distribución gaussiana de temperaturas con $\Delta T_C=12$ K y $\bar{T}_C=140$ K. El punto rojo a 0 T corresponde al punto de inflexión de la curva $M_S(T)$.

Para explorar la evolución de las temperaturas de los puntos de inflexión en función del campo en el marco del modelo de Weiss, $T_{inf}^{Weiss}(H)$, se han realizado simulaciones de la función de Brillouin asumiendo una distribución gaussiana de temperaturas de Curie con $\Delta T_C=12$ K y $\bar{T}_C=140$ K (ver recuadro interior Figura 6.17). T_{inf} está de acuerdo con las curvas simuladas, confirmando que el resultado obtenido a través de la ley de aproximación a la saturación es consistente y evita los efectos atípicos observados a bajo campo y que afectan a T_{MCE} .

El modelo de Weiss también se ha utilizado para simular curvas $\Delta S_M(T)$ para diferentes campos mínimos y un campo máximo de 1.5 T y asumiendo $\Delta T_C=12$ K y $\bar{T}_C=140$ K (Figura 6.18a). El valor máximo de $\Delta S_M(T)$ disminuye con H_{min} , pero los cambios en T_{MCE} son menores a 2 K en el rango analizado. Para evitar las desviaciones del modelo de Weiss encontradas a bajos campos, $\Delta S_M(T)$ experimental ha sido calculado para $\mu_0 H_{min}=1$ T y $\mu_0 H_{max}=1.5$ T (Figura 6.18b), es decir, en el mismo rango utilizado en el análisis de la ley de aproximación de la saturación. Se observa un desplazamiento de T_{MCE} a temperaturas mayores con respecto a los resultados mostrados en la Figura 6.14 y se recupera el comportamiento predicho $T_{inf}<T_{MCE}$.

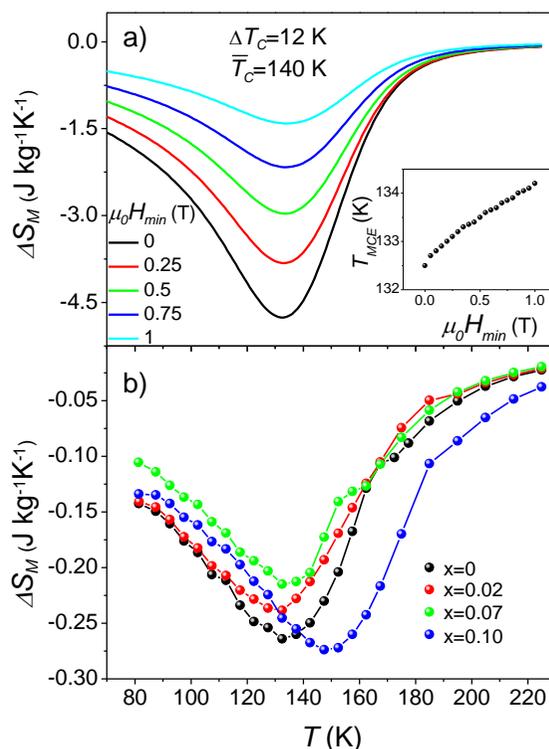


Figura 6.18. a) Curvas de cambio de entropía magnética para diferentes incrementos del campo magnético con $\Delta T_C=12$ K y $\bar{T}_C=140$ K. El campo magnético mínimo H_{min} se ha variado y el máximo $\mu_0 H_{max}=1.5$ T se ha mantenido constante. Recuadro interior: T_{MCE} en función de H_{min} . b) Cambio de entropía magnética experimental a $\mu_0 \Delta H=0.5$ T ($\mu_0 H_{min}=1$ T) para las manganitas.

Para ser coherente con el rango de campo magnético utilizado en el análisis de aproximación a la saturación, la ecuación (6-11), calculada en el rango $0 < \mu_0 H < 1$ T tiene que ser sustituida por otra definida en el rango correcto, es decir, $1 < \mu_0 H < 1.5$ T ($R^2=0.997$):

$$T_{MCE} - \overline{T}_C = -0.620(12)\Delta T_C + 1.8(3). \quad (6-16)$$

Los resultados obtenidos utilizando las ecuaciones (6-11) y (6-12), y (6-12) y (6-16) se han recogido en la Tabla 6.6, observándose un buen acuerdo cuando las contribuciones a bajo campo no son consideradas. En cuanto a ΔT_C , se ha obtenido un valor constante 12(2) K para todas las composiciones. Por tanto, la composición química puede ser descartada como responsable de la existencia de la distribución de temperaturas de Curie. Su existencia puede atribuirse a las inhomogeneidades y las tensiones inducidas durante la molienda, que serán similares en todas las muestras analizadas, debido a que se han utilizado las mismas condiciones de molienda para la formación de todos los compuestos.

Tabla 6.6. Valores experimentales de las temperaturas de pico de la susceptibilidad paramagnética T_X , el punto de inflexión T_{inf} de la imanación y el máximo del cambio de entropía magnética T_{MCE} , junto con los valores de la temperatura de Curie media y la anchura de la distribución obtenidas mediante las ecuaciones (6-11) y (6-12) (superíndice *inf*) y las ecuaciones (6-12) y (6-16) (superíndice *MCE*).

Ni (x)	T_X (±3K)	T_{inf} (±3K)	T_{MCE} ($\mu_0 H_{min}=1$ T) (±3K)	\overline{T}_C^{inf} (±3K)	ΔT_C^{inf} (±2K)	\overline{T}_C^{MCE} (±3K)	ΔT_C^{MCE} (±2K)
0	145	130	133	139	12	139	12
0.02	140	125	128	134	12	134	12
0.07	145	130	133	139	12	139	12
0.10	160.0	145	148	154	12	154	12

En cuanto a \overline{T}_C , los valores obtenidos son significativamente inferiores a los encontrados en la literatura para las mismas composiciones producidas por los métodos de auto-combustión (199) y sol-gel (202). Resultados similares se han encontrado para otras manganitas ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ (203), $\text{La}_{0.78}\text{Dy}_{0.02}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ (204)). Por otro lado, se ha encontrado que T_C disminuye con el incremento de Ni (199, 205-207). Normalmente, esta disminución se asocia a un mejor acoplamiento antiferromagnético entre $\text{Ni}^{2+}\text{-O-Ni}^{2+}$, $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ y $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Ni}^{2+}$ con el incremento del dopado con Ni (208). Además, se ha encontrado que las interacciones de intercambio en las manganitas dependen del tipo y del nivel de dopado, así como de la técnica de procesado. El ligero incremento de \overline{T}_C observado en nuestras muestras a

medida que aumenta el dopado en Ni, podría explicarse por la modificación de las interacciones ferro y antiferromagnéticas entre los átomos de Mn y Ni cuando estos últimos son introducidos en la estructura cristalina.

6.2.4. Extensión del procedimiento propuesto a otras fenomenologías

En este apartado, el procedimiento propuesto para obtener los parámetros de las distribuciones de temperaturas de Curie en el caso de SOPT, descritas en el marco de la aproximación de campo medio, es extendido a otras fenomenologías. Para describir sistemas con transiciones de segundo orden fuera de dicha aproximación, las transiciones de Curie han sido descritas a través de la EOS de Arrott-Noakes, A-N (209). Por otro lado, para describir transiciones magnetoelásticas, se ha empleado el modelo de Bean-Rodbell, B-R (210).

6.2.4.1. EOS Arrott-Noakes: exponentes críticos

En la región crítica de SOPT, es decir, $T \sim T_C$ y $H \sim 0$, las diferentes magnitudes pueden ser expresadas como una potencia de ciertas variables, donde los exponentes son conocidos como exponentes críticos (211). En el caso de la imanación, A. Arrott y J.E. Noakes propusieron la siguiente ecuación de estado (EOS) para el Ni cerca de su temperatura de transición (209):

$$\left(\frac{H}{M}\right)^{1/\gamma} = a(T - T_C) + bM^{1/\beta}, \quad (6-17)$$

donde a y b son dos prefactores y β y γ son los exponentes críticos. En el caso $H=0$, la ecuación (6-17) se reduce a:

$$M(H = 0) = \left[\frac{a}{b}(T_C - T)\right]^\beta, \quad (6-18)$$

Siguiendo el procedimiento anterior, y utilizando la ecuación (6-18), se han obtenido numéricamente curvas de imanación a campo cero, $M(T, H=0)$, para diferentes valores de ΔT_C y diferentes modelos teóricos; campo medio ($\gamma=1$ y $\beta=0.5$), Heisenberg ($\gamma=1.388$ y $\beta=0.367$) e Ising ($\gamma=1.237$ y $\beta=0.326$). Estas curvas, junto con sus derivadas para mostrar la evolución de T_{inf} con la anchura de la distribución, se han recogido en la Figura 6.19. Para su obtención se han utilizado valores típicos de muestras amorfas: $a=1 \text{ Oe}^{1/\gamma} \text{ K}^{-1}$ y $b=0.01 \text{ (emu/g)}^{-1/\gamma-1/\beta} \text{ Oe}^{1/\gamma}$. Además, se ha considerado $\overline{T_C}=300 \text{ K}$ en todos los cálculos.

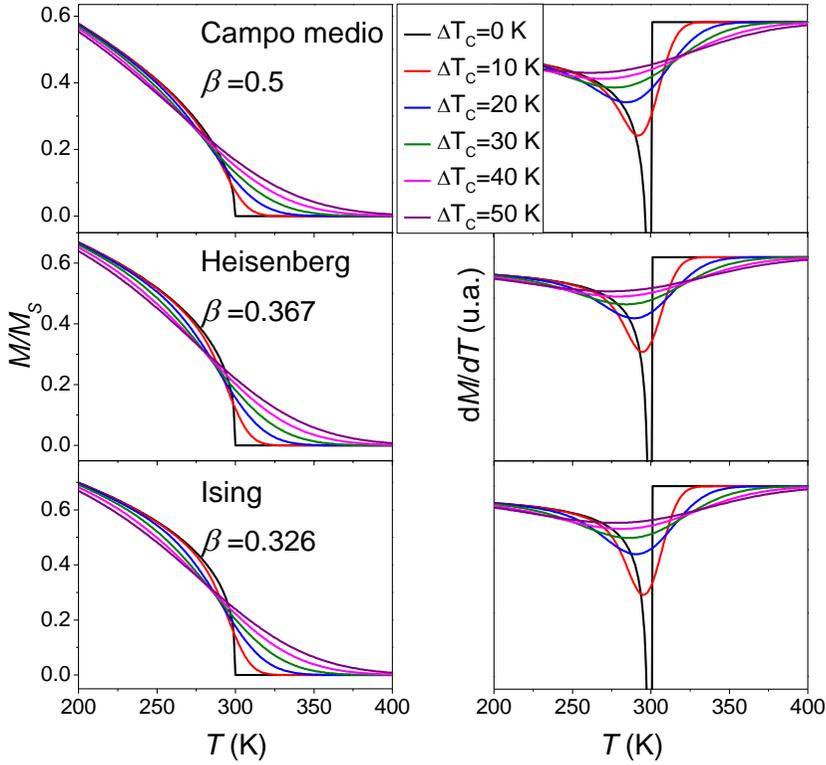


Figura 6.19. Imanación, normalizada a campo cero, en función de la temperatura utilizando la expresión de A-N para las contribuciones individuales y diferentes valores de ΔT_C y sus correspondientes valores de dM/dT .

Ecuaciones similares a la (6-11) se pueden obtener de la dependencia de T_{inf} con ΔT_C en los sistemas descritos mediante A-N:

$$T_{inf}^{CM} - \bar{T}_C = -0.770(5)\Delta T_C, \quad (6-19)$$

$$T_{inf}^{Heis} - \bar{T}_C = -0.529(4)\Delta T_C, \quad (6-20)$$

$$T_{inf}^{Ising} - \bar{T}_C = -0.461(5)\Delta T_C, \quad (6-21)$$

donde los superíndices *CM*, *Heis* e *Ising* indican el modelo teórico utilizado para determinar la imanación, campo medio, Heisenberg e Ising, respectivamente. De los resultados obtenidos se observa que el mayor desplazamiento de T_{inf} ocurre en el caso de la teoría de campo medio, es decir, $T_{inf}^{CM} < T_{inf}^{Heis} < T_{inf}^{Ising} < \bar{T}_C$.

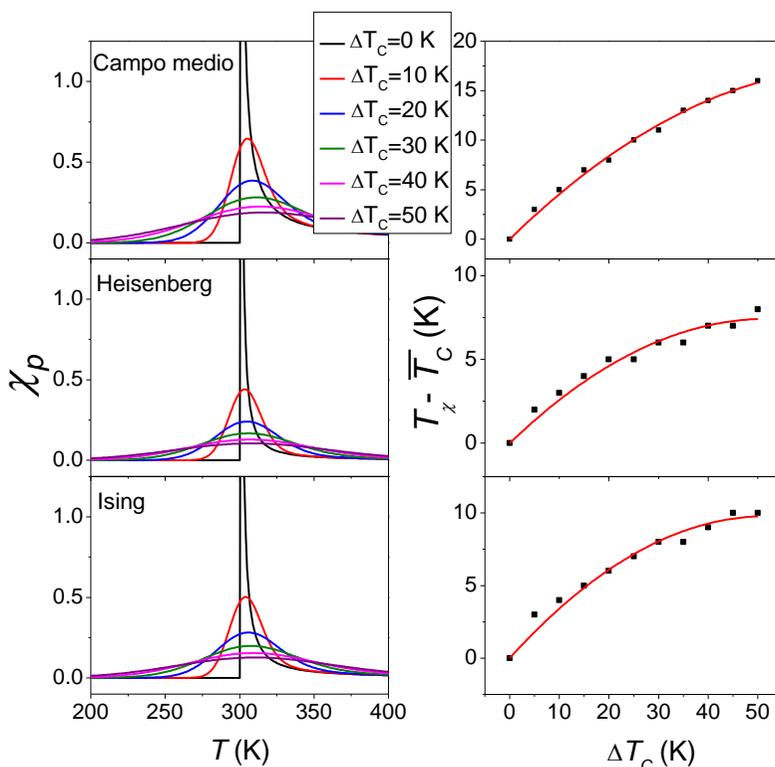


Figura 6.20. a) χ_p en función de la temperatura obtenidos para campo medio, Heisenberg e Ising para diferentes valores de ΔT_c . b) Dependencia de $T_\chi - \bar{T}_c$ con ΔT_c

La Figura 6.20 muestra las curvas $\chi_p(T)$ calculadas para los tres modelos teóricos analizados utilizando A-N, así como la evolución de la temperatura de pico T_χ con ΔT_c . La evolución de las temperaturas de $T_\chi - \bar{T}_c$ con ΔT_c puede ajustarse a las siguientes ecuaciones de segundo orden:

$$T_\chi^{CM} - \bar{T}_c = 0.486(18)\Delta T_c - 0.0034(4)\Delta T_c^2, \quad (6-22)$$

$$T_\chi^{Heis} - \bar{T}_c = 0.285(19)\Delta T_c - 0.0027(5)\Delta T_c^2, \quad (6-23)$$

$$T_\chi^{Ising} - \bar{T}_c = 0.377(22)\Delta T_c - 0.0036(4)\Delta T_c^2, \quad (6-24)$$

Por último, también se ha analizado el efecto de la distribución de temperaturas de Curie en la respuesta magnetocalórica en el marco de los diferentes modelos teóricos analizados. La Figura 6.21a muestra, como ejemplo, las curvas $\Delta S_M(T)$ a $\mu_0 \Delta H = 1$ T para diferentes valores de ΔT_c utilizando los exponentes críticos del modelo de Heisenberg.

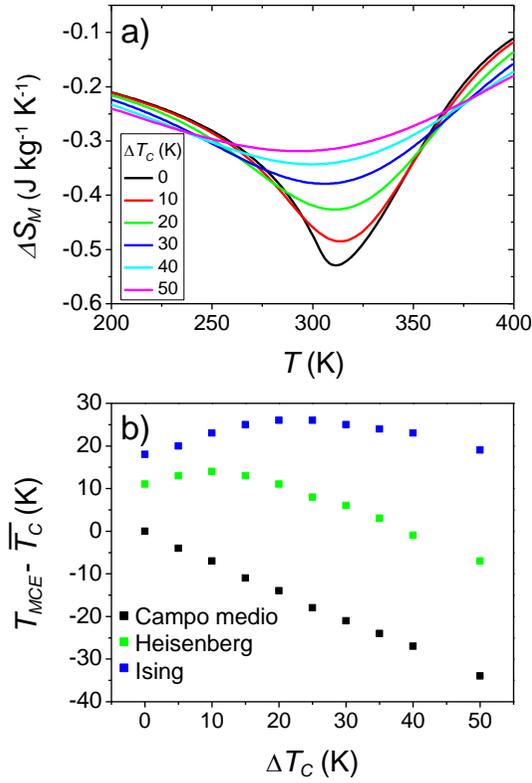


Figura 6.21. a) Curvas simuladas de ΔS_M a $\mu_0 \Delta H = 1$ T utilizando el modelo de Heisenberg. b) Dependencia de $T_{MCE} - \bar{T}_C$ con ΔT_C para diferentes exponentes críticos (A-N).

La Figura 6.21b recoge la dependencia de la temperatura de pico T_{MCE} con ΔT_C , donde puede observarse que, en el caso de campo medio, la tendencia lineal entre ambos parámetros se mantiene. Sin embargo, esta linealidad se pierde en el caso de los modelos de Heisenberg e Ising. De hecho, para ajustar la dependencia de $T_{MCE}^{Heis} - \bar{T}_C$ con ΔT_C es necesario utilizar polinomios de tercer (Heisenberg) y segundo orden (Ising). Además, se ha encontrado que tanto T_{MCE}^{Heis} como T_{MCE}^{Ising} , a $\Delta T_C = 0$ K, no coinciden con \bar{T}_C , y que las temperaturas de pico se desplazan a temperaturas mayores con respecto a \bar{T}_C según aumenta ΔT_C , en clara contraposición con los resultados obtenidos para el modelo de campo medio. Por tanto, en el caso de los modelos de Heisenberg e Ising, $T_{inf} < T_\chi < T_{MCE}$ para $\Delta T_C < 30$ K, lo que haría fácilmente identificable experimentalmente a los sistemas que puedan ser descritos en el marco de estos modelos. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados en Ref. (212), donde se propone un método para determinar la temperatura de Curie a partir de medidas magnetocalóricas.

6.2.4.2. EOS Bean-Rodbell

Para describir transiciones magnetoelásticas, que pueden ser tanto SOPT como FOPT, se ha empleado el modelo de Bean-Rodbell (210). En este modelo, la imanación se expresa a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{M}{M_s} = \mathcal{B}_J \left[\frac{g\mu_B J}{k_B T} (\mu_0 H + \lambda M + \lambda_3 M^3) \right], \quad (6-25)$$

donde $\mathcal{B}_J(y)$ es la función de Brillouin, y:

$$\lambda = \frac{3k_B T_C}{J(J+1)N_m(g\mu_B)^2\mu_0}, \quad (6-26)$$

$$\lambda_3 = \frac{3}{10} \frac{2J^2 + 2J + 1}{J^2(J^2 + 1)(N_m g \mu_B)^2} \lambda_0 \eta. \quad (6-27)$$

En vez de referirse al coeficiente λ_3 , el modelo lo suele hacer al parámetro de orden η :

$$\eta = \frac{10}{3} \frac{J^2(J^2 + 1)}{2J^2 + 2J + 1} \frac{\lambda_3}{\lambda} (n_v g \mu_B)^2, \quad (6-28)$$

donde n_v es la densidad numérica de momentos magnéticos.

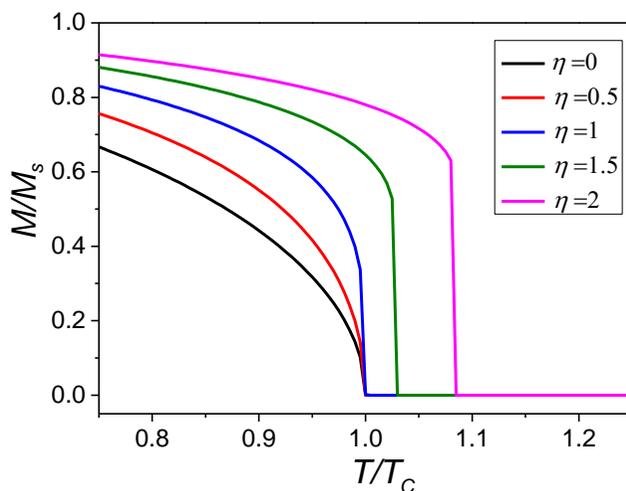


Figura 6.22. Dependencia de la temperatura de la imanación normalizada calculada usando el modelo B-R con diferentes valores del parámetro η .

El parámetro η controla el orden de la transición, siendo $\eta > 1$ para FOPT y $\eta < 1$ para SOPT, y $\eta = 1$ corresponde al punto crítico entre ambos tipos de transición. La Figura

6.22 muestra la dependencia de la imanación normalizada con la temperatura para diferentes valores de η . Igual que en el caso de las curvas de imanación obtenidas por el modelo de Brillouin, las curvas obtenidas por el modelo B-R han sido calculadas utilizando los parámetros correspondientes al Gd.

Siguiendo el procedimiento anterior, se han obtenido curvas de imanación normalizadas a campo cero, $M_S = M(T, H=0)$, para diferentes valores de los parámetros ΔT_C y η . Estas curvas, junto con sus derivadas para mostrar la evolución de T_{inf} , se han recogido en la Figura 6.23.

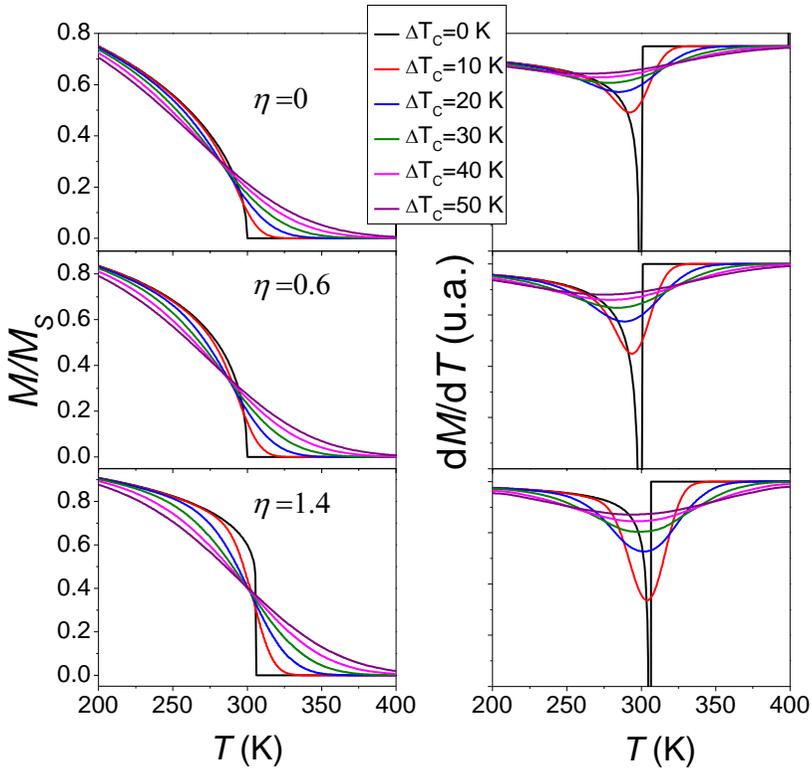


Figura 6.23. Imanación normalizada a campo cero en función de la temperatura usando la expresión de B-R para las contribuciones individuales con diferentes valores de η y ΔT_C , y correspondientes dM/dT .

La Figura 6.24a muestra la dependencia de la pendiente, $m(\eta)$, de $T_{inf}^{BR}(\eta) - \bar{T}_C$ vs ΔT_C con η . Se puede observar una dependencia cuadrática con η para los valores que describen una SOPT ($\eta < 1$):

$$T_{inf}^{BR}(\eta) - \bar{T}_C = [-0.730(3) + 0.218(21)\eta + 0.188(22)\eta^2]\Delta T_C, \quad (6-29)$$

En el caso de las FOPT, el valor de la pendiente se mantiene aproximadamente constante a ~ -0.15 para $\eta > 1.5$.

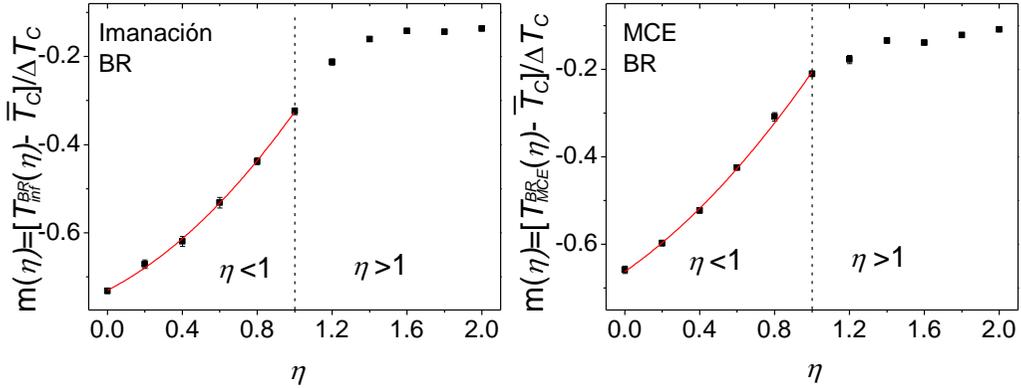


Figura 6.24. Dependencia con el parámetro η de las pendientes, $m(\eta)$, de $T_{inf}^{BR}(\eta) - \bar{T}_C$ (izquierda) y $T_{MCE}^{BR}(\eta) - \bar{T}_C$ (derecha) vs ΔT_C . La curva parabólica es el ajuste para transiciones de segundo orden.

Un análisis similar se ha realizado para determinar el efecto de la distribución de temperaturas de Curie en el cambio de entropía magnética calculado a través del modelo B-R. La dependencia de la pendiente, $m(\eta)$, de $T_{MCE}^{BR}(\eta) - \bar{T}_C$ vs. ΔT_C se muestra en función de η en la Figura 6.24b. Para SOPT se obtiene que:

$$T_{MCE}^{BR}(\eta) - \bar{T}_C = [-0.662(8) + 0.30(3)\eta + 0.16(3)\eta^2]\Delta T_C, \quad (6-30)$$

mientras que en el caso de FOPT la pendiente se mantiene prácticamente constante a aproximadamente -0.12 para $\eta > 1.5$. Es fácil ver que en las ecuaciones (6-29) y (6-30), para un valor $\eta=0$, se recuperan los valores de las ecuaciones (6-11) y (6.13), como se esperaba teóricamente.

En el rango de η correspondiente a SOPT, las transiciones magnéticas de cada contribución individual de la distribución ocurren a su temperatura de Curie, por lo que la ecuación (6-11) se mantiene y $T_{\chi}^{BR}(\eta < 1) = T_{\chi}^{Weiss}$. Sin embargo, esto no ocurre para las FOPT.

En la Tabla 6.7 se han recogido algunos de los valores de los ajustes cuadráticos de $T_{\chi}^{BR}(\eta) - \bar{T}_C$ vs. ΔT_C para $\eta > 1$. Se puede observar un claro incremento del término lineal, que conlleva el desplazamiento de la temperatura de pico T_{χ}^{BR} hacia temperaturas mayores cuanto mayor sea η . Hay que tener en cuenta que en el uso del modelo de B-R para describir las FOPT se ha asumido que la transición de cada contribución se da bruscamente para el límite de metastabilidad de la fase, aunque

recientemente se ha observado que la cinética del proceso de transformación afecta de manera importante (213).

Tabla 6.7. Valores de los ajustes cuadráticos de $T_x^{BR}(\eta) - \overline{T_C}$ vs. ΔT_C para $\eta > 1$.

η	Término lineal	Término cuadrático	R^2
1.2	1.00(5)	-0.0074(11)	0.997
1.4	1.34(5)	-0.0100(13)	0.998
1.6	1.57(5)	-0.0118(13)	0.998
1.8	1.83(8)	-0.0132 (21)	0.997

6.3. Conclusiones

En este capítulo se ha evaluado la influencia de varios factores experimentales en la respuesta magnética de los materiales. Por un lado, se analiza el efecto de la geometría de la forma en la determinación indirecta de la respuesta magnetocalórica y en su dependencia con el campo, a partir de medidas de imanación. Además, se estudia el efecto de las distribuciones de temperaturas de transición en la imanación, la susceptibilidad paramagnética y la respuesta magnetocalórica en sistemas con transiciones magnéticas de primer y segundo orden. De estos estudios pueden derivarse las siguientes conclusiones:

- ❖ Aunque el factor desimanador no afecta significativamente a ΔS_M , se ha encontrado que juega un papel importante en la determinación del exponente n_H en la región ferromagnética. En esta región, la corrección del factor desimanador permite recuperar los valores predichos teóricamente.
- ❖ Asumiendo un modelo de fases no interactuantes en sistemas bifásicos es posible obtener el valor del exponente n_H de la fase principal.
- ❖ Se ha mostrado en el marco de la teoría de campo medio que, cuando existe una distribución de temperaturas de Curie, tanto la temperatura del punto de inflexión de la dependencia de la imanación con la temperatura, como la temperatura correspondiente al máximo de la respuesta magnetocalórica, se desplazan a temperaturas inferiores con respecto al valor medio de la distribución, mientras que la temperatura del pico de la susceptibilidad paramagnética se desplaza hacia temperaturas superiores.

- ❖ Los desplazamientos de los picos de temperatura de estas magnitudes han sido analizados en el marco de diferentes modelos teóricos, y se ha propuesto una serie de ecuaciones que permiten estimar los parámetros de la distribución de temperaturas de transición a partir de estos desplazamientos.
- ❖ Dicho análisis ha sido aplicado a diferentes muestras preparadas por molienda: aleación amorfa $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ y manganitas de composición $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.02, 0.07, 0.10$). En ambos casos, la distorsión estructural inducida en el proceso de molienda, provoca la existencia de una distribución de temperaturas de Curie, cuyos parámetros han sido calculados.

6.4. Conclusions

In this chapter, the influence of various experimental factors on the magnetic response of materials was analyzed. For the indirect determination of the magnetocaloric effect and its field dependence exponent, the effects of the geometry of the sample and compositional inhomogeneities were analyzed. Moreover, the effects of the presence of a distribution of transition temperatures on the magnetization, the paramagnetic susceptibility and the magnetic entropy change have been analyzed in both, first and second order magnetic phase transitions. From these different studies, several conclusions have been derived:

- ❖ Although the demagnetizing factor does not significantly affect ΔS_M , it plays an important role in the exponent n_H in the ferromagnetic region. At this region, theoretical values are recovered when the demagnetizing factor is taken into account.
- ❖ Assuming a model of non-interacting phases in biphasic systems, it is possible to obtain the value of n_H for the main phase.
- ❖ It has been shown in the frame of the mean field theory that, when a distribution of transition temperatures is considered, the inflection points of magnetization and temperature at maximum magnetic entropy change curves shift to lower temperatures, while the temperature at maximum paramagnetic susceptibility shifts to higher temperatures with respect to the average value of the distribution.
- ❖ Using the dependence of the previous parameters as a function of the broadening of the transition temperature distribution in the frame of different theoretical models, a procedure to determine the parameters of

the distribution is supplied.

- ❖ The shifts of the peak temperatures of these magnitudes have been analyzed in the framework of different theoretical models, and different series of equations have been proposed to estimate the parameters of the distribution of transition temperatures.
- ❖ The predictions of the procedure have been experimentally tested for different ball milled system: $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.02, 0.07, 0.10$) manganites and $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ amorphous alloy. The structural distortion produced by ball milling induces the existence of a distribution of Curie temperatures, which parameters have been determined.

7. CONCLUSIONES FINALES

El objetivo de esta tesis ha sido el estudio de las transiciones de fase en estado sólido de diversas aleaciones metaestables basadas en Fe. A tal fin se han preparado aleaciones que presentan transiciones tanto de segundo orden (Curie) como de primer orden (cristalización, martensítica) y se ha estudiado su comportamiento estructural y magnético, así como la cinética de sus transformaciones. También se han puesto de manifiesto diferentes aspectos que resultan ser significativos para la correcta interpretación de los resultados experimentales cuando se realizan medidas magnéticas en sistemas tan complejos como los estudiados, para lo que se ha empleado cálculos numéricos basados en ecuaciones de estado.

Aun cuando al final de cada capítulo se han expuesto las conclusiones principales extraídas en cada uno de ellos, el objetivo de estas conclusiones generales es realizar una exposición más global, que ha sido dividida en tres apartados:

1. Aleaciones amorfas

Se ha analizado la estabilidad térmica que presentan dos aleaciones amorfas de composición Fe-Zr y Fe-Nb con 70 % at. de Fe preparadas por molienda mecánica. En la preparación de estos sistemas, el tiempo de molienda juega un papel crucial en las propiedades finales de los productos obtenidos. El análisis detallado de la evolución de la microestructura y de los entornos locales de Fe durante la molienda permitió caracterizar el proceso gradual de amorfización mecánica. Además, se pudo distinguir los distintos entornos paramagnéticos de átomos de Fe, entre aquellos incorporados a fases cristalinas (de Zr o Nb en el caso de los sistemas analizados) y los incorporados a la fase amorfa. Se obtuvo así una caracterización más precisa de la evolución de la fracción amorfa con el tiempo de molienda que mediante difracción de rayos X. El análisis de los espectros Mössbauer proporcionó, además, un valor para la solubilidad máxima de Zr y Nb en los nanocristales de Fe remanentes.

Además, dichas aleaciones amorfas se utilizaron como precursores para la producción de aleaciones cristalinas. Un análisis detallado de los cambios estructurales y magnéticos que ocurren durante la desvitrificación de ambos sistemas permitió determinar que la cristalización tiene lugar en, al menos, dos pasos, obteniéndose como productos finales los intermetálicos Fe_2Zr y $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ para la aleación con Zr, y las

fases cristalinas α -Fe, Fe₂Nb y Fe₇Nb₆ para la aleación con Nb.

En el análisis cinético de la desvitrificación de las muestras amorfas se utilizó un modelo que, partiendo de la teoría clásica de nucleación y crecimiento, JMAK, consigue interpretar la cinética de procesos que conllevan el solapamiento de dos o más transformaciones y que, individualmente, cumplen la teoría JMAK. Dicho análisis permitió determinar los parámetros cinéticos de los procesos individuales en el caso de la aleación amorfa con Zr. Sin embargo, no pudo aplicarse a la aleación amorfa con Nb debido al fuerte solapamiento existente entre la formación de las diferentes fases.

Esta interpretación de la cinética de transformación se extendió a procesos de nanocristalización, asumiendo múltiples microprocesos, en los que el crecimiento de los cristales está fuertemente bloqueado. El modelo desarrollado predice correctamente los valores del exponente de Avrami que tienden a la unidad, siendo interpretables sólo los valores en el inicio de la transformación, y perdiéndose la información referente a los mecanismos de nucleación y crecimiento a medida que la transformación avanza. Este modelo se aplicó con éxito a la descripción de la cinética de nanocristalización de dos aleaciones amorfas tipo FINEMET.

2. Aleación Heusler metaestable

Se ha analizado la estabilidad de la transformación martensítica de una aleación Heusler de composición Ni₅₅Fe₁₉Ga₂₆ preparada por diferentes técnicas. Cuando la muestra es preparada en forma de cinta, ésta exhibe una estructura martensita modulada 14M a temperatura ambiente y una transformación martensítica aproximadamente a 400 K. Se ha demostrado que la transición martensítica es sensible tanto a los tratamientos térmicos como a la presión. En el primer caso, los tratamientos térmicos por encima de la temperatura de la transición martensítica inducen una disminución, más pronunciada cuanto más aumenta la temperatura máxima alcanzada, tanto en la temperatura de la transición como en el cambio de entalpía. En el caso de tratamientos a bajas temperaturas (<573 K) se produce la relajación de las tensiones acumuladas durante la fabricación de la cinta, mientras que los tratamientos a temperaturas altas (>773 K) inducen la precipitación y el crecimiento de la fase gamma, que estabiliza la fase austenita a temperatura ambiente y afecta a la composición de la fase que transita. Por otro lado, la aplicación de una presión axial a la cinta indujo una transformación intermartensítica parcial de la fase modulada 14M a la no modulada L1₀, que es prácticamente total cuando la cinta es pulverizada, no pudiendo recuperarse la fase 14M en las muestras pulverizadas con los tratamientos térmicos aquí desarrollados (calentamientos hasta 1273 K). Aparte del efecto irreversible de la presión axial en la estructura y la transición martensítica de las cintas,

se ha comprobado que la transición martensítica varía en condiciones de vacío.

La producción de la misma composición por horno de arco mostró que dicha técnica no permite la preparación de muestras monofásicas debido a la precipitación de la fase gamma. Sin embargo, la transformación martensítica es mucho más estable a los tratamientos térmicos, manteniendo prácticamente constante sus parámetros (temperatura de transición y entalpía). Esta menor dependencia térmica está asociada a la existencia de la fase gamma desde el inicio del análisis, y a una menor energía acumulada comparada con la de la muestra en forma de cinta.

La alta velocidad de crecimiento de las fases participantes en la transformación martensítica, cercana a la velocidad del sonido, impide la aplicación de la teoría JMAK a la cinética de esta transformación. Su descripción como un proceso autocatalítico de primer orden, en el que la tasa de transformación es proporcional a las fracciones de fase de los productos inicial y final, permitió describir satisfactoriamente la transformación, que depende de la velocidad de calentamiento. La dependencia de la energía de activación con la velocidad de calentamiento predice una temperatura a la que el proceso sería atérmico.

3. Influencia de factores experimentales en medidas magnéticas

Las transformaciones estudiadas en este trabajo implican fases magnéticas. Entre los diferentes factores experimentales que influyen significativamente en la respuesta magnética de los materiales, se han analizado dos: el factor desimanador, ligado a la geometría de la muestra, y la presencia de una distribución de temperaturas de transición, ligado a la existencia de inhomogeneidades en la muestra.

En cuanto a la geometría de la muestra, el análisis del comportamiento magnetocalórico de la aleación amorfa $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ mostró que el factor desimanador no afecta significativamente a su respuesta magnetocalórica. Sin embargo, sí debe ser tenido en cuenta para una correcta interpretación de su dependencia con el campo magnético aplicado. Su corrección afecta especialmente a la región ferromagnética, en la que permite recuperar el comportamiento predicho teóricamente.

En cuanto al efecto de las inhomogeneidades, simulaciones numéricas basadas en diferentes ecuaciones de estado han mostrado que la existencia de una distribución de temperaturas de transición modifica las temperaturas características de diferentes magnitudes magnéticas (imaneación, cambio de entropía magnética, susceptibilidad paramagnética). Los desplazamientos con respecto a la temperatura promedio de la distribución han sido analizados asumiendo una distribución gaussiana, lo que ha permitido proponer una serie de ecuaciones para determinar los parámetros de la

distribución de temperaturas. Los resultados obtenidos fueron evaluados experimentalmente analizando el comportamiento de los espectros Mössbauer en función de la temperatura de la muestra amorfa $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$, obteniéndose un buen acuerdo entre las predicciones y las medidas experimentales. El análisis propuesto ha permitido la estimación de los parámetros de la distribución de temperaturas de transición de la aleación parcialmente amorfa $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ (en función del tiempo de molienda), y de diferentes manganitas (en función de la composición) preparadas por molienda. En este último caso, se adaptó el modelo para describir desviaciones debidas a la presencia de cierta respuesta antiferromagnética a bajo campo. El procedimiento fue inicialmente desarrollado en el caso de transiciones de segundo orden y descritas en el marco de la aproximación de campo medio. Posteriormente, fue extendido a otras fenomenologías, empleando las ecuaciones de estado de Bean-Rodbell (transformaciones magnetoelásticas de segundo y primer orden) y la ecuación de Arrott-Noakes con exponentes críticos de campo medio, Ising y Heisenberg.

8. GENERAL CONCLUSIONS

The main aim of this thesis has been the study of the solid-state phase transitions of several metastable Fe-based alloys. For this purpose, alloys with both second (Curie) and first (devitrification, martensitic transformation) order transitions have been prepared, and their structural and magnetic behavior studied, as well as the kinetics of their transformations. Different aspects, that are significant for a correct interpretation of the experimental magnetic results in systems as complex as those studied here, have been analyzed as well, performing numerical simulations based on equations of state.

Although the main conclusions drawn from this study have been presented at the end of each chapter, in these general conclusions an overall exposition will be presented and structured into three sections:

1. Amorphous alloys

The thermal stability of two Fe-Zr and Fe-Nb amorphous alloys with 70 at. % Fe composition prepared by ball milling has been analyzed. In the preparation of these systems, the milling time plays a crucial role in the final properties of the obtained products. A detailed analysis of the evolution of the microstructure and of the Fe local environments during the milling process made it possible to characterize the progress of mechanical amorphization. In addition, it was possible to distinguish Fe atoms in paramagnetic environments between those incorporated into crystalline phases (Zr or Nb in the case of the analyzed systems) and those incorporated into the amorphous phase. Thus a more precise characterization of the evolution of the amorphous fraction with the milling time was obtained than that provided by X-ray diffraction. The analysis of the Mössbauer spectra also provided a value for the maximum solubility of Zr and Nb in the Fe remnant nanocrystals.

Furthermore, these amorphous alloys were used as precursors of crystalline alloys. A detailed analysis of the structural and magnetic changes occurring during devitrification of both systems showed that crystallization takes place in at least two steps, obtaining as final products the intermetallics Fe_2Zr and $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ for the alloy with Zr, and the crystalline phases $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2Nb and Fe_7Nb_6 for the alloy with Nb.

A model was developed for the kinetic analysis of the amorphous samples devitrification, which, starting from the JMAK classical theory of nucleation and growth, manages to interpret the kinetics of processes which involve the overlapping of two or more transformations and which, individually, follow the JMAK theory. This analysis made it possible to determine the kinetic parameters of the two individual processes in the case of the amorphous alloy with Zr. However, it could not be applied to the amorphous alloy with Nb due to the strong overlap between the different phases developed.

This interpretation of the transformation kinetics was extended to nanocrystallization processes, assuming multiple microprocesses, in which crystals growth is strongly limited. The developed model correctly predicts Avrami exponent values which tend to unity, with only the values at the beginning of the transformation being interpretable, while the information concerning the nucleation and growth mechanisms as the transformation progresses is lost. This model was successfully applied to the description of the nanocrystallization kinetics of two FINEMET-type amorphous alloys.

2. Metastable Heusler alloy

The stability of the martensitic transformation in a $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}$ Heusler alloy prepared by different techniques has been analysed. When the sample is prepared by melt-spinning, it exhibits a 14M modulated structure at room temperature and a martensitic transformation at approximately 400 K. It has been shown that the martensitic transformation is sensitive to both thermal treatments and pressure. On the one hand, thermal treatments above the martensitic transition induce a decrease in both the transition temperature and enthalpy. These effects are more pronounced the higher the reached maximum temperature. In the case of treatments at low temperatures (<573 K), relaxation of stresses stored during fabrication of the ribbons occurs. Treatments at high temperatures (>773 K) induce precipitation and growth of the gamma phase, which stabilizes the austenite phase at room temperature and affects the composition of the main phase. On the other hand, the application of an axial pressure to the ribbon induced a partial intermartensitic transformation from the modulated 14M phase to the non-modulated L1_0 phase, which is almost total when the ribbon is pulverized. The original 14M phase cannot be recovered in the powder samples with the thermal treatments performed in this study (heating up to 1273 K). Apart from the irreversible effect of axial pressure on the structure and martensitic transition of the ribbons, it has been shown that the martensitic transition varies under vacuum conditions.

The production of the sample by arc-melting showed that this technique does not allow the preparation of single-phase samples due to the precipitation of the gamma phase. However, the martensitic transformation is much more stable to thermal treatments, keeping its parameters (transition temperature and enthalpy) nearly constant. This lower thermal dependence is associated with the existence of the stable gamma phase from the beginning of the analysis, and with a lower stored energy compare to that of the ribbon.

The high growth rate of the phases participating in the martensitic transformation, close to the speed of sound, prevents the application of the JMAK theory to the kinetics of this transformation. Its description as a first-order autocatalytic process, in which the transformation rate is proportional to the phase fractions of the initial and final phases, made it possible to satisfactorily describe the transformation, which depends on the heating rate. The dependence of the activation energy on the heating rate predicts a temperature at which the process would be athermal.

3. Influence of experimental factors on the magnetic measurements

The transformations studied in this work involve magnetic phases. Among the different experimental factors that significantly influence the magnetic response of the materials, two have been analyzed: the demagnetizing factor, linked to the sample geometry, and the presence of a distribution of transition temperatures, linked to the existence of inhomogeneities in the sample.

Regarding the sample geometry, the analysis of magnetocaloric behavior of the amorphous $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ alloy shows that the demagnetizing factor does not significantly affect its magnetocaloric response. However, it must be taken into account for a correct interpretation of its dependence on the applied magnetic field. In the ferromagnetic region, this correction allows the theoretically-predicted behavior to be recovered.

Regarding the effect of inhomogeneities, numerical simulations based on different equations of state have shown that the existence of a distribution of transition temperatures modifies the characteristic temperatures of different magnetic magnitudes (magnetization, magnetic entropy change, paramagnetic susceptibility). The shifts with respect to the average temperature of the distribution have been analyzed assuming a Gaussian distribution, which leads to propose a series of equations to determine the parameters of the distribution. The obtained results were evaluated experimentally analyzing the behavior of the Mössbauer spectra as a function of the temperature of the amorphous sample $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$, obtaining a good agreement between the predictions and the experimental measurements. The

proposed analysis has allowed the estimation of the parameters of the distribution of Curie temperatures of partially amorphous $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ alloys (as a function of milling time) and of different manganites prepared by milling (as a function of composition). In the latter case, the model was adapted to describe deviations due to the presence of some antiferromagnetic response at low field. The procedure was initially developed in the case of second-order transitions and described in the framework of the mean-field approach. Subsequently, it was extended to other phenomenologies, using the equations of state of Bean-Rodbell (second and first order magnetoelastic transformations) and Arrot-Noakes using mean-field, Ising and Heisenberg critical exponents.

LISTA DE PUBLICACIONES

PUBLICATION LIST

La siguiente lista incluye las publicaciones directamente relacionadas con el trabajo presentado en esta tesis

The following list includes the publications directly related to the work contained in this thesis:

1. **A.F. Manchón-Gordón**, J.S. Blázquez, C.F. Conde, A. Conde. *Nanocrystallization understood as multiple microprocesses following the classical theory of crystallization*. J Alloys Compd, 675 (2016) 81-85 [j.allcom.2016.03.087](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.087)
2. **A.F. Manchón-Gordón**, J.J. Ipus, J.S. Blázquez, C.F. Conde, A. Conde. *Evolution of Fe environments and phase composition during mechanical amorphization of Fe₇₀Zr₃₀ and Fe₇₀Nb₃₀ alloys*. J Non-Cryst Solids, 494 (2018) 78-85 [j.jnoncrysol.2018.04.061](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.061)
3. **A.F. Manchón-Gordón**, J.J. Ipus, L.M. Moreno-Ramírez, J.S. Blázquez, C.F. Conde, V. Franco, A. Conde. *Correction of the shape effect on magnetic entropy change in ball milled Fe₇₀Zr₃₀ alloys*. J Alloys Compd, 765 (2018) 437-443 [j.allcom.2018.06.176](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.176)
4. **A.F. Manchón-Gordón**, L.M. Moreno-Ramírez, J.J. Ipus, J.S. Blázquez, C.F. Conde, V. Franco, A. Conde. *A procedure to obtain the parameters of Curie temperature distribution from thermomagnetic and magnetocaloric data*. J Non-Cryst Solids, 520 (2019) 119460 [j.jnoncrysol.2019.119460](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119460). Correction: [j.jnoncrysol.2020.120047](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120047)
5. **A.F. Manchón-Gordón**, P. Švec, J.J. Ipus, M. Kowalczyk, J.S. Blázquez, C.F. Conde, A. Conde, P. Švec Sr., T. Kulik. *Devitrification of mechanically alloyed Fe-Nb system: Mössbauer study of the intermetallic phases*. Metall Mater Trans A, 51 (2020) 1395-1401 [s11661-019-05610-5](https://doi.org/10.1007/s11661-019-05610-5)
6. **A.F. Manchón-Gordón**, J.J. Ipus, J.S. Blázquez, C.F. Conde, A. Conde. *Influence of milling time on the homogeneity and magnetism of Fe₇₀Zr₃₀ partially*

- amorphous alloy: distribution of Curie temperatures*. *Materials*, 13(2) (2020) 490
[10.3390/ma13020490](https://doi.org/10.3390/ma13020490)
7. **A.F. Manchón-Gordón**, J.J. Ipus, J.S. Blázquez, C.F. Conde, A. Conde, P. Švec Sr. *Study of the kinetics and products of the devitrification process of mechanically amorphized Fe₇₀Zr₃₀ alloy*. *J Alloys Compd*, 825 (2020) 154021
[jjallcom.2020.154021](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154021)
 8. **A.F. Manchón-Gordón**, R. López-Martín, A. Vidal-Crespo, J.J. Ipus, J.S. Blázquez, C.F. Conde, A. Conde. *Distribution of transition temperatures in magnetic transformation: sources, effects and procedures to extract information from experimental data*. *Metals*, 10(2) (2020) 226 [met10020226](https://doi.org/10.3390/met10020226)
 9. **A.F. Manchón-Gordón**, J.J. Ipus, M. Kowalczyk, A. Wójcik, J.S. Blázquez, C.F. Conde, W. Maziarz, P. Švec Sr., T. Kulik, A. Conde. *Effect of pressure on the phase stability and magnetostructural transitions in nickel-rich NiFeGa ribbons*. *J Alloys Compd*, 844 (2020) 156092 [jjallcom.2020.156092](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156092)
 10. **A.F. Manchón-Gordón**, A. Gómez, J.J. Ipus, J.S. Blázquez, C.F. Conde, A. Conde. *Milling effects on the distribution of Curie temperatures and magnetic properties of Ni-doped La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ compounds*. *J Alloys Compd*, 848 (2020) 156566 [jjallcom.2020.156566](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156566)
 11. **A.F. Manchón-Gordón**, R. López-Martín, J.J. Ipus, J.S. Blázquez, C.F. Conde, A. Conde. *Kinetic analysis of the transformation from 14M martensite to L2₁ austenite in Ni-Fe-Ga melt spun ribbons*. Submitted
 12. **A.F. Manchón-Gordón**, J.J. Ipus, M. Kowalczyk, J.S. Blázquez, C.F. Conde, P. Švec Sr., T. Kulik, A. Conde. *Comparative study of structural and magnetic properties of ribbons and bulk Ni₅₅Fe₁₉Ga₂₆ Heusler alloy*. Submitted

REFERENCIAS

1. C. Yang, L. H. Liu, Y. G. Yao, Y. H. Li, Y. Y. Li, *Intrinsic relationship between crystallization mechanism of metallic glass powder and microstructure of bulk alloys fabricated by powder consolidation and crystallization of amorphous phase*. *Journal of Alloys and Compounds* **586**, 542 (2014).
2. J. Torrens-Serra, I. Peral, J. Rodriguez-Viejo, M. T. Clavaguera-Mora, *Microstructure evolution and grain size distribution in nanocrystalline FeNbBCu from synchrotron XRD and TEM analysis*. *Journal of Non-Crystalline Solids* **358**, 107 (2012).
3. M. Vasic, D. M. Minic, V. A. Blagojevic, D. M. Minic, *Mechanism and kinetics of crystallization of amorphous Fe₈₁B₁₃Si₄C₂ alloy*. *Thermochimica Acta* **572**, 45 (2013).
4. J. S. Blazquez, C. F. Conde, A. Conde, *Kinetics of nanocrystallization in FeCoNbB(Cu) alloys*. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **76**, 571 (2003).
5. J. S. Blazquez, M. Millan, C. F. Conde, A. Conde, *On the isothermal kinetics analysis of transformations in metastable systems: combined use of isothermal and non-isothermal calorimetry*. *Philosophical Magazine* **87**, 4151 (2007).
6. P. Zou, S. Tang, Z. Fu, H. Xiong, *Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of modified rape straw flour/high-density polyethylene composites*. *International Journal of Thermal Sciences* **48**, 837 (2009).
7. F. J. Blanco-Rodríguez, J. I. Ramos, *A simplified two-dimensional model of the melt spinning of semi-crystalline hollow compound fibers*. *International Journal of Thermal Sciences* **58**, 102 (2012).
8. P. M. Chaikin, T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
9. P. Paron, J. Leblond, Paul H.E. Meijer. *The Physics of Phase Transitions* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006).
10. H. Nishimori, G. Ortiz, *Elements of Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford University Press, Oxford, 2010).
11. G. Jaeger, *The Ehrenfest classification of phase transitions: Introduction and evolution*. *Archive for History of Exact Sciences* **53**, 51 (1998).
12. J. Y. Law et al., *A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect*. *Nature Communications* **9**, 2680 (2018).
13. M. Bratko et al., *Determining the first-order character of La(Fe,Mn,Si)₁₃*. *Physical Review B* **95**, 064411 (2017).
14. J. Herrero-Albillos et al., *Nature and entropy content of the ordering transitions in RCo₂*.

- Physical Review B* **73**, 134410 (2006).
15. M. Wuttig, N. Yamada, *Phase-change materials for rewriteable data storage*. *Nature Materials* **6**, 824 (2007).
 16. K. Pielichowska, K. Pielichowski, *Phase change materials for thermal energy storage*. *Progress in Materials Science* **65**, 67 (2014).
 17. V. Franco et al., *Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices*. *Progress in Materials Science* **93**, 112 (2018).
 18. J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials* (Cambridge University Press, Cambridge, 2010).
 19. S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford University Press, London, 2001).
 20. W. Gilbert. *De Magnete* (Peter Short, Londres, 1600). [Disponible en inglés](#)
 21. G. Q. Li et al., *Local structure variations in Al₈₉La₆Ni₅ metallic glass*. *Acta Materialia* **57**, 804 (2009).
 22. R. Alben, J. J. Becker, M. C. Chi, *Random anisotropy in amorphous ferromagnets*. *Journal of Applied Physics* **49**, 1653 (1978).
 23. G. Herzer, *Grain-size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets*. *IEEE Transactions on Magnetics* **26**, 1397 (1990).
 24. A. Hernando, T. Kulik, *Exchange interactions through amorphous paramagnetic layers in ferromagnetic nanocrystals*. *Physical Review B* **49**, 7064 (1994).
 25. M. E. McHenry, M. A. Willard, D. E. Laughlin, *Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets*. *Progress in Materials Science* **44**, 291 (1999).
 26. T. O. Malakhova, Z. M. Alekseyeva, *The Zr-Fe phase-diagram in the range 20-40 at.% Fe and the crystalline-structure of the intermetallic compound Zr₃Fe*. *Journal of the Less-Common Metals* **81**, 293 (1981).
 27. M. S. Granovsky, D. Arias, *Intermetallic phases in the iron-rich region of the Zr-Fe phase diagram*. *Journal of Nuclear Materials* **229**, 29 (1996).
 28. S. Voss, M. Palm, F. Stein, D. Raabe, *Phase Equilibria in the Fe-Nb System*. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **32**, 97 (2011).
 29. E. P. Abrahamson, S. L. Lopata, *The lattice parameters and solubility limits of α Fe as affected by some binary transition-element additions*. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **236**, 76 (1966).
 30. C. A. Perottoni, J. A. H. da Jornada, *Pressure-induced amorphization and negative thermal expansion in ZrW₂O₈*. *Science* **280**, 886 (1998).
 31. R. Hrubciak, Y. Meng, G. Y. Shen, *Microstructures define melting of molybdenum at high pressures*. *Nature Communications* **8**, 14562 (2017).
 32. L. E. Rehn, P. R. Okamoto, J. Pearson, R. Bhadra, M. Grimsditch, *Solid-state*

- amorphization of Zr_3Al : Evidence of an elastic instability and first-order phase transformation. *Physical Review Letters* **59**, 2987 (1987).
33. X. L. Yeh, K. Samwer, W. L. Johnson, Formation of an amorphous metallic hydride by reaction of hydrogen with crystalline intermetallic compounds: A new method of synthesizing metallic glasses. *Applied Physics Letters* **42**, 242 (1983).
 34. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey, J. O. Scarbrough, Preparation of amorphous $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying. *Applied Physics Letters* **43**, 1017 (1983).
 35. C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* **46**, 1 (2001).
 36. P. Balaz et al., Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews* **42**, 7571 (2013).
 37. Y. Zhang, P. J. Warren, A. Cerezo, Effect of Cu addition on nanocrystallisation of Al-Ni-Sm amorphous alloy. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **327**, 109 (2002).
 38. K. Hono, D. H. Ping, M. Ohnuma, H. Onodera, Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ amorphous alloy. *Acta Materialia* **47**, 997 (1999).
 39. Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, New Fe-based soft magnetic-alloys composed of ultrafine grain-structure. *Journal of Applied Physics* **64**, 6044 (1988).
 40. G. Herzer, Soft-magnetic nanocrystalline materials. *Scripta Metallurgica et Materialia* **33**, 1741 (1995).
 41. F. Heusler, Über magnetische Manganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* **5**, 219 (1903).
 42. K. Koyama et al., Observation of large magnetoresistance of magnetic Heusler alloy $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ in high magnetic fields. *Applied Physics Letters* **89**, 182510 (2006).
 43. T. Krenke et al., Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys. *Nature Materials* **4**, 450 (2005).
 44. T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry* **39**, 1 (2011).
 45. P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, M. S. Peak, Magnetic order and phase-transformation in Ni_2MnGa . *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties* **49**, 295 (1984).
 46. N. V. Rama Rao, R. Gopalan, M. Manivel Raja, V. Chandrasekaran, K. G. Suresh, Mössbauer studies on structural ordering and magnetic properties of melt-spun Ni-Fe-Ga ribbons. *Applied Physics Letters* **93**, 202503 (2008).
 47. A. Planes et al., Magnetocaloric effect in Heusler shape-memory alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 2767 (2007).

48. V. V. Martynov, V. V. Kokorin, *The crystal-structure of thermally-induced and stress-induced martensites in Ni₂MnGa single-crystals*. *Journal De Physique III* **2**, 739 (1992).
49. T. Krenke et al., *Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys*. *Physical Review B* **72**, 014412 (2005).
50. E. Hornbogen, *Reversibility and hysteresis of martensitic transformations*. *Physica Status Solidi B-Basic Research* **172**, 161 (1992).
51. X. Moya et al., *Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys*. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **438**, 911 (2006).
52. T. Gottschall, K. P. Skokov, D. Benke, M. E. Gruner, O. Gutfleisch, *Contradictory role of the magnetic contribution in inverse magnetocaloric Heusler materials*. *Physical Review B* **93**, 184431 (2016).
53. J. Pons, E. Cesari, C. Segui, F. Masdeu, R. Santamarta, *Ferromagnetic shape memory alloys: Alternatives to Ni-Mn-Ga*. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **481**, 57 (2008).
54. R. Ducher, R. Kainuma, K. Ishida, *Phase equilibria in the Ni-Fe-Ga alloy system*. *Journal of Alloys and Compounds* **463**, 213 (2008).
55. K. Oikawa et al., *Phase equilibria and phase transition of the Ni-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloy system*. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science* **38A**, 767 (2007).
56. H. R. Zhang, G. H. Wu, *Atomic-size effect on the microstructural properties of Ni₂FeGa*. *Acta Materialia* **59**, 1249 (2011).
57. D. Pal, K. Mandal, *Magnetocaloric effect and magnetoresistance of Ni-Fe-Ga alloys*. *Journal of Physics D-Applied Physics* **43**, 455002 (2010).
58. H. J. Yu et al., *Phase transformations and magnetocaloric effect in Ni-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloy*. *Journal of Alloys and Compounds* **477**, 732 (2009).
59. V. Recarte et al., *Vibrational and magnetic contributions to the entropy change associated with the martensitic transformation of Ni-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloys*. *Journal of Physics-Condensed Matter* **22**, 416001 (2010).
60. J. M. Barandiaran et al., *Martensitic transformation in Ni-Fe-Ga alloys*. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **478**, 125 (2008).
61. H. J. Yu, H. Fu, J. X. Sun, Z. G. Wang, X. T. Zu, *Transformation temperatures in polycrystalline Ni_{56.5-x}Fe₁₇Ga_{26.5}Ge_x ferromagnetic shape memory alloys*. *Journal of Alloys and Compounds* **477**, 628 (2009).
62. V. Recarte, J. I. Perez-Landazabal, C. Gomez-Polo, E. Cesari, J. Dutkiewicz, *Magnetocaloric effect in Ni-Fe-Ga shape memory alloys*. *Applied Physics Letters* **88**,

- 132503 (2006).
63. S. K. Sarkar et al., *Effect of partial substitution of Fe by Mn in Ni₅₅Fe₁₉Ga₂₆ on its microstructure and magnetic properties. Journal of Alloys and Compounds* **586**, 515 (2014).
 64. A. Biswas, G. Singh, S. K. Sarkar, M. Krishnan, U. Ramamurty, *Hot deformation behavior of Ni-Fe-Ga-based ferromagnetic shape memory alloy: A study using processing map. Intermetallics* **54**, 69 (2014).
 65. J. M. Barandiaran, V. A. Chernenko, P. Lazpita, J. Gutierrez, J. Feuchtwanger, *Effect of martensitic transformation and magnetic field on transport properties of Ni-Mn-Ga and Ni-Fe-Ga Heusler alloys. Physical Review B* **80**, 104404 (2009).
 66. M. Sofronie, F. Tolea, V. Kuncser, M. Valeanu, *Martensitic transformation and accompanying magnetic changes in Ni-Fe-Ga-Co alloys. Journal of Applied Physics* **107**, 113905 (2010).
 67. J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch, *Martensitic transformation and magnetic properties in Ni-Fe-Ga-Co magnetic shape memory alloys. Acta Materialia* **56**, 3177 (2008).
 68. F. Tolea et al., *Effect of thermal treatments on the structural and magnetic transitions in melt-spun Ni-Fe-Ga-(Co) ribbons. Journal of Alloys and Compounds* **650**, 664 (2015).
 69. J. H. Sui, Z. Y. Gao, H. R. Yu, Z. G. Zhang, W. Cai, *Martensitic and magnetic transformations of Ni₅₆Fe₁₇Ga_{27-x}Co_x high-temperature ferromagnetic shape memory alloys. Scripta Materialia* **59**, 874 (2008).
 70. Z. H. Liu et al., *Martensitic transformation and shape memory effect in ferromagnetic Heusler alloy Ni₂FeGa. Applied Physics Letters* **82**, 424 (2003).
 71. J. S. Benjamin, T. E. Volin, *The mechanism of mechanical alloying. Metallurgical Transactions* **5**, 1929 (1974).
 72. J. J. Ipus et al., *An equivalent time approach for scaling the mechanical alloying processes. Intermetallics* **16**, 470 (2008).
 73. R. Pond, R. Maddin, *A method of producing rapidly solidified filamentary castings. Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **245**, 2475 (1969).
 74. H. Okumura, K. Uemura, *Influence of quenching rate on the magnetic and martensitic properties of Ni-Fe-Ga melt-spun ribbons. Journal of Applied Physics* **108**, 043910 (2010).
 75. M. Srinivas, B. Majumdar, D. Akhtar, A. P. Srivastava, D. Srivastava, *Influence of wheel speed during planar flow melt spinning on the microstructure and soft magnetic properties of Fe_{68.5}Si_{18.5}B₉Nb₃Cu₁ ribbons. Journal of Materials Science* **46**, 616 (2011).
 76. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, *Materials Science and Technology. Vol. 2A: Characterisation of Materials, Part I. (VCH Verlagsge, Weinheim, 1992).*

77. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Recent Advances, Techniques and Applications*. M. E. Brown, P. K. Gallagher, Eds.(Elsevier, Amsterdam, 2008).
78. B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley, Hooboken, 1972).
79. H. M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65 (1969).
80. A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Ab initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray-powder diffraction*. *Materials Research Bulletin* **23**, 447 (1988).
81. P. Gütllich, B. Eckhard, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and applications* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011).
82. J. J. Ipus, J. S. Blazquez, V. Franco, A. Conde, L. F. Kiss, *Mechanical amorphization of Fe₇₅Nb₁₀B₁₅ powder: Microstructural and magnetic characterization*. *Intermetallics* **18**, 565 (2010).
83. S. J. Campbell, W. A. Kaczmarek, G. M. Wang, *Mechanochemical transformation of haematite to magnetite*. *Nanostructured Materials* **6**, 735 (1995).
84. M. B. Cortie, H. Pollak, *Embrittlement and aging at 475 C in an experimental ferritic stainless-steel containing 38 wt. % chromium*. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **199**, 153 (1995).
85. J. S. Blazquez, J. J. Ipus, V. Franco, C. F. Conde, A. Conde, *Extracting the composition of nanocrystals of mechanically alloyed systems using Mössbauer spectroscopy*. *Journal of Alloys and Compounds* **610**, 92 (2014).
86. R. A. Brand, J. Lauer, D. M. Herlach, *The evaluation of hyperfine field distributions in overlapping and asymmetric Mössbauer spectra: A study of the amorphous alloy PD_{77.5-x}Cu₆Si_{16.5}Fe_x*. *Journal of Physics F-Metal Physics* **13**, 675 (1983).
87. L. Caron et al., *On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 3559 (2009).
88. V. Franco. (2019). [MCE-analysis-software](#)
89. T. Egami, *Rapidly Solidified Alloys: Processes, Structures, Properties, Applications*. (Marcel Dekker, Inc., New York, 1993).
90. R. Pizarro, J. S. Garitaonandia, F. Plazaola, J. M. Barandiaran, J. M. Greneche, *Magnetic and Mössbauer study of multiphase Fe-Zr amorphous powders obtained by high energy ball milling*. *Journal of Physics-Condensed Matter* **12**, 3101 (2000).
91. J. S. Blazquez, J. J. Ipus, C. F. Conde, A. Conde, *Comparison of equivalent ball milling processes on Fe₇₀Zr₃₀ and Fe₇₀Nb₃₀*. *Journal of Alloys and Compounds* **536**, S9 (2012).
92. I. V. Povstugar, E. P. Yelsukov, Y. V. Zhernovenkova, P. Y. Butyagin, *Initial stage of mechanical alloying in Fe₃₀X₂₀ (X = Nb, Ta) systems*. *Colloid Journal* **66**, 197 (2004).
93. G. Concas, F. Congiu, G. Spano, M. Bionducci, *Investigation of the ferromagnetic order in crystalline and amorphous Fe₂Zr alloys*. *Journal of Magnetism and Magnetic*

- Materials* **279**, 421 (2004).
94. G. Y. Velez, G. A. Perez Alcazar, L. E. Zamora, J. A. Tabares, *Structural and Magnetic Study of the Fe₂Nb Alloy Obtained by Mechanical Alloying and Sintering*. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **27**, 1279 (2014).
 95. I. Vincze, F. Vanderwoude, M. G. Scott, *Local structure of amorphous Zr₃Fe*. *Solid State Communications* **37**, 567 (1981).
 96. A. Blachowski, K. Ruebenbauer, J. Zukrowski, *Influence of niobium impurity on spin density in metallic iron*. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **242**, 3201 (2005).
 97. J. S. Blazquez et al., *High temperature coercivity of Nb-containing HITPERM alloys: Effect of Cu addition*. *Materials Letters* **62**, 780 (2008).
 98. S. Alleg et al., *Solid state amorphization transformation in the mechanically alloyed Fe_{27.9}Nb_{2.2}B_{69.9} powders*. *Materials Chemistry and Physics* **122**, 35 (2010).
 99. H. E. Kissinger, *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. *Analytical Chemistry* **29**, 1702 (1957).
 100. M. S. El-Eskandarany, A. A. Bahgat, N. S. Gomaa, N. A. Eissa, *Kinetics and formation mechanism of amorphous Fe₅₂Nb₄₈ alloy powder fabricated by mechanical alloying*. *Journal of Alloys and Compounds* **290**, 181 (1999).
 101. D. Mishra, A. Perumal, A. Srinivasan, *Magnetic properties of mechanically alloyed Fe_{100-x}Zr_x (20 ≤ x ≤ 35) powder*. *Journal of Physics D-Applied Physics* **41**, 215003 (2008).
 102. N. Mattern et al., *Structural and magnetic properties of non-stoichiometric Fe₂Zr*. *Journal of Physics-Condensed Matter* **19**, 376202 (2007).
 103. J. S. Garitaonandia et al., *Mössbauer study of the crystallization products of a Fe₇₅Zr₂₅ amorphous alloy*. *Hyperfine Interactions* **165**, 161 (2005).
 104. J. S. Blazquez, V. Franco C. F. Conde, A. Conde, *Mean Magnetic Moment of Superparamagnetic Polydisperse Nanoparticles: Correlation Between Grain Size and Magnetic Moment Distributions*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **7**, 1043 (2007).
 105. M. T. Raposo, J. D. Ardisson, A. I. C. Persiano, R. A. Mansur, *Characterization of phases in the Fe-Nb system*. *Hyperfine Interactions* **83**, 235 (1994).
 106. M. J. M. Pires, W. A. A. Macedo, L. P. Cavalcanti, A. M. G. Carvalho, *Characterization of Fe-Nb sputtered thin films*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **86**, 36 (2015).
 107. A. Deltell, L. Escoda, J. Saurina, J. Josep Sunol, *Martensitic Transformation in Ni-Mn-Sn-Co Heusler Alloys*. *Metals* **5**, 695 (2015).
 108. F. N. Hu et al., *Magnetocaloric and barocaloric effects associated with two successive magnetostructural transformations in Ni_{55.5}Mn_{17.8}Ga_{26.7} alloy*. *Journal of Alloys and Compounds* **818**, 153356 (2020).

109. K. Oikawa et al., *Magnetic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni-Ga-Fe shape memory alloys*. *Applied Physics Letters* **81**, 5201 (2002).
110. V. V. Khovailo et al., *Magnetic properties of Ni_{2.18}Mn_{10.82}Ga Heusler alloys with a coupled magnetostructural transition*. *Physical Review B* **65**, 092410 (2002).
111. V. A. Chernenko, J. Pons, E. Cesari, K. Ishikawa, *Stress-temperature phase diagram of a ferromagnetic Ni-Mn-Ga shape memory alloy*. *Acta Materialia* **53**, 5071 (2005).
112. U. Gaitzsch et al., *Structure formation in martensitic Ni₅₀Mn₃₀Ga₂₀ MSM alloy*. *Journal of Alloys and Compounds* **443**, 99 (2007).
113. A. T. Zayak, P. Entel, *Role of shuffles and atomic disorder in Ni-Mn-Ga*. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **378**, 419 (2004).
114. J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari, *Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys*. *Acta Materialia* **48**, 3027 (2000).
115. A. F. Manchon-Gordon et al., *A procedure to obtain the parameters of Curie temperature distribution from thermomagnetic and magnetocaloric data*. *Journal of Non-Crystalline Solids* **520**, 119460 (2019).
116. R. F. Hamilton, H. Sehitoglu, C. Efstathiou, H. J. Maier, *Inter-martensitic transitions in Ni-Fe-Ga single crystals*. *Acta Materialia* **55**, 4867 (2007).
117. J. Lopez-Garcia et al., *Correlation between defects and magneto-structural properties in Ni-Mn-Sn metamagnetic shape memory alloys*. *Intermetallics* **94**, 133 (2018).
118. I. Unzueta et al., *Experimental observation of vacancy-assisted martensitic transformation shift in Ni-Fe-Ga alloys*. *Physical Review Letters* **122**, 165701 (2019).
119. W. A. Johnson, R. F. Mehl, *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* **135**, 416 (1939).
120. M. Avrami, *Kinetics of phase change I: General theory*. *Journal of Chemical Physics* **7**, 1103 (1939).
121. M. Avrami, *Kinetics of phase change II: Transformation-time relations for random distribution of nuclei*. *The Journal of Chemical Physics* **8**, 212 (1940)
122. M. Avrami, *Granulation, phase change, and microstructure: Kinetics of phase change III*. *Journal of Chemical Physics* **9**, 177 (1941).
123. A. N. Kolmogorov, *A statistical theory for the recrystallization of metals*. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR* **1** (1937).
124. M. C. Weinberg, D. P. Birnie, V. A. Shneidman, *Crystallization kinetics and the JMAK equation*. *Journal of Non-Crystalline Solids* **219**, 89 (1997).
125. M. Fanfoni, M. Tomellini, *The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov model: A brief review*. *Nuovo Cimento Della Societa Italiana Di Fisica D-Condensed Matter Atomic*

- Molecular and Chemical Physics Fluids Plasmas Biophysics* **20**, 1171 (1998).
126. M. T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, D. Crespo, T. Pradell, *Crystallisation kinetics and microstructure development in metallic systems. Progress in Materials Science* **47**, 559 (2002).
127. J. Burke, *The kinetics of phase transformations in metals* (Pergamon Press, Oxford, 1965).
128. A. A. Burbelko, E. Frasz, W. Kapturkiewicz, *About Kolmogorov's statistical theory of phase transformation. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **413**, 429 (2005).
129. K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, *Some aspects of nonisothermal crystallization of polymer 1. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions. Journal of Applied Polymer Science* **16**, 1077 (1972).
130. T. Ozawa, *Kinetics of non-isothermal crystallization. Polymer* **12**, 150 (1971).
131. J. A. Augis, J. E. Bennett, *Calculation of Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of Kissinger method. Journal of Thermal Analysis* **13**, 283 (1978).
132. Y. Q. Gao, W. Wang, *On the activation-energy of crystallization in metallic glasses. Journal of Non-Crystalline Solids* **81**, 129 (1986).
133. J. S. Blazquez, C. F. Conde, A. Conde, *Non-isothermal approach to isokinetic crystallization processes: Application to the nanocrystallization of HITPERM alloys. Acta Materialia* **53**, 2305 (2005).
134. J. S. Blazquez, J. M. Borrego, C. F. Conde, A. Conde, S. Lozano-Perez, *Extension of the classical theory of crystallization to non-isothermal regimes: Application to nanocrystallization processes. Journal of Alloys and Compounds* **544**, 73 (2012).
135. J. S. Blazquez, C. F. Conde, A. Conde, *On the use of classical JMAK crystallization kinetic theory to describe simultaneous processes leading to the formation of different phases in metals. International Journal of Thermal Sciences* **88**, 1 (2015).
136. A. F. Manchon-Gordon, J. S. Blazquez, C. F. Conde, A. Conde, *Nanocrystallization kinetics understood as multiple microprocesses following the classical theory of crystallization. Journal of Alloys and Compounds* **675**, 81 (2016).
137. B. R. Rao et al., *On prediction of amorphous phase forming compositions in the iron-rich Fe-Zr-B ternary system and their synthesis. Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science* **42A**, 3913 (2011).
138. J. M. Barandiaran, I. Telleria, J. S. Garitaonandia, H. A. Davies, *Kinetic aspects of nanocrystallization in Finemet-like alloys. Journal of Non-Crystalline Solids* **329**, 57 (2003).
139. E. S. Lee, Y. G. Kim, *A Transformation kinetic-model and its application to Cu-Zn-Al shape memory alloys 1: Isothermal conditions. Acta Metallurgica et Materialia* **38**, 1669 (1990).

140. T. Tagami, S. I. Tanaka, *Kinetics of nucleation and halt-in-growth processes in a thin layer. Journal of Materials Science* **34**, 355 (1999).
141. M. J. Starink, *On the meaning of the impingement parameter in kinetic equations for nucleation and growth reactions. Journal of Materials Science* **36**, 4433 (2001).
142. T. Pradell, D. Crespo, N. Clavaguera, J. Zhu, M. T. Clavaguera Mora, *Kinetics of microstructural development in nanocrystalline materials. Nanostructured Materials* **8**, 345 (1997).
143. V. I. Tkatch et al., *Nanocrystallization and thermal stability of the Fe₄₅Ni_{19.4}Co_{8.5}Cr_{5.7}Mo_{1.9}B₁₄Si_{5.5} amorphous alloy. Journal of Non-Crystalline Solids* **430**, 108 (2015).
144. J. S. Blazquez, M. Millan, C. F. Conde, A. Conde, *Nanocrystallization kinetics under instantaneous growth approximation: Experiments and cellular automata simulations. Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science* **207**, 1148 (2010).
145. J. S. Blazquez, C. F. Conde, A. Conde, *Analysis of nanocrystallization kinetics and crystal size distribution under limited growth approach. Journal of Alloys and Compounds* **536**, S550 (2012).
146. J. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys* (Pergamon Elsevier Science, Oxford, 2002).
147. A. Planes, F. J. Perez-Reche, E. Vives, L. Manosa, *Kinetics of martensitic transitions in shape-memory alloys. Scripta Materialia* **50**, 181 (2004).
148. S. Kustov, D. Salas, E. Cesari, R. Santamarta, J. Van Humbeeck, *Isothermal and athermal martensitic transformations in Ni-Ti shape memory alloys. Acta Materialia* **60**, 2578 (2012).
149. C. Hurrich, S. Roth, M. Potschke, B. Rellinghaus, L. Schultz, *Isothermal martensitic transformation in polycrystalline Ni₅₀Mn₂₉Ga₂₁. Journal of Alloys and Compounds* **494**, 40 (2010).
150. T. Kakeshita, T. Fukuda, T. Saburi, *Time-dependent nature of the athermal martensitic transformations in Fe-Ni alloys. Scripta Materialia* **34**, 147 (1996).
151. T. Kakeshita et al., *A new model explainable for both the athermal and isothermal natures of martensitic transformations in Fe-Ni-Mn alloys. Materials Transactions JIM* **34**, 423 (1993).
152. T. Kakeshita, T. Saburi, K. Shimizu, *Effects of hydrostatic pressure and magnetic field on martensitic transformations. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **273**, 21 (1999).
153. J. P. Liu et al., *High-energy X-ray diffuse scattering studies on deformation-induced spatially confined martensitic transformations in multifunctional Ti₂₄Nb₄Zr₈Sn alloy. Acta Materialia* **81**, 476 (2014).
154. D. Y. Cong et al., *Confined martensitic phase transformation kinetics and lattice*

- dynamics in Ni-Co-Fe-Ga shape memory alloys. Acta Materialia* **110**, 200 (2016).
155. A. Cakir, M. Acet, M. Farle, *Kinetic arrest and exchange bias in L1₀ Ni-Mn-Ga. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **251**, 2120 (2014).
156. A. K. Nayak, M. Nicklas, C. Shekhar, C. Felser, *Kinetic arrest related to a first-order ferrimagnetic to antiferromagnetic transition in the Heusler compound Mn₂PtGa. Journal of Applied Physics* **113**, 17E308 (2013).
157. J. L. Shen et al., *Kinetic arrest and de-arrest in Mn₅₀Ni₃₆Sn₅Co₅ ferromagnetic shape memory alloy. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **253**, 1923 (2016).
158. R. Y. Umetsu et al., *Kinetic arrest behavior in martensitic transformation of NiCoMnSn metamagnetic shape memory alloy. Journal of Alloys and Compounds* **509**, 1389 (2011).
159. F. J. Perez-Reche et al., *Kinetics of martensitic transitions in Cu-Al-Mn under thermal cycling: Analysis at multiple length scales. Physical Review B* **69**, 064101 (2004).
161. H. X. Zheng et al., *Martensitic transformation in rapidly solidified Heusler Ni₄₉Mn₃₉Sn₁₂ ribbons. Acta Materialia* **59**, 5692 (2011).
162. N. Koga, *A review of the mutual dependence of arrhenius parameters evaluated by the thermoanalytical study of solid-state reactions: The kinetic compensation effect. Thermochimica Acta* **244**, 1 (1994).
163. R. Bjork, C. R. H. Bahl, *Demagnetization factor for a powder of randomly packed spherical particles. Applied Physics Letters* **103**, 102403 (2013).
164. I. Skorvanek, J. Kovac, *Magnetocaloric behaviour in amorphous and nanocrystalline FeNbB soft magnetic alloys. Czechoslovak Journal of Physics* **54**, D189 (2004).
165. V. Franco, J. S. Blazquez, C. F. Conde, A. Conde, *A Finemet-type alloy as a low-cost candidate for high-temperature magnetic refrigeration. Applied Physics Letters* **88**, 042505 (2006).
166. F. Johnson, R. D. Shull, *Amorphous FeCoCrZrB ferromagnets for use as high-temperature magnetic refrigerants. Journal of Applied Physics* **99**, 08K909 (2006).
167. A. Chevalier, M. Le Floch, *Dynamic permeability in soft magnetic composite materials. Journal of Applied Physics* **90**, 3462 (2001).
168. V. Franco, J. S. Blazquez, A. Conde, *Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change. Applied Physics Letters* **89**, 222512 (2006).
169. J. S. Blazquez et al., *Effect of alpha-Fe impurities on the field dependence of magnetocaloric response in LaFe_{11.5}Si_{1.5}. Journal of Alloys and Compounds* **646**, 101 (2015).
170. J. S. Blazquez, V. Franco, A. Conde, *Enhancement of the magnetic refrigerant capacity in partially amorphous Fe₇₀Zr₃₀ powders obtained by mechanical alloying. Intermetallics* **26**, 52 (2012).
171. K. S. Kim, Y. S. Kim, J. Zidanic, S. G. Min, S. C. Yu, *Magnetocaloric effect in as-*

- quenched and annealed $Fe_{91-x}Y_xZr_9$ ($x=0.5, 10$) alloys. *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science* **204**, 4096 (2007).
172. T. D. Thanh et al., Magnetic properties and magnetocaloric effect in $Fe_{90-x}Ni_xZr_{10}$ alloy ribbons. *Journal of Applied Physics* **113**, 213908 (2013).
173. D. Mishra et al., Enhanced soft magnetic properties and magnetocaloric effect in B substituted amorphous Fe-Zr alloy ribbons. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials* **175**, 253 (2010).
174. T. D. Thanh et al., Large magnetocaloric effect around room temperature in amorphous Fe-Gd-Zr alloy ribbon with short-range interactions. *Journal of Electronic Materials* **45**, 2608 (2016).
175. L. M. Moreno-Ramirez, J. J. Ipus, V. Franco, J. S. Blazquez, A. Conde, Analysis of magnetocaloric effect of ball milled amorphous alloys: Demagnetizing factor and Curie temperature distribution. *Journal of Alloys and Compounds* **622**, 606 (2015).
176. J. S. Blazquez et al., Analysis of the magnetocaloric effect in powder samples obtained by ball milling. *Metallurgical and Materials Transactions E-Materials for Energy Systems* **2**, 131 (2015).
177. V. Franco et al., The magnetocaloric effect in soft magnetic amorphous alloys. *Journal of Applied Physics* **101**, 1 (2007).
178. V. Franco, J. S. Blazquez, A. Conde, The influence of Co addition on the magnetocaloric effect of Nanoperm-type amorphous alloys. *Journal of Applied Physics* **100**, 064307 (2006).
179. L. M. Moreno-Ramirez et al., Magnetocaloric response of amorphous and nanocrystalline Cr-containing Vitroperm-type alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **409**, 56 (2016).
180. J. J. Ipus, L. M. Moreno-Ramirez, J. S. Blazquez, V. Franco, A. Conde, A procedure to extract the magnetocaloric parameters of the single phases from experimental data of a multiphase system. *Applied Physics Letters* **105**, 172405 (2014).
181. A. F. Manchon-Gordon et al., Distribution of Transition Temperatures in Magnetic Transformations: Sources, Effects and Procedures to Extract Information from Experimental Data. *Metals* **10**, 226 (2020).
182. Y. Y. Wang, X. F. Bi, The role of Zr and B in room temperature magnetic entropy change of $FeZrB$ amorphous alloys. *Applied Physics Letters* **95**, 262501 (2009).
183. O. Gutfleisch et al., Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient. *Advanced Materials* **23**, 821 (2011).
184. P. Gorria et al., Crystal structure, magnetocaloric effect and magnetovolume anomalies in nanostructured Pr_2Fe_{17} . *Acta Materialia* **57**, 1724 (2009).
185. W. Wang, J. K. Yu, Q. J. Zhai, Z. P. Luo, H. X. Zheng, Origin of retarded martensitic transformation in Heusler Ni-Mn-Sn melt-spun ribbons. *Intermetallics* **42**, 126 (2013).

186. R. Das, P. Saravanan, D. A. Babu, A. Perumal, A. Srinivasan, Influence of solidification rate and heat treatment on magnetic refrigerant properties of melt spun $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{134}\text{In}_{14}\text{Si}_1$ ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **344**, 152 (2013).
187. T. Waitz, H. P. Karnthaler, Martensitic transformation of NiTi nanocrystals embedded in an amorphous matrix. *Acta Materialia* **52**, 5461 (2004).
188. K. Seki, H. Kura, T. Sato, T. Taniyama, Size dependence of martensite transformation temperature in ferromagnetic shape memory alloy FePd. *Journal of Applied Physics* **103**, 063910 (2008).
189. J. C. Slater, Note on the effect of pressure on the Curie point of iron-nickel alloys. *Physical Review* **58**, 54 (1940).
190. J. Lyubina, K. Nenkov, L. Schultz, O. Gutfleisch, Multiple Metamagnetic Transitions in the Magnetic Refrigerant $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$. *Physical Review Letters* **101**, 177203 (2008).
191. S. K. Bose, J. Kudrnovsky, V. Drchal, I. Turek, Pressure dependence of Curie temperature and resistivity in complex Heusler alloys. *Physical Review B* **84**, 174422 (2011).
192. W. F. Brown, Theory of the approach to magnetic saturation. *Physical Review* **58**, 736 (1940).
193. W. F. Brown, The effect of dislocations on magnetization near saturation. *Physical Review* **60**, 139 (1941).
194. X. Y. Xiong, T. R. Finlayson, B. C. Muddle, The approach to saturation magnetization of nanocrystalline $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ alloy. *Journal of Physics D-Applied Physics* **34**, 2845 (2001).
195. A. F. Manchon-Gordon, J. J. Ipus, J. S. Blazquez, C. F. Conde, A. Conde, Evolution of Fe environments and phase composition during mechanical amorphization of $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ and $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{30}$ alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids* **494**, 78 (2018).
196. T. Gheiratmand, H. R. M. Hosseini, P. Davami, M. Gjoka, M. Song, The effect of mechanical milling on the soft magnetic properties of amorphous FINEMET alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **381**, 322 (2015).
197. Y. B. Xu et al., Effect of milling time on the microstructure and magnetic properties of amorphous $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$ alloys prepared by mechanical alloying. *Journal of Materials Research and Technology* **8**, 3929 (2019).
198. A. F. Manchon-Gordon et al., Milling effects on the distribution of Curie temperatures and magnetic properties of Ni-doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds* **848**, 156566 (2020).
199. A. Gomez, E. Chavarriaga, I. Supelano, C. A. Parra, O. Moran, Tuning the magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites through Ni-doping. *Physics Letters A* **382**, 911 (2018).
200. S. K. Banerjee, On a generalised approach to 1st and 2nd order magnetic transitions. *Physics Letters* **12**, 16 (1964).

201. C. A. Taboada-Moreno et al., Large magnetocaloric effect near to room temperature in Sr doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **496**, 165887 (2020).
202. K. Laajimi, M. Khelifi, E. K. Hlil, M. H. Gazzah, J. Dhahri, Enhancement of magnetocaloric effect by nickel substitution in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$ manganite oxide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **491**, 165625 (2019).
203. A. Ezaami et al., Effect of elaborating method on magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ manganite. *Journal of Alloys and Compounds* **685**, 710 (2016).
204. K. Riahi et al., Effect of synthesis route on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.78}\text{Dy}_{0.02}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ manganite: A comparison between sol-gel, high-energy ball-milling and solid state process. *Journal of Alloys and Compounds* **688**, 1028 (2016).
205. A. Yadav et al., Role of spin-glass phase for magnetoresistance enhancement in nickel substituted lanthanum calcium manganite. *Ceramics International* **42**, 12630 (2016).
206. A. M. A. Mohamed, B. Hernando, A. M. Ahmed, Magnetic, magnetocaloric and thermoelectric properties of nickel doped manganites. *Journal of Alloys and Compounds* **692**, 381 (2017).
207. O. Hassayoun et al., Magnetocaloric effect and electron paramagnetic resonance studies of the transition from ferromagnetic to paramagnetic in $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.06$). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **135**, 109058 (2019).
208. C. P. Reshmi, S. S. Pillai, K. G. Suresh, M. R. Varma, Room temperature magnetocaloric properties of Ni substituted $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$. *Solid State Sciences* **19**, 130 (2013).
209. A. Arrott, J. E. Noakes, Approximate equation of state for nickel near its critical temperature. *Physical Review Letters* **19**, 786 (1967).
210. C. P. Bean, D. S. Rodbell, Magnetic disorder as a first-order phase transformation. *Physical Review* **126**, 104 (1962).
211. H. E. Stanley, Scaling, universality, and renormalization: Three pillars of modern critical phenomena. *Reviews of Modern Physics* **71**, S358 (1999).
212. L. M. Moreno-Ramirez et al., A New Method for Determining the Curie Temperature From Magnetocaloric Measurements. *IEEE Magnetics Letters* **7**, 6102004 (2016).
213. L. M. Moreno-Ramirez et al., Combined kinetic and Bean-Rodbell approach for describing field-induced transitions in $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ alloys. *Journal of Physics D-Applied Physics* **54**, 135003 (2021).